

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13.01.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.01.1999 15.01.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/231118 1999/231125**

(33) Země priority: **US US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.02.2002**
(Věstník č. 2/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/00355**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/41810**

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 2560

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 37/02

B 01 J 23/85

B 01 J 23/888

C 10 G 49/04

(71) Přihlašovatel:

AKZO NOBEL N. V., Arnhem, NL;

(72) Původce:

Eijsbouts Sonja, Nieuwkuijk, NL;

Oogjen Bob Gerardus, Almere, NL;

Homan Free Harmannus Willem, Hoevelaken, NL;

Cerfontain Marinus Bruce, Amsterdam, NL;

Riley Kenneth Lloyd, Baton Rouge, LA, US;

Soled Stuart Leon, Pittstown, NJ, US;

Miseo Sabato, Pittstown, NJ, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby katalyzátoru

(57) Anotace:

Způsob výroby spočívá v tom, že se smísí a nechá reagovat alespoň jedna složka s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII s alespoň dvěma složkami s obsahem kovů ze skupiny VIB v přítomnosti protické kapaliny, přičemž alespoň jedna z kovových složek zůstává v průběhu celého postupu alespoň zčásti v pevném stavu. Takto vyrobený katalyzátor je vhodný pro hydrogenační zpracování materiálů na bázi uhlovodíků.

Způsob výroby katalyzátoru

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby katalyzátoru, obsahujícího směs kovů, zejména jde o sypné částice katalyzátoru, obsahující alespoň jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň dva kovy ze skupiny VIB. Vynález se rovněž týká katalyzátoru, získatelného uvedeným způsobem a určeného zejména pro různé hydrogenační postupy.

Dosavadní stav techniky

Při hydrogenačním zpracování materiálů s vysokým obsahem uhlovodíků se tyto materiály hydrogenují a/nebo se krakují v přítomnosti vodíku. Zpracování pomocí vodíku zahrnuje všechny postupy, při nichž se uhlovodíky uvádějí do reakce s vodíkem při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku, může tedy jít o čistou hydrogenaci, odstranění síry pomocí hydrogenace, odstranění dusíku, kovů nebo aromatických látek pomocí hydrogenace, mimo to může jít o hydrogenisomeraci, hydrogenační odstranění vosků, hydrogenační krakování včetně postupů, prováděných za mírných tlakových hodnot.

Obecně je možno uvést, že katalyzátory pro hydrogenační zpracování jsou tvořeny nosičem, na němž je uložena složka kovu ze skupiny VIB a složka, obsahující neušlechtilý kov ze skupiny VIII. Katalyzátory tohoto typu se obvykle připravují tak, že se nosič impregnuje vodnými roztoky kovů, které má katalyzátor obsahovat, načež následují sušicí stupně a kalcinace. Takový způsob

výroby katalyzátoru je popsán například v patentových spisech US 2873257 a EP 0469675.

Alternativní způsob výroby katalyzátorů tohoto typu je popsán v patentovém spisu US 4113605. Postupuje se tak, že například uhličitan nikelnatý se nechá reagovat například s oxidem molybdenovým za vzniku krystalického molybdenátu niklu, který se pak mísí a vytlačuje společně s oxidem hlinitým.

Postup podobného typu je popsán také v patentovém spisu DE 3029266. Při tomto postupu se uhličitan nikelnatý mísí s oxidem wolframovým a výsledná látka se mísí s oxidem hlinitým, impregnovaným například dusičnanem nikelnatým a wolframanem amonným. Vzhledem k tomu, že nosič jako takový nemá žádnou nebo má jen velmi malou katalytickou účinnost, je účinnost celého katalyzátoru s obsahem nosiče při hydrogenaci poměrně nízká. Vynález si proto klade za úkol navrhnout katalyzátor, který by bylo možno použít bez nosiče.

Příprava katalyzátorů bez nosiče je známá například z patentových spisů GB 826936 a EP 0014218. Například katalyzátor podle uvedeného EP 0014218 se připravuje tak, že se rozprašováním suší vodná suspenze, obsahující uhličitan draselný, dichroman draselný, oxid vanadičný, oxid železitý, portlandský cement, methylcelulózu a grafit.

Je zřejmé, že všechny svrchu uvedené katalyzátory obsahují jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a jeden kov ze skupiny VIB. Katalyzátory tohoto typu mají při hydrogenacích jen poměrně nízkou účinnost. Vynález si

tedy klade za úkol navrhnout katalyzátory se zvýšenou katalytickou účinností.

V poslední době se rozvíjí použití katalyzátorů, které obsahují jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a dva kovy ze skupiny VIB.

Takové katalyzátory byly popsány v patentových spisech JP 09000929, US 4596785, US 4820677, US 3678124, US 4153578 a také ve zveřejněné mezinárodní přihlášce WO 9903578.

Katalyzátor podle japonského patentového spisu JP 09000929 obsahuje nosič a připravuje se tak, že se anorganický nosič impregnuje kobaltem nebo niklem jako neušlechtilým kovem ze skupiny VIII a molybdenem a wolframem jako kovy ze skupiny VIB.

Katalyzátor podle US 4596785 je tvořen disulfidy alespoň jednoho neušlechtilého kovu ze skupiny VIII a alespoň jednoho kovu ze skupiny VIB. Katalyzátor podle US 4820677 je tvořen amorfním sulfidem, který obsahuje železo jako neušlechtilý kov ze skupiny VIII, přičemž jako kov ze skupiny VIB obsahuje molybden, wolfram nebo směs těchto kovů, mimo to obsahuje katalyzátor více vazný ligand, například ethylendiamin. Oba svrchu uvedené katalyzátory se připravují současným srážením neušlechtilého kovu ze skupiny VIII a dvou kovů ze skupiny VIB z vodných roztoků v přítomnosti sulfidů. Sraženina se oddělí, suší a kalcinuje. Všechny stupně tohoto postupu je nutno provádět v inertní atmosféře, což znamená, že je zapotřebí použít poměrně složitěho zařízení. Mimo to vzhledem k tomu, že jde o srážecí

postupy, je nutno použít poměrně velké množství vody, která se pak mění v odpadní vodu.

Vynález si proto dále klade za úkol navrhnout způsob, který by byl technicky jednoduchý a snadno proveditelný, nevyžadoval by provádění postupu v inertní atmosféře a současně by při něm nevznikalo velké množství odpadní vody.

V US 3678124 se popisuje katalyzátor bez nosiče pro použití při oxidativní dehydrogenaci parafinových uhlovodíků. Katalyzátory se připravují současným srážením ve vodě rozpustných složek odpovídajících kovů. Vzhledem k tomu, že opět běží o srážecí postup, vzniká i při tomto postupu velké množství odpadní vody.

Katalyzátor podle US 4153578 je katalyzátor na bazi Raneyova niklu, který je určen pro použití při hydrogenaci butindiolu. Tento katalyzátor se připravuje tak, že se Raneyův nikl, popřípadě obsahující například wolfram, uvádí do styku se složkou s obsahem molybdenu v přítomnosti vody. Molybden se adsorbuje na Raneyův nikl v průběhu míchání výsledné suspenze při teplotě místnosti.

Konečně katalyzátory podle zveřejněné mezinárodní patentové přihlášky WO 9903578 se připravují současným srážením určitých množství zdrojů niklu, molybdenu a wolframu v nepřítomnosti sulfidů.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že svrchu uvedených cílů je možno dosáhnout tak, že se smísí a nechá reagovat alespoň

12.10.01

jedna složka s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII a alespoň dvě složky s obsahem kovů ze skupiny VIB v přítomnosti protické kapaliny, přičemž alespoň jedna ze složek s obsahem kovu zůstává v průběhu celého postupu alespoň z části v pevném stavu.

Součástí podstaty vynálezu tvoří také katalyzátor, připravený uvedeným způsobem.

Podstatu vynálezu tvoří rovněž použití připraveného katalyzátoru pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových materiálů.

Dále bude způsob podle vynálezu podrobněji popsán.

A) Příprava části katalyzátoru bez nosiče

Vynález se týká způsobu výroby katalyzátoru, který je tvořen částicemi katalyzátoru bez nosiče, obsahujícími alespoň jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň dva kovy ze skupiny VIB. Tento postup spočívá v tom, že se smísí a nechá reagovat alespoň jedna složka s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII s alespoň dvěma složkami s obsahem kovů ze skupiny VIB v přítomnosti protické kapaliny, přičemž alespoň jedna ze složek s obsahem kovu zůstává v průběhu celého postupu alespoň částečně v pevném stavu.

Pro způsob podle vynálezu je tedy podstatné, že alespoň jedna složka s obsahem kovu zůstává v průběhu celého postupu alespoň částečně v pevném stavu. Postup přitom spočívá v tom, že se složky s obsahem kovů smísí a nechají reagovat. Zejména se postup provádí tak, že se

složky s obsahem kovu promísí a současně a/nebo následně se nechají reagovat. Je tedy nezbytné, aby alespoň jedna složka s obsahem kovu byla přidána alespoň z části v pevném stavu a zůstávala alespoň z části v tomto stavu v průběhu celé reakce. Pod pojmem „alespoň z části v pevném stavu“ se v této souvislosti rozumí, že alespoň část složky je přítomna jako pevná složka s obsahem kovu a popřípadě další část této složky je přítomna ve formě roztoku v protické kapalině. Typickým příkladem reakční směsi může být suspenze složky s obsahem kovu v protické kapalině, v níž je kov alespoň z části přítomen v pevném stavu a popřípadě je v protické kapalině z části rozpuštěn.

Je možné postupovat tak, že se nejprve připraví suspenze složky s obsahem kovu v protické kapalině a současně nebo následně se přidá roztok nebo roztoky a/nebo další suspenze, obsahující složky s obsahem kovů v roztoku a/nebo v suspenzi v protické kapalině. Je také možné nejprve smísit současně nebo následně roztoky a pak přidat suspenzi nebo suspenze a popřípadě další roztoky současně nebo následně.

Ve všech těchto případech je možno suspenzi složky s obsahem kovu připravit tak, že se pevná složka s obsahem kovu uvede do suspenze v protické kapalině.

Je také možno suspenzi připravit tak, že se současně sráží nebo sráží jedna nebo větší počet složek s obsahem kovu. Výslednou suspenzi je možno použít jako takovou při provádění způsobu podle vynálezu. Suspenzi je možno použít také po oddělení pevného podílu a kapaliny a/nebo po případném vysušení a/nebo po případném tepelném

zpracování a/nebo po případném smáčení nebo opětném uvedení do suspenze v protické kapalině. Místo suspenze složky s obsahem kovu je také možno použít zvlhčenou složku nebo složku v pevném stavu.

Je nutno uvést, že svrchu uvedené možnosti, jak postup provádět, jsou pouze příklady různých alternativ, jakými je možno přidávat složky s obsahem kovů do reakční směsi. Obecně je možno použít jakýkoliv způsob a jakékoliv pořadí přidávání. S výhodou se postupuje tak, že se současně smísí složky, obsahující všechny neušlechtilé kovy ze skupiny VIII a odděleně se smísí všechny složky s obsahem kovů ze skupiny VIB, načež se smísí obě vzniklé směsi.

Pokud zůstává jedna ze složek s obsahem kovu alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého způsobu podle vynálezu, není kritický počet složek, které se nacházejí alespoň z části v pevném stavu. Je tedy možné použít alespoň z části v pevném stavu všechny složky s obsahem kovů, používané v průběhu způsobu podle vynálezu. Na druhé straně je možno použít složku s obsahem kovu, alespoň částečně v pevném stavu se složkou s obsahem kovu ve formě roztoku. Je tedy možno například jednu ze složek s obsahem kovu přidat alespoň z části v pevném stavu a alespoň dvě a s výhodou dvě složky s obsahem kovu přidat ve formě roztoku. Podle jiného provedení je možno přidávat dvě složky s obsahem kovu alespoň z části v pevném stavu a alespoň jednu a s výhodou jednu složku s obsahem kovu přidávat ve formě roztoku.

Uvedené údaje znamenají, že se veškeré množství složky s obsahem kovu přidává ve formě roztoku této složky s obsahem kovu v protické kapalině.

Aniž by bylo zapotřebí se vázat na jakékoliv teoretické vysvětlení, je pravděpodobné, že kovové složky, přidávané v průběhu způsobu podle vynálezu se spolu alespoň částečně dostávají do interakce. Protická kapalina přitom zajistí transport rozpuštěných složek s obsahem kovu. Vzhledem k tomuto transportu se složky s obsahem kovu dostávají do vzájemného styku a mohou spolu reagovat. Je pravděpodobné, že k této reakci může dojít i v případě, že všechny složky s obsahem kovu se téměř úplně nacházejí v pevném stavu. Vzhledem k přítomnosti protické kapaliny může přesto docházet k rozpuštění malého podílu uvedených složek a v důsledku toho k příslušné reakci. Přítomnost protické kapaliny v průběhu způsobu podle vynálezu je proto možno považovat za podstatný znak postupu.

Reakci je možno sledovat běžnými postupy, například spektroskopii v infračerveném světle nebo Ramanovou spektroskopii. Průběh reakce je v těchto případech možno prokázat změnami signálu. V některých případech je také možno sledovat reakci sledováním průběhu hodnot pH reakční směsi. V tomto případě je průkazem reakce změna hodnoty pH. Mimo to je možno ukončení reakce sledovat pomocí difrakce v rtg-záření. Tento postup bude dále podrobněji popsán v odstavci, popisujícím složení katalyzátoru podle vynálezu.

