DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 158465

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

				Int. Cl.[3]	
(11)	158 465	(45)	19.01.83	3(51)	B 01 J 23/88 C 10 G 45/08 C 10 G 45/50
(21)	WP B 01 J / 226 840 5	(22)	06.01.81		

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", Leuna, DD

(72) John, Heino, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Spindler, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem ; Hildebrand, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Staab, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Stöver, Rudolf, Dipl.-Ing.; Georgius, Gislinde; Joachim, Rolf, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) John, Heino, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Spindler, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Prag, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Hildebrand, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Staab, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Stöver, Rudolf, Dipl.-Ing.; Georgius, Gislinde; Joachim, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Hattwig, Manfred, Dipl.-Chem.; Lunau, Jürgen, Dipl.-Chem.; Weitze, Diethard; Weißenborn, Helga, Dipl.-Chem., DD

(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" , FOIP, 4220 Leuna 3

(54) Katalysator zur hydrierenden Behandlung schwerer Kohlenwasserstoffe

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur hydrierenden Behandlung schwerer Kohlenwasserstoffe, insbesondere zur Schmierölgewinnung. Das Ziel ist ein Katalysator, der sich durch eine besonders hohe katalytische Aktivität auszeichnet und der energie- und investitionssparend hergestellt werden kann. Die Aufgabe, einen Katalysator entsprechender Zusammensetzung zu entwickeln, der nur getrocknet zu werden braucht, bevor er in den Reaktor eingebaut wird, wird erfindungsgemäß durch einen Katalysator gelöst, der wenigstens das Ni in Form der ungeglühten Verbindungen enthält und der gesamte Katalysator im Verlauf seiner Herstellung keiner höheren Temperatur als 570°K ausgesetzt wird, daß der Katalysator strukturelle OH-Gruppen enthält, die mindestens 6 Masse-% H_2O, bezogen auf die Katalysatormasse entsprechen und daß der Katalysator einer Volumenschrumpfung um 5 Vol-% fähig ist, wenn er auf eine Temperatur von 723°K erhitzt wird. Der erfindungsgemäße Katalysator hat gegenüber herkömmlichen, geglühten Typen eine höhere Wirksamkeit.

9 Seiten

226840 5

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 28.11.80

LP 80106

Titel der Erfindung:

Katalysator zur hydrierenden Behandlung schwerer Kohlenwasserstoffe

Anwendungsgebiet:

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur hydrierenden Behandlung schwerer Kohlenwasserstoffe, der für die Schmierstoffgewinnung eingesetzt werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Katalysatoren zur hydrierenden Behandlung, die als Hydriermetallmetallkomponente ein Metall der Eisengruppe, z.B. Nickel, sowie ein Metall der VI. Nebengruppe des Periodensystems enthalten und die mit einem röntgenamorphen Alumosilikat kombiniert sind, werden vor dem Einbau in den Reaktor einer thermischen Behandlung von vzw. mindestens 723 K unterzogen, da die allgemeine Ansicht besteht, daß Katalysatoren dieses Typs nur dann eine ausreichende Wirksamkeit besitzen. (DD-PS 123949, DD-PS 118115, DD-PS 95642)
Diese bisher üblichen Glühungen im Herstellungsprozeß der Katalysatoren, die u.a. auch der Verfestigung des Katalysatorformlings dienen sollen, sind energieaufwendig und bedingen

relativ hohe Investitionen.
Nach der DE-AS+sind auch Katalysatoren bekannt, die die Elemente Ni, Mo und/oder W in Form ihrer ungeglühten Verbindungen enthalten und die ohne Kalzinierung eingesetzt werden. Bei der Herstellung dieser Katalysatoren wird jedoch von einem geglühten oxidischen Träger ausgegangen, der praktisch keine Quell- und Schrumpffähigkeit bei Wasserzu- oder aubgabe besitzt. Die katalytische Aktivität dieser Katalysatoren ist allerdings nicht ausreichend. + 2240 258

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Katalysator zur hydrierenden Behandlung schwerer Kohlenwasserstoffe, der sich durch eine besonders hohe katalytische Aktivität auszeichnet und der energie- und investitionssparend hergestellt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, einen Katalysator entsprechender Zusammensetzung zu entwickeln, der nicht geglüht zu werden braucht, bevor er in den Reaktor eingebaut wird. Diese Aufgabe wird durch einen Katalysator gelöst, indem erfindungsgemäß der Katalysator strukturelle OH-Gruppen enthält, die mindestens 6 Masse-% Wasser, bezogen auf die Katalysatormasse, entsprechen, indem der Katalysator zu einer Volumenschrumpfung von mindestens 5 Vol-% fähig ist, wenn er auf eine Temperatur von 723 K erhitzt wird und indem weder das röntgenamorphe Alumosilikat noch der gesamte Katalysator im Verlauf der Herstellung einer höheren Temperatur als 570 K ausgesetzt werden. Vorteilhafterweise kann der Katalysator Stickstoffverbindungen in Form von NH_4^+ oder NO_3^- enthalten. Berechnet auf den bei 773 K von flüchtigen Substanzen befreiten Katalysator enthält er vorzugsweise 3 bis 10 Masse-% Ni, 15 bis 35 Masse-% Mo (VI)-oxid und/oder W (VI)-oxid, gegebenenfalls in Form von Ammoniummolybdat oder Ammoniumwolframat oder anderer wasserlöslicher Verbindungen, sowie ein röntgenamorphes Alumosilikat, das beispielsweise 20 Masse-% SiO_2 und 80 Masse-% Al_2O_3 enthält. Der Glührückstand bei 773 K beträgt zwischen etwa 75 bis etwa 93 Masse-%.

