



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **241 372 A1**4(51) **B 01 J 23/88****B 01 J 27/14****C 10 G 45/00****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 281 368 8

(22) 03.10.85

(44) 10.12.86

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) John, Heino, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter, Birke, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Heil, Gisela; Lehmann, Renate; Hattwig, Manfred, Dipl.-Chem.; Weitze, Diethard; Kögler, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Bergmann, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.-Ök.; Limmer, Heinz, Dipl.-Chem.; Franke, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Schütter, Hartmut, Dipl.-Ing.; Höpfner, Eberhard, Dipl.-Ing.; Matthey, Reinhard, Dipl.-Ing.; Dietrich, Detlev, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von nickel-, molybdän- und phosphorhaltiger Hydorraffinationskatalysatoren**

(57) Ziel ist ein Herstellungsverfahren für Hydorraffinationskatalysatoren, die eine gleichmäßige und hochdisperse Verteilung der Aktivkomponenten aufweisen und sich durch hohe Wirksamkeit auszeichnen. Die Aufgabe, ein einfaches Herstellungsverfahren zu entwickeln, das energiesparend arbeitet und bei dem Umweltbelastungen durch toxische und explosive Nebenprodukte ausgeschlossen sind, wird durch Tränkung gleichfester, poröser Oxidformlinge gelöst, indem erfindungsgemäß die Tränkung mit NH_3 -haltigen klaren Lösungen von Nickel(II)-hydroxokarbonat sowie Ammoniummolybdat(VI) und Phosphationen durchgeführt wird. Anschließend werden Formlinge bei Temperaturen von vorzugsweise 373 bis 473 K thermisch nachbehandelt. Die nach diesem Verfahren hergestellten Katalysatoren dienen der Entschwefelung, Stickstoffentfernung, Sauerstoffentfernung und Sättigung von Olefinen sowie teilweise Aromaten unter hydrierenden Bedingungen.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 372 A1

4(51) B 01 J 23/88

B 01 J 27/14

C 10 G 45/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 281 368 8

(22) 03.10.85

(44) 10.12.86

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) John, Heino, Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter, Birke, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Heil, Gisela; Lehmann, Renate; Hattwig, Manfred, Dipl.-Chem.; Weitze, Diethard; Kögler, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Bergmann, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.-Ök.; Limmer, Heinz, Dipl.-Chem.; Franke, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Schütter, Hartmut, Dipl.-Ing.; Höpfner, Eberhard, Dipl.-Ing.; Matthey, Reinhard, Dipl.-Ing.; Dietrich, Detlev, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von nickel-, molybdän- und phosphorhaltiger Hydorraffinationskatalysatoren

(57) Ziel ist ein Herstellungsverfahren für Hydorraffinationskatalysatoren, die eine gleichmäßige und hochdisperse Verteilung der Aktivkomponenten aufweisen und sich durch hohe Wirksamkeit auszeichnen. Die Aufgabe, ein einfaches Herstellungsverfahren zu entwickeln, das energiesparend arbeitet und bei dem Umweltbelästigungen durch toxische und explosive Nebenprodukte ausgeschlossen sind, wird durch Tränkung gleichfester, poröser Oxidformlinge gelöst, indem erfindungsgemäß die Tränkung mit NH_3 -haltigen klaren Lösungen von Nickel(II)-hydroxokarbonat sowie Ammoniummolybdat(VI) und Phosphationen durchgeführt wird. Anschließend werden Formlinge bei Temperaturen von vorzugsweise 373 bis 473 K thermisch nachbehandelt. Die nach diesem Verfahren hergestellten Katalysatoren dienen der Entschwefelung, Stickstoffentfernung, Sauerstoffentfernung und Sättigung von Olefinen sowie teilweise Aromaten unter hydrierenden Bedingungen.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

Zur PS Nr. 241.372.....

