



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

232705
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 21/04

(22) Přihlášeno 21 12 76
(21) (PV 8460-76)

(40) Zveřejněno 18 06 84

(45) Vydáno 15 01 87

(72)
Autor vynálezu

GEMBICKI STANLEY ARTHUR, WESTERN SPRINGS, ILLINOIS (Sp. st. a.)
AESCHBACH STEFAN, CURYCH (Švýcarsko)

(73)
Majitel patentu

UOP INC., DES PLAINES (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby vytlačovaného katalyzátoru

1

Vynález se týká způsobu výroby vytlačovaného katalyzátoru, výhodně použitelného při hydrogenační desulfuraci těžkých topných olejů, při kterém se mísí k vytvoření pasty jemně zrnitý žárovzdorný anorganický oxid, peptizační činidlo a nezbytné množství vody k vytvoření směsi, která má ztrátu hmotnosti při vypálení na teplotu 900 °C 50 až 70 %, načež se získaná pasta vytlačuje, krájí na částice a kalcinuje.

Je dobře známo, že oxidy síry a menší množství jiných sloučenin síry jsou hlavními znečišťujícími složkami zamořujícími atmosféru. Škodlivý účinek těchto znečišťujících látek na bázi síry se projevuje například vznikem kardiopulmonálních onemocnění a zánětů očí a vede k omezení množství oxidu siřičitého vypouštěného do atmosféry, zejména v hustě obydlených oblastech.

Bylo zjištěno, že podstatná část uvedených oxidů síry přítomných v atmosféře rezultuje ze spalování ropných produktů a bylo proto navrženo omezení obsahu sloučenin síry v těžkých topných olejích, které jsou určeny pro spalování v hustě obydlených oblastech. Zásoba těžkých topných olejů s vhodně nízkým obsahem síry však nepostačuje současné poptávce a stále vzrůstá potřeba vývoje zlepšených odsiřovacích způ-

2

sobů pro zpracování dostupných topných olejů s relativně vysokým obsahem síry.

Desulfurační technologie v současné době zahrnuje hydrogenačně desulfurační zpracování, při kterých se používá hydrogenačně desulfuračních katalyzátorů, přičemž jsou stále vyvíjeny katalyzátory s vyšší selektivitou a/nebo účinností za méně náročných reakčních podmínek; tímto způsobem se lze vyhnout hydrogenačnímu krakování zpracovávaných těžkých topných olejů.

Uvedené reakční podmínky zpravidla zahrnují teplotu 95 až 425 °C, přičemž výhodnou teplotou je teplota 315 až 425 °C. Při hydrogenačně desulfurační reakci se používá tlaku vodíku 0,7 až 14 MPa, přičemž vodík se dává do procesu ve směsi s recirkulovaným vodíkem, čímž se zajistí spotřeba vodíku 28,3 až 1430 m³ na 0,1587 m³ uhlovodíkové vsázky. Vsázka s obsahem síry se zpracovává vodíkem na katalyzátoru při hodinové prostorové rychlosti kapaliny 0,5 až 20.

Výše uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje způsob výroby vytlačovaného katalyzátoru, výhodně použitelného při hydrogenační desulfuraci těžkých topných olejů, při kterém se mísí k vytvoření pasty jemně zrnitý žárovzdorný anorganický oxid,

peptizační činidlo a nezbytné množství vody teplotu 900 °C ztrátu hmotnosti 50 až 70 %, k vytvoření směsi, která má při vypálení na načež se získaná pasta vytlačuje, krájí na částice, suší a kalcinuje, jehož podstata spočívá v tom, že se uvedené složky pasty mísí po dobu 0,5 až 5 minut za střížně směšovacíh podmínek, přičemž intenzita uvedeného střížného směšování odpovídá energetickému příkonu 33,3 až 266,6 Wh na 1 kg suchého žárovzdorného anorganického oxidu obsaženého v uvedené směsi.

Složky pasty se s výhodou mísí po dobu 1 až 3 minut za střížně směšovacíh podmínek, přičemž intenzita uvedeného střížného směšování odpovídá energetickému příkonu 33,3 až 133,3 Wh na 1 kg suchého žárovzdorného anorganického oxidu obsaženého v uvedené směsi.

