

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155900 B

(21) Patentansøgning nr.: 0757/77

(51) Int.Cl.⁴

C 10 G 47/12

(22) Indleveringsdag: 22 feb 1977

B 01 J 23/85

(41) Alm. tilgængelig: 24 aug 1977

(44) Fremlagt: 29 maj 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 feb 1976 US 660749

(71) Ansøger: *UOP INC.; Ten Uop Plaza; Algonquin & Mt. Prospect Roads; Des Plaines; Illinois 60016, US

(72) Opfinder: Stanley A. *Gembicki; US, John I. *Hammerman; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af katalysator, fremgangsmåde til hydrokrakning, sammensat katalysator samt svovlholdig sammensat katalysator**

(56) Fremdragne publikationer

DE freml.skrift nr. 2017287
GB pat. nr. 1050968, 1183778, 1346336
NO freml.skrift nr. 143052

DK 155900 B

Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt, sammensat katalysator, der udgøres af en kombination af en nikkelkomponent og en wolframkomponent med et siliciumoxid-aluminiumoxid-bærer materiale, som udgøres af fra 40 til 60% aluminiumoxid og fra 60 til 40% siliciumoxid. Den her omhandlede katalysator har en exceptionel aktivitet, selektivitet samt resistens over for deaktivering ved anvendelse ved en carbonhydridomdannelsesfremgangsmåde. Disse uventede fordele beror på, at den her omhandlede katalysator er ejendommelig ved, at atomforholdet mellem nikkel og nikkel plus wolfram er fra ca. 0,1 til ca. 0,3. Dette forhold er nemlig kritisk, således som det vil fremgå af det følgende. Mere specifikt er denne katalysator især anvendelig til gennemførelse

af en destruktiv hydrogenering eller hydrokrakning af carbonhydrider.

Destruktiv hydrogenering ved hjælp af katalytiske midler, mere almindeligt betegnet hydrokrakning, er en gammel og velkendt teknik. Destruktiv hydrogenering af carbonhydridolien, der almindeligvis er en kultjære eller en højt-kogende jordoliefraktion, f.eks. gasolier eller råolier, hvorfra de mest flygtige dele er fjernet, gennemføres almindeligvis ved relativt høje temperaturer og tryk i størrelsesordenen af 400°C eller 105 kg/cm^2 overtryk og derover. Katalysatorer til den destruktive hydrogenering af carbonhydrider er almindeligvis en kombination af hydrogenerings- og krakningskatalysatorer.

Medens der er foreslået mange typer katalysatormaterialer til destruktiv hydrogenering eller hydrokrakning, har det vist sig, at katalysatorer, der udgøres af siliciumoxid, aluminiumoxid, wolfram og nikkel, er særlig egnede. Sådanne katalysatorer er velkendte inden for hydrokrakningsteknikken.

Fra US-patentskrift nr. 3.216.922 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af hydrokrakningskatalysatorer, der indeholder en siliciumoxid-aluminiumoxid-blanding som bærer, ved hvilken fremgangsmåde bæreren fremstilles ved, at silica-gel først udfældes fra en vandglasopløsning, hvorpå der efter ældning af gelen udfældes aluminiumhydroxid på denne. Som det aluminiumsalt, hvorfra aluminiumhydroxidet dannes, anvendes aluminiumsulfat, der tilsættes i en sådan mængde, at molforholdet mellem siliciumoxid og aluminiumoxid i slubbæreren er ca. 5:1. Det har imidlertid vist sig, at anvendelsen af hydrokrakningskatalysatorer, hvor bæreren var fremstillet på den beskrevne måde, gav mindre gunstige resultater ved hydrokrakningen af lynfordampede destillater.