Je zřejmé, že není vhodné nejprve připravit roztok, obsahující všechny složky s obsahem kovu, nezbytné pro

přípravu katalyzátoru a pak tyto složky současně srážet. Rovněž není vhodné přidat složky s obsahem kovu alespoň z části v pevném stavu a pak zvolit podmínky postupu, jako jsou teplota, pH nebo množství protické kapaliny tak, že všechny složky s obsahem kovu jsou přítomny ve zcela rozpuštěném stavu alespoň v některých stupních postupu. Na druhé straně, jak již bylo uvedeno svrchu, musí alespoň jedna ze složek s obsahem kovu být přidána alespoň z části v pevném stavu a musí zůstat alespoň z části v pevném stavu v průběhu celé reakce.

S výhodou se postupuje tak, že se alespoň 1 %, zvláště alespoň 10 % a zvláště výhodně alespoň 15 % hmotnostních složky s obsahem kovu přidává v průběhu postupu v pevném stavu, uvedené množství je vztaženo na celkovou hmotnost všech neušlechtilých kovů ze skupiny VIII a kovů ze skupiny VIB, přepočítáno na oxidy kovu. V případě, že je žádoucí dosáhnout vysokého výtěžku, to znamená vysokého množství výsledného katalyzátoru, může být výhodné použít složky s obsahem kovu, v nichž vysoký podíl zůstává v pevném stavu v průběhu celého způsobu podle vynálezu. V tomto případě zůstávají malá množství složek s obsahem kovu rozpuštěna v matečném louhu a množství složek s obsahem kovu, které se dostává do odpadní vody po následném oddělení pevného podílu a kapaliny se snižuje. Je možno zcela zabránit ztrátám složek s obsahem kovu v případě, že se matečný louh, získaný po oddělení pevného podílu a kapaliny znovu použije k provádění způsobu podle vynálezu. Je zřejmé, že tato skutečnost představuje zvláštní výhodu způsobu podle vynálezu ve srovnání s postupy, při nichž se katalyzátor připravuje současným srážením, takže při provádění způsobu

podle vynálezu je také podstatně sníženo množství vznikající odpadní vody.

V závislosti na reaktivitě složek s obsahem kovu se alespoň 0,01 %, s výhodou alespoň 0,05 % a zvláště alespoň 0,1 % hmotnostních všech složek s obsahem kovu použije na začátku způsobu podle vynálezu ve formě roztoku, vztaženo na celkovou hmotnost všech složek s obsahem kovu, přepočítáno na oxidy kovů. Tímto způsobem je možno zajistit správnou interakci mezi složkami s obsahem kovu. V případě, že reaktivita určité přidávané složky s obsahem kovu je nízká, doporučuje se přidávat větší množství této složky s obsahem kovu v rozpuštěné formě.

Protickou kapalinou, používanou při provádění způsobu podle vynálezu, může být jakákoliv protická kapalina. Jako příklady je možno uvést vodu, karboxylové kyseliny a alkoholy, jako methanol, ethanol nebo směsi těchto látek. S výhodou se jako protická kapalina při provádění způsobu podle vynálezu užije kapalina, která obsahuje vodu, může jít například o směs alkoholu a vody, s výhodou jde o čistou vodu. Je také možno použít současně různé protické kapaliny. Je například možné přidat suspenzi složky s obsahem kovu v ethanolu k vodnému roztoku jiné složky s obsahem kovu. V některých případech je možno použít složky s obsahem kovu, které obsahují svou vlastní krystalovou vodu. Tato voda v tomto případě slouží jako protická kapalina. Je samozřejmé, že je nutné použít protickou kapalinu, která neruší průběh reakce.

Při provádění způsobu podle vynálezu se užívá alespoň jedna složka, obsahující neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň jedna složka, obsahující dva kovy ze skupiny VIB. Vhodnými kovy ze skupiny VIB jsou chrom, molybden, wolfram nebo směsi těchto kovů, přičemž směs molybdenu a wolframu je nejvýhodnější. Vhodnými kovy ze skupiny VIII jsou železo, kobalt, nikl nebo směsi těchto kovů, s výhodou jde o kobalt a/nebo nikl. S výhodou se užívá kombinace složek s obsahem kovů ze skupiny nikl, molybden a wolfram nebo nikl, kobalt, molybden a wolfram nebo kobalt, molybden a wolfram.

Je výhodné, aby nikl a kobalt tvořily alespoň 50 % hmotnostních celkové složky neušlechtilého kovu ze skupiny VIII, přepočítáno na oxidy, s výhodou 70 a zvláště 90 % hmotnostních. Je zvláště výhodné, aby složka s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII byla v podstatě tvořena niklem a/nebo kobaltem.

Je rovněž výhodné, aby molybden a wolfram tvořily alespoň 50 % hmotnostních celkového množství složky s obsahem kovu ze skupiny VIB, přepočítáno na trioxidy, s výhodou jde o množství alespoň 70 a zvláště alespoň 90 % hmotnostních. Může být výhodné, aby složky s obsahem kovů ze skupiny VIB byly v podstatě tvořeny molybdenem a wolframem.

Molární poměr kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII se při provádění způsobu podle vynálezu bude obecně pohybovat v rozmezí 10:1 až 1:10, s výhodou 3:1 až 1:3. Molární poměr různých kovů ze skupiny VIB obvykle není kritický. Totéž platí v případě, že se užije více než jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII. V

případě, že se jako kovy ze skupiny VIB užijí molybden a wolfram, pohybuje se jejich molární poměr obvykle v rozmezí 9:1 až 1:19, s výhodou 3:1 až 1:9 a zvláště 3:1 až 1:6.

V případě, že protickou kapalinou je voda, je rozpustnost složek s obsahem neušlechtilých kovů skupiny VIII a kovů skupiny VIB obvykle nižší než 0,05 mol/100 ml vody s teplotou 18 °C.

V případě, že protickou kapalinou je voda, jsou vhodnými složkami s obsahem neušlechtilých kovů ze skupiny VIII složky, které jsou alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu, může jít například o citráty, oxaláty, uhličitany, hydroxyuhličitany, hydroxidy, fosfáty, fosfidy, sulfidy, hlinitany, molybdenáty, wolframany, oxidy a směsi těchto látek. S výhodou je složkou s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII, která zůstává alespoň z části v pevném stavu v průběhu způsobu podle vynálezu v podstatě oxalát, uhličitán, hydroxyuhličitán, hydroxid, fosfát, molybdenát, wolframan, oxid nebo směs těchto látek, přičemž nejvýhodnějšími látkami jsou hydroxyuhličitany a uhličitany. Obecně je možno uvést, že se molární poměr mezi hydroxyskupinami a uhličitánovými skupinami v hydroxyuhličitánu pohybuje v rozmezí 0 až 4, s výhodou 0 až 2, zvláště výhodně 0 až 1 a nejvýhodněji 0,1 až 0,8. Při velmi výhodném provedení je složkou s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII složka, která zůstává alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu, přičemž jde o sůl neušlechtilého kovu.

V případě, že protickou kapalinou je voda, zahrnují vhodné složky s obsahem niklu a kobaltu, které jsou alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu ve vodě nerozpustné složky s obsahem niklu nebo kobaltu, jako oxaláty, citráty, hlinitany uhličitany, hydroxyuhličitany, hydroxidy, molybdenáty, fosfáty, fosfidy, sulfidy, wolframany, oxidy nebo směsi těchto látek. S výhodou jsou složkami s obsahem niklu nebo kobaltu v podstatě oxaláty, citráty, uhličitany, hydroxyuhličitany, hydroxidy, molybdenáty, fosfáty, wolframany, oxidy niklu a/nebo kobaltu nebo jejich směsi, přičemž hydroxyuhličitan, hydroxid nebo uhličitan niklu a/nebo kobaltu nebo směsi těchto látek jsou zvláště výhodné. Molární poměr mezi hydroxyskupinami a uhličitanovými skupinami v hydroxyuhličitanech niklu nebo kobaltu se obecně může pohybovat v rozmezí 0 až 4, s výhodou 0 až 2, zvláště 0 až 1 a zvláště výhodně 0,1 až 0,8. Vhodnými složkami s obsahem železa, které zůstávají alespoň částečně v pevném stavu v průběhu celého postupu, jsou citrát železnatý, uhličitan, hydroxyuhličitan, hydroxid, fosfát, fosfid, sulfid, oxid železitý nebo směsi těchto látek, přičemž výhodnými látkami jsou citrát železnatý a uhličitan, hydroxyuhličitan, fosfát, fosfid, oxid železitý nebo směsi těchto látek.

V případě, že protickou kapalinou je voda, jsou vhodnými složkami s obsahem kovu ze skupiny VIB, které zůstávají alespoň z části v pevném stavu v průběhu postupu složky, které mají nízkou rozpustnost ve vodě, může tedy jít o dioxidy, trioxidy, karbidy, nitridy, hlinité soli, kyseliny, sulfidy nebo směsi těchto látek. Zvláště výhodné jsou dioxidy, trioxidy, kyseliny nebo směsi těchto látek.

Vhodnými složkami s obsahem molybdenu, zůstávajícími alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého způsobu podle vynálezu mohou být ve vodě nerozpustné složky s obsahem molybdenu, může tedy jít o dioxid, trioxid, sulfid, karbid, nitrid molybdenu, o molybdenan hlinitý, o kyseliny, například kyselinu molybdenovou H_2MoO_4 , fosfomolybdenan hlinitý nebo o směsi těchto látek, přičemž dioxid, trioxid molybdenu a kyselina molybdenová jsou nejvýhodnější látky.

Konečně vhodnými složkami s obsahem wolframu, alespoň částečně zůstávajícími v pevném stavu v průběhu postupu jsou ve vodě nerozpustné sloučeniny wolframu, jako dioxid, trioxid, sulfidy WS_2 a WS_3 , karbid, kyselina orthowolframová $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nitrid wolframu, wolframan hlinitý a také metawolframán nebo polywolframan, fosfowolframan amonný nebo směsi těchto látek, přičemž nejvýhodnějšími látkami jsou kyselina orthowolframová, dioxid a trioxid.

Všechny svrchu uvedené složky se běžně dodávají nebo je možno je snadno připravit například vysrážením. Například hydroxyuhličitan niklu je možno připravit z roztoku chloridu, sulfátu nebo nitrátu nikelnatého přidáním příslušného množství uhličitanu sodného. Odborník snadno zvolí podmínky pro srážení tak, aby bylo možno dosáhnout požadovanou morfologii a strukturu výsledné látky.

Obecně lze uvést, že výhodné jsou zvláště kovové složky, které kromě kovu převážně obsahují uhlík, kyslík a/nebo vodík vzhledem k tomu, že takové látky jsou méně

škodlivé pro životní prostředí. Uhličitany a hydroxyuhličitany neušlechtilých kovů ze skupiny VIII jsou výhodnými složkami, zůstávajícími alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu vzhledem k tomu, že při použití těchto látek se vyvíjí oxid uhličitý, který příznivě ovlivní hodnotu pH reakční směsi. Mimo vzhledem k tomu, že se tyto látky mění na oxid uhličitý a nezůstávají v odpadní vodě, je možno odpadní vodu recyklovat. V tomto případě také není zapotřebí použít promývací stupně k odstranění nežádoucích aniontů z výsledných částic katalyzátoru bez nosiče.

Výhodnými složkami s obsahem neušlechtilých kovů ze skupiny VIII, přidávanými v rozpuštěném stavu, jsou ve vodě rozpustné soli neušlechtilých kovů ze skupiny VIII, jako jsou nitráty, sulfáty, acetáty, chloridy, formiáty, hypofosfity a směsi těchto látek. Jako příklad lze uvést ve vodě rozpustné složky s obsahem niklu a/nebo kobaltu, jako nitráty, sulfáty, acetáty, chloridy, formiáty nebo jejich směsi s obsahem niklu a/nebo kobaltu a také hypofosfid nikelnatý. Vhodnými složkami s obsahem železa jsou acetát, chlorid, formiát, nitrát, sulfát železa nebo směsi těchto látek.

Složky s obsahem kovů ze skupiny VIB, které mají být přidány v rozpustném stavu jsou zejména ve vodě rozpustné soli kovů ze skupiny VIB, jako monomolybdenany a folframany alkalických kovů nebo odpovídající amonné soli a také ve vodě rozpustné isopolysloučeniny molybdeny a wolframu, jako je kyselina metawolframová a také ve vodě rozpustné heteropolysloučeniny molybdenu a wolframu, které mimo to obsahují například fosfor, křemík, nikl nebo kobalt, použít je možno také kombinace těchto

sloučenin. Vhodné ve vodě rozpustné izopolysloučeniny a heteropolysloučeniny jsou souhrnně uvedeny například v publikacích Molybdenum Chemicals, Chemical data series, Bulletin Cdb-14, únor 1969 a v Molybdenum Chemicals, Chemical data series, Bulletin Cdb-12a-revidováno, listopad 1969. Ve vodě rozpustnými sloučeninami chromu mohou být například chromany, isopolychromany a chromsulfát amonný.