Výhodně se ke katalyzátoru přimísí 1 až 10 % hmotnosti kovu osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků a 4 až 30 % hmotnosti kovu šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků, přičemž 10 až 40 % hmotnosti z celkového množství kovů osmé a šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků se smísí se žárovzdorným anorganickým oxidem, peptizačním činidlem a vodou ještě před střížným směšováním a vytlačováním a zbývajícím množstvím kovů osmé a šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků se impregnuje kalcinovaný extrudát.

Jako žárovzdorného anorganického oxidu se s výhodou použije oxidu hlinitého.

Jako uvedeného oxidu hlinitého se výhodně použije monohydrátu alfa-oxidu hlinitého, s výhodou s průměrnou sypnou hmotností 0,4 až 0,5 g . cm⁻³.

Rovněž je možné jako alfa-oxidu hlinitého použít směs monohydrátu alfa-oxidu hlinitého s průměrnou sypnou hmotností 0,7 až 0,9 g . cm⁻³ a monohydrátu alfa-oxidu hlinitého s průměrnou sypnou hmotností 0,2 až 0,3 g . cm⁻³, přičemž směs má průměrnou sypnou hmotnost 0,4 až 0,5 g . cm⁻³.

S peptizačním činidlem a žárovzdorným anorganickým oxidem se s výhodou smísí sloučenina kovu osmé vedlejší podskupiny a sloučenina kovu šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků v množství nezbytném k dosažení obsahu kovu osmé vedlejší a šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků ve výsledném extrudátu 20 až 30 % hmotnosti.

Jako kovu osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků se výhodně použije kobaltu.

Jako kovu šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků se výhodně použije molybdenu.

Se žárovzdorným anorganickým oxidem a peptizačním činidlem se s výhodou smísí uhlišitan kobaltnatý nebo kyselina molybdenová.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že

tímto způsobem získaný katalyzátor má vyšší účinnost než dosud známé obdobné katalyzátory.

V následující části popisu bude způsob podle vynálezu popsán podrobněji.

Při způsobu podle vynálezu se peptizační činidlo nejdříve smísí s jemně zrnitým žárovzdorným anorganickým oxidem a nezbytným množstvím vody k vytvoření směsi, která při vypálení na teplotě 900 °C má ztrátu hmotnosti 50 až 70 %.

Výraz „jemně zrnitý“ zahrnuje částice se středním průměrem menším než 150 μm, například částice získané jako propad mikrosítem s velikostí ok 105 μm. Žárovzdorným anorganickým oxidem může být například oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid zirkoničitý, oxid boritý, oxid chromitý, oxid hořečnatý, oxid titaničitý, nebo směs těchto oxidů, jakými jsou například směs oxidu hlinitého a oxidu křemičitého, směs oxidu hlinitého a oxidu zirkoničitého a směs oxidu hlinitého a oxidu chromitého.

Jako oxidu hlinitého se s výhodou použije monohydrátu alfa-oxidu hlinitého böhmitové struktury, který je dostupný v různých hustotách. Monohydrát alfa-oxidu hlinitého určité hustoty však není pro způsob podle vynálezu stejně vhodný jako monohydrát oxidu hlinitého jiné hustoty. Obzvláště vhodný monohydrát alfa-oxidu hlinitého má průměrnou sypnou hmotnost 0,4 až 0,5 g . cm⁻³. Je výhodné používat směs monohydrátu alfa-oxidu hlinitého s průměrnou sypnou hmotností 0,7 až 0,9 g . cm⁻³ a monohydrátu alfa-oxidu hlinitého s průměrnou sypnou hmotností 0,2 až 0,3 g . cm⁻³, která má jednak výhodu katalytických vlastností hutnějšího oxidu hlinitého a jednak výhodu vazných vlastností méně hutného oxidu hlinitého a která tudíž poskytuje trvanlivější a účinnější katalyzátor. V každém případě je výhodné monohydráty alfa-oxidu hlinitého uvedených sypných hmotností kombinovat v takovém poměru, aby se získala průměrná sypná hmotnost 0,4 až 0,5 g . cm⁻³.