I et forsøg på at fremstille en mere tilfredsstillende hydrokrakningskatalysator beskriver GB-patentskrift nr. 1.183.778 en fremgangsmåde til fremstilling af en aluminiumoxid-siliciumoxid-nikkel-wolfram-hydrokrakningskatalysator, ved hvilken fremgangsmåde man fremstiller en katalysatorbærer ved først at udfælde en silicagel fra en vandig opløsning indeholdende silicationer, hvorpå man underkaster gelen æld-

ning ved forhøjet temperatur, udfælder aluminiumhydroxid på den ældede gel ved tilsætning af en vandig aluminium-nitratopløsning og en alkalisk reagerende opløsning, fraskiller, tørrer og endelig kalcinerer den fremkomne udfældning af aluminiumhydroxid på silicagel, dernæst påfører wolfram og nikkel på katalysatorbæreren og derefter oxiderer bæreren omfattende metalsaltene. Den ifølge dette GB-patentskrift fremstillede katalysator indeholder fra 37 til 65 vægtprocent siliciumoxid, og atomforholdet mellem nikkel og nikkel plus wolfram kan variere fra 0,1 til 0,67. Der er imidlertid ikke nævnt noget om, at dette mængdeforhold kan have nogen som helst betydning for katalysatoraktiviteten, således som det nu er blevet påvist.

Tilsvarende gælder for den fra NO-fremlægelses-skrift nr. 143.052 kendte, sammensatte katalysator, som indeholder 43-57 vægtprocent af hvert af oxiderne SiO_2 og Al_2O_3 samt 2-10 vægtprocent nikkel og 8-20 vægtprocent wolfram svarende til atomforhold mellem nikkel og nikkel plus wolfram fra 0,24 til 0,8. Heller ikke i dette NO-fremlægelses-skrift er det erkendt, at dette atomforhold kan være kritisk, hvilket bl.a. fremgår af, at den foretrukne katalysator har atomforhold på 0,53-0,63.

Fordi hydrokrakning af carbonhydrider i kommerciel målestok gennemføres ved lave rumhastigheder, er katalysatoromkostningerne en mærkbar faktor i såvel begyndelsesinvesteringen som omkostningerne til driften af hydrokrakningsanlæg. Af denne grund er der en betydelig tilskyndelse til fremstilling af sådanne katalysatorer ved den mest økonomiske fremgangsmåde under forbedring af katalysatoraktiviteten. Man har nu fundet frem til en forbedret fremgangsmåde til fremstilling af wolfram-nikkel på en siliciumoxid-aluminiumoxid-hydrokrakningskatalysator.

Det har nemlig vist sig, at det ovenfor angivne specifikke atomforhold mellem nikkel- og wolframkomponenterne tilvejebringer en exceptionel katalysator til hydrogeneringsreaktioner og især til hydrokrakningsreaktioner. Foruden at være overlegen i katalytisk henseende fremstilles den her omhandlede katalysator mere økonomisk end kendte katalysatorer, fordi der ikke anvendes for store metalmængder.

I overensstemmelse hermed tilvejebringer den foreliggende opfindelse en fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator med hydrokrakningsaktivitet, ved hvilken fremgangsmåde et siliciumoxid-aluminiumoxid-bærermateriale, som udgøres af fra 40 til 60% aluminiumoxid og fra 60 til 40% siliciumoxid, imprægneres med en vandig opløsning af en relativt mindre mængde af et nikkelsalt og en relativt større mængde af et wolframsalt, og den her omhandlede fremgangsmåde er ejendommelig ved, at koncentrationen af saltene i den vandige opløsning er valgt således, at der på bærer materialet afsættes nikkel og wolfram i et atomforhold mellem nikkel og nikkel plus wolfram på fra ca. 0,1 til ca. 0,3.

At det angivne atomforhold mellem nikkel og nikkel plus wolfram på fra ca. 0,1 til ca. 0,3 er kritisk, illustreres yderligere nedenfor.

Selv om et hvilket som helst siliciumoxid-aluminiumoxid-bærermateriale principielt kan anvendes til fremstilling af den her omhandlede katalysator, opnås de bedste resultater med et sam-geldannet siliciumoxid-aluminiumoxid omfattende fra 40 til 60% aluminiumoxid og fra 60 til 40% siliciumoxid. Det foretrækkes, at bærer materialet har et tilstrækkeligt porevolumen, dvs. et porevolumen på mindst $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Det sam-geldannede siliciumoxid-aluminiumoxid-bærermateriale er fortrinsvis i xerogel tilstand, dvs. det er tørret tilstrækkeligt til at tilvejebringe den sædvanlige mikroporøse struktur og har derfor en væsentlig tilgængelig overflade. Det er også muligt at anvende en stiv siliciumoxid-aluminiumoxid-katalysatorbase, der blot er blevet tørret ved en relativ lav temperatur, f.eks. 125°C , og som stadig indeholder betydelige mængder vand. I dette sidstnævnte tilfælde må tørringsgraden imidlertid ikke desto mindre være tilstrækkelig til fjernelse af praktisk taget alt vand fra basens porer.

