



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206844
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 15 05 79
(21) (PV 3308-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 01 06 84

(51) Int. Cl.³
B 01 J 37/00
C 10 G 47/00

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., NOVÁK VÁCLAV ing. CSc., LITVÍNOV,
GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE, ANTKOWICZ ERICH a
SMRŽ ZDENĚK ing., LITVÍNOV

(54) Způsob přípravy katalyzátoru pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí

Tento vynález pojednává o způsobu přípravy katalyzátoru pro zpracování uhlovodíkových frakcí se zvýšeným obsahem katalytických substancí kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy prvků aktivovaných kyslíčnickem křemičitým případně fluorem a nanesených na kyslíčnicku hlinitém nebo aluminosilikátu.

Byla navržena řada katalyzátorů pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí jako např. výrobu mazacích olejů, hydrogenační rafinaci dusíkatých, kyslíkatých a sírných sloučenin, pro hydrogenační štěpení vakuových destilátů, pro hydroizomeraci uhlovodíkových frakcí apod. obsahujících jeden nebo více kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy nanesených na kyslíčnicku hlinitém nebo aluminosilikátu a obsahujících jako promotory fosfor, bor titan a jiné.

Pro přípravu těchto katalyzátorů byly vypracovány různé postupy přípravy, které se od sebe liší různými podrobnostmi zvyšujícími údajně aktivitu katalyzátoru, zjednodušujícími způsob přípravy, nebo řešícími dostupnost výchozích surovin nebo ekonomii technologického postupu. Tak např. se připraví odděleně nosič katalyzátoru, jehož podstatou je aktivní kyslíčnick hlinitý nebo aluminosilikát, a ten se pak sytí ve formovaném stavu a tepelně zpracovaný roztoky obsahujícími kovy VI. a VIII.

skupiny periodické soustavy prvků. Jiný způsob přípravy spočívá v tom, že tři proudy roztoků, např. hlinitanu sodného obsahujícího soli kovů VI.b skupiny spolu s křemičitanem sodným o koncentraci 20 až 60 g/l SiO_2 a kyseliny dusičné HNO_3 obsahující rozpuštěné kovy VIII. skupiny, se sraží, sraženina se promývá vodou a suší, přičemž vzniklá sraženina obsahuje 15 až 30 % hmot. kyslíčnicků kovů VI.b skupiny a 4 až 7 % hmot. kyslíčnicku kovů VIII. skupiny, načež se tepelně zpracuje a formuje běžným postupem. Jiný postup přípravy spočívá v tom, že se např. v hnětáku smísí práškový hydrát hlinitý, silikasol nebo silikagel, přidají se katalytické substance a za přídavku peptizační kyseliny se vytvoří hmota vhodné konzistence, která se pak formuje extrudací do nudit.

Všechny tyto uvedené postupy mají různé nevýhody: např. při sycení se vpraví do katalyzátoru poměrně malé množství katalytických substancí, je třeba několikerého tepelného zpracování katalytické hmoty, při koprecipitaci se používá poměrně zředěných roztoků nebo výchozích roztoků s nižším obsahem katalytických substancí, takže hotový katalyzátor obsahuje poměrně nižší obsah kyslíčnicků kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy, což se projevuje nižší aktivitou katalyzátoru. I když

se převážná část těchto katalyzátorů pro uvedený účel osvědčila, přece jen v mnoha směrech nesplňují požadavky na tento katalyzátor kladené.

Bylo nyní zjištěno, že lze připravit velmi aktivní katalyzátory, které mají dobrou selektivitu a pracují při poměrně nižší teplotě a současně mají vhodnou hydrokrakovací a izomerační aktivitu pro výrobu mazacích olejů, hydrogenační rafinaci uhlovodíkových frakcí, pro hydrogenační štěpení vakuových destilátů, pro hydroizomeraci apod. Tyto katalyzátory obsahují kovy VI. a VIII. případně II., IV. a VII. skupiny periodického systému nanesené na alumině nebo aluminosilikátu, mají zvýšený obsah katalytických substancí a jsou případně aktivovány fluorem event. SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 apod.

