



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 20 11 78
(21) (PV 7538-78)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 30 03 82

204378

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/42
C 10 G 35/06

(75)
Autor vynálezu

JIRÁTOVÁ KVĚTUŠE, ing. CSc., PRAHA, CÍROVÁ ALENA ing., HAMR
U LITVÍNOVA a ANTKOWICZ ERICH, LITVÍNŮV

(54) Způsob přípravy nosiče ve tvaru výtlačků pro reformovací nebo odsiřovací katalyzátory

Vynález se týká způsobu přípravy protlačovaných nosičů, určených pro katalyzátory, pro reformování benzínu nebo odsiřování ropných frakcí.

Protlačované katalyzátory patří mezi progresivní typy katalyzátorů v chemickém průmyslu. Výhodou tvarování katalytické hmoty nebo hmoty nosiče protlačováním je snadná příprava katalyzátorů o malém průměru, což je významné pro snížení vlivu vnitřní difuze při vlastní katalytické reakci. Protlačováním lze snadno vyrobit částice o průměru 1–2,5 mm, které jinými postupy např. tabletací, nelze získat, nebo je lze vyrobit např. kuličkováním za cenu nižší produktivity.

Postup formování katalytických hmot na bázi hydroxidu hlinitého nebo samotného hydroxidu hlinitého je známý a běžně se provádí. Způsob výroby protlačovaných katalyzátorů spočívá v peptizaci katalytické hmoty nebo hydroxidu hlinitého kyselinami za přídavku vody v hnětacích opatřených míchadly. Vzniklá pasta se protlačuje šnekovými nebo pístovými protlačovacími stroji, výtlačky se suší, žíhají na vzduchu nebo v inertním plynu a vyžíhané výtlačky nosiče se impregnují roztoky aktivních složek, znovu suší a případně aktivují žíháním na určitou teplotu.

Připravuje-li se katalyzátor sycením nosiče roztoky aktivních složek, musí protlačovaný nosič vykazovat určité mechanické vlastnosti, aby byl použitelný pro výrobu katalyzátorů. Částice nosiče musí mít dostatečnou mechanickou pevnost, malý otěr a nesmí se v dalších fázích výroby katalyzátoru rozpadat. Při praktické aplikaci postupu tváření protlačováním totiž někdy dochází k potížím, projevujícím se v podélném praskání částic nosiče buď ve fázi formování pasty protlačováním, nebo při styku sušeného nosiče se vzdušnou vlhkostí, nebo při styku žíhaného nosiče s roztoky aktivních složek při sycení. Uvádí se, že příčinou může být vznik nízkoporézní struktury nebo vnitřní pnutí v částicích vznikající následně po peptizaci a protlačování nebo po sušení.

Nyní bylo zjištěno, že mechanické a fyzikální vlastnosti výtlačků ovlivňuje stupeň peptizace hydroxidu hlinitého, který je nutné upravovat v závislosti na vlastnostech výchozího hydroxidu hlinitého, má-li se dosáhnout zcela určitých mechanických vlastností výtlačků.

Způsob přípravy nosiče ve tvaru výtlačků pro reformovací nebo odsiřovací katalyzátory, vznikající impregnací nosiče ve tvaru výtlačků aktivními složkami, jako roztokem

