



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206907
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 23 07 79
(21) (PV 5134-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 01 07 84

(51) Int. Cl.³
B 01 J 37/00
C 10 G 47/00

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., NOVÁK VÁCLAV ing., CSc.,
ANTKOWICZ ERICH, LITVÍNOV, GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE a
SMRŽ ZDENĚK ing., LITVÍNOV

(54) Způsob přípravy aluminosilikátového katalyzátoru pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí

Tento vynález pojednává o způsobu přípravy aluminosilikátového katalyzátoru pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí spočívající ve způsobu spojení základní katalytické hmoty obsahující kovy VI. anebo VIII. periodické soustavy prvků, nanesených na hydrátu hlinitém se silikasolem nebo silikagelem samotným nebo s nanesenými katalytickými substancemi.

Pro přípravu hydrogenačních katalyzátorů na bázi aluminosilikátů byly vypracovány různé postupy, které se od sebe liší způsobem přípravy syntetických aluminosilikátů vhodných jako nosiče pro katalyzátory, případně pro vlastní přípravu katalyzátorů, kterých se používá pro hydrokrakování, hydroisomerizaci, hydrogenační rafinaci, alkylaci, přípravu mazacích olejů apod.

Převážná část těchto způsobů aluminosilikátů spočívá v přímém srážení roztoků hlinitanů alkalických a křemičitanů alkalických kyselinami. Takto připravené aluminosilikáty se po vyprání alkálií buď přímo ve stadiu hydrogelů nebo po předchozím tepelném zpracování sytí katalytickými substancemi.

Tak např. prášková sušená alumina, připravená srážením aluminátu sodného kyselinami, se v homogenizéru nebo v hnětáku smísí se silikasolem za přidání katalytických substancí, případně za přidání peptizační kyseliny, a vzniklá hmota se buď suší,

mele a pak tabletuje, nebo, přímo se formuje extrudací.

Nevýhodou tohoto postupu je značné množství katalytických substancí ve formě roztoků, které je nutno najednou přidat k práškové alumině a silikasolu, čímž dochází k tomu, že vzniklá řídká pasta se musí nejdříve tepelně zpracovat, sušit a pak teprve formovat. Dalším nedostatkem tohoto postupu je, že dochází často po tepelném zpracování formovaných částic katalyzátoru k jejich praskání nebo snížení pevnosti.

Způsob přípravy formovaného aluminosilikátu, vyžhání a pak jeho sycení katalytickými substancemi vyžaduje náročné tepelné zpracování aluminosilikátového nosiče, často i dvojnásobné. Tím se zvyšuje počet operací nezbytných pro výrobu katalyzátoru a současně i náklady na jeho výrobu. Bylo však nyní zjištěno, že lze připravit velmi aktivní katalyzátory na bázi aluminosilikátů s dobrou katalytickou aktivitou a selektivitou a celý postup přípravy katalyzátoru podstatně zjednodušit, když převážná část katalytické hmoty se připraví koprecipitací roztoků aluminátu sodného obsahujícího rozpuštěné kovy VI. skupiny periodické soustavy prvků, jako wolfram nebo molybden, s okyselenými roztoky solí kovů VIII. skupiny periodické soustavy, zejména niklu nebo kobaltu, čímž vznikne suspenze, která se buď přímo po

206907

filtraci a zbavení alkálií promýváním vodou ve vlhkém stavu ve formě kalolisového koláče smíchá se silikasolem nebo silikagelem obsahujícím 5 až 40 % SiO_2 a prostým alkálií, nebo se sušeným případně vyžíhaným práškovým silikagelem samotným nebo nasyceným katalytickými substancemi a takto vzniklá hmota se po dokonalé homogenizaci suší, rozele a formuje.

Vlastní katalyzátor se tedy připraví z 50 až 95 % hmot. základní katalytické hmoty, vzniklé z aluminátu sodného, v němž byla rozpuštěna prášková kyselina wolframová nebo molybdenan amonný, srážením např. dusičnanem, síranem, uhličitánem, mravenčanem nikelnatým nebo kobaltnatým nebo jinou solí těchto kovů, a z druhé složky tzv. hydrokrakovací komponenty, jejíž podstatu tvoří SiO_2 ve formě solu nebo gelu buď ve vlhkém, tekutém stavu nebo po jeho tepelném zpracování v práškovém stavu, která se v množství asi 5 až 50 %, vztaženo na SiO_2 přidá k základní katalytické hmotě, při čemž spojení obou složek se provede buď ve vlhkém stadiu hydrogelu nebo hydrosolu přímo po vysrážení nebo po předchozím vysušení v práškovém stavu.