Jemně zrnitý žárovzdorný anorganický oxid se smísí s peptizačním činidlem a vodou v množství nezbytném k vytvoření směsi se ztrátou hmotnosti při vypálení na teplotu 900 °C 50 až 70 %, výhodně 55 až 65 %. Peptizačním činidlem je výhodně slabá kyselina, jako například kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina propionová, i když je výhodnější použít silné kyseliny, jakými jsou například kyselina sírová, kyselina chlorovodíková a zejména kyselina dusičná.

Obvykle se peptizační činidlo smísí s jemně zrnitým žárovzdorným oxidem ve formě vodného roztoku peptizačního činidla, čímž se zajistí alespoň část požadovaného obsahu vody ve směsi.

Střížně směšovacími podmínkami, využívanými při způsobu podle vynálezu, jsou obvykle podmínky používané k dosažení rovnoměrného dispergování jednotlivých složek

pasty. Obvykle se použije takový střížně směšovací prostředek, který má množinu lopatek otáčejících se v paralelních rovinách kolem společné hřídele, se střížným nebo roztíracím účinkem vyplývajícím z minimální vůle mezi otáčejícími se lopatkami a bočními vnitřními stěnami nádoby, ve které je směšovací prostředek umístěn, a/nebo lopatkami a alespoň jednou stacionární stříhovou příčkou.

Směšovací prostředky se střížným účinkem jsou obvykle konstruovány tak, že udržují celý objem směsi v těsné blízkosti rotujících lopatek, čímž se plně využije střížného účinku. Energetický příkon na jednotku směšované hmoty je závislý na požadované intenzitě mísení pro danou konkrétní směs.

Bylo například zjištěno, že již energetický příkon ekvivalentní 33,3 Wh na 1 kg suchého žárovzdorného anorganického oxidu přítomného ve směsi po dobu 0,5 až 5 min. zajišťuje střížné směšování vhodné intenzity pro získání rovnoměrného dispergování složek uvedené směsi.

Obecně je známo, že katalýza probíhá podle dosud ne zcela objasněných mechanismů. Často malé změny provozních podmínek při výrobě katalyzátoru vedou k neočekávanému zvýšení účinnosti získaného katalyzátoru. Zvýšení kvality katalyzátoru může vyplývat z obtížně stanovitelné změny fyzikálních vlastností a nebo složení katalyzátoru, přičemž tyto změny jsou patrné jen ze zlepšené kvality katalyzátoru, zejména z jeho zvýšené aktivity, selektivity a/nebo stability.

Střížné směšování se při způsobu podle vynálezu provádí až do okamžiku, kdy se dosáhne v podstatě rovnoměrného dispergování jednotlivých složek uvedené pasty, přičemž kvalita tohoto dispergování prakticky nezávisí na intenzitě střížného směšování. Zvýšení intenzity střížného směšování by se tedy zdálo být zbytečným. Nicméně však bylo zjištěno, že když se intenzita střížného směšování zvýší, má to za následek podstatné zvýšení katalytické účinnosti získaného katalyzátoru, zejména v případě katalyzátoru obsahujícího kovy šesté a osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků. Proto se při způsobu podle vynálezu používá střížné směšování, jehož intenzita odpovídá energetickému příkonu, který je ekvivalentní 33,3 až 266,6 Wh na 1 kg suchého žárovzdorného anorganického oxidu obsaženého v této směsi a jehož doba trvání je 0,5 až 5 minut. Při výhodném provedení způsobu podle vynálezu se složky pasty udržují za střížné směšovací podmínky, jejichž intenzita odpovídá energetickému příkonu 33,3 až 133,3 Wh na 1 kg suchého žárovzdorného anorganického oxidu obsaženého v této směsi a jejichž doba trvání je 1 až 3 minuty.

Vytlačování se provádí v obvyklém vytlačovacím zařízení. Pasta se přitom kontinuálně přivádí pomocí šnekového dopravníku k

vytlačovací hubici vytlačovacího stroje, skrze kterou se potom protlačuje. Extrudát se může ještě před sušením a kalcinací a bezprostředně po opuštění vytlačovací hubice řezat na částice požadované délky pomocí rotačního nože.