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung nickel-, molybdän- und phosphorhaltiger Hydorraffinationskatalysatoren durch Tränkung glühfester, poröser Oxidformlinge mit einer Lösung von Verbindungen der genannten Elemente und thermische Nachbehandlung, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Tränkung mit einer NH_3 -haltigen klaren Lösung von Nickel(II)-hydroxokarbonat sowie Ammoniummolybdat(VI) und Phosphationen, deren pH-Wert zwischen 8,5 bis 10 liegt, durchgeführt und anschließend die Formlinge in an sich bekannter Weise thermisch nachbehandelt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die thermische Nachbehandlung bei Temperaturen von 100 bis 200°C durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung nickel-, molybdän- und phosphorhaltiger Hydorraffinationskatalysatoren, die unter verschärften Reaktionsbedingungen auch zum Hydrosplalten verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die Herstellung von Hydorraffinationskatalysatoren der Zusammensetzung Nickeloxid-Molybdän(VI)-oxid-Phosphor kombiniert mit Aluminiumoxid, indem geformte Trägerformlinge mit einer stabilen phosphorsauren Lösung von Molybdän- und Nickelsalzen getränkt werden (DE 1 270 007 | DE-AS 3013 154). Der Phosphorsäurezusatz hat den Vorteil, daß man stabile Lösungen für die Tränkung erhält. Des weiteren wird die Wirksamkeit des Katalysators durch den Phosphorzusatz gesteigert. Der pH-Wert der stabilen Lösung liegt bei 1,0 bis etwa 3,8. Die saure Lösung hat den Nachteil der Korrosion von Anlagenteilen. Geeignete Nickelverbindungen sind die löslichen Salze wie Nitrat, Formiat, Azetat oder Zitrat. Nickelsulfat wird für aktive Katalysatoren nicht verwendet, da das Sulfatanion die Wirksamkeit herabsetzt. Wenn Nickelkarbonat eingesetzt wird, muß es in einer Säure aufgelöst werden. Zur Herstellung von Hydrierkatalysatoren durch Tränkung wurden auch die Hydroxide und Karbonate des Nickels selbst vorgeschlagen, die an sich wasserunlöslich sind. Eine Lösung, mit der man Formkörper tränken kann, wird jedoch erhalten, indem man Nickelkarbonat in Ammoniaklösung durch Zugabe von Ammoniumhydrogenkarbonat löst, diese Lösung mit einer Ammoniumdichromat(VI)-Lösung vereinigt und durch Eindampfen die gewünschte Konzentration einstellt (DD-PS 6552, Beispiel 6).

Im ungeglühten Zustand liegt Nickel bei diesem Katalysator als Karbonat vor, das vor dem Einsatz zweckmäßigerweise zu zersetzen wäre. Beim Erhitzen auf ca. 473 K bilden sich jedoch aus den Karbonaten grauschwarze Oxide, wenn man das o. g. Verfahren anwendet, die weniger günstig sind, weil die als aktive Vorläufer erkannten Phasen NiMoO_4 und NiAl_2O_4 nur im geringen Umfang auftreten und der Katalysator weniger aktiv wäre (vgl. z. B. J. Laine u. K. C. Pratt, Ind. Eng. Chem., Fundamentals 1981, 20, 1-5; R. Bedilla-Ohlbaum u. D. Chadwick, 7. Int. Katalysekongreß, Tokio 1980, Preprints 333).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung nickel-, molybdän- und phosphorhaltiger Hydorraffinationskatalysatoren, die eine gleichmäßige und hochdisperse Verteilung der Aktivkomponenten aufweisen und sich durch hohe Wirksamkeit auszeichnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Hydorraffinationskatalysatoren zu entwickeln, das energiesparend arbeitet und bei dem Umweltbelästigungen durch toxische und explosive Nebenprodukte ausgeschlossen sind. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung nickel-, molybdän- und phosphorhaltiger Hydorraffinationskatalysatoren durch Tränkung glühfester, poröser Oxidformlinge mit einer Lösung von Verbindungen der genannten Elemente und thermischer Nachbehandlung gelöst, indem erfindungsgemäß die Tränkung mit einer NH_3 -haltigen klaren Lösung von Nickel(II)-hydroxokarbonat sowie Ammoniummolybdat(VI) und Phosphationen, deren pH-Wert zwischen 8,5 bis 10 liegt, durchgeführt wird und anschließend die Formlinge in an sich bekannter Weise thermisch nachbehandelt werden. Die thermische Nachbehandlung wird vorzugsweise bei Temperaturen von 100 bis 200°C durchgeführt. Der Katalysator dient zur Entschwefelung, Stickstoffentfernung, Sauerstoffentfernung, Demetallisierung und Sättigung von Olefinen sowie teilweise Aromaten unter hydrierenden Bedingungen.

Die Arbeitsparameter sind vorzugsweise:

Druck in MPa	5 bis 20
Temperatur in °C	200 bis 440
Belastung in g/gh	1 bis 20
Gas: Produkt-Verhältnis in Nm^3/m^3	100 bis 1 000:1

Unter scharfen Reaktionsbedingungen werden höher siedende Kohlenwasserstofffraktionen in niedriger siedende umgewandelt. Bei der Inbetriebnahme werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren geschwefelt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Es wurde eine klare Lösung hergestellt, indem 14,14 g Nickelhydroxokarbonat (48,9%ig) und 36,2 g Molybdän(VI)-oxid (95,5%ig) in 200 ml konzentrierter Ammoniaklösung bei Temperaturen von ca. 70°C aufgelöst und zu der Lösung 3,72 g Phosphorsäure (80,5%ig) hinzugefügt wurden. Der pH-Wert der so hergestellten Lösung betrug 9,7. Mit dieser Lösung wurden 97 g Al_2O_3 -Trägerformlinge überstehend während einer Stunde bei ca. 40°C getränkt. Die übrig bleibende Lösung wurde abgelassen und die getränkten Formlinge bei 150°C getrocknet.

