



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212696

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 17 03 80
(21) (PV 1817-80)

(51) Int. Cl.³

C 10 G 49/04

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 10 84

(75)
Autor vynálezu

NOVÁK VÁCLAV ing., CSc., VYBÍHAL JAROMÍR, ing., SMRŽ ZDENĚK ing.,
VÍZNER MILOSLAV, ANTKOWICZ ERICH, LITVÍNOV

(54) Způsob výroby mazacích olejů

Vynález se týká výroby mazacích olejů hydrogenací nebo hydrokrakováním viskózních ropných frakcí.

Hydrogenací nebo hydrokrakováním ropných vakuových destilátů nebo propanových deasfaltizátů za vyššího tlaku, obvykle výše 8 až 10 MPa lze připravit rafinované mazací oleje s viskozitním indexem až do 130 a bez použití selekční rafinace. Přitom vakuový destilát nebo propanový deasfaltizát prochází spolu s vodíkem za vyšších teplot a tlaku reakčním systémem s pevně uloženým hydrogenačním nebo hydrokrakovacím katalyzátorem nebo jejich kombinací. Následkem probíhající rafinačních, hydrogenačních, štěpných a izomeračních reakcí a v závislosti na pracovních podmínkách vzniká určité množství uhlovodíkových plynů, sirovodík, čpavek, benzinové a petrolejové frakce, plynový olej, lehčí olejové frakce a rafinované těžší olejové frakce nebo zbytek.

Po rozdestilování hydrogenované směsi jsou z hlediska výroby mazacích olejů důležité lehčí olejové frakce, případně těžší olejové frakce a zbytek (olejový hydrogenát), které se dále zpracovávají běžnými rafinérskými postupy, jako je odparafinování, dorafinace hlinkou nebo hydrogenační dorafinace a takto upravené komponenty se používají pro přípravu jednotlivých druhů mazacích olejů, přičemž viskózní frakce a zejména zbytkový olejový hydrogenát se používá hlavně pro přípravu automobilových motorových olejů.

Při výrobě mazacích olejů hydrogenací nebo hydrokrakováním dochází k výrazným změnám v uhlovodíkovém složení výchozí suroviny a k rafinaci sirných, dusíkatých a kyslíkatých sloučenin. Nenasycené a aromatické uhlovodíky přecházejí postupně v nasycené a naftenické uhlovodíky. Současně dochází k štěpení uhlikatých řetězců a kruhů a rovněž k izomeraci parafinických uhlovodíků nebo bočních řetězců. Průběh jednotlivých frakcí je závislý na výchozí surovině, podmínkách procesu a zejména použitém katalyzátoru.

212696

Následkem výše uvedených reakcí se u odpovídajících olejových frakcí suroviny zvyšuje viskozitní index, snižuje obsah aromatických uhlovodíků, obsah síry, dusíku, zlepšuje se barva spod. Z hlediska dosažení co nejvyššího viskozitního indexu je nejvýhodnější, aby vznikaly uhlovodíky obsahující aromatický nebo naftenický okruh s dlouhými bočními normálními nebo izoparafinickými řetězci. Pro dosažení vysokého viskozitního indexu jsou proto žádoucí i izomerační vlastnosti katalyzátoru. Tyto vlastnosti se snížením pracovního tlaku zvyšují a zabezpečují dosažení vysokého viskozitního indexu hydrogenovaného oleje bez výrazného zvyšování teploty nebo snižování objemové rychlosti.

Pro přípravu hydrogenovaných olejů s viskozitním indexem v rozmezí 90 až 130, případně vyšším, byla vypracována a patentována řada katalyzátorů s obsahy kovů VI. a VIII. skupiny periodického systému na bázi aluminu, aluminu a alumosilikátů nebo s obsahem různých kyselých složek, jako je H_3PO_4 , kyselina boritá, fluor, které umožňují přípravu olejů s požadovaným viskozitním indexem při poměrně nízkém tlaku a vysokých objemových rychlostech nástřiku, tj. za podmínek, které jsou z hlediska ekonomie procesu velmi výhodné, neboť za těchto podmínek je i nižší spotřeba vodíku a pracuje se s vyššími výkony.

