



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205697

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 31 01 79

(21) (PV 675-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 29 07 83

(51) Int. Cl³

B 01 J 23/85

(B 01 J 23/85, 21/12)

C 10 G 45/50

(75)

Autor vynálezu

JIRÁTOVÁ KVĚTUŠE ing. CSc., PRAHA, NOVÁK VÁCLAV ing. CSc., LITVÍNOV
ČÍROVÁ ALENA ing., HAMR U LITVÍNOVA a GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE

(54) Způsob přípravy katalyzátoru pro výrobu vysokoindexových olejů hydrogenací ropných destilačních frakcí

1

Vynález se týká způsobu výroby zlepšeného katalyzátoru pro proces současné hydrogenace, selektivního štěpení a izomerace ropných frakcí, obsahujících aromatické uhlovodíky, sirné, dusíkaté a kyslíkaté sloučeniny, prováděný za účelem získání hluboko rafinované olejové frakce vhodné pro výrobu mazacích olejů s vysokým viskozitním indexem.

Katalytické zpracování těžkých ropných frakcí, zahrnující současnou hydrogenaci, selektivní štěpení a izomeraci, se provádí s cílem odstranění škodlivých nebo nežádoucích sloučenin, jako jsou sloučeniny síry a dusíku, které zhoršují barvu a oxidační stabilitu oleje a aromatických uhlovodíků, zhoršujících viskozitní index a za určitých podmínek oxidační a barevnou stálost výrobků.

Oleje s vysokým viskozitním indexem mají vyšší obsah méně rozvětvených alkánů, obsahují málo kondenzované cyklány s jedním nebo několika dlouhými postranními řetězci a hlavně prakticky neobsahují kondenzované aromatické uhlovodíky s krátkými alkanickými řetězci. Aromatická složka vysokoindexových olejů je zastoupena v podstatě jednokruhovými aromáty s dlouhými bočními řetězci, jejichž obsah je nejvýše 10 až 15 % hm. Obsah sirných a dusíkatých sloučenin je obvykle velmi nízký a činí maximálně 0,01 % hm. síry a maximálně 100 ppm dusíku.

2

K přeměně těžké ropné frakce obsahující např. více než 75 % aromátů a více než 2 % síry na frakci s vysokým viskozitním indexem, tj. s malou závislostí viskozity na teplotě, je třeba hluboké změny jejího složení. Tato změna je výsledkem souboru reakcí, zejména hydrogenace aromatických uhlovodíků na cyklány, selektivního štěpení cyklických kruhů za vzniku izoalkánů a izomerizace cyklánů a parafinů na uhlovodíky kapalně za normálních a snížených teplot. Přítomnost jednoduchých aromátů s dlouhými řetězci (alkylbenzenů) je do jisté míry žádoucí, protože mají poměrně vysoký viskozitní index, vyšší viskozitu v porovnání s alkány se stejnou molekulovou hmotností a zlepšují i mazací schopnosti oleje. Přítomnost aromatických uhlovodíků s dvěma a více kruhy naopak nežádoucí, protože jejich viskozita je značně závislá na teplotě, což je nepříznivé.

Vhodnými katalyzátory k uskutečnění souboru žádaných reakcí jsou např. kombinace kysličníků nebo sirníků kovů VI. a VIII. skupiny na nosičích s vyrovnanými kyselými vlastnostmi. Mezi takové kyselé nosiče patří systémy založené na kombinaci $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}^-$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{F}^-$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PO}_4^{3-}$, Ca^{2+} silikáty a hlavně krystalické, mikrokrytalické či rentgenoamorfni alumosilikáty s různým poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Zdůrazňuje se, že na rozdíl od katalyzátorů doporučovaných a užívaných pro záměrné hydrogenační štěpení (hydrokra-

kování] na plyny, benzin a destilátová paliva, kde se používají nosiče silně kyselé, jsou pro hydrogenační přípravu vysokoindexových olejů nejvhodnější katalyzátory se slabou až střední kyselostí a s vyváženou hydrogenační a štěpící aktivitou. Je známo, že při nedostatečné štěpící a současně vysoké hydrogenační funkci katalyzátoru se získá produkt s vysokým obsahem kondenzovaných cyklánů vznikajících nasycením aromatických uhlovodíků. Převaha štěpných vlastností katalyzátoru nad hydrogenačními vede naopak k nadměrnému štěpení nasycených molekul, k odštěpení bočních řetězců z alkylaromátů, k zvýšené tvorbě plynů a lehkých kapalných uhlovodíků a hromadění kondenzovaných aromátů v těžkých podílech produktu, což je nežádoucí.

