

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264 792 ✓

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 37/03

(22) Přihlášeno 08 04 87

(21) PV 2513-87.W

(40) Zveřejněno 15 12 88

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., NOVÁK VÁCLAV ing. CSc., LITVÍNOV, GROSSER VOJTĚCH,
RUDOLICE, CÍROVÁ ALENA ing., LITVÍNOV, JANÁČEK LEOŠ ing. CSc.,
JONÁŠ JOSEF RNDr., MOST

(54) Způsob přípravy hydrorafinačního extrudovaného katalyzátoru

(57) Způsob přípravy hydrorafinačního extrudovaného katalyzátoru pro zpracování ropných destilátů, obsahujícího kovy VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na bázi aluminy, zejména alkoxidové, chloridové nebo aluminátové, peptizací, spočívá v tom, že hydrát hlinitý se peptizuje vodným roztokem anorganické nebo organické sloučeniny kobaltu nebo niklu a organické nebo anorganické kyseliny a katalytická hmota se postupně neutralizuje vodným roztokem molybdenanu amonného, až se vytvoří tvárná hmota, která se extruduje do požadovaného tvaru a průměru, suší při teplotě 100 až 120 °C a žíhá při povolené se zvyšující teplotě 150 až 550 °C na katalyzátor.

Vynález se týká způsobu přípravy hydrorafinačního extrudovaného drobnozrnného katalyzátoru pro zpracování ropných frakcí. Katalyzátor je ve tvaru extrudátů průměru 1 až 2 mm na bázi alkoxidové, aluminátové, chloridové nebo jiné aluminy s kovy VI. nebo/a VIII. skupiny periodického systému jako aktivními složkami a připraví se peptizací hydrátu hlinitého a aktivních složek.

V současné době se používá pro zlepšení kvality ropných destilátů a různých uhlovodíkových frakcí, jako např. benzinu, petroleje, mototové nafty a těžších, výševroucích olejových frakcí, různých katalytických procesů spočívajících v hydrogenační rafinaci v proudě vodíku za přítomnosti katalyzátorů obsahujících kovy VI. a VIII. skupiny periodické soustavy nanesené na alumině nebo aluminosilikátu.

Pro přípravu těchto katalyzátorů se používá různých technologických postupů pro spojení kovových substancí s nosičem katalyzátoru, jako např. vzájemné srážení roztoků obsahujících rozpuštěné sloučeniny uvedených kovů nebo impregnace zvlášť připraveného formovaného a tepelně zpracovaného nosiče vodnými roztoky rozpustných sloučenin kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy. Lze však vpravit katalytické substance do katalyzátoru také přímo při jeho tváření.

Každý z těchto uvedených postupů přípravy má své přednosti i nedostatky a poskytuje katalyzátory různé aktivity podle vlastního postupu přípravy.

Důležitým faktorem při přípravě těchto katalyzátorů je dále z hlediska jejich výroby pracnost použité technologie, náročnost na potřebné zařízení, energetická a ekonomická náročnost použitého postupu a jiné aspekty.

Je známo, že výběr použitého postupu přípravy katalyzátoru, způsob přípravy nosiče nebo způsob spojení katalytických substancí s nosičem, množství kovů vpravených do katalyzátoru, jeho textura a další okolnosti mohou do značné míry ovlivnit požadovanou aktivitu katalyzátoru.

Je také známo, že pro vpravení většího množství kovů do katalyzátoru je třeba použít složitých a obtížných postupů spočívajících např. v odpařování přebytečného sytícího roztoku nebo v několikanásobné impregnaci nosiče s mezioperacemi tepelného zpracování apod.

Tyto úkony jsou náročné nejen na technologické zařízení, ale svou pracností často ovlivňují kapacitní možnosti výroby katalyzátoru. Kromě toho mohou tyto složité postupy, zejména opakované stupně tepelného zpracování nasyceného katalyzátoru, ovlivnit jeho porézní strukturu, velikost krystalů kovů a tak i celou aktivitu katalyzátoru.