Využití těchto výhodných vlastností navrhovaných katalyzátorů brání ta okolnost, že se sice při práci s nimi dosáhne požadovaných viskozitních indexů olejů a zvýšením teploty i vysokých viskozitních indexů, ale některé vlastnosti hydrogenovaných olejů, jako je např. stupeň rafinace vícejaderných aromatických uhlovodíků, případně polárních látek, jsou nevyhovující. Následkem toho jsou obsahy těchto látek v hydrogenovaných olejích poměrně vysoké. Při hydrokrakování vakuových destilátů nebo propanových deasfaltizátů za mírných podmínek na surovinu pro přípravu mazacích olejů se převážná část méně žádoucích kondenzovaných aromaticko-naftenických uhlovodíků velmi rychle mění při průchodu přes katalyzátor na jednoduché aromatické a naftenické uhlovodíky s bočními řetězci.

Tento přechod není jednoduchý a probíhá přes řadu meziproduktů, u kterých se postupně snižuje počet aromatických kruhů a stoupá nasycenost vodíkem. S poklesem koncentrace aromatických a polárních látek v reakční směsi zpomaluje se rychlost těchto přeměn a v produktu zůstává část těchto látek nebo meziproduktů, které svými nepříznivými vlastnostmi ovlivňují i vlastnosti vyrobeného oleje.

Rychlost odbourávání vícejaderných i polárních látek je závislá na charakteru výchozí suroviny. Například ropy západosibiřské a ropy typu romáškinské mají vysoký aromatický charakter. Vakuové destiláty z vysoce aromatických rop mají i vysoký obsah vícejaderných aromatických uhlovodíků a nízký viskozitní index. V takových případech se obtížněji dosahuje požadovaného viskozitního indexu a zejména se těžko odbourávají zbytkové obsahy vícejaderných aromatických uhlovodíků, případně polárních látek. Tyto látky obsažené v množství od 0,1 do několika procent nemají vliv na hodnotu viskozitního indexu, ale způsobují zhoršení barvy a zejména oxidační stálosti.

Při teplotách v oblasti 160 °C a výše přecházejí na látky pryskyřičnato-asfaltového charakteru, které jsou zdrojem například zvýšené tvorby laků a karbonu v motoru a olej s obsahem těchto látek nelze prakticky použít pro mazání tepelně namáhaných částí motoru. Zbytkový obsah nežádoucích vícejaderných aromátů v olejových hydrogenátech lze také ovlivnit vhodnou volbou reakčních podmínek, tj. tlaku, objemové rychlosti a katalyzátoru. Při přípravě olejového hydrogenátu s určitým viskozitním indexem hydrogenací nebo hydrokrakováním se sniží, případně úplně odstraní vícejaderné uhlovodíky aromatické zvyšováním tlaku vodíku nebo snižováním objemové rychlosti nástřikované suroviny.

Pro úplné nebo téměř úplné odstranění těchto látek za použití stávajících komerčních katalyzátorů nebo katalyzátorů patentovaných a doporučených pro tento proces, jsou ale nutné značně vysoké tlaky vodíku a velmi nízká objemová rychlost a tím se stává celý proces neekonomický a prakticky nerealizovatelný. Proto jsou také v technické a patentové literatuře uváděny postupy, které dodatečně snižují obsah těchto látek v hydrogenovaném oleji

v dalším stupni a tím zvyšují jeho kvalitu a zejména oxidační a tepelnou stálost, světelnou stabilitu a množství úsad vypadávajících z oleje při jeho stárnutí. Jsou to jednak speciální hydrogenační a hydrokrakovací procesy pracující se selektivními a citlivými katalyzátory, obvykle s obsahem Pd, Pt. Dále jsou to extrakční procesy se selektivními rozpouštědly nebo i chemické postupy. Uvedenými způsoby se dosáhne dodatečného snížení, případně úplného odstranění vícejaderných aromatických uhlovodíků z hydrogenovaného oleje, ale znamená to zavádění dalších nákladných postupů do technologie výroby olejů a tím se stává tato technologie složitou, náročnou na investiční prostředky a méně ekonomicky výhodnou.

Pro stanovení obsahu vícejaderných aromatických uhlovodíků byla použita metoda podle N. Mosescu: "Revista de Chimie", 26, str. 342 (1975) umožňující na základě spektra sledovaného oleje v ultrafialové oblasti stanovit obsah diaromátů a triaromátů.

