



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263 010 ✓

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 06 87
(21) PV 4830-87.S

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 27/051,
C 10 G 45/08

(40) Zveřejněno 16 08 88
(45) Vydáno 1.3.1990

(75)
Autor vynálezu

SPORKA KAREL ing. CSc., HANIKA JIŘÍ doc. ing. CSc., PRAHA,
JANÁČEK LEOŠ ing. CSc., MOST, VYBÍHAL JAROMÍR ing.,
NOVÁK VÁCLAV ing. CSc., LITVÍNOV, CÍROVÁ ALENA ing., LITVÍNOV-HAMR,
GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE

(54)

Způsob přípravy kobalt-molybdenového nosičového katalyzátoru

Způsob přípravy kobalt-molybdenového nosičového katalyzátoru s obsahem oxidu kobaltnatého 1 až 5 % hmot. a oxidu molybdenového 5 až 17 % hmot. na porézním nosiči, zejména gama-alumině impregnační nosiče aktivními složkami, sušením, kalcinací a sulfidací spočívá v tom, že se tvarovaný, výhodně extrudovaný nosič, výhodně gama-alumina chloridového nebo alkoxidového typu impregnuje vodným nebo amoniakálním roztokem sloučenin kobaltu a molybdenu s definovanými výchozími koncentracemi výchozích aktivních složek o pH 8 až 10,5, načež se suší při teplotě 80 až 120 °C, kalcinuje při teplotě 300 až 600 °C a sulfiduje směsí vodíku a sirovodíku. Získá se aktivní katalyzátor pro hydrogenační odsíření ropných frakcí.

Vynález se týká způsobu přípravy kobalt-molybdenového katalyzátoru na nosiči, při němž se extrudovaný nosič, jímž je porézní materiál, výhodně gama alumina, impregnuje roztokem aktivních složek, suší, kalcinuje a sulfiduje. Katalyzátor je vhodný pro hydrogenační odstraňování sirných látek z ropných frakcí.

Dosud známými postupy se katalyzátory pro hydrorafinaci ropných frakcí připravují buď koprecipitací (čs. AO 121 048) nebo impregnací nosiče roztokem sloučeniny příslušného kovu (čs. AO 124 389). V případě několika aktivních složek v katalyzátoru se impregnace nosiče obvykle provádí postupně, vždy po předcházejícím vysušení a kalcinaci nosiče s dříve nanesenou složkou. V poslední fázi přípravy se katalyzátor před použitím sulfiduje směsí vodík-sirovodík.

Hlavním nedostatkem postupu koprecipitace je skutečnost, že sloučeniny kovů se smísí přímo s nosičem a v důsledku toho vznikají katalyzátory, kde promotující účinek kobaltu na výslednou aktivitu katalyzátoru je potlačen. Při tomto způsobu přípravy vznikají povrchové sloučeniny kobaltu a molybdenu s nízkou katalytickou aktivitou. Nedostatkem koprecipitačního postupu je dále skutečnost, že porézní struktura vlastní hmoty katalyzátoru se vytváří v přítomnosti solí aktivních složek, jejichž rozklad při kalcinaci uvedenou porézní strukturu zhoršuje. Vlastnosti katalyzátoru závisí výrazně na porézní struktuře použitého nosiče.

Nosič se často upravuje přidavkem různých příměsí např. oxidů alkalických kovů (čs. AO 124 398) s cílem zvýšit konečnou aktivitu připraveného katalyzátoru. Způsob přípravy katalyzátorů postupnou impregnací jednotlivými aktivními složkami je časově i ekonomicky náročný a získaný katalyzátor má jen průměrnou aktivitu při hydrogenační rafinaci sirných sloučenin v ropných frakcích.

Nyní bylo zjištěno, že zvýšení aktivity katalyzátoru lze uskutečnit způsobem jeho přípravy podle vynálezu.