kyseliny chloroplaticité, roztokem kyseliny chloroplaticité a sloučeninami rhenia spolu s kyselinou octovou a/nebo chlorovodíkovou, roztokem kyseliny chloroplaticité a sloučeninami iridia, amoniakálním roztokem dusičnanu kobaltnatého nebo/a nikelnatého a molybdenanu amonného, sušením impregnovaného nosiče při teplotě 100 až 150 °C a případně aktivací při teplotách 250 až 600 °C z böhmitického nebo bayeritického hydroxidu hlinitého s 0,01 až 10 % kysličníku titaničitého, připraveného rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin s délkou alkylu C_2 až C_{30} alkalickými či kyselými roztoky nebo vodou pod tlakem, peptizací za přídavku kyselin a vody a následujícím protlačováním a sušením a žíháním výtlačků o výsledné mechanické pevnosti 4,5 až 5,5 N/mm, spočívá podle vynálezu v tom, že hydroxid hlinitý s 0,01 až 10 % kysličníku titaničitého, připravený rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin s délkou alkylu C_2 až C_{30} alkalickými či kyselými roztoky nebo vodou pod tlakem o velikosti částic v rozmezí 15 až 200 μ se peptizuje 0,2 až 6,2 % hmot. kyseliny octové, nebo 0,4 až 5,5 % kyseliny mravenčí nebo 0,3 až 3,8 % kyseliny dusičné nebo 0,9 až 11,5 % kyseliny citronové nebo 1,4 až 18 % kyseliny šťavelové nebo/a mléčné po dobu 0,5 až 6 hod. za přídavku vody v takovém množství, že získaná hmota se dá formovat do tvaru výtlačků, které se suší při teplotě 100 až 150 °C a žíhají při 450 až 650 °C po dobu 2 až 16 hod. Při peptizaci se postupuje tak, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 18 μ se výhodně peptizuje kyselinou octovou v množství 0,2 až 0,6 % hmot., hydroxid hlinitý o velikosti částic 32 μ se peptizuje kyselinou octovou v množství 0,5 až 1,2 % hmot., hydroxid hlinitý o velikosti částic 47 μ se peptizuje kyselinou octovou v množství 1,2 až 1,6 % hmot., hydroxid hlinitý o velikosti částic 150 μ se peptizuje kyselinou octovou v množství 5,8 až 6,2 % hmot.

Hydroxid hlinitý o velikosti částic 47 μ se může dále peptizovat kyselinou dusičnou v množství 0,6 až 1,0 % hmot., nebo kyselinou mravenčí v množství 0,8 až 1,2 % hmot., nebo kyselinou citronovou v množství 1,8 až 2,2 %, nebo kyselinou šťavelovou v množství 3 až 3,4 % nebo kyselinou mléčnou v množství 3 až 3,4 %. Množství peptizačního činidla lze zvýšit o 35 %, čímž se dosáhne zvýšení mechanické pevnosti výtlačků.

Nezvolí-li se optimální množství peptizačního činidla, nezíská se nosič s vhodnými mechanickými vlastnostmi. Je-li stupeň peptizace nízký, mají výtlačky malou mechanickou pevnost a velký otěr a je-li stupeň peptizace větší než optimální, extrudáty při dalším zpracování praskají, čímž se nežádoucím způsobem zvyšuje odpad při výrobě katalyzátorů. Bylo zjištěno, že hydroxid hlinitý vyrobený jedním postupem přípravy vyžaduje odlišné podmínky peptizace, liší-li se tento hydroxid hlinitý velikostí primárních částic.

Bylo zjištěno, že böhmitický nebo bayeritický hydroxid hlinitý s 0,01 až 10 % kysličníku

titaničitého, připravený rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin s délkou alkylu C_2 až C_{30} alkalickými roztoky, kyselými roztoky nebo vodou pod tlakem, mající velikost částic, pro kterou platí, že 50 % částic má větší průměr než je uvedený číselný údaj, v intervalu 15 až 200 μ je nutné peptizovat 0,2 až 6 % hmot. kyseliny octové, aby břitová pevnost výtlačků byla v rozsahu 4,5 až 5,5 N/mm.

Dále bylo zjištěno, že použije-li se pro peptizaci hydroxidu hlinitého vzniklého rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin s délkou řetězce alkylu C_2 až C_{30} alkalickými či kyselými roztoky nebo vodou pod tlakem jiných kyselin než kyseliny octové je pro dosažení stejných mechanických vlastností nutný zcela určitý přídavek příslušné kyseliny, jehož velikost závisí na velikosti primárních částic hydroxidu hlinitého a síle kyselosti dané kyseliny. Pro zachování stejné mechanické pevnosti se účinek poloviční doby hnětení kompenzuje zvýšením množství peptizačního činidla o 35 % rel.

Pasta z hydroxidu hlinitého vzniklého rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin kyselými alkalickými roztoky nebo vodou pod tlakem peptizovaná podle výše uvedeného postupu se formuje na šnekovém nebo pístovém protlačovacím stroji, výtlačky se suší, žíhají na vzduchu nebo v inertní atmosféře při teplotě 450–650 °C po dobu 2–16 hod.