Aromatické uhlovodíky s ještě větším počtem kruhů než mají diaromáty a triaromáty poskytují absorpční maxima ve viditelné oblasti a této vlastnosti bylo využito pro stanovení jejich přítomnosti a relativního obsahu v hydrogenovaných olejích. Jedná se o absorpční maxima v oblasti 380 a 440 nm, přesněji při vlnových délkách 378, 385, 431 a 439 nm. Bylo zjištěno, že zejména přítomnost polyaromátů s absorpčním maximem v oblasti 440 nm, tj. při 439 nm, má výrazný zhoršující vliv na oxidačně tepelnou stálost olejů a obsah polyaromátů v oleji je posuzován podle absorpce při této vlnové délce. Obsah polyaromátů se stanovil tak, že se navážka oleje okolo 10 g rozpustila v spektrálně čistém heptanu. Pro stanovení spektra byl použit přístroj Spektor UV-VIS. Je to dvoupaprskový registrující spektrální fotometr na měření absorpce v ultrafialovém i ve viditelném pásmu spektra. Vzorky byly měřeny oproti čistému rozpouštědлу.

Pro výpočet obsahu byla použita metoda základní linie a obsah vypočten podle vzorce

$$O = \frac{T_1 - T_2}{C}$$

kde je

- T_1 propustnost v % v bodě na základní linii při vlnové délce 439 nm,
 T_2 propustnost (transmise) v % v absorpčním maximu při vlnové délce 439 nm,
 C koncentrace oleje v g/100 cm³,
 O obsah polyaromátů.

Vypočtený obsah je prakticky relativní, protože skutečné absorpční koeficienty uvedených polyaromátů nejsou známy. Nicméně takto stanovený obsah je dostatečný pro posouzení charakteru připraveného hydrogenovaného oleje.

Nyní bylo námi nalezeno, že lze připravit jednostupňově hydrogenované oleje neobsahující vůbec nebo v podstatě menší míře polyaromáty a tudíž se zlepšenou oxidačně-tepelnou stálostí.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že hydrogenované oleje s viskozitním indexem 80 až 130 se zvýšenou oxidačně-tepelnou stálostí a s nízkým nebo nulovým obsahem polyaromatických uhlovodíků poskytujících absorpční maximum v oblasti 380 nebo 440 nm se vyrábějí z ropných vakuových destilátů sirných a středněsirných rop hydrogenací nebo hydrokrakováním tak, že se uhlovodíková frakce podrobí hydrogenaci nebo hydrokrakování v jednom stupni za tlaku vodíku 10 až 25 MPa, objemové rychlosti 0,3 až 1,5 obj./obj./hod., při teplotách 350 až 440 °C a při objemovém poměru vodíku k surovině 560 až 2 000 za přítomnosti katalyzátoru s obsahem kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na aktivním kysličníku hlinitém buď samotném, nebo aktivovaném SiO₂ ve formě silikagelu nebo silikasolu, případně na aluminosilikátech a promotorováním aktivací s fluoridem hlinitým ve formě 0,5 až trihydrátů v množství odpovídajícím 0,5 až 10 % hmot. fluoru ve vyžíhaném katalyzátoru. Katalyzátor obsahuje s výhodou 15 až 50 % MoO₃ nebo WO₃ a 5 až 20 % NiO nebo CoO a fluor je přítomen ve formě AlF₃ a SiF₄, případně NiF₂.

Promotorování katalyzátoru fluoridem hlinitým v hydratované nebo zčásti hydratované formě má příznivý vliv na celkovou hydrogenační aktivitu katalyzátoru a zejména na schopnost katalyzátoru odbourávat vícejaderné aromatické uhlovodíky. Tím se dosáhne zlepšení uhlovodíkového složení a zlepšení barvy olejového hydrogenátu a jeho oxidačně-tepelné stability.

Přídavkem fluoridu hlinitého lze kromě toho dosáhnout i zlepšení aktivity, tj. snížení reakční teploty nutné pro přípravu oleje s určitým viskozitním indexem a zlepšení selektivity, tj. výtěžku hydrogenovaného oleje, podle toho k jakému typu nosiče je fluorid hlinitý přidáván. U nosičů, které již mají optimální obsah i formu SiO_2 pro tento proces, se dosáhne zlepšení těchto vlastností v menší míře než například v případě nosičů představujících samotný aktivní kysličník hlinitý, kde se dosahuje výrazného zlepšení aktivity a selektivity.