Den her omhandlede katalysator kan anvendes til opnåelse af den maksimale produktion af flaskegas i propan/butanområdet ud fra destillater fra naphthas eller benzins kogeområde. Tungere chargematerialer, herunder petroleumstyper, lette gasolier, tunge gasolier, gasolier med fuldt kogeområde og "black oils", kan let omdannes til laverekogende, normalt fly-

dende produkter, herunder benzintyper, petroleumtyper, mellemdestillater og smøreolier.

Endvidere angår den foreliggende opfindelse en fremgangsmåde til hydrokrakning af en carbonhydridolie, ved hvilken fremgangsmåde carbonhydridolien under hydrokrakningsbetingelser ved forhøjet temperatur og tryk bringes i kontakt med en hydrokrakningskatalysator, og den her omhandlede hydrokrakningsfremgangsmåde er ejendommelig ved, at der anvendes en katalysator, som er fremstillet ved den her omhandlede katalysatorfremstillingsfremgangsmåde.

Ved en specifik udførelsesform indbefatter hydrokrakningsbetingelserne en maksimal katalysatormassetemperatur på fra ca. 315 til ca. 485°C, et tryk på fra ca. 35 til ca. 350 kg/cm² overtryk, en væskerumhastighed på fra ca. 0,1 til ca. 10 vol/vol/h og en hydrogencirkulationsmængde i området fra ca. 170 til ca. 8500 nm³/1000 liter.

Ved en anden specifik udførelsesform oxideres den sammensatte katalysator i en atmosfære af luft ved en temperatur på ca. 540°C forud for kontakten med det friske fødechargemateriale.

Andre udførelsesformer for den foreliggende opfindelse angår yderligere detaljer med hensyn til de foretrukne katalysatorbestanddele, koncentrationen af komponenterne i den sammensatte katalysator, fremgangsmåden til fremstilling af katalysatoren, den foretrukne procesteknik og lignende enkeltheder, der er angivet nedenfor.

Sammensatte katalysatorer, der er tilpasset til omdannelsen af carbonhydridholdigt materiale, og især sådanne, der er tilsigtet til anvendelse ved en hydrokrakningsfremgangsmåde, har traditionelt bestået af metalgrundstoffer valgt fra gruppe VIII i det periodiske system. Metalkomponenter fra gruppe VI-B er imidlertid ret ofte inkorporeret deri. I de tilfælde, hvor hydrokrakningen tilsigtes ledsaget af nogen hydrorafinering, såsom afsvovling og afnitricering, har de foretrukne metalkomponenter været nikkel og molybden og nikkel og wolfram, hvilke komponenter almindeligvis er bundet til et porøst bærer materiale indeholdende både aluminiumoxid og siliciumoxid af enten amorf eller zeolitisk

karakter. Der kan findes rigeligt bevis i litteraturen, som bekræfter nikkelkomponentens evne til at fremkalde såvel kraknings- som hydrogeneringsreaktioner. Endvidere antyder den kendte teknik en forkærlighed for to specifikke fremgangsmåder til katalysatorfremstilling. Overvejende foretrukket er en imprægneringsfremgangsmåde, hvor et i forvejen kalcineret, præ-fremstillet bærer-materiale, der er udfældet ved en flertrinsmetode som beskrevet ovenfor, bringes i kontakt med hensigtsmæssige, opløselige forbindelser af nikkelkomponenten og komponenten fra gruppe VI-B, hvis sidstnævnte anvendes. Imprægneringen involverer både en påfølgende tørring ved en temperatur på ca. 150°C og oxidation ved en temperatur på ca. 600°C . Det andet foretrukne fremstillingssystem involverer sam-udfældning af alle katalysatorkomponenterne, herunder bærermaterialets komponenter. En særlig effektiv siliciumoxid-aluminiumoxid-nikkel-wolfram-hydrokrakningskatalysator kan fremstilles, når aluminiumoxidindholdet i den sam-geldannede siliciumoxid-aluminiumoxid-bærer holdes i området fra ca. 43 til ca. 57 vægtprocent aluminiumoxid.