Bylo však nyní zjištěno, že lze připravit katalyzátory pro zpracování ropných destilátů s vysokou desulfurační a denitrogenační aktivitou obsahující kovy VI. a VIII. skupiny periodické soustavy, zejména kobalt Co, nikl Ni, molybden Mo nanesené na alumině v množství 2,5 až 7,0 % hmot. CoO nebo NiO a 10 až 30 % hmot. MoO_3 ve tvaru extrudátů průměru 1 až 2 mm a tvaru válečku, trojlístku, čtyřlístku apod. postupem spočívajícím ve spojení katalyticky aktivních kovových substancí s hydrátem hlinitým přímo při přípravě katalytické hmoty pro tváření katalyzátorů.

Způsob přípravy hydrorafinačního extrudovaného katalyzátoru pro zpracování ropných destilátů, obsahujícího kovy VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na bázi aluminy, zejména alkoxidové, chloridové nebo aluminátové peptizací spočívá podle vynálezu v tom, že hydrát hlinitý ve formě bōhmitu nebo pseudobōhmitu nebo amorfního hydrogelu se nejprve peptizuje vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého a organické nebo anorganické kyseliny, nebo vodným roztokem kyseliny octové a dusičnanu nikelnatého, nebo směsným vodným roztokem kyseliny octové, dusičnanu kobaltnatého a dusičnanu nikelnatého, načež se takto vzniklá katalytická hmota postupně neutralizuje vodným roztokem molybdenanu amonného, až se vytvoří tvárná

hmota, která se extruduje do požadovaného tvaru a průměru, suší při teplotě 100 až 120 °C a žihá při pozvolna se zvyšující teplotě 150 až 550 °C.

Hydrát hlinitý použitý pro peptizaci může být připraven na bázi alkoxidové aluminy, nebo chloridové aluminy, aluminátové aluminy, dusičnanové nebo sulfátové, acetátové aluminy atd. Hydrát hlinitý použitý pro peptizaci může obsahovat kolem 25 % H_2O , 1 až 10 % NO_3 , 0,01 až 5 % SiO_2 , 0,1 až 5 % F , 0,01 až 1,0 % Cl , 0,01 až 0,5 % TiO_2 , dále může obsahovat zbytky uhlovodíků apod., může být připraven sušením v kabinové nebo rozprašovací sušárně, dále může být rozemlet na jemný prášek pod 0,06 mm apod.

Podstata vynálezu spočívá v přípravě katalyzátoru na bázi Co-Mo-alumina nebo Co-Ni-alumina se zvýšeným obsahem katalytických substancí to je Co, Ni, Mo v katalyzátoru, přičemž ztráty na těchto kovech během výroby jsou minimální, dále ve vhodném spojení kovových složek s hydrátem hlinitým vhodné krystalické struktury, to je bōhmitu nebo pseudobōhmitu nebo amorfního hydrogelu přímo při peptizaci katalytické hmoty, která se provádí vodným roztokem rozpustných sloučenin katalyticky aktivních kovů, případně ve směsi s anorganickými nebo organickými kyselinami, zejména 1 až 10% roztokem kyseliny octové a 10 až 50% roztokem dusičnanu kobaltnatého nebo nikelnatého a následující postupnou neutralizací vodným roztokem molybdenanu amonného. Vlastní peptizace probíhá při teplotě 25 až 60 °C, výhodně 30 až 40 °C po dobu 0,5 až 4 hodiny, načež se vzniklá plastická hmota extruduje matricí s otvory 1 až 2 mm vhodného tvaru např. válečku, torzjistku, čtyřlístku apod.

Vzniklé extrudáty se buď ještě krájí, nebo přímo suší a lámou a tepelně zpracují. Sušení se provádí při 105 až 120 °C, případně ještě při 170 až 200 °C, načež se třídí a žihají při teplotě 450 až 550 °C. Dodržení všech těchto uvedených parametrů má velký vliv na dosažení zvýšené aktivity katalyzátoru a podstatně ovlivní jeho texturu, rozložení kovových substancí na povrchu katalyzátoru i velikost jejich krystalů, jeho celkového specifického povrchu, objem a poloměr pórů i celkovou porozitu katalyzátoru. Jako peptizační kyseliny pro přípravu katalytické hmoty pro extrudaci lze použít kyseliny octové, mravenčí nebo dusičné, fluoro-vodíkové apod.