Přídavek AlF_3 se projevuje příznivěji na vlastnostech katalyzátoru než obdobná působení fluorem nebo kyselinou fluorovodíkovou. Při stejném obsahu fluoru v katalyzátoru se v případě přídavku AlF_3 dosahuje lepší hydrogenační aktivity, nižšího obsahu polyaromátů a obvykle i vyšší selektivity, tj. vyššího výtěžku olejového hydrogenátu.

Kromě toho v tomto případě obsah fluoru v průběhu použití katalyzátoru neklesá, zatímco u katalyzátorů aktivovaných fluorem nebo kyselinou fluorovodíkovou se obsah fluoru postupně snižuje.

Zvýšení aktivity katalyzátoru pro uvedený proces a tím i zlepšení kvality produktu a zejména jeho stálosti lze dosáhnout i speciální aktivací katalyzátoru, a to buď při jeho vlastní přípravě nebo při tepelném zpracování nebo také při předúpravě sířením před použitím. Tato aktivace spočívá v působení samotné HF uvolněné z AlF_3 hydrátu nebo $\text{HF} + \text{SiF}_4$, případně jiných sloučenin fluoru buď jednotlivě, nebo společně v kombinaci jako AlF_3 a AlF_3 hydrátu, případně volné HF obsažené v AlF_3 nebo NaAlF_6 apod. Aktivaci možno provést přídavkem AlF_3 žíhaného nebo sušeného AlF_3 v podobě 0,5 až trihydrátu přímo při kooprecipitaci kovových substancí vnášených do katalyzátoru. Aktivaci lze také provést při tepelném zpracování katalyzátoru, přičemž SiF_4 vzniklý reakcí HF s SiO_2 v hydrogelu způsobuje zvýšení aktivity katalyzátoru.

Při tepelné aktivaci dochází také ke vzniku NiF_2 působením volné HF v AlF_3 hydrátu na rozpustné sloučeniny niklu. Aktivaci katalyzátoru sloučeninami fluoru je možno provést u katalyzátorů obsahujících kovy VI. a VIII. periodické skupiny nanášené buď jen na alumině, nebo na alumosilikátu. Je možno tedy použít pro zpracování vakuových destilátů a podobných uhlovodíkových frakcí katalyzátoru na bázi aluminu a kovů VI. a VIII. periodické skupiny, zejména WO_3 , MoO_3 , NiO , CoO aktivovaného sloučeninami fluoru nebo je možné zvýšit aktivitu katalyzátoru vhodným vnesením ještě SiO_2 ve formě hydrogelu nebo solu, případně vyžíhaného jemně dispergovaného xogelu SiO_2 apod.

Takto jemně dispergovaný SiO_2 , sušený nebo tepelně zpracovaný až na teplotu 500°C a upravený do katalyzátoru buď přímo při jeho kooprecipitaci s Al_2O_3 a kovovými substancemi, nebo po vysrážení katalytických substancí s Al_2O_3 a přídavku sloučenin fluoru apod., potom poskytuje katalyzátory vyznačující se zvýšenou izomerací, hydrogenační a hydrokrovací aktivitou, který při zpracování vakuových destilátů nebo podobných uhlovodíkových frakcí poskytuje produkty vhodné pro přípravu vysokoindexových mazacích olejů se zvýšenou stabilitou a nízkým obsahem uhlovodíků. Při aktivaci katalyzátoru kysličníkem křemičitým v rozmezí 5 až 30 % hmot. samotným nebo současně se sloučeninami fluoru může být použito vedle silikagelu, silikasolu, vodního skla také alumosilikátu syntetického nebo přírodního, jako např. bělicí hlínky, bentonitu, křemeliny apod. Vedle amorfního alumosilikátu může být použito pro aktivaci zeolitů krystalických alumosilikátů, mordenitu, faujazitu apod.