Extrudát se může také lámat na částice náhodné délky během sušení a kalcinování. V každém případě se extrudát vysuší a kalcinuje, přičemž sušení se obvykle provádí při teplotě až 120 °C po dobu 1 až 24 hodin a kalcinace se výhodně provádí v oxidační atmosféře, jakou je například vzduch, při teplotě 315 až 650 °C po dobu 2 až 4 hodin.

Jak již bylo uvedeno, je katalyzátor získaný způsobem podle vynálezu a obsahující kovy šesté až osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků obzvláště vhodný jako katalyzátor použitelný při hydrogenačních postupech.

Kovy šesté a osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků se mohou do katalyzátoru inkorporovat buď jejich přimísením do katalyzátoru před směšováním a vytlačováním pasty, a/nebo impregnací již vytlačeného katalyzátoru těmito kovy.

Tak je například možné za sucha smísit s jemně zrnitým anorganickým oxidem sloučeninu kovu šesté a osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků. Pro smísení za sucha s jemně zrnitým žárovzdorným anorganickým oxidem jsou vhodnými sloučeninami kovů šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků oxid molybdenový a kyselina molybdenová. Stejně lze výhodně použít jako sloučeniny osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků uhličitany kobaltnatého.

Jinými vhodnými sloučeninami kovů šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků jsou molybden amonný, chrom amonný, octan amonný, chlorid chromnatý, dusičnan chromitý a kyselina wolframová.

Jinými vhodnými sloučeninami kovů osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků jsou sloučeniny železa, niklu, kobaltu, platiny, paládia, rhodia, ruthenia, osmia a iridia, zejména dusičnan nikelnatý, síran nikelnatý, chlorid nikelnatý, octan nikelnatý, dusičnan kobaltnatý, dusičnan železitý, síran železitý, chlorid platičitý a chlorid paládnatý.

Extrudát katalyzátoru, který již případně obsahuje část kovů šesté a osmé podskupiny periodické soustavy chemických prvků, které byly k pastě přidány již před vytlačováním, se při způsobu podle vynálezu impregnuje kovy šesté a osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků známými postupy tak, aby se získal katalyzátor obsahující 4 až 30 % hmotnosti kovů šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků a 1 až 10 % hmotnosti

kovu osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků.

Impregnace se provádí obvyklými postupy, při nichž se částice extrudátu namáčejí, suspendují nebo jinak ponořují do impregnačního roztoku za podmínek, při kterých se na uvedené částice extrudátu adsorbuje rozpustná sloučenina požadovaného kovu.

Některé impregnační techniky jsou zvlášť výhodné pro dosažení požadovaných fyzikálních vlastností finálního katalyzátoru. Tak je lepší provádět impregnaci sloučenin kovů šesté a osmé podskupiny periodické soustavy chemických prvků z vodného amoniakálního roztoku jejich rozpustných sloučenin, například kyseliny molybdenové nebo dusičnanu nikelnatého. Dále se impregnace lépe provádí za použití minimálního objemu impregnačního roztoku, což má za následek rovnoměrnější distribuci sloučeniny uvedených kovů na kalcinovaných částicích extrudátu.

Výhodný způsob impregnace zahrnuje použití rotační sušárny s pláštěm vyhřívaným párou. Částice extrudátu se ponoří do impregnačního roztoku nacházejícího se v sušárně a převalují se v něm následkem rotačního pohybu sušárny, přičemž objem částice extrudátu je takový, že zpočátku je roven 70 až 100 % objemu impregnačního roztoku. Odpaření impregnačního roztoku ve styku s částicemi extrudátu se provádí pomocí páry vedené v plášti sušárny. Odpaření se dále usnadňuje kontinuálním proplachováním sušárny proudem suchého plynu, výhodně vzduchu nebo dusíku. Takto vysušené impregnované částice se potom kalcinují v atmosféře obsahující kyslík při teplotě 315 až 650 °C po dobu 2 až 4 hodin.