Som det er gængs inden for katalyseteknikken, er det tilsigtet, at en henvisning til det eller de katalytisk aktive metal eller metaller indbefatter tilstedeværelsen af et sådant metal i grundstoftilstanden eller i en eller anden form, f.eks. oxid, sulfid eller halogenid. Uanset i hvilken tilstand metalkomponenterne faktisk foreligger, beregnes koncentrationerne, som om de forelå i grundstoftilstanden.

Det sam-geldannede siliciumoxid-aluminiumoxid-bærermateriale eller en hvilken som helst anden form for siliciumoxid-aluminiumoxid-bærermateriale kan fremstilles og anvendes i form af f.eks. sfærer, piller, pellets, ekstrudater og granuler. Ved en foretrukken fremstillingsfremgangsmåde for sam-geldannet siliciumoxid-aluminiumoxid syrnes en vandig vandglasopløsning, der er fortyndet til en siliciumoxidkoncentration på fra ca. 5 til ca. 15 vægtprocent, med saltsyre eller en anden egnet mineralsyre. Den fremkomne sol syreældes ved en pH-værdi på fra ca. 4 til ca. 4,8 til dannelsen af en hydrogel, og hydrogelen ældes yderligere ved en pH-værdi på fra ca. 6,5 til ca. 7,5. Siliciumoxidhydrogelen blandes dernæst grundigt med en vandig aluminiumsaltopløsning med en til-

strækkelig koncentration til tilvejebringelse af et ønskeligt aluminiumoxidindhold i siliciumoxid-aluminiumoxid-produktet. Siliciumoxid-aluminiumoxidsolen udfældes dernæst ved en pH-værdi på ca. 8 ved tilsætning af et basisk udfældningsmiddel, hensigtsmæssigt vandigt ammoniumhydroxid. Siliciumoxid-aluminiumoxidet, der foreligger som en hydrogel opslået i en moderlud, udvindes ved filtrering, vaskes med vand og tørres ved en temperatur på fra ca. 95 til ca. 260°C. Tørringen sker fortrinsvis ved forstøvningstørringsteknikken, hvorved det sam-geldannede siliciumoxid-aluminiumoxid udvindes som mikrosfærer, blandes med et egnet bindemiddel, såsom grafit eller polyvinylalkohol, og ekstruderes eller på anden måde sammenpresses til piller eller pellets med ensartet størrelse og form.

En særlig foretrukken fremgangsmåde til fremstilling af en sam-geldannet siliciumoxid-aluminiumoxid-bærer er ved den velkendte olie-dråbemetode, der muliggør anvendelse af bæreren i form af makrosfærer. En aluminiumoxidsol, der anvendes som aluminiumoxidkilde, blandes f.eks. med en syret vandglasopløsning som siliciumoxidkilde og blandingen blandes yderligere med et hensigtsmæssigt geldannelsesmiddel, såsom urinstof, hexamethylentetramin eller blandinger deraf. Blandingen udtømmes, medens den stadig er under geldannelses-temperatur, og ved hjælp af en dyse eller en drejeskive over i et varmt oliebad, der holdes ved geldannelses-temperatur. Blandingen dispergeres i oliebadet som små dråber, der formes til sfæroide gelpartikler under passagen derigennem. Aluminiumoxidsolen fremstilles fortrinsvis ved en fremgangsmåde, ved hvilken aluminiumpellets blandes med en mængde behandlet eller afioniseret vand, idet der tilsættes saltsyre i en tilstrækkelig mængde til digerering af en del af aluminiummetallet og dannelse af den ønskede sol. En hensigtsmæssig reaktionshastighed gennemføres omkring blandings tilbagesvalingstemperatur.