Složení amorfních alumosilikátů, které tvoří základ většiny katalyzátorů pro uvedený proces, je závislé na druhu zpracovávané suroviny a pracovních podmínkách procesu a mění se v hmotnostním poměru $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 100:1$ až $1:100$, nejčastěji v rozmezí $10:1$ až $1:50$.

Mezi běžné způsoby výroby amorfních alumosilikátů patří např. srážení roztoků křemičitanů alkalických kovů roztoky hlinitých solí při určitých podmínkách zředění, teploty a pH, dále koprecipitace roztoků křemičitanů alkalických kovů a hlinitanů zředěnými kyselinami, např. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , pufovanými roztoky amoniakálních solí, plynným kyslíčným uhlíkatým či siřičitým atd., nebo sycení alumohydrátu parami chloridu křemičitého a jiné známé metody.

Všechny tyto metody vyžadují obecně hluboké dodatečné čištění vzniklého alumosilikátu od přítomných nežádoucích nečistot, jako jsou ionty Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , SO_3^{2-} nebo jejich kombinace. Tato čistící operace se provádí buď promýváním vodou nebo výměnou iontů a v některých případech též vytěsňováním v plynné fázi, např. odstraněním Cl^- pomocí plynného NH_3 . Výměna iontů, prováděná téměř výlučně ve vodném prostředí, vyžaduje použití nadměrného množství vody, závislého na požadovaném stupni odstranění výše uvedených nečistot a na technologickém uspořádání výměny. Velké spotřeby vody představují poměrně značnou částku ve výrobních nákladech, promývací operace vyžaduje instalaci velkoobjemových nádob a zařízení a má za následek dlouhodobé zdržení materiálu ve výrobním uzlu. Promývací vody obsahují odstraňované soli ve velmi nízkých koncentracích, hlavně ke konci operace, a jejich regenerace není vždy ekonomicky výhodná a jednoduchá.

Způsobem výroby katalyzátoru a nosiče pro tento katalyzátor, při němž se peptizovaný hydrát kyslíčnicku hlinitého neobsahující žádné nečistoty a škodliviny uvede do styku s hydrosolem kyseliny křemičité za podmínek umožňujících alespoň částečnou tvorbu aluminosilikátů, se dosáhne katalyzátoru s velmi plochou křivkou závislosti štěpící aktivity na teplotě, která je vyvolána malým obsahem silně kyselých center o síle kyselosti větší než odpovídá 85 až 92 % H_2SO_4 a malou závislostí celkové kyselosti

na obsahu SiO_2 . Takový katalyzátor je výhodný tím, že má při použití v procesu sníženou citlivost vůči vlivu zvýšené pracovní teploty, hlavně v oblasti ostrých teplotních podmínek, což je výhodné při zpracování takových surovin, jejichž přeměna je doprovázena velkou změnou entalpie, tj. vývojem tepla, čímž může dojít k místnímu přehřevu katalyzátoru v pevném loži.

Nevýhodou tohoto způsobu výroby nosiče a katalyzátoru je skutečnost, že při alespoň částečném zreagování alumohydrátu hydrosolém kyseliny křemičité, popřípadě po přidání sloučenin kovů skupiny VI.A a VIII. vzniká hmota obtížně tvarovatelná na běžných šnekových extruderech a po vyžhání málo porézní nosič nebo katalyzátor, popřípadě se v procesu operace sušení a žhání rozpadají. Obtížná tvarovatelnost působí potíže při vlastním technologickém zpracování katalytické hmoty a nízkoporézní katalyzátor vyvolává nadměrné náklady na aktivní složky obsažené v celkovém potřebném objemu katalyzátoru.

Nový způsob výroby katalyzátoru podle vynálezu odstraňuje výše uvedené nevýhody při technologickém zpracování katalyzátoru, současně však zachovává výhodnou plochou křivku závislosti štěpící aktivity na teplotě.