Způsob přípravy kobalt-molybdenového katalyzátoru s obsahem oxidu kobaltnatého 1 až 5 % hmot., a oxidu molybdenového 5 až 17 % hmot. na pórézním nosiči, zejména gama-alumině impregnací nosiče aktivními složkami, sušením, kalcinací a sulfidací spočívá podle vynálezu v tom, že se tvarovaný, výhodně extrudovaný nosič, výhodně gama-alumina chloridového nebo alkoxidového typu, impregnuje do rovnováhy vodným nebo amoniakálním roztokem sloučenin kobaltu a molybdenu, s výhodou dusičnanu kobaltnatého s počáteční koncentrací 10 až 50 g.l⁻¹ a molybdenanu amonného s počáteční koncentrací 30 až 150 g.l⁻¹ o pH 8 až 10,5, při teplotě 20 až 25°C, načež se vysuší při teplotě 80 až 120°C, kalcinuje ve stacionární vrstvě v proudu dusíku nebo vzduchu při teplotě 300 až 600°C a sulfiduje směsí vodíku a sirovodíku při teplotě 200 až 450°C. Při impregnaci nosiče se může postupovat tak, že nosič se impregnuje amoniakálním roztokem, jehož aktivní složky byly vyčerpány v předcházející přípravě katalyzátoru, čerstvě doplněným sloučeninami kobaltu a molybdenu na požadovanou počáteční koncentraci. Takto připravený katalyzátor obsahuje rovnoměrně distribuované sulfidy kovů v celém objemu částice katalyzátoru a v důsledku toho vykazuje vysokou aktivitu při hydrogenační rafinaci ropných frakcí.

Příklad 1

263 010

26,3 g extrudátů gama aluminy alkoxidového typu (průměr 1,8 mm) bylo přelito destilovanou vodou a při teplotě 20°C deset minut evakuováno. Poté byla destilovaná voda slita a mokřý nosič byl přelit 300 ml vodného roztoku molybdenanu amonného s poč.konc. 37,17 g.l⁻¹ a dusičnanu kobaltnatého s poč.konc. 50,18 g.l⁻¹. Impregnace probíhala při teplotě 20 až 25°C po dobu 6 hodin, přičemž impregnační roztok proudil přes stacionární vrstvu nosiče. Po skončení impregnace byl roztok slit a nosič sušen 2 hodiny na vzduchu při teplotě 120°C. Kalcinace katalyzátoru byla prováděna při teplotě 450°C po dobu 7 hodin v proudu dusíku (200 l H₂.l⁻¹_{kat}.h⁻¹). Takto připravený katalyzátor obsahoval 2,5 % hmot. CoO a 11,4 % hmot. MoO₃. Sulfidace katalyzátoru byla prováděna směsí vodík-sirovodík při teplotě 350°C po dobu 12 hodin. Katalytická aktivita připraveného katalyzátoru byla měřena při hydrodesulfurizaci plynového oleje s obsahem síry 1 % hmot. při teplotě 300°C a tlaku vodíku 3,5 MPa. Rychlostní konstanta hydrodesulfurizace, která je mírou katalytické aktivity, je uvedena v tabulce 1.

Příklad 2

Katalyzátor byl připraven postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že impregnace nosiče byla prováděna amoniakálním roztokem dusičnanu kobaltnatého s poč.konc. 13,1 g.l⁻¹ a molybdenanu amonného s poč.konc. 74,3 g.l⁻¹ při pH= 10,4. Připravený katalyzátor obsahoval 2,2 % hmot. CoO a 6,1 % hmot. MoO₃. Výsledek měření aktivity je uveden v tabulce 1.

Příklad 3

263 010

Katalyzátor byl připraven podle příkladu 2 s tím rozdílem, že jako nosič byla použita gama-alumina chloridového typu o průměru extrudátů 1,8 mm. Katalyzátor po kalcinaci obsahoval 2,6 % hmot. CoO a 6,0 % hmot. MoO₃. Rychlostní konstanta desulfurace katalyzátoru je uvedena v tabulce 1. Tímto způsobem připravený katalyzátor měl vynikající hydrodesulfurizační aktivitu.