Peptizaci lze provádět samotnou kyselinou nebo společně s vodným roztokem rozpustných sloučenin kobaltu nebo niklu, přičemž peptizační roztok lze přidávat k hydrátu hlinitému buď najednou nebo po částech.

Vodný roztok molybdenanu amonného se přidává ke katalytické hmotě po její předpeptizaci a to buď najednou nebo po částech. Jako sloučenin kobaltu nebo niklu lze použít ve vodě rozpustných sloučenin dusičnanu, octanu, mravenčanu, uhličitanu, citranu apod. Jako sloučenin molybdenu lze použít molybdenanu amonného, fosfomolybdenanu amonného, lze upravit pH roztoku molybdenanu amonného amoniakem nebo jinou amonnou sloučeninou.

Sušením mokrých extrudátů se provádí při teplotě 105 až 120 °C, ale lze předsušit extrudáty ještě při teplotě 170 až 200 °C, žihání sušených extrudátů se provádí při postupně se zvyšující teplotě 150 až 550 °C, přičemž se postupuje velmi pozvolna s teplotou v rozmezí 150 až 200 °C. Žihání lze provádět jak v elektricky vytápěných pecích, tak v aktivátorech v proudu spalín topného plynu.

Kobalt i nikl jako promotory jsou uloženy na povrchu molybdenaluminové struktury, kde zůstávají po tepelném zpracování na teplotu 400 °C až 500 °C. Při vyšší kalcinační teplotě, např. při překročení 650 °C, ionty Co a Ni pronikají vrstvou aluminy a dochází k interakci s Mo ionty. Ni-ionty se zdají pronikat hlouběji do hmoty aluminy s menší interakcí s Mo ionty a tvoří $NiAl_2O_4$, což se projevuje snížením aktivity katalyzátorů, u nichž bylo použito vyšší kalcinační teploty. Optimální kalcinační teplota pro katalyzátor na bázi Co-Mo-alumina je 500 až 550 °C, zatímco pro katalyzátor Ni-Mo-alumina je kolem 450 až 470 °C. Uvedené katalyzátory jsou vhodné pro hydorráfinaci ropných destilátů, zejména pro odsíření a denitrifikaci, hydrogenaci aromátů, olefinů a diolefinů pro zpracování, pro pyrolýzní a krakové benzíny,

pro hydroisomeraci, mírné hydrokrakování, pro zlepšení vlastností petroleje, motorové nafty, pro hydrogenaci olejových frakcí a bílých olejů, pro zpracování produktů z krakování ve směsi s primárními benziny a produktů z pyrolýzy apod.

Způsob vlastní přípravy katalyzátoru je uveden v následujících příkladech:

P ř í k l a d 1

Katalyzátor na bázi Co-Mo-alumina byl připraven z alkoxidové aluminy typu Condea, Pural SB böhmitické struktury. 200 kg tohoto práškového hydrátu hlinitého s obsahem cca 25 % H_2O bylo v hnětáku peptizováno směsným vodným roztokem připraveným rozpuštěním 35 kg dusičnanu kobalt-natého v 140 litrech kondenzátu a 5 litrech kyseliny octové cca 99% po dobu asi 15 minut, načež byl po částech přidáván vodný roztok molybdenanu amonného připravený rozpuštěním 45 kg molybdenanu amonného cca 80% v horkém kondenzátu. Celková doba peptizace - hnětení byla asi 3 až 4 hodiny, přičemž byla teplota hnětené katalytické hmoty udržována pod 40 °C. Takto vzniklá tvárná hmota byla formována v šnekovém extruderu opatřeném matricí s otvory průměru 1,8 mm. Získané extrudáty byly sušeny při teplotě 105 až 120 °C po dobu asi 24 hodin a pak žháný při pozvolna se zvyšující teplotě 150 až 500 °C. Hotový katalyzátor měl toto složení a vlastnosti: MoO_3 15,2 % hmot., CoO 4,4 % hmot., Na_2O 0,05 % hmot., zbytek Al_2O_3 , sypaná hmotnost 700 g/l, pevnost v břitu 10 N a průměr 1,6 mm.