Příklad 1

Vakuový destilát, frakce vroucí v rozmezí 380 až 526 °C ze směsi rop typu romaškinské o viskozitě 12,1 mm²/s při 100 °C, s obsahem síry 2,06 % hmot. se podrobil hydrokrakování za mírných podmínek, tj. za tlaku 15 MPa, rychlosti nástřiku 0,5 kg/1 hod. při teplotách v rozmezí 380 až 410 °C. Zpracování probíhalo na průtokovém reaktoru s objemem katalyzátoru 200 cm³ v přítomnosti technicky čistého vodíku při poměru 1 000 obj. vodíku na 1 objem nástřikové suroviny.

Byly odzkoušeny následující katalyzátory:

- I - progresivní komerční nikl-molybdenový katalyzátor HTH 544 na syntetickém křemičitanu hlinitém s obsahem 14,5 % MoO₃, 8,4 % NiO a 30,2 % SiO₂.
- II - nikl-wolframový katalyzátor na bázi Al₂O₃ a silikagelu s obsahem 29,6 % mot. WO₃, 13,1 % NiO, 22,1 % SiO₂.
- III - nikl-wolframový katalyzátor na bázi Al₂O₃ a silikagelu promotovaný HF s obsahem 28,5 % WO₃, 12,5 % NiO, 20,5 % SiO₂ a 2,1 % F.
- IV - nikl-wolframový katalyzátor na bázi Al₂O₃ a silikagelu promotovaný fluoridem hlinitým v hydratované formě a obsahující 28,1 % WO₃, 11,1 % NiO, 22,0 % SiO₂ a 1,95 % F.
- V - nikl-molybdenový katalyzátor na bázi alumosilikátu promotovaný přidavkem fluoridem hlinitým v hydratované formě a obsahující 23,5 % MoO₃, 11,8 % hmot. NiO, 19,5 % SiO₂ a 2,4 % F.

Katalyzátory byly testovány drcené na zrno 1 až 2 mm. Před nástřikem suroviny byly aktivovány působením vodíkového plynu s obsahem sirovodíku při teplotě 360 °C a převedeny do aktivní sulfidické formy. Každý katalyzátor byl testován při 3 až 4 teplotách a získány průměrné vzorky odtahu, které se dále zpracovávaly.

Hydrogenovaný produkt po uvolnění od tlaku a oddělení plynu se destilačně rozdělil na destilát a zbytek vroucí nad 390 °C s teplotou tání nad 220 °C. Zbytek se rozpustidlově odparafinoval ve dvou stupních směsí aceton : benzen : toluen při poměru rozpustidla k oleji 3,5:1 v prvním stupni. V druhém stupni odparafinování se gač z prvního stupně ředil rozpustidlem v poměru 1:1 a znovu odparafinoval. Teplota odparafinování -18 °C. Odparafinované oleje se po odpaření rozpustidla hodnotily a na základě nalezených vlastností byly stanoveny podmínky pro přípravu odparafinovaného oleje s viskozitním indexem 105 a stanoveny jeho vlastnosti, které jsou uvedeny v tabulce 1.

Katalyzátory IV a V promotované přidavkem fluoridu hlinitého vykazaly velmi dobré rafinační vlastnosti a lepší schopnosti rafinovat vícejaderné aromatické uhlovodíky. Byly v tomto případě lepší než progresivní komerční katalyzátor HTH 544 který je deklarován pro tuto technologii a představuje světovou úroveň v této oblasti. Současně byly tyto katalyzátory aktivní a poskytují vysoký účinek olejového hydrogenátu.

T a b u l k a 1

Katalyzátor	Komerční alumosilikát HTH I	Silikagel II	Silikagel + HF III	Silikagel + AlF_3 IV	V
Teplota $^{\circ}\text{C}$	393	397	392	395	390
Barva odtahu (ASTM)	1,25	1,25 až 1,5	1,0 až 1,25	0,75	0,75
Výtěžek zbytku nad 390 $^{\circ}\text{C}$ % hmot.	66,7	68	67	71,5	69,0
Barva zbytku (ASTM)	1,5	1,75	1,25 až 1,5	1	1
Odparafinovaný olej VI	105	105	105	105	105
n_D^{20}	1,4758	1,4765	1,4760	1,4750	1,4745
C_A %	7,9	7,7	7,0	6,2	6,1
diaromáty % hmot.	2,45	2,9	2,60	2,0	1,9
triaromáty % hmot.	0,77	1,1	0,80	0,40	0,45
polyaromáty	0,77	1,1	0,80	0,40	0,45

P ř í k l a d 2

Vakuový destilát stejného složení jako v příkladu 1 se podrobil hydrogenaci za tlaku 20 MPa, rychlostí nástřiku 0,5 kg/l hod. a 1,0 kg/l hod. při teplotách v rozmezí 380 až 410 $^{\circ}\text{C}$. Ostatní podmínky zpracování byly jako v příkladu 1.