Příklad 4

Katalyzátor byl připraven podle příkladu 2 s tím rozdílem, že jako nosič byla použita extrudovaná alumina aluminátového typu. Byl připraven katalyzátor, který obsahoval 1,9 % hmot. CoO a 3,7 % hmot. MoO₃. Výsledek měření aktivity je uveden v tabulce 1.

Příklad 5

Katalyzátor byl připraven podle příkladů 2 a 3 s tím rozdílem, že jako impregnační roztok byl použit roztok z příkladu 2, který byl doplněn na původní počáteční koncentrace dusičnanu kobaltnatého resp. molybdenanu amonného. Katalyzátor obsahoval 2,5 % hmot. CoO a 6,1 % hmot. MoO₃. Výsledek měření aktivity je uveden v tabulce 1.

Příklad 6

283 010

Katalyzátor byl připraven postupem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že impregnace aktivních složek byla provedena ve dvou stupních. V prvním stupni byl nosič impregnován molybdenanem amonným. Po vysušení a kalcinaci byly extrudáty impregnovány dusičnanem kobaltnatým. Katalyzátor byl po druhé impregnaci stejným způsobem vysušen a kalcinován a obsahoval 0,6 % hmot. CoO a 8,6 % hmot. MoO₃. Výsledek měření aktivity je uveden v tabulce 1.

Příklad 7

Katalyzátor byl připraven postupem podle příkladů 1 a 6 s tím rozdílem, že nosič byl impregnován v 1. stupni dusičnanem kobaltnatým a ve 2. stupni molybdenanem amonným. Katalyzátor obsahoval 1,0 % hmot. CoO a 8,3 % hmot. MoO₃. Výsledek měření aktivity je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1 Hodnocení aktivity katalyzátorů

Příklad č.	Typ aluminu	Rychlostní konstanta hydrodesulfurizace $\text{/ml}_{\text{sur.}} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{kPa}_{\text{H}_2}^{-1}$
1	alkoxidová	0,0205
2	alkoxidová	0,0201
3	chloridová	0,0304
4	aluminátová	0,019
5	chloridová	0,0303
6	alkoxidová	0,0163
7	alkoxidová	0,0187

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

263 010

1. Způsob přípravy kobalt-molybdenového nosičového katalyzátoru s obsahem oxidu kobaltnatého 1 až 5 % hmot. a oxidu molybdenového 5 až 17 % hmot. na pórézním nosiči, zejména gama-alumině chloridového nebo alkoxidového typu impregnací nosiče aktivními složkami, sušením, kalcinací a sulfidací, vyznačený tím, že se tvarovaný, výhodně extrudovaný nosič, výhodně gama-alumina chloridového nebo alkoxidového typu, impregnuje do rovnováhy vodným nebo amoniakálním roztokem sloučenin kobaltu a molybdenu, s výhodou dusičnanu kobaltnatého s počáteční koncentrací 10 až 50 g.l⁻¹ a molybdenanu amonného o počáteční koncentraci 30 až 150 g.l⁻¹ o pH 8 až 10,5, při teplotě 10 až 50°C, s výhodou při teplotě 20 až 25°C, načež se vysuší při teplotě 80 až 120°C, kalcinuje ve stacionární vrstvě v proudu dusíku nebo vzduchu při teplotě 300 až 600°C a sulfiduje směsí vodíku a sirovodíku při teplotě 200 až 450°C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že nosič se impregnuje amoniakálním roztokem, jehož aktivní složky byly vyčerpány v předcházející přípravě katalyzátoru, čerstvě doplněným sloučeninami kobaltu a molybdenu na požadovanou počáteční koncentraci.