Při výrobě reformovacích katalyzátorů se výtlačky žíhaného nosiče impregnují roztokem kyseliny chloroplaticité nebo směsným roztokem kyseliny chloroplaticité a rhenistanu amonného nebo kyseliny rhenisté nebo roztokem kyseliny chloroplaticité, kysličníku germaničitého. Impregnační roztoky obsahují navíc organické nebo anorganické kyseliny, aby se dosáhlo rovnoměrného rozložení aktivních složek v katalyzátoru. Reformovací katalyzátory lze připravit i tak, že se aktivní složky nanáší zvlášť v oddělených impregnačních stupních, přičemž pořadí nánosu složek není rozhodující.

Při výrobě odsiřovacích katalyzátorů se žíhaný nosič impregnuje amoniakálním roztokem dusičnanu kobaltnatého a/nebo nikelnatého a molybdenanu amonného. Nasycený katalyzátor se vysuší při 100–150 °C, případně aktivuje při teplotách 250–600 °C po dobu 1–12 hodin.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady.

Příklad 1

200 g hydroxidu hlinitého vzniklého rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin různého granulometrického složení bylo peptizováno po dobu 2 hodin kyselinou octovou za přídavku takového množství vody, aby vznikla tvárná pasta. Po protlačení pasty matricí s otvory o průměru 2 mm na pístovém stroji byly vý-

tlačky sušeny, žháný při 500 °C po dobu 4 hodin a pak hodnoceny z hlediska mechanické pevnosti.

Tabulka 1

ozn.	charakteristický rozměr částic (μ)	množství CH_3COOH %	břítová pevnost N	podíl rozpadlých částic katalyzátoru %
1	18	0,1	4	0
2		0,25	9	0
3		1	17	41
4	32	0,4	4	0
5		1	7	0
6		2,5	15	39
7	47	0,5	4	0
8		2	9	0
9		4	13	36
10	195	2	4	0
11		6	8	0
12		10	11,6	22

Vyžíhané částice nosiče 1–6 byly impregnovány roztokem kyseliny chloroplatičité na 0,6 % Pt, částice nosičů 7–12 roztokem kyseliny chloroplatičité a rhenistanu amonného. Po vysušení byl vyhodnocen podíl rozpadlých částic katalyzátoru. Výsledky jsou uvedeny v tab. 1. Z ní je patrné, že katalyzátory 2, 5, 8, 11 podle vynálezu mají dostatečnou břítovou pevnost a nulový podíl rozpadlých částic. Katalyzátory 1, 4, 7, 10 s nízkým stupněm peptizace mají nízkou pevnost, katalyzátory 3, 6, 9, 12 s vyšším stupněm peptizace než optimálním mají vysokou pevnost, ale velký podíl částic rozpadlých při sycení.

Příklad 2

200 g hydroxidu hlinitého vzniklého rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin o velikosti částic 47 μ bylo peptizováno různými anorganickými a organickými kyselinami lišícími se svojí silou kyselosti po dobu 2 hodin za přídatku takového množství vody, aby vznikla tvárná pasta. Po protlačení matricí s otvory o průměru 2 mm na pístovém stroji byly výtlačky sušeny, žháný při 500 °C po dobu 4 hodin a pak hodnoceny z hlediska mechanické pevnosti. Vyžíhané částice nosiče byly impregnovány amoniakálním roztokem molybdenanu amonného a dusičnanu kobaltnatého a nikelnatého na obsah 12 % MoO_3 , 1,5 % NiO a 1,5 % CoO . Po vysušení byl vyhodnocen podíl rozpadlých částic katalyzátoru. Z tabulky 2 je patrné rozdílné množství kyselin potřeb-

né na optimální peptizaci hydroxidu hlinitého. Katalyzátory 2, 5, 8 a 11 mají vyhovující břítovou pevnost a nulový podíl rozpadlých částic. Menší stupeň peptizace má za následek nižší břítovou pevnost, vyšší stupeň peptizace, značný rozpad extrudátů při sycení.