Způsob přípravy katalyzátoru pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí na bázi alumině nebo aluminosilikátů koprecipitací roztoků aluminátu sodného a anorganické kyseliny, případně křemičitanu sodného, obsahujících kovy II., IV., VI. a VIII. skupiny periodického systému spočívá podle vynálezu v tom, že roztok hlinitanu sodného s 95 až 150 g/l WO_3 nebo 45 až 150 g/l MoO_3 samotný, případně s roztokem vodního skla, se sráží okyseleným roztokem soli niklu s 30 až 75 g/l NiO , přičemž průtoková rychlost a koncentrace spolu reagujících roztoků je volena tak, že katalytická hmota zbavená alkálií propráním vodou pod 0,1 % hmot. Na_2O a vysušená při 100 až 120 °C obsahuje 30 až 50 % hmot. WO_3 nebo 20 až 40 % hmot. MoO_3 a 8 až 20 % hmot. NiO , případně 0,1 až 40 % hmot. SiO_2 , načež se rozemele a tvaruje tabletací nebo extrudací a pak se tepelně zpracuje. Katalytická hmota se může aktivovat sloučeninami fluoru na obsah 0,1 až 10 % hmot. fluoru v hoto-
vém katalyzátoru po tepelném zpracování.

Tyto katalyzátory mají zvýšenou hydrogenační aktivitu, která se projevuje v hydrogenaci nenasycených vazeb a aromatických kruhů. Štěpení kruhů se děje selektivním hydrokrakováním, kdy kondenzované kruhy v molekule jsou otevřeny bez hlubokého štěpení nebo odbourání pobočných řetězců. Zvýšené hydrogenační vlastnosti katalyzátoru se dosáhne vpravením většího množství hydrogenačních složek tj. wolframu nebo molybdenu a niklu do katalyzátoru. Jejich obsah se pohybuje kolem 30 až 50 % WO_3 event. 20 až 40 % MoO_3 a 8 až 20 % NiO . Hydrogenační vlastnosti katalyzátoru se zvýší dále ještě úpravou porozity katalyzátoru tak, že sypaná váha katalyzátoru se pohybuje v rozmezí 750 až 1000 g/l, výhodně 800 až 900 g/l. Vhodné porozity katalyzátoru, to je nízkého obsahu makropórů a vyšší sypané váhy nad 800 g/l, se dosáhne jednak vhodnou volbou pracovních podmínek při přípravě, např. dodržením pH při srážení v rozmezí 6,8–8,2, výhodně kolem pH 7, jednak zvýšeným obsahem WO_3 event. MoO_3 v roztoku hlinitanu sodného a NiO v roztoku dusičnanu nikelnatého.

Snižování obsahu makropórů v katalyzátoru a zvýšení jeho sypané váhy nad 800 g/l se dále dosáhne

formováním při přípravě katalytické hmoty pro extrudaci do nudit, použitím vhodné peptizační kyseliny při přípravě katalytické hmoty vhodné konzistence pro protlačování. Jako výchozí suroviny pro přípravu katalyzátoru lze použít hydrát hlinitého obsahujícího vedle $\text{Al}(\text{OH})_3$ menší množství SiO_2 , MgO , CaO a Fe_2O_3 v rozmezí cca 0,1 až 2 % hmot., z něhož se rozpouštěním v louhu sodném připraví roztok hlinitanu sodného s obsahem 150 až 200 g/l Al_2O_3 za současného rozpuštění kyseliny wolframové nebo wolframanu amonného případně molybdenanu amonného. Tento roztok se pak sráží roztokem připraveným rozpouštěním dusičnanu nikelnatého nebo uhličitanu nikelnatého nebo síranu nikelnatého v zředěné kyselině dusičné. Pro srážení lze použít i roztoku chloridu nebo síranu nikelnatého, případně mravenčanu nikelnatého. Srážení však lze provést i za přídavku křemičitanu sodného, např. vodního skla, čímž se vpraví do katalyzátoru požadované množství SiO_2 .

Přidání katalytických substancí do katalyzátoru může být provedeno při přípravě výchozích roztoků použitých pro srážení. Např. v hydroxidu sodném se rozpustí kyselina wolframová a hydrát hlinitý, při čemž se použije takového množství kyseliny wolframové H_2WO_4 , že roztok hlinitanu sodného obsahuje 80 až 150 g/l WO_3 , nebo se použije molybdenanu amonného v takovém množství, že roztok hlinitanu sodného obsahuje 45 až 150 g/l MoO_3 . Tento roztok se sráží roztokem dusičnanu nikelnatého připraveného rozpouštěním dusičnanu nebo uhličitanu nikelnatého nebo síranu nikelnatého v zředěné kyselině dusičné, čímž se získá roztok obsahující 25 až 75 g/l NiO . Srážení těchto roztoků se provádí za teploty 20 až 70 °C výhodně 40 až 50 °C a pH 6,7–8,2 výhodně 6,9–7,2 při čemž srážení může být provedeno z uvedených roztoků buď bez přidání roztoku křemičitanu sodného nebo za současného přidání vodního skla event. vodního skla obsahujícího rozpouštěny katalytické substance jako kys. wolframovou, nebo wolframan amonný nebo molybdenan amonný. Srážení může být provedeno také za použití roztoku dusičnanu nikelnatého bez nebo s přídavkem kyseliny fluorovodíkové HF nebo fluoridu amonného NH_4F , hlinitého AlF_3 nebo sodného NaF apod.