Byly odzkoušeny následující katalyzátory:

- A - nikl-wolframový hydrogenační katalyzátor na Al_2O_3 s obsahem 29,2 % WO_3 a 13,1 % NiO , tj. se zvýšeným obsahem aktivních kovů,
- B - nikl-wolframový katalyzátor na Al_2O_3 aktivovaný kyselinou fluorovodíkovou s obsahem 30,2 % WO_3 , 14,0 % NiO a 2,1 % F,
- C - nikl-wolframový katalyzátor na Al_2O_3 aktivovaný přísadkou hydrátu fluoridu hlinitého AlF_3 a 0,5 H_2O a obsahující 29,8 % WO_3 , 13,8 % NiO , 2,2 % F.

Výsledky hodnocení odtahů a hydrogenovaných olejů jsou uvedeny v tabulce 2 pro případ přípravy olejů s viskozitním indexem 105. Katalyzátory obsahující fluor mají vyšší aktivitu a selektivitu než katalyzátor bez obsahu fluoru. Přitom katalyzátor C promotovaný přísadkou hydrátu fluoridu hlinitého má lepší hydrogenační vlastnosti a rafinuje dobře i složité vícejaderné aromatické uhlovodíky než katalyzátor aktivovaný kyselinou fluorovodíkovou. Současně tento katalyzátor poskytuje vyšší výtěžek oleje při odparafinování a olej s vyšší viskozitou než v případě použití nikl-wolframového katalyzátoru A.

T a b u l k a 2

Katalyzátor	A	B	C
Teplota °C	416	398	400
Barva odtahu ASTM	0,75	0,25 až 0,5	0,25
Výtěžek zbytku nad 390 °C % hmot.	60	67	66,5
Barva zbytku ASTM	1,0	0,5 až 0,75	0,5
Odparafinovaný olej:			
Výtěžek při odparafinování % hmot.	78,0	80,5	81,0
VI	105	105	105
n_D^{20}	1,4742	1,4735	1,4730
C_A % hmot.	6,4	5,1	4,2
Viskozita při 100 °C mm ² /s	6,4	6,8	6,8
Diaromáty % hmot.	1,6	1,0	0,7
Triaromáty % hmot.	0,7	0,3	0,15
Polyaromáty	0,5	0,1	0

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby mazacích olejů s viskozitním indexem 80 až 130 se zvýšenou oxidačně-tepelnou stálostí a s nízkým nebo nulovým obsahem polyaromatických uhlovodíků, poskytujících absorpční maxima v oblasti 380 nebo 440 nm z ropných vakuových destilátů nebo propa-nových deasfaltizátů sirných a středněsirných rop hydrogenací nebo hydrokrakováním, vyzna-čený tím, že surovina (uhlovodíková frakce) se podrobí hydrogenaci nebo hydrokrakováním v jednom stupni za tlaku vodíku 10 až 25 MPa, objemové rychlosti 0,3 až 1,5 obj./obj./hod., při teplotách 350 až 440 °C a při objemovém poměru vodíku k surovině 500 až 3 000 za pří-tomnosti katalyzátoru s obsahem kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na aktivním kysličníku hlinitém buď samotném, nebo aktivovaném SiO₂ ve formě silikagelu nebo silikaso-lu, případně na alumosilikátu a promotovaném tepelnou aktivací fluoridem hlinitým ve formě 0,5 až trihydrátu v množství odpovídajícím 0,5 až 10 % hmot. fluoru ve vyžíhaném katalyzá-toru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hydrogenace nebo hydrokrakování probíhá za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího 15 až 50 % MoO₃ nebo WO₃ a 5 až 20 % NiO nebo CoO.