Tabulka 2

ozn.	kyselina	množství %	břítová pevnost N	podíl rozpadlých částic katalyzátoru, %
1	dusičná	0,4	4	0
2		0,8	8	0
3		2,0	15	34
4	mravenčí	0,5	3,5	0
5		1,3	8	0
6		2	11	23
7	citronová	1	3,5	0
8		3	8,5	0
9		6	14	25
10	šťavelová	2	5	0
11		4,5	8	0
12		6	9	14
13	mléčná	2	5	0
14		4,5	8	0
15		6	9	14

Příklad 3

Hydroxid hlinitý s částicemi o velikosti 47 μ byl peptizován 1,6 % kyseliny octové po dobu 1, 2, 3 a 4 hodin. Po protlačení matricí s otvory 2 mm byly výtlačky sušeny, žháný 4 hodiny při 500 °C a hodnoceny z hlediska mechanických vlastností. Výsledky jsou v tab. 3.

Tabulka 3

dobu hnětení, hod.	břítová pevnost, N/mm	pevnost na částici, N/mm
1	7	20
2	8	23
3	11	26
4	14	30

Prodloužením doby hnětení z 1 na 4 hodiny vzrostla pevnost břítová o 100 %, pevnost na částici o 50 %.

Při nezměněné době hnětení, tj. 2 hodinách ze stejného účinku podle vynálezu dosáhne zvýšením množství peptizačního činidla z 1 % na 2 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy nosiče ve tvaru výtlačků pro reformovací nebo odsířovací katalyzátory, vznikající impregnací nosiče ve tvaru výtlačků aktivními složkami, jako roz-

tokem kyseliny chloroplatičité, roztokem kyseliny chloroplatičité a sloučeninami rhenia spolu s kyselinou octovou a/nebo kyselinou chlorovodíkovou, roztokem ky-

- seliny chloroplaticité a sloučeninami iridia, amoniakálním roztokem dusičnanu kobaltnatého nebo/a nikelnatého a molybdenanu amonného, sušením impregnovaného nosiče při teplotě 100 až 150 °C a případně aktivací při teplotách 250 až 600 °C z böhmického nebo bayerického hydroxidu hlinitého s 0,01 až 10 % kyslíčnicku titaničitého, připraveného rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin s délkou alkyly C₂ až C₃₀ alkalickými či kyselými roztoky nebo vodou pod tlakem, peptizací za přídavku kyselin a vody s následujícím protlačováním a sušením a žiháním výtlačků vyznačený tím, že hydroxid hlinitý s 0,01 až 10 % kyslíčnicku titaničitého, připravený rozkladem alkoxyhlinitých sloučenin s délkou alkyly C₂ až C₃₀ alkalickými či kyselými roztoky nebo vodou pod tlakem o velikosti částic v rozmezí 15 až 200 μ se peptizuje 0,2 až 6,2 % hmot. kyseliny octové, nebo 0,4 až 5,5 % kyseliny mravenčí nebo 0,3 až 3,8 % kyseliny dusičné nebo 0,9 až 11,5 % kyseliny citronové nebo 1,4 až 18 % kyseliny šťavelové nebo/a mléčné po dobu 0,5 až 6 hod., za přídavku vody v takovém množství, že získaná hmota se dá formovat do tvaru výtlačků, které se suší při teplotě 100 až 150 °C a žihají při 450 až 650 °C po dobu 2–16 hod.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 18 μ se peptizuje kyselinou octovou v množství 0,2 až 0,6 % hmot.
 3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 32 μ se peptizuje kyselinou octovou v množství 0,8–1,2 % hmot.
 4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 47 μ se peptizuje kyselinou octovou v množství 1,2–1,6 % hmot.
 5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 150 μ se peptizuje kyselinou octovou v množství 5,8–6,2 % hmot.
 6. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 47 μ se peptizuje kyselinou dusičnou v množství 0,6 až 1,0 % hmot.
 7. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 47 μ se peptizuje kyselinou mravenčí v množství 0,8 až 1,2 % hmot.
 8. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 47 μ se peptizuje kyselinou citronovou v množství 1,8 až 2,2 %.
 9. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 47 μ se peptizuje 3 až 3,4 % kyseliny šťavelové.
 10. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hydroxid hlinitý o velikosti částic 47 μ se peptizuje 3 až 3,4 % kyseliny mléčné.
 11. Způsob podle bodu 1 až 10 vyznačený tím, že množství peptizačního činidla se zvýší o 35 %.