Srážení uvedených roztoků se provádí tak, že se vedou do srážecí nádrže, kde se navzájem za použití míchadla homogenizují. Koncentrace kovů II., IV., VI. a VIII. skupiny periodického systému v roztocích, jejich vzájemný poměr a průtoková rychlost jsou voleny tak, že suspenze po filtraci a promytí vodou a tepelném zpracování při 100 až 120 °C poskytuje katalytickou hmotu s obsahem 30 až 50 % WO_3 , nebo 20 až 40 % MoO_3 a 8 až 20 % NiO , případně 0,1 až 4,0 % SiO_2 , 0,1 až 2 % MgO , CaO a Fe_2O_3 .

Fluor lze přidat do katalyzátoru také v některém z mezistupňů výroby, např. do vysrážené suspenze před praním nebo po vyprání alkálií, k vlhké

katalytické hmotě nebo při hnětení katalytické hmoty s peptizační kyselinou při přípravě těsta pro extrudaci, nebo v práškové formě jako NH_4F , $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}$, AlF_3 nebo $\text{AlF}_3 \cdot \text{HF}$ nebo hydrát AlF_3 s různým obsahem vody nebo jiné sloučenině fluoru při tabletaci. Přidává-li se fluor do katalytické hmoty sušené, obsahující určité množství vlhkosti, při tabletaci, pak je třeba, aby bylo použito jemného prášku sloučeniny fluoru, aby se dosáhlo dokonalé homogenizace. Výhodné je, aby sloučenina fluoru v práškovém stavu byla namleta pod 0,4 mm výhodně pod 0,2 mm a může být přidána např. spolu se stearamem hlinitým při mletí sušené katalytické hmoty, čímž se dosáhne současně dokonalé homogenizace. Množství přidaného fluoridu se řídí obsahem fluoru v použité sloučenině fluoru a volí se tak, že hotový katalyzátor po formování a tepelném zpracování obsahuje 0,1 až 10 % F výhodně 0,5 až 2,5 % F.

Příklad č. 1

V 1,5 litru cca 40%ního NaOH bylo rozpuštěno 200 g molybdenanu amonného, načež bylo přidáno 400 g hydrátu hlinitého s obsahem 60 % Al_2O_3 a 0,5 % SiO_2 a zahřáto k varu asi 2 hod. Získaný roztok aluminátu sodného byl nechán asi 24 hod. vyčeřit a obsahoval 170 g/l Al_2O_3 a 85 g/l MoO_3 . Druhý roztok byl připraven rozpouštěním 140 g uhličitanu nikelnatého v 300 ml HNO_3 50%ní a 200 ml vody a obsahoval 45 g/l NiO. Konečně roztok technického vodního skla byl naředěn vodou na obsah 65 g/l SiO_2 .

Společným srážením těchto roztoků v poměru asi 1 : 1 : 1 za teploty 45 až 50 °C a pH 7,2 byla získána suspenze, která byla odfiltrována na G-fritě a promývána dest. vodou až obsah Na_2O v katalytické hmotě klesl pod 0,05 % hmot. Získaná katalytická hmota po vysušení při 100 °C byla rozemleta a za přídavku 2 % stearátu hlinitého tabletována do tablet 5 × 5 mm a tepelně zpracována při teplotě postupně se zvyšující 25 až 500 °C. Hotový katalyzátor měl toto složení: MoO_3 25 % hmot., NiO 12 %, SiO_2 19 % Na_2O 0,05 %, Al_2O_3 44 % hmot.

Příklad č. 2

V 1,5 litru 40%ního NaOH bylo rozpuštěno 250 g kys. wolframové, načež bylo přidáno 400 g hydrátu hlinitého s obsahem 60 % Al_2O_3 a 0,5 % SiO_2 a zahřáto k varu. Připravený aluminát byl nechán vyčeřit 24 hod. a obsahoval 160 g/l Al_2O_3 a 100 g/l WO_3 .