Když se kovy šesté a osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků inkorporují do pasty před jejím vytlačováním a impregnací, potom je výhodné inkorporovat tímto způsobem 10 až 40, výhodně 20 až 30 % hmotnosti z celkového množství uvedených kovů, přičemž zbytek uvedených kovů se do katalyzátoru inkorporuje uvedenou impregnací.

Příklad 1

Monohydrát alfa-oxidu hlinitého se sypanou hmotností $0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ byl smíchán s práškovitým monohydrátem alfa-oxidu hlinitého se sypanou hmotností $0,23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, přičemž se získala směs s průměrnou sypanou hmotností $0,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a 95 % částic této směsi propadne skrze mikrosíto s velikostí ok $105 \mu\text{m}$. Tato směs oxidu hlinitého pak byla smíchána s kyselinou molybdenovou, uhličitánem kobaltnatým a 5% vodným roztokem kyseliny dusičné k vytvoření vytlačovatelné pasty. Výsledná směs se intenzívně střízně směšovala po dobu 1 minuty, přičemž energetický příkon v tomto časovém intervalu byl ekvivalentní 68,5 Wh na 1 kg oxidu hlinitého obsaženého v uvedené smě-

si. Uhličitán kobaltnatý a kyselina molybdenová byly takto společně vytlačovány s oxidem hlinitým ve formě pasty vyznačené hmotnostní ztrátou při vypálení na teplotu 900 °C 50 až 60 %.

Výsledný extrudát byl vysušen a kalcinován na vzduchu po dobu 1 hodiny při teplotě 345 °C a po dobu dalších 2 hodin při teplotě 595 °C.

Kalcinovaný extrudát, který byl po délce rozřezán na částice dlouhé 3,2 mm, byl potom impregnován amoniakálním roztokem dusičnanu kobaltnatého a kyseliny molybdenové, připraveným smíšením vodného roztoku kyseliny molybdenové a hydroxidu amonného s vodným roztokem hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého a hydroxidu amonného.

Impregnace byla provedena tak, že částice extrudátu byly ponořeny do uvedeného roztoku, který byl potom v přítomnosti částic extrudátu odpařen do sucha. Impregnované částice extrudátu pak byly kalcinovány nejdříve při teplotě 330 °C po dobu 1 hodiny ve vzduchu obsahujícím 22 % vodní páry a potom při teplotě 510 °C po dobu 2 hodin na vzduchu. Kalcinovaný produkt obsahoval 3,2 % hmotnosti kobaltu a 12,9 % hmotnosti molybdenu, přičemž 75 % těchto kovů bylo do katalyzátoru inkorporováno přimíšením před vytlačováním a 25 % těchto kovů bylo do katalyzátoru inkorporováno uvedenou impregnací.

Příklad 2

Katalyzátor byl v tomto příkladu připraven stejně jako v předcházejícím příkladu s výjimkou, že 50 % molybdenu a kobaltu bylo přimíšeno k pastě před vytlačováním a zbývajících 50 % uvedených kovů bylo do katalyzátoru inkorporováno impregnací. Katalyzátor obsahoval celkem 3,1 % hmotnosti kobaltu a 13 % hmotnosti molybdenu.

Příklad 3

V tomto příkladu byl katalyzátor opět připraven způsobem popsáním v předcházejících příkladech s výjimkou, že jen 25 % kobaltu a molybdenu bylo do katalyzátoru inkorporováno přimíšením před vytlačováním a ostatních 75 % těchto kovů bylo do katalyzátoru inkorporováno impregnací. Vytlačený produkt obsahoval 3,35 % hmotnosti kobaltu a 13,5 % hmotnosti molybdenu.