Der Katalysator kann Stickstoffverbindungen in Form von NH_4^+ oder NO_3^- enthalten, die sich unter H_2-reduzierenden Bedingungen zu NH_3 bzw. N_2, NH_3 und H_2O zersetzen.
Der Katalysator besitzt ein Porenvolumen von mindestens 0,15 cm^3/g, vorzugsweise über 0,30 cm^3/g. Die spezifische Oberfläche beträgt 150 bis 200 m^2/g.
Bevor der umzusetzende Kohlenwasserstoffstrom über den Katalysator zusammen mit H_2 geleitet wird, ist der Katalysator in bekannter Weise gründlich zu schwefeln. Am vorteilhaftesten geschieht das mit einem H_2S-haltigem H_2-Gas bei 470 bis 670 K. Danach wird vorzugsweise ein Vakuumdestillat hoher Ausgangsviskosität am Katalysator hydrierend behandelt, wobei als Hauptziel die Entfernung der Heteroatome aus den Kohlenwasserstoffmolekülen und die tiefgehende Hydrierung der aromatischen Strukturen zu monozyklischen Verbindungen mit langen Alkylseitenketten zu betrachten sind.
Die erhaltenen Hydrierprodukte können zu wertvollen Schmierstoffen aufgearbeitet werden. Bei schärferen Prozeßbedingungen ist neben der Gewinnung von Schmierstoffen auch die anteilige Gewinnung von Treibstoffen möglich.
Der Katalysator wird beispielsweise erzeugt, indem man ein frisch bereitetes Gemisch von Aluminiumnitrat und Nickelnitrat sowie Wasserglas (Natriumsilikatlösung), das einen pH-Wert von etwa 0 bis 1 besitzt, gegen ein alkalisches Medium, beispielsweise Ammoniaklösung, ausfällt, wobei ein pH-Wert von ca. 7 bis 9 eingestellt wird, die Fällsuspension unter Zusatz von ionenfreien Wasser altert, filtriert, mit ionenfreiem Wasser wäscht, den Filterkuchen trocknet und mit Molybdän oder Wolframverbindungen zusammenbringt. Diese Kombination wird anschließend mittels eines Verformungsaggregats in die gewünschte Form gebracht und, falls gewünscht, bei Temperaturen von 370 bis 570 K thermisch behandelt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen.
Gegenüber den gemäß Stand der Technik hergestellten Katalysatoren arbeitet der erfindungsgemäß vorgeschlagene Katalysator bei einer um etwa 10 bis 15 K niedrigeren Prozeßtemperatur bzw. bei gleicher Prozeßtemperatur bei einer höheren Belastung, um zum gleichen Betriebsergebnis zu gelangen.

Die allgemeinen Einsatzbedingungen für den Katalysator betragen vorzugsweise

Druck in M Pa	10	bis	30
Temperatur in K	620	bis	720
Belastung in v/vh	0,3	bis	2,0
Gas:Produkt-Verhältnis in Nm^3/m^3	500	bis	2000 : 1

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysators besteht darin, daß bei seiner Herstellung eine Energieeinsparung von ca. 15 % erreicht wird.

Beispiel 1 (erfindungsgemäßer Katalysator)

Ein Katalysator wurde folgendermaßen hergestellt:
Eine gemeinsame Lösung von Aluminiumnitrat und Nickelnitrat (ca. 100 g Al_2O_3/l und ca. 16 g Ni/l sowie ca. 20 g freie HNO_3/l) wurde in der Kälte mit einer verdünnten Wasserglaslösung (ca. 50 g SiO_2/l und ca. 20 g NaOH/l) unter Rühren versetzt. Das klare Gemisch wurde sofort gegen eine Ammoniaklösung kontinuierlich verfällt.
Fällbedingungen:

pH - Wert	7.5
Temperatur in K	343

Nach Zugabe von ionenfreiem Wasser würde die Fällsuspension ca. 1.5h gealtert, filtriert, mit ionenfreiem Wasser gewaschen und der erhaltene Filterkuchen schließlich getrocknet. Der getrocknete Filterkuchen hatte folgende Zusammensetzung (analytische Prüfung)

Ni	in Masse-%	11,3	bezogen auf de Glührückstand bei 1073 K
SiO_2	in Masse-%	17,2	
Na_2O	in Masse-%	0,03	
Rest	in Masse-% (Al_2O_3 + NO_3^-) zu	100,0	
Glührückstand bei 1073 K	in Masse-%	75,0	

Der getrocknete Filterkuchen wurde mit einer Ammoniummolybdat-Lösung versetzt und unter Rühren bei etwa 450 K zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Produkt wurde gemahlen und zu Preßlingen von 10 mm Durchmesser und 6 mm Höhe verformt.