De sfæroide gelpartikler, der er fremstillet ved olie-dråbemetoden, ældes, almindeligvis i oliebadet, i et tidsrum på mindst 10-16 timer og dernæst i et hensigtsmæssigt alkalisk eller basisk medium i fra mindst 3 til ca. 10 timer og vaskes til sidst med vand. En rigtig geldannelse af blandingen i oliebadet såvel som den påfølgende ældning af gelsfærerne gennemføres ikke let under ca. 50°C, og ved ca. 100°C har den hurtige udvikling af gasserne

tilbøjelighed til at bryde og på anden måde svække sfærerne. Ved opretholdelse af et tilstrækkeligt overatmosfærisk tryk under dannelses- og ældningstrinene for at holde vandet i væskefasen kan der anvendes en højere temperatur, hyppigt med forbedrede resultater. Hvis gelpartiklerne ældes ved overatmosfærisk tryk, kræves der intet alkalisk ældningstrin.

Sfærerne vaskes med vand, fortrinsvis med vand indeholdende en ringe mængde ammoniumhydroxid og/eller ammoniumnitrat. Efter vasken tørres sfærerne ved en temperatur på fra ca. 95 til ca. 315°C i et tidsrum på fra ca. 6 til 24 timer eller derover, og de kalcineres dernæst ved en temperatur på fra ca. 425°C til ca. 760°C i et tidsrum på fra 2 til ca. 12 timer eller derover.

Nikkelkomponenten og wolframkomponenten sammensættes med det sam-geldannede siliciumoxid-aluminiumoxid-bærer materiale ved en hvilken som helst egnet sam-imprægneringsteknik. Bærer materialet kan således udblødes, dyppes, suspenderes eller på anden måde nedsænkes i en vandig imprægneringsopløsning indeholdende et opløseligt nikkelsalt og et opløseligt wolframsalt. En egnet metode omfatter nedsænkning af bærer materialet i imprægneringsopløsningen og indampning af denne til tørhed i en roterende damptørrer, hvorhos imprægneringsopløsningens koncentration er således, at der sikres en sammensat slutkatalysator med et atomforhold mellem nikkel og nikkel plus wolfram på fra ca. 0,1 til ca. 0,3. En anden egnet metode omfatter neddykning af bærer materialet i den vandige imprægneringsopløsning ved stuetemperatur, indtil der er opnået en fuldstændig gennemtrængning af bæreren med opløsningen. Efter absorption af imprægneringsopløsningen drænes bæreren for fri overfladevæske og tørres i et kalcineringsapparat med bevægeligt bånd.

Den sammensatte katalysator tørres almindeligvis ved en temperatur på fra ca. 95 til ca. 260°C i et tidsrum på fra ca. 1 til ca. 10 timer forud for kalcineringen. I overensstemmelse med den foreliggende opfindelse gennemføres kalcineringen i en oxiderende atmosfære ved en temperatur på fra ca. 370 til ca. 650°C. Den oxiderende atmosfære er hensigtsmæssigt luft, selv om andre gasser indeholdende molekylært oxygen kan anvendes.

Efter oxidationsprocessen ved høj temperatur reduceres katalysatoren almindeligvis i et tidsrum på fra ca. 1/2 til ca. 10 timer ved en temperatur i området fra ca. 370 til ca. 540°C

i nærværelse af hydrogen. Katalysatoren kan anvendes i en sulfidform. Efter reduktion kan katalysatoren således underkastes sulfidering ved, at hydrogensulfid eller en anden egnet svovlholdig forbindelse bringes i kontakt med katalysatoren, fortrinsvis ved en forhøjet temperatur på fra ca. 260 til ca. 595°C. Den reducerede katalysator sulfideres fortrinsvis ved, at katalysatoren bringes i kontakt med en hydrogenstrøm indeholdende fra ca. 1 til 20 volume:procent eller derover hydrogensulfid ved en forhøjet temperatur på fra ca. 260 til ca. 595°C. Når det jordoliecarbonhydrid, der skal hydrokrakkes, med forsæt eller på anden måde indeholder svovlforbindelser, kan sulfideringen hensigtsmæssigt gennemføres in situ på de indledende trin af hydrokrakningsprocessen.