Příklad 4

Směs monohydrátu alfa-oxidu hlinitého byla připravena jako v předcházejících příkladech. K této směsi byl přidán roztok kyseliny dusičné o koncentraci 5 % hmotnosti a směs byla intenzívně střízně směšována za podmínek uvedených v předcházejících

příkladech. Výsledná pasta, která vykazuje 55- až 60% hmotnostní ztrátu při vypálení na teplotě 900 °C, byla vytlačena, vysušena, kalcinována a rozřezána stejně jako v předchozích příkladech. Kalcinované částice pak byly impregnovány amoniakálním roztokem kyseliny molybdenové a dusičnanu kobaltnatého, připraveným smíšením vodného roztoku kyseliny molybdenové a hydroxidu amonného s vodným roztokem hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého a hydroxidu amonného. Částice byly do tohoto roztoku ponořeny a roztok byl v jejich přítomnosti odpařen do sucha. Částice pak byly kalcinovány na vzduchu obsahujícím 22 % vodní páry po dobu 1 hodiny při teplotě 330 °C a potom ještě další 2 hodiny při teplotě 510 °C.

Získaný katalyzátor obsahoval 3,3 % hmotnosti kobaltu a 13,7 % hmotnosti molybdenu. Veškeré množství kovů bylo do katalyzátoru inkorporováno impregnací.

Příklad 5

Výše popsaná směs monohydrátu alfa-oxidu hlinitého byla za sucha smíšena s jemně práškovitým oxidem molybdenovým a uhlíkatem kobaltnatým. Ke vzniklé směsi byl potom přidán 5% vodný roztok kyseliny dusičné a výsledná směs byla podrobena střížnému směšování po dobu 1 minuty při energetickém příkonu ekvivalentním 22,2 Wh na 1 kg oxidu hlinitého obsaženého ve směsi. Výsledná pasta, vykazující ztrátu hmotnosti 55 až 60 % při vypálení na teplotu 900 °C, byla vytlačena, vysušena a kalcinována výše popsaným způsobem. Kalcinovaný extrudát byl potom impregnován amoniakálním roztokem kyseliny molybdenové a dusičnanu kobaltnatého, připraveným smíšením vodného roztoku kyseliny molybdenové a hydroxidu amonného s vodným roztokem hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého a hydroxidu amonného. Tato impregnace byla provedena tak, že vytlačené částice byly ponořeny do uvedeného roztoku a tento roztok byl potom v přítomnosti těchto částic odpařen do sucha. Impregnované částice extrudátu byly potom kalcinovány již popsaným způsobem.

Kalcinovaný produkt obsahoval 1,9 % hmotnosti kobaltu a 11,3 % hmotnosti molybdenu, přičemž 75 % uvedených kovů bylo do katalyzátoru inkorporováno přimíšením před vytlačováním a 25 % uvedených kovů bylo do katalyzátoru inkorporováno impregnací.

Příklad 6

Vytlačovaný katalyzátor byl připraven stejným způsobem jako v předcházejícím příkladě včetně střížného směšování s energetickým příkonem 22,2 Wh na 1 kg oxidu hlinitého obsaženého ve směsi po dobu 1 minuty s výjimkou, že v tomto případě se 50 procent kobaltu a molybdenu inkorporuje

do katalyzátoru přimíšením před vytlačováním a zbývajících 50 % se zavede do katalyzátoru impregnací. Katalyzátor obsahoval celkem 2,24 % hmotnosti kobaltu a 10,6 procenta hmotnosti molybdenu.

Příklad 7

V tomto příkladu byl extrudát opět připraven stejným způsobem jako v příkladu 5 včetně střížného směšování s energetickým příkonem ekvivalentním 22,2 Wh na 1 kg oxidu hlinitého po dobu 1 minuty s výjimkou, že pouze 25 % kobaltu a molybdenu bylo přimíšeno ke katalyzátoru před vytlačováním, zatímco 75 % kobaltu a molybdenu bylo do katalyzátoru inkorporováno impregnací. Celkem obsahoval katalyzátor 3,65 procenta hmotnosti kobaltu a 13,4 % hmotnosti molybdenu.