Postup podle vynálezu spočívá v tom, že se alumohydrát kyslíčnicku hlinitého v podstatě neobsahující žádné škodliviny a nečistoty uvede do styku s hydrogelem kyseliny křemičité a se sloučeninami kovů skupiny VI.A a VIII. za podmínek umožňujících vznik pasty o konzistenci vhodné k protlačování na šnekových extruderech.

Způsob přípravy katalyzátoru pro výrobu vysokoindexových olejů hydrogenací ropných destilačních frakcí nebo odasfaltovaných destilačních zbytků, obsahujícího sloučeniny kovů skupiny VI.A a VIII. a nejvýše 0,1 % hmot. alkalických kovů anebo kovů alkalických zemin, v přepočtu na Na_2O , na porézním nosiči tvořeném z 1,0 až 80 % hmot. kyslíčnickem křemičitým a z 20,0 až 99,0 % hmot. kyslíčnickem hlinitým s peptizovaného hydroxidu hlinitého s obsahem alkalických kovů a kovů alkalických zemin nejvýše 0,5 % hmot., s výhodou nejvýše 0,1 % hmot., na obsažený Al_2O_3 , vyjádřeno v molárním přepočtu na Na_2O , působením kyseliny křemičité a přidavku sloučenin kovů skupiny VI.A a VIII. do takto vzniklé pasty spočívá podle vynálezu v tom, že na uvedený hydroxid hlinitý se působí hydrogelem kyseliny křemičité s obsahem alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin nejvýše 0,1 % hmot. na obsažený SiO_2 , vyjádřeno v molárním přepočtu na Na_2O , připraveným koagulací sólu kyseliny křemičité vodnými roztoky kyselin, zásad nebo solí, v koncentraci 0,1 až 10 % SiO_2 .

Peptizovaný hydroxid hlinitý je tvořen Al_2O_3 modifikace böhmitu, pseudoböhmitu, bayeritu nebo nordstanditu. Jako peptizující sloučenina se přidávají soli silných nebo slabých kyselin kovů VI. a/nebo VIII. skupiny, vybrané ze skupiny

octany, mravenčany, dusičnany, chloridy a šťavelany niklu a kobaltu v množství 0,02 až 0,5, výhodně 0,05 až 0,1 ekvivalentů obsažených aniontů na mol. Al_2O_3 . Hydrogel kyseliny křemičité se připraví koagulací sůlu kyseliny křemičité vodnými roztoky kyselin, zásad nebo solí v koncentraci 0,1 až 10 % na SiO_2 . Kovy skupiny VI.A a VIII. jsou Ni, Co a Fe nebo jejich směsi, popřípadě Mo, W a V nebo jejich směsi, nebo kombinace kovů obou skupin a celkový obsah jejich sloučenin je 5 až 30 % hmot., vztaženo na hotový katalyzátor, přičemž atomový poměr obsažených kovů $[\text{Co} + \text{Ni}] : [\text{Mo} + \text{V}]$ leží v mezích 1:20 až 5:1, výhodně 1:1 až 1:3.

Hydrát hlinitý jako jedna z výchozích složek se může používat buď ve formě sušeného prášku, nebo tzv. mokrého koláče, vzniklého jako produkt po promytí vysrážené suspenze.

Hydrogel kyseliny křemičité se připraví ze sůlu kyseliny křemičité obsahujícího 5 až 35 % SiO_2 ve vodě (výhodně získaného podle čs. patentu č. 132 722) a běžně 0,01 až 0,1 % Na_2O v přepočtu na SiO_2 . Hydrogel se připraví ze sůlu jeho koagulací, kterou vyvolávají silné elektrolyty, jako kyseliny, zásady nebo soli v koncentracích 0,01 až 10 % v přepočtu na SiO_2 .