Výhodnými kombinacemi složek s obsahem kovů jsou hydroxyuhličitany a/nebo uhličitany neušlechtilých kovů ze skupiny VIII, například niklu nebo kobaltu s oxidy kovů ze skupiny VIB a/nebo kyselinami kovů ze skupiny VIB, může tedy jít například o kombinaci kyseliny wolframové a oxidu molybdenu nebo o kombinaci oxidu molybdenového a oxidu wolframového, nebo může jít o kombinaci hydroxyuhličitanů a/nebo uhličitanu neušlechtilého kovu ze skupiny VIII, například niklu nebo kobaltu se solemi kovů ze skupiny VIB, například s dimolybdenanem amonným, heptamolybdenanem amonným nebo metawolframanem amonným. Každý odborník může snadno zvolit další vhodné kombinace jednotlivých složek s obsahem kovů.

Bylo prokázáno, že morfologie a struktura složek s obsahem kovů nebo složek, zůstávajících alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu, může být zcela uchována. V důsledku toho je možno přidáním částic složek s obsahem kovu s určitou morfologií a strukturou řídit alespoň do určité míry morfologii a strukturu částic katalyzátoru bez nosiče ve výsledném katalyzátoru. Pod pojmem „morfologie a struktura“ se v tomto případě rozumí objem pórů, distribuce velikosti pórů, specifický povrch,

17
tvar částic a jejich velikost. Částice katalyzátoru bez nosiče ve výsledném katalyzátoru budou dále popsány v příslušných odstavcích.

Obecně lze uvést, že povrch částic katalyzátoru bez nosiče tvoří alespoň 60 %, s výhodou alespoň 70 a zvláště alespoň 80 % povrchu složky s obsahem kovu, která zůstává alespoň z části v pevném stavu v průběhu způsobu podle vynálezu. Specifický povrch se v tomto případě vyjadřuje jako plocha povrchu na hmotnost složky s obsahem kovu, přepočítáno na oxid kovu. Mimo to je střední průměr pórů, stanovený adsorbcí dusíku pro částice katalyzátoru bez nosiče obvykle alespoň 40 % a s výhodou alespoň 50 % středního průměru pórů složky s obsahem kovu, zůstávající alespoň z části v pevném stavu v průběhu způsobu podle vynálezu. Dále je objem pórů, stanovený adsorbcí dusíku v částicích katalyzátoru obvykle alespoň 40, s výhodou alespoň 50 % objemu pórů kovové složky, která zůstává alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu v případě, že se objem pórů vyjadřuje jako objem na hmotnost složky s obsahem kovu, přepočítáno na oxid kovu.

Uchování velikosti částic obvykle závisí na rozsahu mechanického poškození částic katalyzátoru bez nosiče v průběhu zpracování, zvláště v některých stupních, jako při mísení nebo hnětení. Průměr částic je možno do značné míry zachovat v případě, že toto zpracování je krátké a šetrné. V tomto případě je střední průměr částic katalyzátoru obvykle alespoň 80 % a s výhodou alespoň 90 % středního průměru částic složky s obsahem kovu, která zůstává alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu. Rozměr částic může být ovlivněn také různým zpracováním, například sušením rozprašováním,

zvláště v případě, že jsou přítomny ještě další materiály. Každý odborník však snadno zvolí vhodné podmínky tak, aby bylo možno řídit distribuci velikosti částic v průběhu uvedeného zpracování.

V případě, že se zvolí složka s obsahem kovu, která zůstává alespoň v části v pevném stavu v průběhu postupu a která má velký střední průměr částic, je pravděpodobné, že další složka s obsahem kovu bude reagovat pouze se zevní vrstvou velké částice složky s obsahem kovu. V důsledku toho vznikají částice katalyzátoru bez nosiče, jejichž účinnost se soustředí na vnější části, kdežto jádro je méně účinné.

Příslušné morfologie a struktury složek s obsahem kovu je možno dosáhnout tak, že se použijí předem zpracované složky kovů nebo tak, že se tyto složky připraví svrchu uvedeným srážením nebo překrystalováním nebo jakýmkoliv jiným způsobem, který je v oboru znám za takových podmínek, aby byla dosažena požadovaná morfologie a struktura. Příslušnou volbu vhodných podmínek při srážení je možno uskutečnit na základě běžných pokusů.

Aby bylo možno dosáhnout výsledného katalyzátoru s vysokou katalytickou účinností, je výhodné, aby ty složky s obsahem kovu, které zůstávají alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu byly porézní složky. Je žádoucí, aby celkový objem pórů a distribuce velikosti pórů těchto složek s obsahem kovu odpovídaly hodnotám pro běžné katalyzátory, užívané při hydrogenačních postupech. Běžné katalyzátory tohoto typu mají obvykle objem pórů 0,05 až 5 ml/g, s výhodou 0,1 až 4 ml/g a zvláště 0,1 až

3 ml/g, zvláště výhodně 0,1 až 2 ml/g, stanoveno při použití rtuti nebo vody. Mimo to mají běžné katalyzátory pro hydrogenační postupy obvykle specifický povrch alespoň 10 m²/g, s výhodou 50 a zvláště alespoň 100 m²/g, stanoveno metodou B.E.T.

Střední průměr částic složky s obsahem kovu, která zůstává alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu, je nejméně 0,5, s výhodou 1 a zvláště 2 mikrometry, avšak s výhodou nejvýš 5000, s výhodou 1000 a zvláště nejvýš 500, zvláště výhodně nejvýš 150 mikrometrů. Výhodné rozmezí středního průměru částic je tedy 1 až 150 a zvláště 2 až 150 mikrometrů. Čím menší jsou částice složky s obsahem kovu, tím vyšší je obvykle reaktivita těchto částic. Z tohoto důvodu představují složky s obsahem kovu s velikostí částic v oblasti výhodných nižších hranic rozmezí v zásadě výhodné provedení vynálezu. Avšak ze zdravotních důvodů, z důvodů bezpečnosti a s ohledem na životní prostředí je nutno zacházet s těmito malými částicemi za zvláštních opatření.

V následujících odstavcích budou popsány výhodné podmínky postupu, zejména pokud jde o kombinaci složek s obsahem kovů a o následující reakční stupně.

a) Kombinace složek s obsahem kovu

Podmínky při mísení při kombinaci složek s obsahem kovů obecně nejsou kritické. Je možné přidat všechny složky při teplotě místnosti a při jejich přirozeném pH v případě, že jsou přidávány ve formě roztoku nebo suspenze. Obecně je však výhodné udržovat teplotu složek

v průběhu přidávání pod teplotou varu reakční směsi za atmosferického tlaku, tak aby bylo možno se složkami v průběhu přidávání snadno zacházet. V případě potřeby je však možno použít i teplotu nad teplotou varu za atmosferických podmínek nebo je možno použít odlišné hodnoty pH. V případě, že se způsob provádí za zvýšené teploty, je možno suspenze, popřípadě roztoky před přidáním do reakční směsi předehtřít na vyšší teplotu, která může odpovídat reakční teplotě.

Jak již bylo svrchu uvedeno, je možno přidávat jednu nebo větší počet složek s obsahem kovu v době, kdy složky, které již byly smíseny spolu reagují. V tomto případě se mísení složek s obsahem kovu a jejich reakce spolu překrývají a vytváří se jednostupňový postup.

b) Reakce

V průběhu a/nebo po přidání složek s obsahem kovu, se směs složek obvykle míchá při určité teplotě po určitou dobu tak, aby mohla proběhnout reakce. Reakční teplota se obvykle pohybuje v rozmezí 0 až 300, s výhodou 50 až 300, zvláště 70 až 200 a zvláště výhodně 70 až 180 °C. V případě, že teplota je nižší než teplota varu reakční směsi za atmosferického tlaku, provádí se postup obvykle za atmosferického tlaku. Nad uvedenou teplotou se reakce obvykle provádí za zvýšeného tlaku, s výhodou v autoklávu a/nebo ve statickém mísicím zařízení.

Obvykle se směs v průběhu reakce udržuje na svém přirozeném pH. Hodnota pH se obvykle pohybuje v rozmezí 0 až 12, s výhodou 1 až 10 a zvláště 3 až 8. Jak již bylo svrchu uvedeno, je nutno dbát toho, aby hodnota pH a

teplota byly voleny takovým způsobem, aby v průběhu reakce nedošlo k rozpuštění veškerého množství kovů.

Doba reakce se obvykle pohybuje v rozmezí 1 minuta až několik dnů, s výhodou 1 minuta až 24 hodin a zvláště 5 minut až 20 hodin. Jak již bylo uvedeno svrchu, závisí doba reakce na teplotě.

Po ukončení reakce je možno v případě potřeby pevný podíl oddělit od kapaliny například filtrací.

Způsob podle vynálezu je možno uskutečnit po jednotlivých vsázkách a také jako kontinuální postup.

V případě potřeby je možno v průběhu svrchu popsané přípravy částic katalyzátoru bez nosiče nebo k hotovým částicím přidávat další materiály, například pojiva, katalyzátory pro hydrogenační postupy běžného typu, krakovací složky nebo směsi těchto látek, jak bude dále podrobněji vysvětleno v kapitole B.

V případě tohoto provedení je možno postup uskutečnit následujícím způsobem. Složky s obsahem kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII je obecně možno mísit s kterýmkoliv se svrchu uvedených materiálů před reakcí složek s obsahem kovu nebo v průběhu této reakce. Uvedené materiály je možno přidat současně nebo jeden po druhém. Je také možno postupovat tak, že se smísí složky s obsahem kovů ze skupiny VIB a složky s obsahem neušlechtilých kovů ze skupiny VIII a ke směsi těchto složek se pak přidají další materiály. Je také možné smísit část složek s obsahem kovu ze skupiny VIB a s obsahem neušlechtilých kovů ze skupiny VIII,

další materiály přidat ke vzniklé směsi a nakonec přidat zbytek složek s obsahem kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII, současně nebo jednu po druhé. Například je možno nejprve smísit složku s obsahem kovu ze skupiny VIB nebo neušlechtilého kovu ze skupiny VIII, která zůstane alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého postupu, tuto složku zpracovat s dalším materiálem a pak přidat k případně tvarované směsi další složky s obsahem kovů ze skupiny VIB a/nebo neušlechtilých kovů ze skupiny VIII. Je také možné smísit složky s obsahem kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII v rozpuštěném stavu a pak přidat složku s obsahem kovu, která částečně zůstává v pevném stavu. Konečně je také možné současně přidat veškeré složky s obsahem kovů a další materiály.

Jak již bylo svrchu uvedeno, může být dalším materiálem, přidaným v průběhu přípravy částic katalyzátoru bez nosiče pojivo. Toto pojivo může být hotové pojivo a/nebo jeho prekurzor. V případě, že se prekurzor přidá ve formě roztoku, je nutno zajistit, aby pojivo bylo převedeno do pevného stavu v průběhu způsobu podle vynálezu. To je možno uskutečnit úpravou hodnoty pH tak, aby došlo k vysrážení pojiva. Vhodné podmínky jsou odborníkům známy a není zapotřebí je dále vysvětlovat. V případě, že množství kapaliny ve výsledném katalyzátoru je příliš vysoké, je popřípadě možno od sebe oddělit pevný a kapalný podíl.

Mimo to je v průběhu výroby částic katalyzátoru bez nosiče možno přidat ještě další materiály, například sloučeniny fosforu, boru, křemíku, fluoru, další přechodné kovy, kovy vzácných zemin nebo směsi těchto

látek. Přidání se může uskutečnit stejně jako přidávání svrchu uvedených materiálů, podrobnosti tohoto postupu budou dále uvedeny.

Je nutno uvést, že bez ohledu na to, zda bude v průběhu výroby částic katalyzátoru přidán jakýkoliv další materiál, budou částice, které jsou výsledkem způsobu A) označovány jako „částice katalyzátoru bez nosiče“.

B) Další stupně zpracování

S výhodou se částice katalyzátoru bez nosiče jako takové nebo s obsahem jakéhokoliv ze svrchu uvedených přídatných materiálů ještě podrobí jednomu nebo většímu počtu stupňů následného zpracování:

- (i) materiál se smísí s pojivem, běžným katalyzátorem pro hydrogenační zpracování, křakovacími složkami nebo se směsí těchto látek,
- (ii) materiál se suší rozprašováním nebo jinak, mele se, hněte, mísí na suspenzi nebo se mísí za sucha nebo za vlhka nebo se užije kombinace uvedených postupů,
- (iii) materiál se zpracuje na požadovaný tvar,
- (iv) materiál se suší a/nebo tepelně zpracovává nebo
- (v) materiál se podrobí sulfidaci.

Jednotlivé postupy, tak jak byly svrchu uvedeny, budou dále podrobněji vysvětleny.

Postup (i)

Materiály je možno podávat v suchém stavu, popřípadě po tepelném zpracování, ve vlhké formě a/nebo ve formě suspenze a/nebo ve formě roztoku.

Materiály mohou být přidávány v průběhu přípravy částic katalyzátoru bez nosiče, tak jak bylo popsáno svrchu, po přípravě částic katalyzátoru nebo před stupněm (ii) a/nebo po stupni (ii), avšak před zpracováním na požadovaný tvar ve stupni (iii).