Hydrokrakovací komponentu, tj. silikasol nebo silikagel, lze připravit např. vysrážením vodního skla kyselinou solnou nebo sírovou nebo jinou anorganickou, případně organickou kyselinou a promýváním vodou zbavit buď převážné části alkálií pod 1 % hmot. Na_2O nebo úplně pod 0,05 % Na_2O . Tato komponenta obsahuje výhodně kolem 5 až 40 % i více SiO_2 po tepelném zpracování. Silikasol lze připravit i jinými postupy, jako např. z vodního skla sodného za použití katexů, čímž se výměnou sodíkových iontů získá silikasol prakticky prostý alkálií.

Silikagel lze použít buď ve vlhkém stavu s obsahem 10 až 40 % SiO_2 ve formě kalolisového koláče, nebo po rozmíchání ve formě tekuté pasty. Lze však použití silikagel v sušeném stavu po zbavení převážné části vody nebo po tepelném zpracování při vyšší teplotě 100 až 500 °C s obsahem SiO_2 až 95 % hmot.

Silikasol nebo silikagel lze přidat k základní katalytické hmotě v množství 5 až 50 % hmot. vztaženo na SiO_2 a sice buď samotný nebo po předchozím nasycení katalytickými substancemi, tj. roztoky nebo suspenzemi kovů VI. anebo VIII. periodické skupiny, případně po přidání halogenů, zejména fluoru, případně boru, titanu nebo fosforu.

Základní katalytickou hmotu lze spojit se silikasolem nebo silikagelem buď přímo při srážení jednotlivých roztoků, tj. při koprecipitaci roztoků solí hliníku a kovů VI. anebo VIII. skupiny periodické soustavy, nebo po jejich vysrážení přidáním do vzniklé suspenze buď před praním vodou, nebo až po vyprání alkálií vodou ke katalytické hmotě vlhké z kalolisu nebo rotačního filtru apod.

Lze postupovat i tak, že se silikasol nebo silikagel buď samotný nebo po nasycení katalytickými

substancemi přidá k základní katalytické hmotě, sušené v práškovém stavu, a po vzájemné homogenizaci pak tepelně zpracovat, rozemlet a formovat.

Pro přípravu katalyzátoru lze použít např. silikagelu čerstvého nebo provozně již využitého pro sušící účely např. po sušení plynů apod., který se rozele na prášek, výhodně pod 0,2 mm.

Přidáním silikasolu nebo silikagelu při srážení základní katalytické hmoty nebo do její suspenze se sníží spotřeba promývací vody na kalolisech při praní katalyzátoru.

Hydrogenační vlastnosti katalyzátoru se zvýší ještě úpravou porózity katalyzátoru, zejména tak, aby sytná váha katalyzátoru se pohybovala v rozmezí 750 až 1000 g/l výhodně 800 až 900 g/l, čehož se dosáhne mj. zvýšením přídavkem katalytických substancí, tj. wolframu nebo molybdenu v rozmezí 25 až 50 % hmot. a niklu 8 až 20 % hmot. Katalytickou aktivitu katalyzátoru lze ještě zvýšit přídavkem sloučenin fluoru, HF, H_2SiF_6 , NH_4F apod.

Příklad č. 1

V 600 ml 40 %ního NaOH se rozpustí 250 g práškové kyseliny wolframové a 250 g/hydrátu hlinitého asi 60 %ního. Získaný roztok se ředí vodou na objem 1,5 litru a nechá vyčéřit asi 24 hod. Druhý roztok se připraví rozpuštěním 300 g dusičnanu nikelnatého v 50 %ní HNO_3 a naředí vodou.

Oba roztoky se srážejí v poměru cca 1 : 1 při teplotě 45–50 °C a pH 7. Vzniklá suspenze se zfiltruje a pak promývá vodou až do snížení alkálií pod 0,05 % hmot. Na_2O .