Příklad 8

Směs monohydrátu alfa-oxidu hlinitého z předcházejících příkladů byla společně s vodným roztokem kyseliny dusičné střížně směšována po dobu 1 minuty. Energetický příkon byl v tomto případě ekvivalentní 22,2 Wh na 1 kg oxidu hlinitého přítomného ve směsi. Výsledná těstovitá pasta, vykazující 55- až 60% ztrátu hmotnosti při vypálení na teplotu 900 °C, byla vytlačena, vysušena a kalcinována jako v předchozích příkladech. Kalcinovaný extrudát byl potom impregnován amoniakálním roztokem kyseliny molybdenové a dusičnanu kobaltnatého připraveného dříve popsaným způsobem. Impregnace byla provedena tak, že kalcinované částice katalyzátoru byly ponořeny do uvedeného roztoku a tento roztok byl potom v přítomnosti těchto částic odpařen do sucha. Impregnované částice potom byly postupně kalcinovány na vzduchu po dobu 1 hodiny při teplotě 400 °C a potom další 2 hodiny při teplotě 595 °C. Kalcinovaný produkt obsahoval 3 % hmotnosti kobaltu a 10,3 % hmotnosti molybdenu.

Účinnost katalyzátorů, získaných podle předcházejících příkladů, byla testována při desulfuraci plynového oleje vroucího v rozmezí 315 až 565 °C a obsahujícího 2,6 % hmotnosti síry. Katalyzátor byl uspořádán ve formě pevného lože ve vertikálním trubkovém reaktoru udržovaném při tlaku 6 MPa a teplotě 385 °C. Plynový olej byl dávkován přes katalyzátor při hodinové prostorové rychlosti 3,2 ve směsi s 51 m³ vodíku na 0,159 m³ dávkovaného oleje. Výtok z reaktoru byl rozdělen na kapalnou a plynou fázi ve vysokotlakém separátoru při teplotě 93 °C a kapalná fáze byla zpracována v odháněcí koloně pro oddělení lehkých podílů. Byly provedeny čtyři dvouhodinové zkušební běhy; mezi těmito běhy byla vždy 10hodinová přestávka. Kapalně spodky z odháněcí kolony z každého běhu byly analyzo-

vány za účelem stanovení obsahu síry a aritmetický průměr ze čtyř zkušebních běhů byl použit pro výpočet účinnosti katalyzátoru ve vztahu k účinnosti referenčního standardního katalyzátoru použitého za stejných podmínek, přičemž tento standardní katalyzátor obsahoval 2,5 % hmotnosti kobaltu a 8,7 % hmotnosti molybdenu inkor-

porovaných do kuliček oxidu hlinitého o průměru 1,6 mm. Relativní účinnost byla vypočtena jako poměr desulfurační účinnosti testovaného katalyzátoru k desulfurační účinnosti referenčního katalyzátoru. Získané hodnoty pro katalyzátory připravené podle příkladů 1 až 8 jsou uvedeny v následující tabulce.

TABULKA

Katalyzátor z příkladu č.	1	2	3	4
Směšování: energetický příkon/hmotnost směsi (Wh . kg ⁻¹)	68,5	68,5	68,5	68,5
Přídavek kovů:				
před vytlačením (%)	75	50	25	0
impregnační (%)	25	50	75	100
Sypná hmotnost (g . cm ⁻³)	0,75	0,74	0,72	0,78
Měrná hmotnost částic (g . cm ⁻³)	1,30	1,39	1,34	1,52
Měrný povrch (m ² . g ⁻¹)	249	279	270	236
Objem pórů (cm ³ . g ⁻¹)	0,48	0,44	0,47	0,38
Průměr pórů (nm)	7,2	6,6	7,0	6,8
Kovy obsažené v katalyzátoru				
Kobalt (% hmotnosti)	3,2	3,1	3,35	3,3
Molybden (% hmotnosti)	12,9	13,0	13,5	13,7
Relativní účinnost	146	148	191	162
Směšování: energetický příkon/hmotnost směsi (Wh . kg ⁻¹)	22,2	22,2	22,2	22,2
Přídavek kovů:				
před vytlačením (%)	75	50	25	0
impregnační (%)	25	50	75	100
Sypná hmotnost (g . cm ⁻³)	0,73	0,73	0,81	0,73
Měrná hmotnost částic (g . cm ⁻³)	1,27	1,32	1,46	1,31
Měrný povrch (m ² . g ⁻¹)	279	301	225	259
Objem pórů (cm ³ . g ⁻¹)	0,48	0,48	0,42	0,49
Průměr pórů (nm)	7,2	6,4	6,9	8,1
Kovy obsažené v katalyzátoru				
Kobalt (% hmotnosti)	2,9	2,24	3,65	3,0
Molybden (% hmotnosti)	11,3	10,6	13,4	10,3
Relativní účinnost	106	117	126	100