Pro umožnění dostatečně vzájemné reakce mezi hydrátem hlinitým a hydrogelem kyseliny křemičité je potřebné, aby alespoň část hydrátu hlinitého byla převedena na rozpustnou nebo peptizovanou formu. Tato operace se běžně provádí přidáním vhodné kyseliny reagující látky, jako HNO_3 , CH_3COOH , HCOOH , HOCH_2COOH , $(\text{COOH})_2$, hlinitých solí, komplexů jednomocných nebo vícemocných alkoholů s kyselinou boritou. Nyní bylo zjištěno, že žádaného účinku peptizace lze dosáhnout přidáním solí aktivních kovů, jako jsou např. octany, dusičnany, šťavelany a mravenčany niklu a kobaltu. Výše peptizační teploty závisí na morfologické struktuře alumohydrátu. U alumohydrátů böhmitické, pseudoböhmitické a nordstanditické struktury dostačuje provádět peptizaci při teplotách 20 až 50 °C. Výhodně se peptizace alumohydrátu a reakce s hydrogelem SiO_2 provádí v účinném hnětacím zařízení, např. kulovém nebo jiném podobném zařízení.

Přednosti postupu výroby katalyzátoru podle vynálezu i vlastností katalyzátoru v procesu výroby vysokoindexových olejů jsou uvedeny v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

K 2000 g hydrátu hlinitého böhmitické struktury obsahujícímu 65,75 % hmot. Al_2O_3 a 0,02 % hmot. Na_2O se do hnětáku přidá 902 g hydrogelu kyseliny křemičité a 690 g dusičnanu nikelnatého. Vznikne sypká hmota, ke které se po 10 min přidá 100 ml H_2O . Po 1 h hnětení při teplotě 56 °C se přidá 450 g molybdenanu amonného s 0,5 % CH_3COOH . Po krátkém prohnětení se pasta protlačuje při tlaku 4 MPa matricí o průměru 4 mm. Celková doba hnětení byla 2 h. Po vyžhání katalyzátor obsahuje 15 % MoO_3 , 8 % NiO , 15 % SiO_2 , jeho pevnost břitová je 24 N a pevnost na částici 67 N, nasáklivost 32 %, sypná hmotnost 660 g/l. Katalyzátor byl označen A.

Příklad 2

15 000 g hydroxidu hlinitého böhmitické struktury s velikostí zrna pod 0,2 mm s obsahem Al_2O_3 69,8 % hmot. a Na_2O 0,02 % hmot. se mísí v hnětáku o objemu 50 l se 7000 g H_2O a 300 g ledové kyseliny octové. Ke vzniklé pastě se za hnětení přidá po částech 8750 g sůlu kyseliny křemičité s obsahem 30 % SiO_2 a 0,008 % Na_2O . Po 4 h hnětení se k pastě přidá 3500 g krystalického $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a hněte další 1 hodinu. Po přidavku 3370 g molybdenanu amonného k pastě se přidá dalších 2000 g vody. Celková doba hnětení pasty je 6 hodin, pak se hmota tváří na protlačovací stroj do výtlačků. Po vyžhání má katalyzátor složení 13,12 % hmot. SiO_2 , 4,90 % hmot. NiO , 17,35 % hmot. MoO_3 , 0,06 % hmot. Na_2O , zbytek je Al_2O_3 . Jeho pevnost břitová je 10 N, pevnost na částici 38 N, nasáklivost 25 %, sypná hmotnost 930 g/l. Katalyzátor byl značen B.

Příklad 3

K 200 g hydrátu hlinitého bayeritické struktury obsahujícímu 65,7 % hmot. Al_2O_3 a 0,02 % hmot. Na_2O se do hnětáku přidá 90 g hydrogelu kyseliny křemičité s obsahem 30 % SiO_2 a 0,008 proc. Na_2O a 4 g ledové kyseliny octové. Po 4 h hnětení se vzniklá pasta protlačuje na protlačovací stroj do výtlačků o průměru 4 mm. Po sušení při 120 °C a žhání při 500 °C se výtlačky sytí amoniakálním roztokem molybdenanu amonného a dusičnanu nikelnatého takové koncentrace, že katalyzátor po vyžhání při teplotě 500 °C má složení 15 % SiO_2 , 8 % hmot. NiO , 15 proc. hmot. MoO_3 , 0,06 % hmot. Na_2O , zbytek je Al_2O_3 . Pevnost břitová je 22 N, pevnost na částici 58 N, nasáklivost 34 %, sypná hmotnost 630 g/l. Katalyzátor byl označen C.