Druhý roztok byl připraven rozpouštěním 150 g dusičnanu nikelnatého v 300 ml HNO_3 50%ní a 200 ml H_2O a obsahoval 55 g/l NiO. Oba roztoky byly sráženy v poměru cca 1 : 1 za teploty 45 až 50 °C a pH 7,0. Získaná suspenze byla odfiltrována na G-1 fritě, promyta vodou až na obsah Na_2O pod 0,05 % hmot. sušena při 110 °C a rozemleta, načež byla za přídavku 1,5 % stearátu hlinitého tabletována do tablet rozměru 5 × 5 mm a tepelně zpracována při 100 až 600 °C. Hotový katalyzátor

měl toto složení: WO_3 35 % hmot., NiO 15 %, SiO_2 0,2, Na_2O 0,05 %, Al_2O_3 50,8 %.

Příklad č. 3

Katalytická hmota byla připravena obdobně jako v př. 2, ale v sušeném stavu byla rozemleta na jemný prášek a zpracována v hnětáku za přidání peptizační kyseliny HNO_3 a HF na těsto hutné konzistence, které bylo pak formováno v extrudech na nudle průměru asi 3 mm, podmínky pro přípravu hmoty pro tváření byly tyto:

prášková hmota pod 0,4 mm	1000 g
kys. HNO_3 50%ní	120 ml
kys. HF 40%ní	40 ml
H_2O dest.	400 ml
délka hnětení	1 hod.

Tvárlivá hmota hutné konzistence byla protlačována matricí s otvory průměru 3 mm do nudlí, které byly sušeny při 100–120 °C po dobu asi 24 hod. Pak lámány na požadovanou délku asi 5 až 14 mm a žháný při teplotě postupně se zvyšující od 100 až 600 °C po dobu asi 6 hod. Hotový katalyzátor měl toto složení: WO_3 35 %, NiO 15 %, SiO_2 0,2, F 1,5 %, Na_2O 0,05 %, Al_2O_3 48,3 % hmot.

Příklad č. 4

Příprava roztoku A:

V 1,5 litru NaOH 40%ního bylo rozpuštěno 270 g kyseliny wolframové, pak přidáno 400 g cca 60%ního hydrátu hlinitého a zahřáto k varu. Roztok nechán vyčeřit a obsahoval 180 g/l Al_2O_3 a 115 g/l WO_3 .

Příprava roztoku B:

V 500 ml zředěné kyseliny dusičné cca 27%ní bylo rozpuštěno 150 g dusičnanu nikelnatého a roztok obsahoval 55 g/l NiO.

Roztok C: byl připraven naředěním technického vodního skla vodou na obsah 100 g/l SiO_2 .

Tyto roztoky A, B, C byly společně sráženy v poměru 1 : 1 : 1 za teploty 40 až 50 °C a pH 7,2. Získaná suspenze byla odfiltrována na G-fritě a promyta destilovanou vodou na obsah alkalií v katalytické hmotě 0,05 % hmot. Katalytická hmota byla sušena při 100 až 120 °C, pak rozemleta na jemný prášek a formována

a) tabletací do tablet 5 × 5 mm

b) extrudací do tvaru nudlíček.

Podmínky pro přípravu hmoty byly tyto:

prášková katalyt. hmota pod 0,4 mm	1000 g
kys. HNO_3 50%ní	120 ml
H_2O dest.	400 ml
délka hnětení	1 hod.

Tvárlivá hmota hutné konzistence byla protlačována matricí průměru 3 mm do nudlí, které byly sušeny při 100 až 120 °C po dobu asi 24 hod. Pak lámány obvyklým postupem a žháný při teplotě pozvolna se zvyšující se 100 až na 550 °C po dobu asi 6 hod.

Hotový katalyzátor měl tyto hodnoty:

	a	b
sypná váha	690 g/l	850 g/l
WO ₃	31 % hm	31 % hm
NiO	14 % hm	14 % hm
SiO ₂	17 % hm	17 % hm
Na ₂ O	0,05 % hm	0,05 % hm
Al ₂ O ₃	38,0 %	38,0 %
pevnost v břitě	15 kg/částic	4,5 kg/částic

Příklad č. 5

Prášková katalytická hmota sušená, připravená podle postupu uvedeného v příkladu č. 2, rozemletá na vhodné zrnění, byla hnětena v hnětáku za přidání silikasolu s obsahem cca 25 % SiO₂ a pod 0,1 % Na₂O a práškové kyseliny wolframové a dusičnanu nikelnatého, prohnětena za přidání vody tak, až vzniklo hutné těsto, které bylo asi po 1 hod. dáno na plech a sušeno při 100 až 120 °C po dobu 24 hod. Sušená hmota byla rozemleta a rozdělena na dvě části. Prvá část a) byla tabletována za přidavku 2 % hmot. práškového fluoridu hlinitého a 1,5 % stearátu hlinitého, druhá část b) rozemleté sušené katalytické hmoty byla tabletována bez přidavku fluoridu hlinitého. Získané oba vzorky tabletovaného katalyzátoru byly tepelně zpracovány při teplotě 100 až 500 °C a měly tyto hodnoty:

	Katalyzátor	
	a	b
sypná váha g/l	800	800
WO ₃ % hm	40	40
NiO % hm	15	15
SiO ₂ % hm	20	20
F % hm	1,5	0
Al ₂ O ₃ % hm	zbytek	zbytek
pevnost v tlaku kg/cm ²	150	150

Příklad č. 6

Zásobní roztok A byl připraven rozpouštěním v 1,1 litru 40%ního 240 g kyseliny wolframové,

pak přidáno 500 g hydrátu hlinitého s obsahem 60 % Al₂O₃, zahřáto k varu. Takto připravený aluminát byl nechán 24 hod. vyčeřit a obsahoval 140 g/l WO₃.

Zásobní roztok B byl připraven rozpuštěním 150 g práškového silikagelu použitého pro sušící účely a rozemletého na jemný prášek v 1 litru 40%ního NaOH. Roztok obsahoval 145 g/l SiO₂.

Roztok C byl připraven rozpuštěním 300 g dusičnanu nikelnatého v 800 ml vody a 550 ml 50%ní kyseliny HNO₃. Obsahoval 57 g/l NiO.

Tyto roztoky byly sráženy v poměru 1 : 1 : 1 při teplotě 45 až 50 °C a pH 7,0. Suspenze byla filtrována a promývána vodou až klesl obsah Na₂O na 0,05 % hmot. Vlhký koláč byl v kusech sušen při 100 až 120 °C po dobu asi 24 hod. rozemlet na zrnění pod 1,2 mm a tabletován za přidání stearátu hlinitého. Tablety 5 × 5 mm byly tepelně zpracovány při 1000 až 600 °C. Hotový katalyzátor měl toto složení: WO 35 % hmot., NiO 12 %, SiO₂ 19 %, Na₂O 0,05, Al₂O₃ 34 % hmot.

Katalyzátory připravené podle uvedených postupů se zvýšeným obsahem WO₃ nebo MoO₃ a NiO za přidavku SiO₂ případně fluoru mají zvýšenou katalytickou aktivitu a jsou vhodné zejména pro zpracování středních vakuových destilátů z romáškinské ropy dest. rozmezí cca 365 až 570 °C s viskozitou 12,7/210 °F, bodem tuhnutí +41 °C, obsahem síry 2,18 % hmot., h²⁰ 933 kg/m³, bod vzplanutí 248 °C na surovinu pro mazačí oleje. Katalyzátory byly před použitím nasřeny v proudě vodíkového plynu obsahujícího 5 až 10 g H₂S/Nm³ při tlaku 15 MPa a teplotě 360 °C po dobu asi 24 hod.

Získané produkty se vyznačovaly ve srovnání se zpracováním na dosavadně vyráběných katalyzátorech zlepšenou barvou kolem 1,0 až 1,5 (podle ASTM), vysokým výtěžkem odtopovaného odtahu 65 až 80 % hmot., viskozitním indexem 100 až 140, nízkým obsahem aromátů (podle n-d-M) C_A = 4 až 7 % hmot., nízkým jodovým číslem 4 až 7 a nízkým obsahem triaromátů pod 1,0 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy katalyzátoru pro hydrogenační zpracování uhlovodíkových frakcí na bázi aluminu nebo aluminosilikátů koprecipitací roztoků aluminátu sodného a anorganické kyseliny, případně křemičitanu sodného, obsahujících kovy II., IV., VI. a VIII. skupiny periodického systému, vyznačený tím, že roztok hlinitanu sodného s 95 až 150 g/l WO₃ nebo 45 až 150 g/l MoO₃ samotný, případně s roztokem vodního skla, se sráží okyseleným roztokem soli niklu s 30 až 75 g/l NiO, přičemž průtoková rychlost a koncentrace spolu

reagujících roztoků je volena tak, že katalytická hmota zbavená alkálií propráním vodou pod 0,1 % hmot. Na₂O a vysušená při 100 až 120 °C obsahuje 30 až 50 % WO₃ nebo 20 až 40 % MoO₃ a 8 až 20 % NiO, případně 0,1 až 40 % hmot. SiO₂, načež se rozele a tvaruje tabletací nebo extrudací a pak se tepelně zpracuje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že katalytická hmota se aktivuje sloučeninami fluoru na obsah 0,1 až 10 % hmot. F v hotovém katalyzátoru po tepelném zpracování.