S výhodou se materiály přidávají po přípravě částic katalyzátoru bez nosiče a před sušením rozprašováním nebo před jiným podobným postupem nebo v případě, že se sušení rozprašováním nepoužije, před tvarováním materiálu. V případě potřeby je možno takto připravený katalyzátor bez nosiče dále zpracovávat oddělením pevného a kapalného podílu před přidáním dalších materiálů. Po oddělení pevného a kapalného podílu je možno ještě zařadit promývací stupeň. Mimo to je možné částice katalyzátoru bez nosiče podrobit tepelnému zpracování po případném oddělení pevného a kapalného podílu a po sušení před zpracováním na požadovaný tvar.

Ve všech svrchu uvedených možnostech znamená zpracování katalyzátoru bez nosiče s dalším materiálem postup, při němž se takový materiál přidává ke katalyzátoru bez nosiče nebo se katalyzátor bez nosiče přidává k dalšímu materiálu a výsledná směs se promíchá. Promísení se s výhodou uskuteční za vlhka v přítomnosti kapaliny. Tímto způsobem je možno zvýšit mechanickou pevnost výsledného katalyzátoru.

Bylo prokázáno, že zpracování částic katalyzátoru bez nosiče s dalším materiálem a/nebo použití dalšího materiálu při přípravě těchto částic vede k získání částic katalyzátoru bez nosiče se zvláště vysokou

mechanickou pevností zvláště v případě, že střední průměr částic takového katalyzátoru je alespoň 0,5, s výhodou alespoň 1 a zvláště výhodně alespoň 2 mikrometry, avšak současně nejvýš 5000, s výhodou nejvýš 1000 a zvláště 500 a zvláště výhodně nejvýš 150 mikrometrů. Ve výhodném provedení se pohybuje střední průměr částic v rozmezí 1 až 150 mikrometrů a zvláště výhodně v rozmezí 2 až 150 mikrometrů.

Zpracováním částic katalyzátoru bez nosiče s dalším materiálem vznikají částice katalyzátoru, obklopené uvedeným materiálem nebo obráceně. Obvykle zůstává morfologie částic katalyzátoru bez nosiče ve výsledném materiálu zachována.

Jak již bylo uvedeno svrchu, přídatný materiál je možno volit z pojiv, běžných katalyzátorů pro hydrogenační zpracování, krakovacích složek nebo směsí těchto látek. Tyto materiály budou dále podrobněji popsány.

Pojiva, která je možno k tomuto účelu použít mohou být jakékoliv materiály, běžně užívané, jako pojiva v katalyzátorech pro hydrogenační postupy. Jako příklady je možno uvést oxid křemičitý, oxid hlinitokřemičitý, oxid hlinitý s povlakem oxidu křemičitého, oxid křemičitý s povlakem oxidu hlinitého, různé typy oxidu hlinitého, jako (pseudo)boehmit nebo gibbsit, oxid titaničitý, oxid hlinitý, opatřený povlakem oxidu titaničitého, oxid zirkoničitý, kationtové hlinky nebo aniontové hlinky, jako saponit, bentonit, kaolin, sepiolit nebo hydrotalcit nebo směsi těchto látek. Výhodná pojiva jsou oxid křemičitý, oxid hlinitokřemičitý, oxid hlinitý, oxid

titaničitý, oxid hlinitý s povlakem oxidu titaničitého, oxid zirkoničitý, bentonit a směsi těchto látek. Tato pojiva je možno použít jako taková nebo po peptizaci.

Je také možno použít prekursory těchto pojiv, které jsou v průběhu způsobu podle vynálezu převedeny na některé ze svrchu uvedených pojiv. Vhodnými prekursory jsou například hlinitany alkalických kovů, které jsou převáděny na oxid hlinitý, vodní sklo, které se převádí na oxid křemičitý nebo směs hlinitanu alkalických kovů a vodního skla, z níž vznikne oxid hlinitokřemičitý, mimo to je možno použít také směsi zdrojů dvojvazných, trojvazných a/nebo čtyřvazných kovů, například směs ve vodě rozpustných solí hořčíku, hliníku a/nebo křemíku, čímž je možno připravit kationtové a/nebo aniontové hlinky, dále je možno užít také chlorhydrol hliníku, síran hlinitý, dusičnan hlinitý, chlorid hlinitý nebo směsi těchto látek.

V případě potřeby může být pojivo kombinováno se sloučeninou s obsahem kovu ze skupiny VIB nebo se sloučeninou s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII před zpracováním na katalyzátor bez nosiče a/nebo před přidáním k tomuto katalyzátoru v průběhu jeho přípravy. Kombinaci pojiva s jakoukoliv z uvedených sloučenin kovů je možno uskutečnit impregnací pojiva těmito materiály. Vhodné impregnační postupy jsou obecně známé. V případě, že pojivo je peptizováno, je možno tento postup uskutečnit v přítomnosti sloučenin s obsahem kovu ze skupiny VIB a/nebo sloučeniny s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII.

V případě, že se jako pojivo užije oxid hlinitý, je specifický povrch oxidu hlinitého obvykle v rozmezí 50 až 600, s výhodou 100 až 450 m²/g, měřeno metodou B.E.T. Objem pórů oxidu hlinitého je s výhodou 0,1 až 1,5 ml/g, měřeno adsorpcí dusíku. Před stanovením těchto hodnot se oxid hlinitý tepelně zpracovává po dobu jedné hodiny při teplotě 600 °C.

Obecně má pojivo, přidávané v průběhu způsobu podle vynálezu menší katalytickou účinnost než částice katalyzátoru bez nosiče nebo nemá vůbec žádnou katalytickou účinnost. V důsledku toho může dojít přidáním pojiva ke snížení účinnosti katalyzátoru bez nosiče. Mimo to však přidání pojiva vede k podstatnému zvýšení mechanické pevnosti výsledného katalyzátoru. Z tohoto důvodu množství pojiva, přidávaného v průběhu způsobu podle vynálezu obecně závisí na požadované účinnosti a/nebo požadované mechanické pevnosti výsledného katalyzátoru. Zásadně je možno použít množství pojiva 0 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru a v závislosti na jeho použití. Avšak aby bylo možno využít výhody nezvykle vysoké účinnosti částic podle vynálezu, přidává se pojivo obecně v rozmezí 0 až 75, s výhodou 0 až 50 a zvláště 0 až 30 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Běžnými katalyzátory pro hydrogenační postupy jsou například běžné katalyzátory pro hydrogenační odstranění síry nebo dusíku nebo katalyzátory pro hydrogenační krakování. Tyto katalyzátory mohou být předávány v použité, regenerované, čerstvé nebo sulfidované formě. V případě potřeby je možno tyto katalyzátory mlít nebo

zpracovávat jakýmkoliv jiným obvyklým způsobem před použitím při provádění způsobu podle vynálezu.

Krakovací složkou pro účely vynálezu může být jakákoliv běžná krakovací složka, například kationtové nebo aniontové hlinky, krystalické krokovací složky, jako zeolity, například ZSM-5, (ultrastabilní) zeolit Y, zeolit X, ALPO, SAPO, MCM-41, amorfnní krakovací složky, jako oxid hlinitokřemičitý nebo směsi těchto látek. Je zřejmé, že některé z uvedených materiálů mohou působit současně jako pojivo i jako krakovací složka. Platí to například o oxidu hlinitokřemičitém.

V případě potřeby je možno krakovací složku mísit se sloučeninou s obsahem kovu ze skupiny VIB nebo se sloučeninou s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII před smísením s katalyzátorem bez nosiče a/nebo před přidáním v průběhu přípravy tohoto katalyzátoru. Kombinaci krakovací složky s uvedenými materiály je možno uskutečnit impregnací krakovací složky těmito materiály.

Obecně závisí na předpokládaném použití katalyzátoru, zda budou přidány krakovací složky. Krystalická krakovací složka se s výhodou přidává v případě, že výsledný katalyzátor má být použit při hydrogenačním krakování. Jiné krakovací složky, například oxid hlinitokřemičitý nebo kationtové hlinky se s výhodou přidávají v případě, že výsledný katalyzátor má být použit při hydrogenačním zpracování nebo při mírném hydrogenačním krakování. Množství přidávané krakovací složky záleží na požadované účinnosti výsledného materiálu a na jeho použití, může se měnit v rozmezí 0 až

90 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost výsledného katalyzátoru.

V případě potřeby je možno zařadit do katalyzátoru ještě další materiály, například sloučeniny, obsahující fosfor, sloučeniny, obsahující bor, křemík, nebo fluor, další přechodné kovy, sloučeniny kovů vzácných zemin nebo směsi těchto látek.

Ze sloučenin, obsahujících fosfor je možno použít fosfát amonný, kyselinu fosforečnou nebo organické sloučeniny s obsahem fosforu. Sloučeniny s obsahem fosforu je možno přidávat v jakémkoliv stupni způsobu před zpracováním na požadovaný tvar a/nebo po tomto stupni. V případě, že použité pojivo je peptizováno, je možno použít sloučeniny s obsahem fosforu také k peptizaci. Je například možno oxid hlinitý jako pojivo peptizovat stykem s kyselinou fosforečnou nebo se směsí kyseliny fosforečné a kyseliny dusičné.

Jako sloučeniny s obsahem boru je možno použít například kyselinu boritou nebo heteropolysloučeniny boru s molybdenem a/nebo wolframem. Jako sloučeninu fluoru je možno použít například fluorid amonný. Typickými sloučeninami s obsahem křemíku jsou vodní sklo, silikagel, tetraethylorthosilikát nebo heteropolysloučeniny křemíku s molybdenem a/nebo wolframem. Mimo to je možno použít také kyselinu fluorokřemičitou, fluoroboritou, difluorfosforečnou nebo hexafluorfosforečnou v případě, že je požadována kombinace fluoru s křemíkem, borem nebo fosforem.

Vhodnými dalšími přídatnými kovy jsou například rhenium, mangan, ruthenium, rhodium, iridium, chrom, vanad, železo, platina, paladium, titan, zirkon, niob, kobalt, nikl, molybden nebo wolfram. Tyto kovy je možno přidávat v jakémkoliv stupni postupu před tvarovacím stupněm. Kromě přidávání těchto kovů v průběhu postupu je také možno kombinovat s těmito kovy výsledný katalyzátor. Je tedy například možno impregnovat výsledný katalyzátor roztokem s obsahem uvedených kovů.

Postup (ii)

Částice katalyzátoru bez nosiče, popřípadě obsahující jakýkoliv ze svrchu uvedených dalších materiálů je možno podrobit sušení rozprašováním nebo je možno je jinak rychle sušit, mlít, hníst, mísit v suspenzi, mísit za sucha nebo za vlhka nebo kombinací těchto postupů, přičemž výhodné jsou kombinace mísení za vlhka a hnětení nebo mísení v suspenzi a sušení rozprašováním.

Tyto postupy je možno použít před přidáním jakýchkoliv dalších materiálů nebo po jejich přidání, po oddělení pevného a kapalného podílu, nebo po tepelném zpracování a opětném zvlhčení.

S výhodou se částice katalyzátoru bez nosiče kombinují se svrchu uvedenými materiály a podrobí některému ze svrchu uvedených postupů. Je pravděpodobné, že uvedenými způsoby mísení nebo jejich kombinacemi dochází ke zlepšení základních vlastností katalyzátoru bez nosiče. To platí o případech, při nichž je přídatný materiál přidán před těmito postupy i v případech, že je

přidáván až po provedení těchto postupů. Obvykle je však výhodné přidávat jakékoliv další materiály před stupněm (ii). V případě, že se přídatný materiál přidává až po provedení stupně (ii), promíchá se výsledná směs s výhodou jakýmkoliv běžným způsobem před jakýmkoliv dalším stupněm zpracování, například před zpracováním na požadovaný tvar. S výhodou se užije například sušení rozprašováním vzhledem k tomu, že v tomto případě nevzniká žádná odpadní voda.

Sušení rozprašováním se v typických případech provádí při výstupní teplotě v rozmezí 100 až 200, s výhodou 120 až 180 °C.

Mísení za sucha znamená smísení částic katalyzátoru bez nosiče v suchém stavu s jakýmkoliv ze svrchu uvedených materiálů rovněž v suchém stavu. Při mísení za vlhka se mísí filtrační koláč, obsahující částice katalyzátoru bez nosiče a popřípadě jakýkoliv další svrchu uvedený materiál ve formě prášku nebo ve zvlhčené formě za vzniku homogenní pasty.

Postup (iii)

V případě potřeby je možno katalyzátor bez nosiče, popřípadě obsahující kterýkoliv ze svrchu uvedených dalších materiálů zpracovat po stupni (ii) na požadovaný tvar. Toto zpracování je možno uskutečnit vytlačováním, peletizací, zpracováním na kuličky a/nebo sušením rozprašováním. Je nutno uvést, že v případě, že výsledný katalyzátor má být použit v reaktorech, obsahujících suspenzi, ve vířivých vrstvách, v pohyblivých vrstvách nebo v expandovaných vrstvách, užívá se obvykle sušení

rozprašováním nebo zpracováním na kuličky. Pro použití v pevné vrstvě se obvykle katalyzátor vytlačuje, zpracovává na pelety a/nebo na kuličky. V těchto případech je možno v jakémkoliv stupni před zpracováním na požadovaný tvar nebo v průběhu tohoto zpracování, přidat další přísady, obvykle užívané k usnadnění takového zpracování. Těmito přísadami mohou být například stearát hlinitý, smáčedla, tuha, škroby, methylocelulóza, bentonit, polyethylen glykoly, polyethylen oxidy nebo směsi těchto látek. Mimo to v případě, že se jako pojivo užije oxid hlinitý, může být žádoucí přidávat kyseliny, například kyselinu dusičnou před zpracováním na požadovaný tvar ke zvýšení mechanické pevnosti vytlačovaného materiálu.