Eigenschaften des so erhaltenen Katalysators A:

— Nickel in Ma.-%	3,4
— Molybdän(VI)-oxid in Ma.-%	15,4
— Farbe	gelblich
— Form	Extrudate mit Wirbelprofil, umschreibender Durchmesser ca. 1,7 mm
— Schüttdichte in kg/l	0,580

Beispiel 2

Eine klare Lösung wurde hergestellt, indem 31,5 g Nickelhydroxokarbonat (50,35%ig) und 91,3 g Molybdän(VI)-oxid (95,5%ig) in 300 ml Ammoniaklösung bei ca. 70°C aufgelöst und zu der Lösung 3,8 ml Phosphorsäure (1360 g H_3PO_4 /l) hinzugefügt wurden. Der pH-Wert der so hergestellten Lösung betrug 9,1. Mit dieser Lösung wurden 150 g Trägerformlinge (Eigenschaften wie in Beispiel 1) überstehend während einer Stunde bei ca. 40°C getränkt. Die übrig bleibende Lösung wurde abgelassen und die getränkten Formlinge bei 150°C getrocknet.

Eigenschaften des so erhaltenen Katalysators B:

— Nickel in Ma.-%	4,2
— Molybdän(VI)-oxid in Ma.-%	22,0
— Farbe	dunkelgelblich
— Form	Extrudate mit Wirbelprofil, umschreibender Durchmesser ca. 1,7 mm
— Schüttdichte in kg/l	0,65

Beispiel 3 (vergleichende Prüfung)

Die nach Beispielen 1 und 2 hergestellten Katalysatoren wurden unter identischen Bedingungen geprüft. Zum Vergleich wurden zwei weitere Katalysatoren, die nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, herangezogen:

Katalysator C: hergestellt nach DE-AS 1270007 durch Tränken von Al_2O_3 -Wirbelprofilextrudaten mit einer sauren Lösung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Ammoniummolybdat und Phosphorsäure, trocknen und glühen bei 500°C

Eigenschaften

— Nickel in Ma.-%	3,5
— Molybdän(VI)oxid in Ma.-%	15,2
— Phosphorsäure in Ma.-%	1,3
— Farbe	grünlich

Katalysator D: hergestellt nach DE-AS 3013154 durch Zweifachimprägnierung, indem vor der Formgebung zur Wirbelprofilextrudaten das Aluminiumoxidhydroxid mit Nickelhydroxokarbonat gemischt, und dann zu Wirbelprofilextrudaten geformt, die getrocknet und gegläht und anschließend mit einer phosphorsauren Lösung von Nickelhydroxokarbonat und Molybdän(VI)-oxid getränkt sowie bei 150°C getrocknet wurden.

Eigenschaften:

— Nickel in Ma.-%	4,6
— Molybdän(VI)-oxid in Ma.-%	22,5
— Phosphorsäure in Ma.-%	1,3
— Farbe	grün

Rohstoff für die Prüfung: s. r. Gasöl

— Dichte bei 20°C	0,884
— Schwefelgehalt in Ma.-%	1,11
— Basenzahl in mg NH_3 /l	164
— Bromzahl in g Br/100 g	7,12
— Engler-Destillation	
• Siedebeginn in °C	290
• 10 Vol.-% in °C	313
• 20 Vol.-% in °C	324
• 40 Vol.-% in °C	341
• 60 Vol.-% in °C	362
• 80 Vol.-% in °C	377
• Ende/89 ml bei in °C	394

Reaktionsbedingungen:

— H ₂ -Druck in MPa	4,0
— Gas: Rohstoff in NI/l	500:1
— Belastung in v/v.h	2
— Temperatur in °C	350 und 390

Die Raffinatkenwerte sind der beiliegenden Tabelle zu entnehmen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen gegenüber den Katalysatoren, die nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, jeweils bei gleicher chemischer Zusammensetzung eine deutlich höhere Wirksamkeit auf. Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren wandeln den Rohstoff tiefer um als die nach dem Stand der Technik hergestellten, wie an der Absenkung des 10 Vol.-%-Punktes bei der Engler-Siedeanalyse erkennbar ist.

Tabelle

Raffinatkenwerte

Katalysatoren	A		B		C		D	
Temperatur in °C	350	390	350	390	350	390	350	390
Raffinatkenwerte								
D ₂₀	0,868	0,864	0,867	0,860	0,870	0,866	0,868	0,862
S in Ma.-%	0,12	0,05	0,12	0,05	0,20	0,10	0,15	0,06
Basenzahl in mg NH ₃ /l	100	42	55	9	130	60	80	20
Bromzahl in g Br/100g	3,85	3,50	3,84	3,50	4,12	3,80	4,00	3,80
Absenkung des 10 Vol.-%-Punktes bei der Engler-Analyse	6	16	10	25	4	10	7	18