Zusammensetzung:

Ni in Masse-%	8,8	bezogen auf den Glührückstand bei 723 K
MoO_3 in Masse-%	28,0	
Na_2O in Masse-%	0,03	
SiO_2 in Masse-%	13,4	
Al_2O_3 in Masse-%	zu 100,0	
Glührückstand bei 723 K in Masse-%	79,0	
NO_3^- in Masse-%	6,5	
NH_4^+ in Masse-%	7,0	

Schrumpfung beim Erhitzen an der Luft bis 723 K in Vol.-% 15

H_2O-Abgabe beim Erhitzen an der Luft bis 723 K in Masse-% 8,5

Beispiel 2 (Aktivierung der Katalysatoren)

Der Katalysator, gemäß Beispiel 1 hergestellt, wurde ungeglüht in einen Reaktor eingebaut, mit einem H_2S-haltigen (0,7 - 1,5 Vol.-% H_2S) Kreislaufgas bei 30.0 M Pa geschwefelt, in dem der Katalysator in Stufen bis 643 K aufgeheizt wurde und der Katalysator dabei aus der oxidischen Form in die sulfidische Form unter Abgabe von Wasser und Aufnahme von ca. 12 Masse-% S überging. In einer komplexen Reaktion entstehen aus den Stickstoffverbindungen, die hier als Nitrat und Ammoniumverbindungen vorliegen, vorzugsweise N_2, in kleinen Mengen auch NH_3. Diese Reaktion erfolgt vorwiegend im Temperaturbereich von 470 bis 570 °C. Die Abgabe von N_2 ist bei etwa 550 - 570 in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit und dem durchströmenden Medium abgeschlossen.

Die Volumenschrumpfung des Katalysators betrug bei der Aufheizung im H_2S-haltigen H_2-Strom bis 720 K 12,7 Vol.-%.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Der Katalysator, gemäß Beispiel 1 hergestellt und Beispiel 2 aktiviert, wurde mit einem Vakuumdestillat geprüft.
Die Eigenschaften des Vakuumdestillats und die Prüfbedingungen werden nachfolgend aufgeführt:
Eigenschaften des Vakuumdestillats:

Siedebereich in K	653 - 813
Dichte bei 323 K	0,902
Viskosität bei 323 K in c St	55,0
Basenzahl in mg NH_3/l	450
% C_A (aromatischer Kohlenstoff)	17,5
Conradson-Test in %	0,3

Einsatzbedingungen:

Katalysatormenge in ml	300
Druck in M Pa	30
Belastung in v/vh	0,74
Temperatur in K	673
Gas:Produkt-Verhältnis in Nl/l	3000 : 1

Zum Vergleich dazu wurde der Katalysator aus Beispiel 1 geprüft, der vor den Einbau in den Reaktor fünf Stunden bei 773 K an der Luft in einem Muffelglühofen thermisch behandelt worden war. Nach dem Aufheizen in H_2S-haltigen H_2-Strom (gemäß Beispiel 2) betrug die Schrumpfung dieses Katalysators nur ca. 2 %. Die Ergebnisse der Prüfung beider Katalysatoren werden in der unten stehenden Tabelle aufgeführt.
Es zeigt sich, daß unter sonst identischen Bedingungen eine deutliche Verbesserung der Hydrierproduktkennwerte bei den erfindungsgemäßen Katalysator gegenüber dem Vergleichs-Katalysator feststellbar ist.

Tabelle : Kennwerte der Hydrierprodukte

	erfindungsgemäßer Katalysator	Vergleichs-katalysator
D_{50} [g/cm³]	0,835	0,845
< 350 °C [Vol.-%]	25	18
V_{50} [c St]	9,6	12,0
BZ [mg NH_3/l]	60	112
% C_A	8,0	8,7
Jodzahl [g/100 g]	3,6	4,8

Erfindungsanspruch

1. Katalysator zur hydrierenden Behandlung schwerer Kohlenwasserstofffraktionen mit dem Ziel der Schmierstoffgewinnung, bestehend aus Nickel- sowie Molybdän- und/oder Wolframverbindungen sowie einem röntgenamorphen Alumosilikat, wobei wenigstens das Nickel in Form der ungeglühten Verbindungen vorliegt, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator strukturelle OH-Gruppen enthält, die mindestens 6 Masse-% Wasser, bezogen auf die Katalysatormasse, entsprechen, daß der Katalysator zu einer Volumenschrumpfung von mindestens 5 Vol-% fähig ist, wenn er auf eine Temperatur von 723 K erhitzt wird und daß weder die Traegerkomponente noch der gesamte Katalysator im Verlauf der Herstellung einer höheren Temperatur als 570 K ausgesetzt werden.

2. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator Stickstoffverbindungen in Form von NH_4^+ oder NO_3^- enthalten kann.