V případě, že se zpracování na požadovaný tvar uskuteční vytlačováním, zpracováním na kuličky a/nebo sušením rozprašováním, je výhodné, aby tvarování bylo prováděno v přítomnosti kapaliny, například vody. V případě vytlačování a/nebo zpracování na kuličky se množství kapaliny ve tvarovací směsi, vyjádřeno jako LOI, pohybuje v rozmezí 20 až 80 %.

V případě potřeby je možno využít koaxiální vytlačování kteréhokoliv ze svrchu uvedených materiálů s částicemi katalyzátoru bez nosiče, popřípadě obsahujícími kterýkoliv z uvedených materiálů. Je také možno současně vytlačovat dvě směsi, v tomto případě jsou částice katalyzátoru bez nosiče, popřípadě obsahující kterýkoliv ze svrchu uvedených materiálů obvykle přítomny ve vnitřním prostředí, kdežto materiály bez částic katalyzátoru bez nosiče jsou obvykle přítomny v zevním prostředí nebo obráceně.

Postup (iv)

Po případném sušení, prováděném s výhodou při teplotě vyšší než 100 °C je popřípadě možno katalyzátor, zpracovaný na požadovaný tvar, dále tepelně zpracovávat. Tepelné zpracování však není pro způsob podle vynálezu podstatné. Pod pojmem „tepelné zpracování“ se v průběhu přihlášky rozumí zpracování při teplotě například v rozmezí 100 až 600 °C, s výhodou 150 až 550 °C, zvláště 150 až 450 °C po dobu 0,5 až 48 hodin v inertním plynu, například v dusíku nebo v plynu, obsahujícím kyslík, jako je vzduch nebo čistý kyslík. Tepelné zpracování je také možno uskutečnit v přítomnosti vodní páry.

Ve všech svrchu uvedených stupních postupu je nutno řídit množství kapaliny. Například v případě, že před sušením rozprašováním je množství kapaliny příliš nízké, je nutno přidat další množství kapaliny. V případě, že na druhé straně je před vytlačováním materiálu množství kapaliny příliš vysoké, je nutno toto množství snížit například oddělením pevné a kapalné fáze například filtrací, slitím nebo odpařením, výsledný materiál je popřípadě možno sušit nebo opětně navlhčit do požadované míry. V případě všech svrchu uvedených stupňů může vhodné množství kapaliny odhadnout každý odborník.

Postup (v)

Způsob podle vynálezu může popřípadě zahrnovat sulfidační stupeň. Sulfidaci je obvykle možno uskutečnit tak, že se částice katalyzátoru bez nosiče bezprostředně po své přípravě nebo po některém ze stupňů (i) až (iv) uvedou do styku se sloučeninou, obsahující síru, může jít

o elementární síru, sirovodík, DMDS nebo polysulfidy. Sulfidaci je možno uskutečnit v kapalině nebo v plynné fázi. Mimo to je možno sulfidaci uskutečnit po přípravě katalyzátoru, avšak před stupněm (i) a/nebo po něm, avšak před stupněm (ii) a/nebo po něm, avšak před stupněm (iii) a/nebo po stupni (iii), avšak před stupněm (iv) a/nebo po něm. S výhodou se sulfidace neprovádí před jakýmkoliv stupněm, při němž by se získané sulfidy kovů měnily zpět na oxidy. Takovými postupy jsou například tepelné zpracování nebo sušení rozprašováním nebo jakýkoliv jiný postup, při němž se užívá vyšší teploty v atmosféře, obsahující kyslík. V důsledku toho v případě, že se katalyzátor suší rozprašováním a/nebo podobným způsobem nebo se tepelně zpracovává v atmosféře s obsahem kyslíku, provádí se sulfidace s výhodou po uskutečnění těchto postupů. V případě, že se tyto postupy provádějí v inertní atmosféře, je však možno uskutečnit sulfidaci i před těmito postupy.

V případě, že výsledný katalyzátor je určen pro použití v pevné vrstvě, provádí se sulfidace s výhodou až po zpracování na požadovaný tvar a v případě použití tepelného zpracování až po posledním tepelném zpracování v oxidační atmosféře.

Sulfidaci je obecně možno uskutečnit in situ a/nebo ex situ. S výhodou se sulfidace provádí ex situ, to znamená v odděleném reaktoru před použitím sulfidovaného katalyzátoru v jednotce pro hydrogenační zpracování. Mimo to je výhodné podrobit katalyzátor sulfidaci ex situ i in situ.

Při výhodném provedení způsobu podle vynálezu je možno uskutečnit následující stupně výroby částic katalyzátoru bez nosiče, s následným mísením například s pojivem, se sušením rozprašováním, opětným zvlhčením, hnětením, vytlačováním, sušením, kalcinací a sulfidací. Při jiném výhodném provedení způsobu podle vynálezu se částice katalyzátoru bez nosiče izolují filtrací, filtrační koláč se za vlhka smísí s dalším materiálem, například s pojivem, hněte se, vytlačuje, suší a pak podrobí kalcinaci a sulfidaci.

Katalyzátor podle vynálezu

Vynález se dále týká katalyzátoru, získatelného svrchu uvedeným postupem. S výhodou se vynález týká katalyzátoru, získatelného způsobem (A) a popřípadě jedním nebo větším počtem postupů B(i) až (iv), tak jak byly svrchu popsány.

Ve výhodném provedení se vynález týká katalyzátoru, získatelného svrchu popsaným postupem, v němž je morfologie kovové složky, která zůstává v průběhu postupu alespoň částečně v pevném stavu, v podstatě zachována. Toto zachování morfologie je v průběhu přihlášky podrobněji popsáno při popisu způsobu podle vynálezu.

(a) Katalyzátor v oxidovaném stavu

Vynález se dále týká katalyzátoru, který obsahuje částice katalyzátoru bez nosiče, obsahující alespoň jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň dva kovy ze skupiny VIB, přičemž tyto kovy jsou v katalyzátoru přítomny ve své oxidovatelné formě, přičemž

charakteristická plná šířka při polovičním maximu nepřevyšuje $2,5^\circ$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden, wolfram a popřípadě chrom nebo nepřevyšuje $4,0^\circ$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden a chrom nebo wolfram a chrom.

Jak bude dále popsáno v příslušné kapitole, stanoví se charakteristická plná šířka při polovičním maximu na bazi vrcholu, který je uložen při $2\theta = 53,6^\circ (\pm 0,7^\circ)$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden, wolfram a popřípadě chrom nebo v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou wolfram a chrom nebo při $2\theta = 63,5^\circ (\pm 0,6^\circ)$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden a chrom.

S výhodou je charakteristická šířka při polovičním maximu nejvýš $2,2^\circ$ a zvláště $2,0^\circ$, velmi výhodná hodnota je $1,8^\circ$ a zvláště $1,6^\circ$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden, wolfram a popřípadě chrom. V případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden a chrom nebo wolfram a chrom, je tato hodnota s výhodou nejvýš $3,5^\circ$, zvláště $3,0^\circ$, zvláště výhodně $2,5^\circ$ a nejvýhodněji $2,0^\circ$.

Difrakce v rtg-záření má s výhodou 2 vrcholy v polohách $2\theta = 38,7^\circ (\pm 0,6)$ a $40,8^\circ (\pm 0,7^\circ)$. Tyto vrcholy se označují jako dublet P. Spektrum může také obsahovat 2 vrcholy v polohách $2\theta = 61,1^\circ (\pm 1,2^\circ)$ a $64,1^\circ (\pm 1,2^\circ)$. Tyto vrcholy jsou označovány jako dublet Q a vyskytují se v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden, wolfram a popřípadě chrom.

Z charakteristické plné šířky při polovičním maximu pro katalyzátor v oxidovaném stavu podle vynálezu a

popřípadě z přítomnosti alespoň jednoho z dubletů P a Q je možno odvodit, že mikrostruktrua katalyzátoru podle vynálezu je odlišná od mikrostruktury odpovídajících katalyzátorů, připravených současným srážením, jak bylo popsáno v dokumentech WO 9903578 nebo US 3678124.

Typická spektra difrakce v rtg-záření budou popsána v příkladové části přihlášky.

Tato spektra pro částice katalyzátoru bez nosiče s výhodou neobsahují žádné vrcholy, charakteristické pro reagující složky s obsahem kovů. V případě potřeby je však také možné zvolit množství těchto složek takovým způsobem, aby vznikly částice katalyzátoru bez nosiče, které v difrakčním spektru stále ještě obsahují jeden nebo větší počet vrcholů, charakteristických pro alespoň jednu z těchto složek. Například v případě, že se přidá velké množství složky, která zůstává alespoň z části v pevném stavu v průběhu celého způsobu podle vynálezu nebo v případě, že se tato složka přidá ve formě velkých částic, může dojít k tomu, že se tato složka projeví i v difrakčním spektru výsledných částic katalyzátoru bez nosiče.

Molární poměr kovů ze skupiny VIB k neušlechtilým kovům ze skupiny VIII se obvykle pohybuje v rozmezí 10:1 až 1:10 a s výhodou 3:1 až 1:3. V případě částic se strukturou, zahrnující jádro a obal, jde samozřejmě o kovy, které jsou obsaženy v obalové vrstvě. Poměr různých kovů ze skupiny VIB k jiným kovům z této skupiny není kritický. Totéž platí v případě, že se užije více než jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII. V případě, že se jako kovy ze skupiny VIB užijí molybden a wolfram,

pohybuje se poměr molybdenu k wolframu obvykle v rozmezí 9:1 až 1:19, s výhodou 3:1 až 1:9 a zvláště 3:1 až 1:6.

Částice katalyzátoru bez nosiče obsahují nejméně jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň dva kovy ze skupiny VIB. Vhodnými kovy ze skupiny VIB jsou chrom, molybden, wolfram nebo směsi těchto kovů, přičemž kombinace molybdenu a wolframu je zvláště výhodná. Vhodnými neušlechtilými kovy ze skupiny VIII jsou železo, kobalt, nikl nebo směsi těchto kovů, s výhodou jde o nikl a/nebo kobalt.

S výhodou se užijí kombinace kovů, obsahující nikl, molybden a wolfram nebo nikl, kobalt, molybden a wolfram nebo kobalt, molybden a wolfram.

Je výhodné, aby nikl a kobalt tvořily alespoň 50 % hmotnostních celkových složek neušlechtilých kovů ze skupiny VIII, přepočítáno na oxidy, zvláště alespoň 70 % hmotnostních a nejvýhodněji alespoň 90 % hmotnostních. Je zvláště výhodné, aby složka s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII byla v podstatě tvořena niklem a/nebo kobaltem.

Je rovněž výhodné, aby molybden a wolfram tvořily alespoň 50 % hmotnostních celkového množství kovových složek ze skupiny VIB, přepočítáno na trioxidy, zvláště alespoň 70 % hmotnostních a zvláště výhodně alespoň 90 % hmotnostních. Ve zvláště výhodném provedení jsou kovové složky ze skupiny VIB tvořeny v podstatě molybdenem a wolframem.

S výhodou mají částice katalyzátoru bez nosiče v oxidovaném stavu specifický povrch alespoň $10 \text{ m}^2/\text{g}$, zvláště alespoň $50 \text{ m}^2/\text{g}$ a zvláště výhodně alespoň $80 \text{ m}^2/\text{g}$, měřeno metodou B.E.T.

V případě, že se při výrobě částic katalyzátoru bez nosiče nepřidávají žádné další materiály, jako pojiva, krakovací složky nebo běžné katalyzátory pro hydrogenační zpracování, budou částice katalyzátoru bez nosiče obsahovat přibližně 100 % hmotnostních kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII. V případě, že se tyto materiály v průběhu výroby částic katalyzátoru bez nosiče přidávají, budou tyto částice obsahovat 30 až 100, s výhodou 50 až 100 a zvláště výhodně 70 až 100 % hmotnostních kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII, zbytek budou tvořit svrchu uvedené další materiály. Množství kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII je možno stanovit pomocí TEM-EDX, AAS nebo ICP.

Střední průměr pórů (50 % objemu pórů je pod tímto průměrem, 50 % nad tímto průměrem) je pro částice katalyzátoru bez nosiče v oxidovaném stavu s výhodou 3 až 25 nm, zvláště výhodně 5 až 15 nm, stanoveno adsorpcí molekulového dusíku.

Celkový objem pórů v částicích katalyzátoru bez nosiče v oxidovaném stavu je s výhodou alespoň $0,05 \text{ ml/g}$ a zvláště výhodně alespoň $0,1 \text{ ml/g}$, stanoveno adsorpcí molekulového dusíku.

Je žádoucí, aby distribuce velikosti pórů v částicích katalyzátoru bez nosiče přibližně odpovídala

distribuci velikosti pórů v běžných katalyzátorech pro hydrogenační zpracování. Částice katalyzátoru bez nosiče tedy mají s výhodou střední průměr pórů 3 až 25 nm, objem pórů 0,05 až 5 ml/g, zvláště 0,1 až 4 ml/g, ještě výhodněji 0,1 až 3 ml/g a nejvýhodněji 0,1 až 2 ml/g, stanoveno adsorpcí molekulového dusíku.