Příklad 4

Katalyzátory A, B, C a nikl-wolframový komerční katalyzátor používaný při zpracování vakuových destilátů na surovinu pro přípravu mazacích olejů se testují na průtokových reaktorech s objemem katalyzátoru 200 cm^3 . Katalyzátory se testují drcené na zrno 1 až 2 mm za tlaku vodíku 15 MPa a rychlosti nástřiku 0,5 kg/h v rozmezí teplot 390 až 420 °C. Poměr vodíku k nástřikované surovině je 1000:1. Katalyzátory se před pokusem aktivují a síří směsí vodíku a sirovodíku.

Pro testování se použije střední vakuový destilát z ropy typu romaškinské:

Hustota/20 °C	933 kg/m ³
Teplota tuhnutí	+41 °C
Viskozita při 100 °C	12,8 mm ² /s
Obsah síry	2,18 % hmot.
Destilační rozmezí (5 až 90 % obj.)	420 až 550 °C
Viskozitní index po laboratorním odparafinování na teplotu tuhnutí -12 °C	39
Obsah aromaticky vázaného uhlíku C_A	20,1 % hmot.

Hydrogenovaný produkt se rozdestiluje za sníženého tlaku na destilát do 370 °C, olejovou mezifrakci o destilačním rozmezí 370 až 390 °C a zbytek nad 390 °C. Zbytek se odparafinuje směsí aceton : benzen : toluen v poměru 40:30:30 a odparafinovaný olej se hčdností. Výsledky analýz pro oleje s viskozitním indexem 105 a 120 jsou uvedeny v tabulce.

Katalyzátor A, B a C, jejichž příprava je uvedena v příkladech 1, 2 a 3, mají lepší aktivitu

a selektivitu než komerční nikl-wolframový katalyzátor používaný pro tento proces. Katalyzátory A a C připravené podle vynálezu mají lepší vlastnosti než katalyzátor B připravený podle příkladu 2 a umožňují přípravu mazacích olejů s vysokým viskozitním indexem při nižší teplotě a s vyšším výtěžkem při zachování dobrého stupně rafinace aromatických uhlovodíků.

Katalyzátor	A		B		C		Komerční nikl-wolframový katalyzátor	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Výtěžek neodparafinovaného zbytku nad 390 °C po oddestilování lehkých frakcí z odtahu (teplota vzplanutí nad 220 °C) % hmot.	67	58	64	52	66	57	60	43
Vlastnosti odparafinovaného oleje (teplota tuhnutí -12 °C):								
Viskozitní index	105	120	105	120	105	120	105	120
Viskozita 100 °C mm ² /s	6,5	5,5	6,60	5,40	6,5	5,5	5,57	4,52
Obsah bazického dusíku mg/l	0	0	2	0	0	0	0	0
Obsah aromaticky vázaného uhlíku C _A (n-d-M) %	7,5	7,0	7,5	6,0	7,3	6,9	8,2	8,0
Obsah triaromátů — ultrafialovou spektroskopií	1,50	1,70	1,45	1,65	1,45	1,70	1,83	2,27
Teplota nutná pro dosažení VI (aktivita) °C	400	415	408	418	401	415	417	422

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy katalyzátoru pro výrobu vysokoindexových olejů hydrogenací ropných destilačních frakcí nebo odasfaltovaných destilačních zbytků, obsahujícího sloučeniny kovů skupiny VI.A a VIII. a nejvýše 0,1 % hmot. alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin, v přepočtu na kysličník sodný, na porézním nosiči tvořeném z 1,0 až 80 % hmot. kysličníkem křemičitým a z 20,0 až 99,0 % hmot. kysličníkem hlinitým z peptizovaného hydroxidu hlinitého s obsahem alkalických kovů a kovů alkalických zemin nejvýše 0,5 % hmot., s výhodou nejvýše 0,1 % hmot., na obsažený kysličník hlinitý, vy-

jádřeno v morálním přepočtu na kysličník sodný působením kyseliny křemičité a přidavku sloučenin kovů skupiny VI.A a VIII. do takto vzniklé pasty, vyznačený tím, že na uvedený hydroxid hlinitý se působí hydrogelem kyseliny křemičité s obsahem alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin nejvýše 0,1 % hmot. na obsažený kysličník křemičitý, vyjádřeno v morálním přepočtu na kysličník sodný připraveným koagulací sólu kyseliny křemičité vodnými roztoky kyselin, zásad nebo solí v koncentraci 0,1 až 10 % kysličníku křemičitého.