Jedna část takto připravené základní katalytické hmoty se ve vlhkém stavu kalolisového koláče spojí se silikasolem, dokonale homogenizuje, suší, rozele a formuje. Druhá část základní katalytické hmoty se nejdříve vysuší, rozele na práškovou hmotu a tato se pak spojí silikasolem, případně silikagelem, nasyceným katalytickými substancemi kovů VI. anebo VIII. skupiny periodické soustavy. Po dokonalé homogenizaci obou složek se vzniklá hmota suší, rozele a formuje.

	Základní katalytická hmota	
	I. část vlhký kalolisový koláč $\text{WO}_3 + \text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	II. část po vysušení, prášková $\text{WO}_3 + \text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$
OBSAH H_2O	75 % hmot.	30 % hmot.
silikasol (SiO_2 –30 %)	30 % hmot.	30 % hmot.
homogenizace	0,5 až 1 hod.	0,5 až 1 hod.
sušení při 100 až 120 °C	24 hod.	24 hod.
rozemletí na zrno	0,2 až 1,0 mm	0,2 až 1,0 mm
formování	tabletky 5 × 5 mm	výtlačky Ø 3 mm
žihání katalyzátoru při 500 až 600 °C	4 hod.	4 hod.

Hotový katalyzátor obsahuje:
32 % WO_3 , 11 % NiO , 21 % SiO_2
0,02 % Na_2O a zbytek Al_2O_3

Příklad č. 2

Silikagel pro sušící účely se rozemele na jemný prášek převážně pod 0,2 mm. Asi 1000 g tohoto práškového silikagelu se homogenizuje s 1000 g práškové kyseliny wolframové, 300 ml cca 26 %ního NH_4OH , 400 ml vody a 1000 g práškového dusičnanu nikelnatého. Takto nasycený silikagel se suší při 100 až 120 °C po dobu asi 24 hod. a rozemele na jemný prášek pod 0,2 mm.

Základní katalytická hmota připravená podle postupu popsaného v příloze č. 1, vysušená a rozemletá se smíchá se silikagelem nasyceným katalytickými substancemi v poměru cca 1 : 1 a za přídavku 2 % stearátu hlinitého a formuje se do tablet velikosti 5 × 5 mm. Druhá část této směsi se zpracuje za přídavku peptizační kyseliny HNO_3 v hnětáku na tvárnou hmotu, která se formuje extrudací do výtlačků průměru cca 3 mm. Hotový katalyzátor po tepelném zpracování při 100 až 600 °C má tyto hodnoty: 27 % WO_3 , 9 % NiO , 20 % SiO_2 , 0,03 % Na_2O , zbytek Al_2O_3 .

Příklad č. 3

Silikagel připravený srážením vodního skla kyselinou solnou a promytím vodou zbavený alkálií se ve vlhkém stavu kalolisového koláče rozmíchá na řídkou tekutou pastu. K 1000 g tohoto vlhkého hydrogelu se přidá 140 g práškové kyseliny wolframové, 50 ml cca 26 %ního NH_4OH , 200 g dusičnanu nikelnatého a 20 ml kyseliny octové. Vzniklé těsto se suší při 100 až 120 °C a rozemele pod 0,2 mm.

K takto připravenému silikagelu se přidá 1000 g práškové sušené základní katalytické hmoty, připravené podle postupu popsaného v příkl. č. 1 a vzniklá směs se formuje jednak tabletací do tablet velikosti 5 × 5 mm a jednak extrudací do nudlí průměru 3 mm.

Příklad č. 4

Základní katalytická hmota se připraví tak, jak je popsáno v příloze č. 1., s tím rozdílem, že při vlastní kooprecipitaci se do vzniklé suspenze přidá silikasol, případně silikagel, v množství asi 300 g s obsahem 25 % hmot. SiO_2 . Takto připravená suspenze se filtruje, promývá vodou, suší, rozemele a formuje jednak tabletací do tablet 5 × 5 mm, jednak se část peptisuje na tvárné těsto v hnětáku a formuje extrudací do válečků průměru asi 3 mm. Po tepelném zpracování vykazuje hotový katalyzátor tyto hodnoty: 29 % WO_3 , 10 % NiO , 17 % SiO_2 , 0,04 % Na_2O , zbytek Al_2O_3 .

Příklad č. 5

Rozpuštěním molybdenanu amonného a hydrátu hlinitého v 40%ním NaOH se připraví zásobní roztok „A“, který obsahuje: 167 g/l Al_2O_3 a 79 g/l MoO_3 .