Mimo to mají tyto částice katalyzátoru bez nosiče střední průměr alespoň 0,5, s výhodou alespoň 1 a zvláště výhodně alespoň 2 μm , avšak nejvýš 5000, s výhodou nejvýš 1000, zvláště nejvýš 500 a zvláště výhodně nejvýš 150 μm . Ve zvláště výhodném provedení se střední průměr částic pohybuje v rozmezí 1 až 150 a zvláště v rozmezí 2 až 150 μm .

Jak již bylo svrchu uvedeno, je možné způsobem podle vynálezu připravit částice katalyzátoru, tvořené jádrem a obalem. V těchto částicích je distribuce alespoň jednoho ze svrchu uvedených kovů anisotropní. Koncentrace kovů, který se alespoň z části nachází v pevném stavu v průběhu způsobu podle vynálezu, je obvykle vyšší ve vnitřní části, to znamená v jádru výsledné částice katalyzátoru bez nosiče než ve vnější části, to znamená v obalu této částice. Koncentrace tohoto kovu v obalu výsledné částice katalyzátoru bez nosiče tvoří nejvýš 95 % a ve většině případů nejvýš 90 % koncentrace téhož kovu v jádru výsledné částice katalyzátoru bez nosiče. Mimo to bylo zjištěno, že kov ve složce, která je v průběhu způsobu podle vynálezu nanášena v rozpuštěném stavu, je rovněž anisotropně rozdělen ve výsledných částicích. Navíc je koncentrace tohoto kovu v jádru výsledné částice obvykle nižší než koncentrace téhož kovu v obalu. Tato koncentrace v jádru výsledné částice tvoří obvykle nejvýš

80 %, často nejvýš 70 % a zvláště nejvýš 60 % koncentrace téhož kovu v obalu. Je nutno uvést, že svrchu uvedená anisotropní distribuce kovu je typická pro katalyzátor podle vynálezu bez ohledu na to, zda tento katalyzátor byl tepelně zpracováván a/nebo byl podroben sulfidaci. Ve svrchu uvedených příkladech má obal obvykle tloušťku v rozmezí 10 až 1000 nm.

Přestože je při provádění způsobu podle vynálezu možno dosáhnout svrchu uvedené anisotropní distribuce kovů, jsou kovy ze skupiny VIB a neušlechtilé kovy ze skupiny VIII obecně homogenně rozděleny v částicích katalyzátoru bez nosiče. Toto provedení je také obecně výhodné.

Katalyzátor podle vynálezu s výhodou obsahuje navíc vhodné pojivo. Vhodná pojiva byla podrobně popsána svrchu. Částice jsou obvykle pojivem obklopeny, takže pojivo napomáhá soudržnosti částic. Částice jsou přitom s výhodou v pojivu rovnoměrně rozděleny. Přítomnost pojiva obvykle zvyšuje mechanickou pevnost výsledného katalyzátoru. Mechanická pevnost katalyzátoru podle vynálezu, vyjádřená jako pevnost při nárazu ze strany je alespoň 1 lb/mm, s výhodou alespoň 3 lb/mm, měřeno na vytlačeném materiálu s průměrem 1 až 2 mm.

Množství pojiva obecně závisí na požadované účinnosti katalyzátoru. Zásadně je možno použít množství 0 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru v závislosti na předpokládaném použití katalyzátoru. Obvykle se však pohybuje množství pojiva v rozmezí 0 až 75, s výhodou 0 až 50 a zvláště výhodně 0 až 30 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

V případě potřeby může katalyzátor obsahovat vhodnou krakovací složku. Tyto krakovací složky již byly svrchu podrobněji popsány. Množství krakovací složky se s výhodou pohybuje v rozmezí 0 až 90 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Dále může katalyzátor obsahovat běžný katalyzátor pro hydrogenační zpracování. Takové katalyzátory obecně obsahují svrchu uvedená pojiva a krakovací složky. Kovy v těchto katalyzátorech jsou obvykle kovy ze skupiny VIB a neušlechtilé kovy ze skupiny VIII, může například jít o kombinaci niklu nebo kobaltu s molybdenem nebo wolframem. Běžnými katalyzátory pro hydrogenační zpracování jsou například katalyzátory pro hydrogenační krakování. Tyto katalyzátory je možno použít v regenerovaném, čerstvém nebo již použitém stavu.

Mimo to může výsledný katalyzátor obsahovat jakýkoliv další materiál, běžně užívaný v katalyzátorech pro hydrogenační zpracování, může jít například o sloučeniny s obsahem fosforu, boru, křemíku nebo fluoru, o další přechodné kovy, kovy vzácných zemin nebo směsi těchto látek. Podrobnosti, týkající se těchto látek již byly uvedeny svrchu. Přechodné kovy nebo kovy vzácných zemin jsou obvykle přítomny v oxidované formě v případě, že katalyzátor byl tepelně zpracováván v oxidační atmosféře a/nebo v sulfidované formě v případě, že byl katalyzátor sulfidován.

Aby bylo možno získat katalyzátor s vysokou mechanickou pevností, může být žádoucí, aby obsahoval jen malé množství větších pórů. S výhodou má méně než 30 %

pórů katalyzátoru póry s průměrem větším než 100 nm, stanoveno vtlačením rtuti, úhel styku 130° , s výhodou jde o podíl nižší než 20 %.

Katalyzátor podle vynálezu v oxidovaném stavu obvykle obsahuje 10 až 100, s výhodou 25 až 100, zvláště 45 až 100 a zvláště výhodně 65 až 100 % hmotnostních kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru a přepočítáno na oxidy kovů.

Je zřejmé, že katalyzátor, připravený postupnou impregnací nosiče na bazi oxidu hlinitého roztoky kovů ze skupiny VIB a neušlechtilých kovů ze skupiny VIII, tak jak je popsán v JP 09000929 neobsahuje žádné částice katalyzátoru bez nosiče, takže jeho morfologie je zcela odlišná od morfologie katalyzátoru podle vynálezu.

b) Katalyzátor v sulfidovaném stavu

V případě potřeby je možno katalyzátor podle vynálezu podrobit sulfidaci. Vynález se tedy týká také katalyzátoru, který obsahuje částice katalyzátoru bez nosiče v sulfidovaném stavu, přičemž tyto částice obsahují alespoň jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň dva kovy ze skupiny VIB, přičemž stupeň sulfidace v průběhu použití katalyzátoru nepřevyšuje 90 %.

Dále se vynález týká katalyzátoru, který obsahuje částice katalyzátoru bez nosiče v sulfidovaném stavu, částice obsahují alespoň jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň dva kovy ze skupiny VIB, stupeň sulfidace v průběhu použití nepřevyšuje 90 % a současně

katalyzátor neobsahuje sulfidované formy sloučeniny $\text{Ni}_b\text{Mo}_c\text{W}_d\text{O}_z$, kde $b/(c+d)$ se pohybuje v rozmezí 0,75 až 1,5 nebo 0,5 až 3, přičemž c/d je v rozmezí 0,1 až 10 nebo je rovno nebo vyšší než 0,01, přičemž $z = [2b+6(c+d)]/2$, mimo to katalyzátor obvykle neobsahuje žádné sulfidované formy molybdenátu nikelnatého, v němž je alespoň část, avšak nikoliv veškerý molybden nahrazen wolframem, tyto katalyzátory jsou předmětem mezinárodní patentové přihlášky WO 9903578.

Je zřejmé, že také svrchu uvedené katalyzátory v sulfidovaném stavu mohou obsahovat svrchu popsané další složky.

Vynález se dále týká tvarovaného a sulfidovaného katalyzátoru, který obsahuje

- (i) částice katalyzátoru bez nosiče v sulfidovaném stavu, obsahující alespoň jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň dva kovy ze skupiny VIB, přičemž stupeň sulfidace za podmínek použití nepřevyšuje 90 % a
- (ii) materiál, zvolený z pojiv, běžných katalyzátorů pro hydrogenační zpracování, krakovacích katalyzátorů nebo směsí těchto látek.

Je podstatné, aby stupeň sulfidace částic katalyzátoru bez nosiče v sulfidovaném stavu v průběhu použití nepřevyšoval 90 %. Stupeň sulfidace v průběhu použití se pohybuje v rozmezí 10 až 90 %, s výhodou 20 až 90 % a zvláště 40 až 90 %. Stanovení stupně sulfidace bylo popsáno svrchu v příslušných odstavcích.

V případě, že se v průběhu způsobu podle vynálezu použije běžná sulfidace, je stupeň sulfidace částic

katalyzátoru bez nosiče v sulfidovaném stavu před použitím v podstatě stejný jako stupeň sulfidace za podmínek použití. Avšak v případě, že se užijí specifické postupy sulfidace, je možno dosáhnout toho, že stupeň sulfidace před použitím katalyzátoru je vyšší než stupeň sulfidace v průběhu jeho použití vzhledem k tomu, že v průběhu použití dochází k odstranění části sulfidů nebo elementární síry z katalyzátoru. V tomto případě stupeň sulfidace je možno určit až v průběhu použití katalyzátoru. Podmínky použití budou dále popsány. Stupeň sulfidace se stanoví za podmínek, kdy je katalyzátor používán za podmínek způsobu podle vynálezu dostatečně dlouho k tomu, aby již došlo k rovnovážnému stavu s reakčním prostředím.

Je dále výhodné, aby katalyzátor podle vynálezu byl v podstatě prostý disulfidů neušlechtilých kovů ze skupiny VIII. Kovy ze skupiny VIII jsou s výhodou přítomny ve formě (neušlechtilý kov ze skupiny VIII)_yS_x, kde x/y je v rozmezí 0,5 až 1,5.

Je nutno uvést, že částice katalyzátoru v sulfidovaném stavu mají vyšší katalytickou účinnost než katalyzátory, které obsahují jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a pouze jeden kov ze skupiny VIB.

Tvarované a sulfidované částice katalyzátoru mohou mít různý tvar. Z vhodných tvarů je možno uvést kuličky, válečky, prstence, symetrické nebo asymetrické složené polokulovité tvary, například tvary, složené ze tří nebo čtyř polokoulí. Částice, vytvořené vytlačováním, zpracováním na kuličky, a podobně, mají obvykle průměr v rozmezí 0,2 až 10 mm a jejich délka je obvykle 0,5 až

20 mm. Částice, vytvořené v průběhu sušení rozprašováním, mají obvykle průměr částic v rozmezí 1 až 100 mikrometrů.

Podrobnosti, týkající se pojivových materiálů, krakovacích složek, běžných katalyzátorů pro hydrogenační zpracování a dalších materiálů již byly uvedeny svrchu. Také podrobnosti, týkající se neušlechtilých kovů ze skupiny VIII a kovů ze skupiny VIB v částicích katalyzátorů v sulfidovaném stavu a použitá množství již byly svrchu uvedeny.

Je nutno uvést, že struktura částic, tvořená jádrem a obalem, tak jak byla svrchu popsána pro katalyzátor v oxidovaném stavu, není při sulfidaci rozrušena, to znamená, že i katalyzátory v sulfidovaném stavu mohou být tvořeny jádrem a obalovou vrstvou.

Bylo zjištěno, že katalyzátory v sulfidovaném stavu jsou alespoň z části krystalické materiály, to znamená, že se spektrum při difrakci rtg-záření u těchto částic obvykle obsahuje několik vrcholů, charakteristických pro neušlechtilé kovy ze skupiny VIII ve formě sulfidů a sulfidy kovů ze skupiny VIB.

Stejně jako v případě katalyzátorů v oxidovaném stavu je s výhodou méně než 30 % pórů v tomto katalyzátoru s průměrem vyšším než 100 nm, stanoveno vtlačením rtuti při úhlu styku 130° , výhodná hodnota je méně než 20 %.

Střední průměr částic v částicích katalyzátoru bez nosiče v sulfidovaném stavu je identický s průměrem

částic, tak jak byl uveden pro katalyzátor v oxidovaném stavu.

Použití katalyzátoru podle vynálezu

Katalyzátor podle vynálezu je možno použít prakticky ve všech postupech, při nichž se provádí hydrogenační zpracování v širokém rozmezí reakčních podmínek, například při teplotách 200 až 450 °C, při tlaku vodíku v rozmezí 0,5 až 30 MPa a při prostorových rychlostech LHSV v rozmezí 0,05 až 10 h⁻¹. Pod pojmem „hydrogenační zpracování“ se v průběhu přihlášky rozumí všechny postupy, při nichž se uhlovodíky uvádějí do reakce s vodíkem při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku včetně postupů, jako jsou hydrogenace, odstranění síry pomocí hydrogenace, hydrogenační odstranění dusíku, hydrogenační odstranění kovů, hydrogenační odstranění aromatických látek, hydrogenační isomerace, hydrogenační odstranění voskovitých látek, hydrogenační zpracování za běžných nebo mírných tlakových podmínek. Katalyzátor podle vynálezu je k těmto účelům zvláště výhodný. Výhodné je jeho použití zejména v případě hydrogenačního odstranění síry, dusíku a aromatických látek ze směsí uhlovodíků. Vhodnými materiály v tomto směru jsou střední destiláty, kerosen, ropa, lehké a těžké plynové oleje. Při použití katalyzátoru je možno použít obvyklé podmínky, například teploty v rozmezí 250 až 450 °C, tlaky v rozmezí 0,5 až 25 MPa, prostorové rychlosti 0,1 až 10 h⁻¹ a poměr vodíku a oleje v rozmezí 50 až 2000 Nl/l.