Katalyzátor byl použit pro zpracování těžké motorové nafty s obsahem 1,1 % hmot. síry a při tlaku 3,0 MPa, prosazení 4,0 obj./h a teplotě 350 °C dával produkt s obsahem 0,158 % hmot. síry, odsíření cca 86 %.

P ř í k l a d 2

Katalyzátor na bázi Mo-Ni-alumina byl připraven z práškové sušené chloridové aluminy z vodného roztoku $AlCl_3$ odpadajícího z výroby etylbenzenu. 250 g tohoto sušeného práškového hydrátu hlinitého bylo peptizováno v hnětáku vodným roztokem připraveným rozpuštěním 50 g dusičnanu nikelnatého v 140 ml kondenzátu a 7 ml 99% kyseliny octové po dobu asi 15 minut, načež byl po částech přidáván vodný roztok molybdenanu amonného připravený rozpuštěním 80 g 80% molybdenanu amonného v 120 ml kondenzátu. Celková doba hnětení byla asi 2 hodiny a takto vzniklá tvárná hmota byla pak tvářena v šnekovém extruderu opatřeném matricí s otvory průměru 1,8 mm tvaru čtyřlístek a mokré extrudáty sušeny při teplotě 105 až 120 °C po dobu asi 24 hodiny, načež byly žháný při pozvolna se zvyšující teplotě 150 až 450 °C po dobu asi 7 hodin. Hotový katalyzátor měl toto složení a vlastnosti: extrudát ϕ 1,6 mm, sypaná hmotnost 700 g/l, pevnost 10 N v břitu na nudli, MoO_3 21,3 % hmot., NiO 4,5 % hmot., Na_2O 0,02 % hmot., spec. povrch 257 m^2/g .

P ř í k l a d 3

Katalyzátor na bázi Co-Mo-alumina byl připraven na bázi aluminátové aluminy vyrobené srážením aluminátu sodného kyselinou dusičnou při pH 8,0 a teplotě 50 až 70 °C, po vyprání alkálií, usušení při 120 °C a rozemletí na jemný prášek pod 0,06 mm. 250 g tohoto práškového hydrátu hlinitého bylo peptizováno v hnětáku vodným roztokem kyseliny octové a dusičnanu kobalt-natého a dusičnanu nikelnatého po dobu asi 15 minut, načež po částech byl přidáván vodný roztok molybdenanu amonného připravený rozpuštěním 50 g 80% molybdenanu amonného v 80 ml H_2O . Celková doba hnětení a peptizace byla asi 1 h načež vzniklá tvárná hmota byla formována v extruderu opatřeném matricí s otvory průměru 1,9 mm čtyřlístek a mokré extrudáty sušeny při 105 až 120 °C po dobu asi 24 h a žháný při 500 °C asi 7 h. Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty: MoO_3 15,1 % hmot., CoO 4,1 % hmot., 1,2 % hmot. NiO , 0,5 % hmot. SiO_2 , 0,08 % hmot., Na_2O , sypaná hmotnost 700 g/l, spec. povrch 250 m^2/g . Uvedené katalyzátory byly použity pro zpracování středních ropných destilátů jako petrolejové frakce cca 140 až 240 °C a motorové nafty cca 140 až 360 °C a vykazovaly velmi dobrou odsířovací aktivitu i vysoký stupeň hydrogenace aromátů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy hydrorafinačního extrudovaného katalyzátoru pro zpracování ropných destilátů, obsahujícího kovy VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na bázi aluminy, zejména alkoxidové, chloridové nebo aluminátové peptizací, vyznačený tím, že hydrát hlinitý ve formě bōhmitu nebo pseudobōhmitu nebo amorfního hydrogelu se nejprve peptizuje vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého a organické nebo anorganické kyseliny, nebo vodným roztokem kyseliny octové a dusičnanu nikelnatého, nebo směsným vodným roztokem kyseliny octové, dusičnanu kobaltnatého a dusičnanu nikelnatého, načež se takto vzniklá katalytická hmota postupně neutralizuje vodným roztokem molybdenanu amonného, až se vytvoří tvárná hmota, která se extruduje do požadovaného tvaru a průměru, suší při teplotě 100 až 120 °C a žíhá při pozvolna se zvyšující teplotě 150 až 550 °C na katalyzátor.