Zásobní roztok „B“ se připraví rozpouštěním uhličitanu nikelnatého ve zředěné kyselině dusičné a obsahuje: 36 g/l NiO a 340 g/l HNO_3 . Oba roztoky se vysrážejí v poměru 1 : 1 při pH 7,1 a teplotě 40 °C.

Vzniklá suspenze se zfiltruje a promyje vodou na obsah Na_2O pod 0,05 % hmot., čímž vznikne základní katalytická hmota, ve formě vlhkého kalolisového koláče.

Hydrokrakovací komponenta se připraví ze silikasolu s obsahem 30 % hmot. SiO_2 , který se rozmíchá s molybdenanem amonným a dusičnanem nikelnatým.

Takto připravené obě složky tj. základní katalytická hmota a hydrokrakovací komponenta se v poměru 2 : 1 spojí, homogenizují a pak suší, melou a formují a to jedna část tabletací a druhá část extrudací. Hotový katalyzátor má po tepelném zpracování při 500 °C tyto hodnoty: sypná hmotnost 850 g/l, MoO_3 25 % hmot., NiO 11 % hmot., SiO_2 22 %, Na_2O 0,05 %, zbytek Al_2O_3 .

Příklad č. 6

Základní katalytická hmota připravená podle postupu popsaného v příkladu č. 5 se nejprve vysuší a rozemele na prášek, k němuž se pak přidá silikasol, případně silikagel s obsahem 25 % SiO_2 v němž byl rozmíchán molybdenan amonný a dusičnan nikelnatý a kyselina octová.

Homogenizací obou komponent vznikne tvárné těsto, které se jednak přímo formuje extrudací do nudlí, zatím co druhá část se nejdříve vysuší, rožemele a pak formuje jak tabletací do tabletek 5 × 5 mm, tak extrudací do nudlí průměru 3 mm. Formovaný katalyzátor se tepelně zpracuje při 100 až 500 °C a má tyto hodnoty: MoO_3 31 % hmot., NiO 15 % hmot., SiO_2 21 %, Na_2O 0,05 % a zbytek Al_2O_3 .

Katalyzátory připravené podle uvedených postupů na bázi aluminosilikátů ze základní katalytické hmoty a silikasolu nebo silikagelu a obsahují kovy VI. anebo VIII. periodické skupiny mají velmi dobrou katalytickou aktivitu a jsou vhodné pro hydrogenaci uhlovodíků, pro hydrorafinaci dusíkatých, sírných a kyslíkatých sloučenin, pro zpracování středních vakuových destilátů z románských ropy na suroviny pro mazací oleje, dále pro hydroizomeraci, hydrokrakování, pro hydrogenaci olefinů a diolefinů, pyrolyzních benzinů a uhlovodíkových frakcí připravených pyrolýzou uhlovodíků, pro hydrogenaci aromatů, alkylaci apod.

Zejména při vysokotlaké hydrogenaci vakuových destilátů na mazací oleje poskytují produkty s vysokým viskozitním indexem kolem 120 až 140, s dlouhotrvající stabilitou, nízkým obsahem polycyklických aromatů a nízkým jodovým číslem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy aluminosilikátového katalyzátoru pro hydrogenaci zpracování uhlovodíko-

206907

vých frakcí koprecipitací solí hlinitých obsahujících kovy VI. anebo VIII. skupiny periodické soustavy aktivovaného SiO_2 ve formě silikasolu nebo silikagelu, vyznačený tím, že základní katalytická hmota připravená koprecipitací aluminátu sodného obsahujícího kovy VI. anebo VIII. skupiny periodické soustavy okyselenými roztoky solí nikelnatých nebo kobaltnatých se přímo při srážení ve stadiu suspenze, nebo po odstranění alkálií vypráním vodou ve formě vlhkého koláče, případně po předchozím vysušení a rozemletí, smíchá se silikasolem nebo silikagelem prakticky prostým alkálií

buď samotným nebo nasyceným katalytickými substancemi, načež se suší, rozemele a formuje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že základní katalytická hmota se vysuší a rozemele a pak se homogenizuje s práškovým silikagelem nebo silikasolem nasyceným katalytickými substancemi načež se formuje.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že během přípravy případně formování se katalytická hmota spojí se sloučeninami fluoru v množství 0,1 až 10 % F.