Způsoby stanovení vlastností katalyzátoru

1. Pevnost při nárazu ze strany

Nejprve se změří délka částic, například ve vytlačeném materiálu a pak se tato částice podrobí stlačení (25 lb v průběhu 8,6 sek) pomocí pohyblivého pístu. Měří se síla, jíž je zapotřebí k rozdrčení částice. Postup se opakuje při použití alespoň 40 částic, načež se vypočítá průměr v librách na jednotku délky v milimetrech. Postup se s výhodou provádí na tvarovaných částicích s délkou, nepřevyšující 7 mm.

2. Objem pórů, měřeno adsorpcí N_2

Měření adsorpce molekulového dusíku bylo prováděno podle Ph.D. disertační práce J. C. P. Broekhoffa, Delft University of Technology 1969.

3. Množství přidaných pevných kovových složek

Kvalitativní stanovení se provádí tak, že se přítomnost pevných kovových složek zjišťuje pohledem, alespoň v případě, že kovové složky ve formě částic jsou přítomny v částicích, jejichž průměr je větší než vlnová délka viditelného světla. Je však také možno použít jiných postupů, například qasielastického rozptylu světla QELS nebo přímého rozptylu světla, tyto postupy jsou obecně známé a mohou sloužit k průkazu, že v žádném časovém období v průběhu způsobu podle vynálezu nejsou všechny kovy v rozpuštěném stavu.

Je také možno kovy stanovit kvantitativně. V případě, že složky s obsahem kovů jsou přidávány alespoň z části v pevném stavu ve formě suspenze, je možno podíl pevné složky, přidávané v průběhu postupu stanovit filtrací přidávané suspenze za podmínek, použitých v průběhu přidávání, jde zejména o teplotu, pH, tlak a množství kapaliny. Tímto způsobem je možno získat veškerý pevný materiál ze suspenze jako pevný filtrační koláč. Z hmotnosti usušeného filtračního koláče je pak možno běžným způsobem stanovit hmotnost složek. Je zřejmé, že v případě, že kromě kovů obsahují částice ještě další složky, například pojiva, je nutno hmotnost těchto složek odečíst od hmotnosti filtračního koláče.

Množství pevných kovů ve filtračním koláči je také možno stanovit jinými běžnými postupy, například atomovou absorpční spektroskopií AAŠ, XRF, chemickou analýzou za vlhka nebo ICP.

V případě, že kovové složky, přidávané alespoň zčásti v pevném stavu, jsou přidávány v suchém nebo zvlhčeném stavu, není obvykle filtrace možná. V tomto případě se za hmotnost kovu považuje počáteční suchá hmotnost použitých kovových složek. Celková hmotnost všech kovových složek je hmotnost všech na začátku použitých suchých kovových složek, přepočítáno na oxidy těchto kovů.

4. Plná šířka při polovičním maximu

Charakteristická plná šířka při polovičním maximu byla pro katalyzátor v oxidovaném stavu stanovena difrakcí v rtg-záření:

(a) v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden a wolfram, je charakteristická plná šířka při polovičním maximu plná šířka při polovičním maximu 2θ při vrcholu $2\theta = 53,6^\circ (\pm 0,7^\circ)$.

(b) v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden a chrom, je charakteristická plná šířka při polovičním maximu plná šířka při polovičním maximu 2θ při vrcholu $2\theta = 63,5^\circ (\pm 0,6^\circ)$.

(c) v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou wolfram a chrom, je charakteristická plná šířka při polovičním maximu plná šířka při polovičním maximu 2θ při vrcholu $2\theta = 53,6^\circ (\pm 0,7^\circ)$.

(d) v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden wolfram a chrom, je charakteristická plná šířka při polovičním maximu plná šířka při polovičním maximu 2θ při vrcholu $2\theta = 53,6^\circ (\pm 0,7^\circ)$.

Při stanovení difrakce v rtg-záření je možno použít standardní difraktometr, například Philips PW1050, opatřený grafitovým monochromátorem. Podmínky měření mohou být například následující:

nastavení generátoru: 40 kV a 40 mA

vlnová délka: 1,5418 Å

divergence a protirozptylové štěrby: 1°

detektorová štěrbina: 0,2 mm

rozměr stupně: 0,04 ($^\circ 2\theta$)

čas/stupeň: 20 sek.

5. Stupeň sulfidace

Všechna síra, obsažená v sulfidovaném katalyzátoru s částicemi bez nosiče byla oxidována v proudu kyslíku zahříváním v indukční peci. Výsledný oxid siřičitý byl analyzován v infračerveném světle při použití detekčního systému na bázi charakteristického IR spektra oxidu siřičitého. Aby bylo možno získat množství síry ze získaných signálů, byly tyto signály srovnávány s kalibračními křivkami pro známé standardy. Stupeň sulfidace byl pak vypočítán jako poměr mezi množstvím síry v částicích katalyzátoru v sulfidovaném stavu a množstvím síry, které by bylo přítomno v částicích katalyzátoru bez nosiče v případě, že by všechny kovy ze skupiny VIB a neušlechtilé kovy ze skupiny VIII byly přítomny ve formě svých disulfidů.

Je zřejmé, že před stanovením stupně sulfidace je nutno uchovávat katalyzátor, jehož stupeň sulfidace má být měřen v inertní atmosféře.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

17,65 g heptamolybdatu amonného $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mol Mo, Aldrich) a 24,60 g metawolframanu amonného $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (0,1 mol W, Strem Chemical) se rozpustí v 800 ml vody na roztok o pH přibližně 5,2 při teplotě

místnosti. Roztok se pak postupně zahřeje na 90 °C (roztok A).

35,3 g hydroxyuhličitanu nikelnatého $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol Ni, Aldrich) se uvede do suspenze ve 200 ml vody a suspenze se zahřeje na 90 °C (suspenze B). Hydroxyuhličitan nikelnatý má specifický povrch B. E. T. 239 m²/g (= 376 m²/g NiO), objem pórů 0,39 cm³/g (= 0,62 cm³/g NiO), měřeno adsorpcí dusíku a střední průměr pórů 6,2 nm při středním průměru částic 11,1 mikrometru.

Suspenze B se v průběhu 10 minut přidá k roztoku A a výsledná suspenze se udržuje po dobu 18 až 20 hodin na teplotě 90 °C za stálého míchání. Na konci této doby se suspenze zfiltruje. Výsledný pevný podíl se suší 4 hodiny při teplotě 120 °C a pak se kalcinuje při teplotě 400 °C. Výtěžek byl 92 %, vztaženo na vypočítanou hmotnost všech kovových složek, které byly převedeny na své oxidy.

Částice katalyzátoru bez nosiče v oxidovaném stavu měly specifický povrch B.E.T. 167 m²/g (= 486 m²/g NiO = 128 % odpovídajícího specifického povrchu hydroxyuhličitanu nikelnatého), objem pórů 0,13 cm³/g (= 0,39 cm³/g NiO = 63 % objemu pórů hydroxyuhličitanu nikelnatého), střední průměr pórů 3,4 nm (= 55 % středního průměru pórů hydroxyuhličitanu nikelnatého) a střední průměr částic 10,6 mikrometru (= 95 % středního průměru částic hydroxyuhličitanu nikelnatého).

Difrakční spektrum v rtg-záření je znázorněno na obr. 1. Charakteristická plná šířka při polovičním maximu je $1,38^\circ$ na bazi vrcholu při $2\theta = 53,82^\circ$.

Pak byl katalyzátor sulfidován. 1,5 až 2 g katalyzátoru bylo vloženo do křemíkové nádoby, která byla uložena do horizontální křemíkové trubice a s ní do Lindbergovy pece. Teplota byla zvýšena v průběhu jedné hodiny na 370°C , přičemž byl užit proud dusíku 50 ml/min po dobu 1,5 h při teplotě 370°C . Pak byl přívod dusíku zastaven a rychlostí 20 ml/min byla do reaktoru přiváděna směs 10 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Teplota byla zvýšena na 400°C a na této hodnotě byla udržována 2 hodiny. Pak bylo zahřívání zastaveno a katalyzátor byl zchlazen v proudu $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ na 70°C , po dosažení této teploty byl katalyzátor chlazen až na teplotu místnosti pod dusíkem.

Sulfidovaný katalyzátor byl vyhodnocen v reaktoru s objemem 300 ml, šlo o modifikovaný Carberryho reaktor pro stálý průtok vodíku. Katalyzátor byl upraven na částice s velikostí 20/40 mesh, 1 g katalyzátoru byl uložen do košíčku z nerezové oceli a stlačen mezi vrstvy mullitových kuliček. Do autoklávu bylo přidáno 100 ml kapalné reakční směsi, obsahující 5 % hmotnostních dibenzothiofenu DBT v dekalínu. Pak reaktorem procházel proud vodíku rychlostí 100 ml/min, přičemž tlak byl udržován na hodnotě 3150 kPa při použití regulačního zařízení. Teplota byla zvýšena rychlostí 5 až $6^\circ\text{C}/\text{min}$ až na 350°C a reakce probíhala tak dlouho, až 50 % DBT bylo přeměněno nebo do té doby, dokud neuplynulo 7 hodin. Každých 30 minut byl odebrán malý podíl směsi a analyzován plynovou chromatografií GC. Pak byl vypočítán

stupeň přeměny a reakční rychlost podle publikace M. Daage a R. R. Chianelli, J. Catal., 149, 414-427, 1994.

Celková přeměna DBT, vyjádřená jako rychlostní konstanta při teplotě 350 °C (χ_{total}) byla $138 \cdot 10^{16}$ molekul/(g.s).

Srovnávací příklad A

Způsobem podle příkladu 1 byl připraven katalyzátor s tím rozdílem, že byl použit pouze jeden kov ze skupiny VIB. K přípravě katalyzátoru bylo použito 35,3 g heptamolybdátu amonného $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol Mo) a 35,3 g hydroxyuhličitanu nikelnatého $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol Ni). Výtěžek byl přibližně 85 %, vztaženo na vypočítanou hmotnost všech kovových složek, převedených na oxidy. Katalyzátor byl sulfidován a podroben zkouškám stejně jako v příkladu 1. Celková přeměna DBT (vyjádřeno jako rychlostní konstanta) při teplotě 350 °C (χ_{total}) byla $95,2 \cdot 10^{16}$ molekul/(g.s), to znamená, že byla statisticky významně nižší než pro katalyzátor z příkladu 1.

Srovnávací příklad B

Katalyzátor byl připraven stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že byl použit pouze jeden kov ze skupiny VIB. Katalyzátor byl připraven při použití 49,2 metawolframnanu amonného $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (0,2 mol W) a 35,3 g hydroxyuhličitanu nikelnatého $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mol Ni). Výtěžek byl přibližně 90 %, vztaženo na vypočítanou hmotnost všech kovových složek, které byly převedeny na oxidy. Katalyzátor byl sulfidován a podroben

zkouškám stejně jako v příkladu 1. Celková přeměna DBT, vyjádřená jako rychlostní konstanta při teplotě 350 °C (χ_{total}) byla $107 \cdot 10^{16}$ molekul/(g.s), takže je statisticky významně nižší než v příkladu 1.

Příklad 2

28,8 g MoO_3 (0,2 mol Mo, Aldrich), a 50,0 g kyseliny wolframové H_2WO_4 (0,2 mol W, Aldrich) se uvede do suspenze v 800 ml vody (suspenze A) a zahřeje na 90 °C. 70,6 g hydroxyuhličitanu nikelnatého $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,6 mol Ni, Aldrich) se uvede do suspenze ve 200 ml vody a zahřeje na 90 °C (suspenze B).

Suspenze B se přidá k suspenzi A v průběhu 60 minut a výsledná směs se udržuje za stálého míchání 18 hodin na teplotě 90 °C. Na konci této doby se suspenze zfiltruje a výsledný pevný podíl se suší 4 až 8 hodin při teplotě 120 °C, načež se kalcinuje při teplotě 400 °C. Výtěžek je přibližně 99 %, vztaženo na vypočítanou hmotnost všech kovových složek, převedených na oxidy.

Částice katalyzátoru bez nosiče v oxidovaném stavu měly specifický povrch B.E.T. $139 \text{ m}^2/\text{g}$ ($= 374 \text{ m}^2/\text{g NiO} = 99 \%$ odpovídajícího specifického povrchu hydroxyuhličitanu nikelnatého), objem pórů $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($= 0,35 \text{ cm}^3/\text{g NiO} = 56 \%$ objemu pórů hydroxyuhličitanu nikelnatého), střední průměr pórů 3,7 nm ($= 60 \%$ středního průměru pórů hydroxyuhličitanu nikelnatého) a střední průměr částic 14,5 mikrometru ($= 131 \%$ středního průměru částic hydroxyuhličitanu nikelnatého).

Difrakční spektrum v rtg-záření pro částice katalyzátoru bez nosiče obsahuje vrcholy při $2\theta = 23,95$ (velmi široký), $30,72$ (velmi široký), $35,72$, $38,76$, $40,93$, $53,80$, $61,67$ a $64,23^\circ$.