Jak vyplývá z předcházející tabulky, má intenzita střížného směšování výrazný vliv na katalytickou účinnost získaného katalyzátoru. Rovněž je zřejmé, že katalyzátor připravený za intenzivního střížného směšo-

vání má ještě lepší účinnost v případě, kdy se do katalyzátoru inkorporuje 10 až 40 % hmotnosti kobaltu a molybdenu přimíšením před vytlačením a 90 až 60 % hmotnosti těchto kovů impregnací.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby vytlačovaného katalyzátoru, výhodně použitelného při hydrogennační desulfuraci těžkých topných olejů, při kterém se mísí k vytvoření pasty jemně zrnitý žárovzdorný anorganický oxid, peptizační činidlo a nezbytné množství vody k vytvoření směsi, která má při vypálení na teplotě 900 °C ztrátu hmotnosti 50 až 70 %, načež se získaná pasta vytlačuje, krájí na částice, suší a kalcinuje, vyznačený tím, že

se uvedené složky pasty mísí po dobu 0,5 až 5 minut za střížně směšovacími podmínkami, přičemž intenzita uvedeného střížného směšování odpovídá energetickému příkonu 33,3 až 266,6 Wh na 1 kg suchého žárovzdorného anorganického oxidu obsaženého v uvedené směsi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se složky pasty mísí po dobu 1 až 3 minut

za střížně směšovacíh podmínek, přičemž intenzita uvedeného střížného směšování odpovídá energetickému příkonu 33,3 až 133,3 Wh na 1 kg suchého žárovzdorného anorganického oxidu obsaženého v uvedené směsi.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se ke katalyzátoru přimísí 1 až 10 % hmotnosti kovu osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků a 4 až 30 % hmotnosti kovu šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků, přičemž 10 až 40 % hmotnosti z celkového množství kovů osmé a šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků se smísí se žárovzdorným anorganickým oxidem, peptizačním činidlem a vodou ještě před střížným směšováním a vytlačováním a zbývajícím množstvím kovů osmé a šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků se impregnuje kalcinovaný extrudát.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se jako žárovzdorného anorganického oxidu použije oxidu hlinitého.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že se jako oxidu hlinitého použije monohydrátu alfa-oxidu hlinitého.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že se jako monohydrátu alfa-oxidu hlinitého použije monohydrátu alfa-oxidu hlinitého s průměrnou sypnou hmotností 0,4 až 0,5 g. cm^{-3} .

7. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím,

že se jako alfa-oxidu hlinitého použije směs monohydrátu alfa-oxidu hlinitého s průměrnou sypnou hmotností 0,7 až 0,9 g. cm^{-3} a monohydrátu alfa-oxidu hlinitého s průměrnou sypnou hmotností 0,2 až 0,3 g. cm^{-3} , přičemž směs má průměrnou sypnou hmotnost 0,4 až 0,5 g. cm^{-3} .

8. Způsob podle bodů 3 až 7, vyznačený tím, že se s peptizačním činidlem a žárovzdorným anorganickým oxidem smísí sloučenina kovu osmé vedlejší podskupiny a sloučeniny kovu šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků v množství nezbytném k dosažení obsahu kovu osmé vedlejší podskupiny a šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků ve výsledném extrudátu 20 až 30 % hmotnosti.

9. Způsob podle bodů 3 až 8, vyznačený tím, že se jako kovu osmé vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků použije kobaltu.

10. Způsob podle bodů 3 až 9, vyznačený tím, že se jako kovu šesté vedlejší podskupiny periodické soustavy chemických prvků použije molybdenu.

11. Způsob podle bodů 3 až 9, vyznačený tím, že se se žárovzdorným anorganickým oxidem a peptizačním činidlem smísí uhličitan kobaltnatý.

12. Způsob podle bodů 3 až 11, vyznačený tím, že se se žárovzdorným anorganickým oxidem a peptizačním činidlem smísí kyselina molybdenová.