Charakteristická plná šířka při polovičním maximu je $1,60^\circ$ pro kalcinovaný katalyzátor, stanoveno na bazi vrcholu při $2\theta = 53,80^\circ$.

Katalyzátor byl sulfidován a byla stanovena účinnost katalyzátoru, stejně jako v příkladu 1. Celková přeměna při teplotě 350°C (χ_{total}) byla $144 \cdot 10^{16}$ molekul/(g.s).

Stupeň sulfidace za uvedených podmínek použití byl 62 %.

Příklad 3

Opakuje se postup podle příkladu 2, s tím rozdílem, že místo kyseliny wolframové byl použit $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$. Výtěžek byl přibližně 96 %, vztaženo na vypočítanou hmotnost všech kovových složek, které byly převedeny na oxidy.

Příklad 4

Byl opakován způsob podle příkladu 2 při použití různých množství niklu. V následující tabulce jsou uvedeny dosažené výtěžky a charakteristická plná šířka při polovičním maximu, stanovená na bazi vrcholů v oblasti $2\theta = 53,66$ až $53,92^\circ$.

Molární množství přidaných kovů			výtěžek*	charakteristická plná šířka při polovičním maximu, 2θ
Ni	Mo	W		
1,0	0,5	0,5	96	1,47
1,25	0,5	0,5	100	1,50
1,5	0,5	0,5	99	1,60
2,0	0,5	0,5	99	1,32

* v procentech, vztaženo na vypočítanou hmotnost všech kovových složek, které byly převedeny na oxidy

Příklad 5

Byl opakován způsob podle příkladu 4 s různými poměry molybdenu k wolframu.

V následující tabulce jsou uvedeny dosažené výtěžky a charakteristické plné šířky při polovičním maximu, stanovené na bazi vrcholů v rozmezí $2\theta = 53,80$ až $53,94^\circ$.

Molární množství přidaných kovů			výtěžek*	charakteristická plná šířka při polovičním maximu, 2θ
Ni	Mo	W		
1,5	0,7	0,3	97	1,29
1,5	0,5	0,5	99	1,60
1,5	0,3	0,7	98	1,06
1,5	0,1	0,9	98	1,11

* v procentech, vztaženo na vypočítanou hmotnost všech kovových složek, které byly převedeny na oxidy

Příklad 6

Katalyzátor byl připraven analogickým způsobem jako v příkladu 1. Výsledná směs byla sušena rozprašováním. Získaný prášek obsahoval 43,5 % hmotnostních NiO, 20,1 % hmotnostních MoO₃ a 34,5 % hmotnostních WO₃. Objem pórů v částicích v katalyzátoru bez nosiče, sušených rozprašováním, byl 0,14 ml/g, měřeno adsorpcí dusíku, specifický povrch B.E.T. byl 171 m²/g.

Částice katalyzátoru bez nosiče byly za vlhka smíseny s 20 % hmotnostními oxidu hlinitého jako pojiva, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru. Obsah vody byl upraven tak, aby vznikla vytlačovatelná směs, která pak byla vytlačena. Po vytlačení byl materiál sušen při teplotě 120 °C a pak kalciňován při teplotě 385 °C. Výsledný katalyzátor měl specifický povrch B.E.T. 202 m²/g, objem pórů 0,25 ml/g, měřeno pomocí rtuti a pevnost při nárazu ze strany 5,4 lb/mm.

Část výsledného katalyzátoru byla sulfidována při použití SRGO (plynový olej) a dimethyldisulfidu DMDS, čímž byl získán celkový obsah síry 2,5 % hmotnostních S při tlaku 3 MPa (LHSV = 4.h⁻¹, poměr vodíku a oleje = 200). Teplota katalyzátoru byla zvýšena z teploty místnosti na 320 °C rychlostí 0,5 °C/min a na této teplotě byl katalyzátor udržován 10 hodin. Pak byly vzorky zchlazeny na teplotu místnosti.

Stupeň sulfidace sulfidovaného katalyzátoru za podmínek použití byl 52 %.

Další část katalyzátoru byla sulfidována při použití DMDS. Takto sulfidovaný katalyzátor byl pak podroben zkouškám při použití LCCO (lehce krakovaného oleje s cyklickými uhlovodíky). Relativní objemová účinnost odstranění dusíku hydrogenací byla 281, srovnáváno s běžně dodávaným katalyzátorem s obsahem niklu a molybdenu na nosiči oxidu hlinitého.

Příklad 7

Katalyzátor byl připraven obdobným způsobem jako v příkladu 1. Po ukončení reakce byl katalyzátor uveden do suspenze spolu s peptizovaným oxidem hlinitým, který byl užít v množství 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru a pak byla suspenze sušena rozprašováním. Výsledný katalyzátor obsahoval 13,2 % hmotnostních Al_2O_3 , 33,9 % hmotnostních NiO , 20,5 % hmotnostních MoO_3 a 30,2 % hmotnostních WO_3 . Objem pórů v katalyzátoru v oxidovaném stavu byl 0,17 ml/g, měřeno adsorpcí dusíku, specifický povrch B.E.T byl 114 m^2/g . Částice, sušené rozprašováním byly smíseny s takovým množstvím vody, aby bylo možno vzniklou směs vytlačovat. Výsledná směs pak byla vytlačena a výsledný materiál sušen při teplotě 120 °C a kalcinován při teplotě 385 °C. Výsledný katalyzátor měl specifický povrch B.E.T. 133 m^2/g , objem pórů 0,24 ml/g, měřeno s použitím rtuti a pevnost při nárazu ze strany 5,3 lb/mm.

Část výsledného katalyzátoru byla sulfidována při použití směsi 10 % objemových sirovodíku ve vodíku při atmosferickém tlaku. GHSV, prostorová rychlost plynu za hodinu byla přibližně 8700 $\text{Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Teplota katalyzátoru byla zvýšena z teploty místnosti na 400 °C

rychlostí 6 °C za minutu, na této teplotě byl katalyzátor udržován ještě 2 hodiny. Pak byl vzorek zchlazen na teplotu místnosti ve směsi sirovodíku a vodíku.

Byl stanoven stupeň sulfidace sulfidovaného katalyzátoru za podmínek použití, stupeň sulfidace byl 64 %.

Další podíl katalyzátoru byl sulfidován při použití DMDS. Takto sulfidovaný katalyzátor byl pak podroben zkouškám s použitím LCCO (lehce krakovaný olej). Relativní objemová účinnost při odstranění dusíku hydrogenací byla 235 ve srovnání s běžně dodávaným katalyzátorem na bazi niklu a molybdenu na nosiči oxidu hlinitého.

Zastupuje:

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby katalyzátoru, obsahujícího částice katalyzátoru bez nosiče s obsahem alespoň jednoho neušlechtilého kovu ze skupiny VIII a alespoň dvou kovů ze skupiny VIB, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se smísí a nechá reagovat alespoň jedna složka s obsahem neušlechtilého kovu ze skupiny VIII s alespoň dvěma složkami s obsahem kovů ze skupiny VIB v přítomnosti protické kapaliny, přičemž alespoň jedna z kovových složek zůstává v průběhu celého postupu alespoň zčásti v pevném stavu.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v průběhu mísení složek s obsahem kovů je alespoň jedna složka s obsahem kovu alespoň částečně v pevném stavu a alespoň jedna ze složek s obsahem kovu je v rozpuštěném stavu.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v průběhu mísení složek s obsahem kovů jsou všechny složky s obsahem kovů alespoň částečně v pevném stavu.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že protická kapalina obsahuje vodu.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako neušlechtilý kov ze skupiny VIII užije kobalt, nikl, železo nebo směs těchto kovů.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako kovy ze skupiny VIB užijí alespoň dva kovy ze skupiny chrom, molybden a wolfram.

7. Způsob podle nároku 5 nebo 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako kovy ze skupiny VIB a jako neušlechtilý kov ze skupiny VIII užijí nikl a/nebo kobalt, molybden a wolfram.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v průběhu mísení a/nebo reakce složek s obsahem kovů se přidává ještě další materiál ze skupiny pojivových materiálů, běžných katalyzátorů pro hydrogenační zpracování, krakovacích složek nebo směsí těchto látek.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se částice katalyzátoru bez nosiče ještě podrobí jednomu nebo většímu počtu stupňů následného zpracování:

- (i) mísení s materiálem ze skupiny pojivových materiálů, běžných katalyzátorů pro hydrogenační zpracování, krakovacích složek nebo směsí těchto látek,
- (ii) sušení rozprašováním nebo jiné rychlé sušení, mletí, hnětení, mísení v suspenzi, mísení za vlhka nebo za sucha nebo kombinace těchto postupů,
- (iii) zpracování na požadovaný tvar,
- (iv) sušení a/nebo tepelné zpracování a
- (v) sulfidace.

10. Katalyzátor, získatelný způsobem podle některého z nároků 1 až 9.

11. Katalyzátor, obsahující částice bez nosiče s obsahem alespoň jednoho neušlechtilého kovu ze skupiny VIII a alespoň dvou kovů ze skupiny VIB, vyznačující se tím, že kovy jsou v katalyzátoru přítomny ve svém oxidovaném stavu, přičemž charakteristická plná šířka při polovičním maximu nepřevyšuje $2,5^\circ$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden, wolfram a popřípadě chrom nebo nepřevyšuje $4,0^\circ$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden a chrom nebo wolfram a chrom.

12. Katalyzátor podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že charakteristická plná šířka při polovičním maximu nepřevyšuje $2,0^\circ$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden, wolfram a popřípadě chrom, nebo nepřevyšuje $3,0^\circ$ v případě, že kovy ze skupiny VIB jsou molybden a chrom nebo wolfram a chrom.

13. Katalyzátor, obsahující sulfidované částice katalyzátoru bez nosiče, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje alespoň jeden neušlechtilý kov ze skupiny VIII a alespoň dva kovy ze skupiny VIB, přičemž stupeň sulfidace za podmínek použití nepřevyšuje 90 %.

14. Použití katalyzátoru podle některého z nároků 10 až 13 pro hydrogenační zpracování materiálů na bazi uhlovodíku.

Zastupuje:

12.10.01

1/1

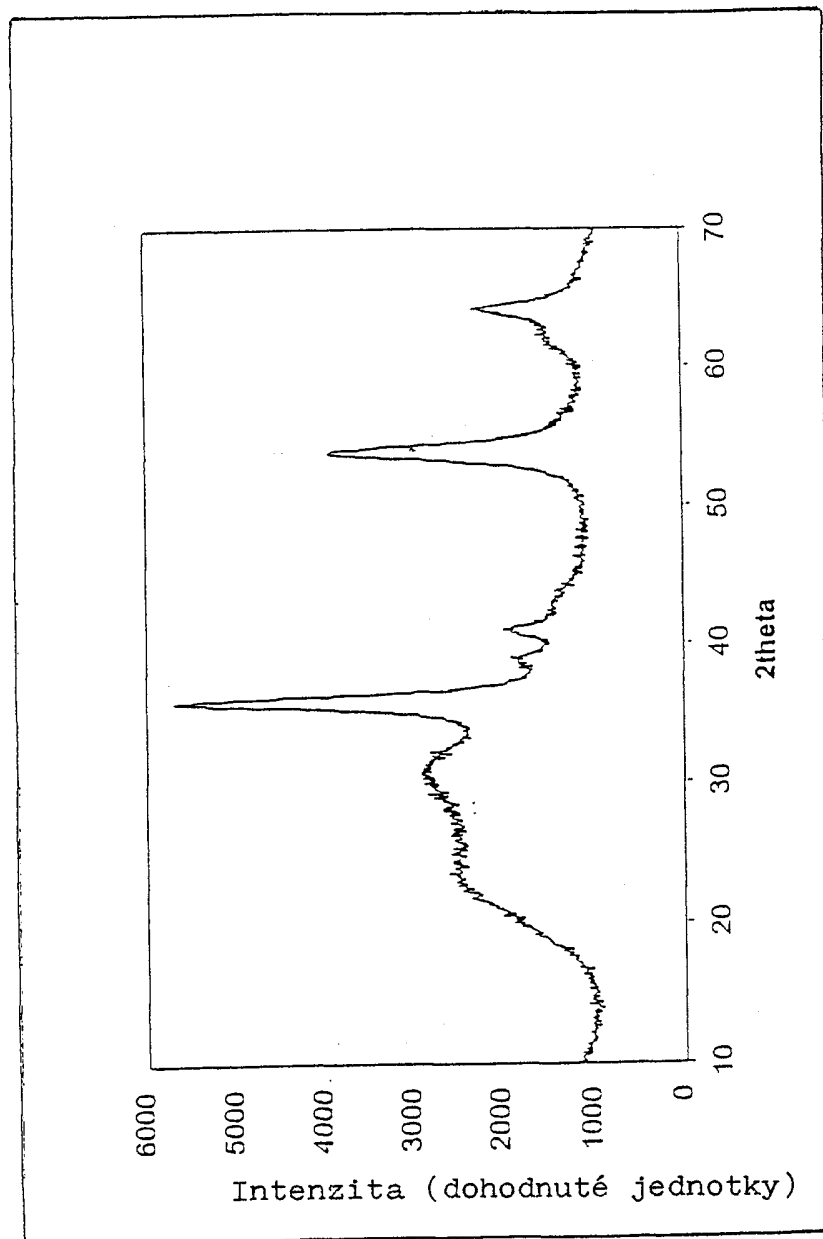


FIG. 1