Den sammensatte katalysator, der er fremstillet ifølge den her omhandlede fremgangsmåde, anvendes fortrinsvis i en reaktionszone som en fikseret masse. Efter at være blevet kombineret med hydrogen i en mængde på fra ca. 340 til ca. 3400 nm³/1000 liter fortrinsvis mindst 850 nm³/1000 liter, ledes carbonhydridchargematerialet ind i reaktionszonen. Chargematerialet kan foreligge i en væske-, damp- eller væske-dampfase-blanding, afhængigt af temperaturen, trykket, mængden af hydrogen og kogeområdet af det chargemateriale, der behandles. Væskerumhastigheden gennem reaktionszonen ligger på over 0,2 og almindeligvis i området fra ca. 0,1 til ca. 15,0 vol/vol/h. Den hydrogenkilde, der blandes med et carbonhydridchargemateriale, kan udgøres af en hydrogenrig gasstrøm, der udtages fra en højtryks- og lavtemperaturseparationszone og recirkuleres til tilføring af i det mindste en del af hydrogenet. Overskud af hydrogen, der stammer fra de forskellige dehydrogeneringsreaktioner, der gennemføres i en katalytisk reformingenhed, kan også anvendes i blanding med carbonhydridchargen. Reaktionszonen arbejder under et pålagt tryk i området fra ca. 5 til ca. 210 kg/cm² overtryk. Katalysatormassetilgangstemperaturen holdes i området fra ca. 175 til ca. 425°C. Da hydrokrakningsreaktionerne er eksoterme, er afgangstemperaturen eller temperaturen i bunden af katalysatormassen væsentligt højere end temperaturen ved tilgangen dertil. Den grad af eksoterm karakter, der fremgår af temperaturstigningen tværs igennem katalysatormas-

sen, er i det mindste delvis afhængig af f.eks. karakteren af det chargemateriale, der passerer derigennem, af den mængde, i hvilken den normalt flydende carbonhydridcharge kommer i kontakt med katalysatormassen, og af den tilsigtede grad af omdannelse til lavere-kogende carbonhydridprodukter. I hvert tilfælde er katalysatormassetilgangstemperaturen sådan, at den eksoterme karakter af de reaktioner, der finder sted, ikke bevirker, at temperaturen ved massens afgang stiger op over ca. 480°C , fortrinsvis 455°C . Operationen kan også gennemføres som en driftstype med bevægende masse, hvor katalysatoren, carbonhydrid og hydrogen blandes og ledes gennem reaktionszonen som en opslæmning.

Selv om fremgangsmåden til fremstilling af katalysatoren og en omhyggelig udvælgelse af driftsbetingelserne inden for de ovenfor angivne områder forlænger den sammensatte katalysators effektive levetid, kan en regenerering af katalysatoren med tiden blive ønskelig på grund af den naturlige nedbrydning af de katalytisk aktive metalkomponenter. Denne sammensatte katalysator regenereres let ved behandling af katalysatoren i en oxiderende atmosfære ved en temperatur på fra ca. 400 til ca. 455°C og afbrænding af koks og andet tungt carbonhydridholdigt materiale derfra. Den sammensatte katalysator kan dernæst underkastes den reducerende indvirkning i hydrogen in situ ved en temperatur i området fra ca. 540 til ca. 650°C . Om ønsket kan katalysatoren derefter sulfideres på samme måde som frisk katalysator som beskrevet ovenfor.

Tegningen til den foreliggende ansøgning tjener til visuel påvisning af de forbedringer og fordele, der tilvejebringes ved fremstilling af en siliciumoxid-aluminiumoxid-nikkel-wolfram-hydrokrakningskatalysator ifølge den foreliggende opfindelse.

Nedenstående eksempel tjener til illustrering af den her omhandlede katalysator og en fremgangsmåde til dens fremstilling.

Eksempel

Dette eksempel beskriver fremstilling og afprøvning af otte siliciumoxid-aluminiumoxid-nikkel-wolfram-katalysatorer, der hver har et atomforhold mellem nikkel og nikkel plus wolfram i området fra 0,1 til 0,55. Bærmaterialet for hver katalysator er sam-geldannet siliciumoxid-aluminiumoxid, der er fremstillet ved den ovenfor beskrevne oliedråbemetode. Slutbærmaterialet foreligger i form af sfærer med en diameter på 1,59 mm, og det indeholder 50% aluminiumoxid.

Otte charger af sam-geldannet bærmateriale med de ovenfor beskrevne karakteristika imprægneres med en vandig opløsning af nikkelnitrat og ammoniummetawolframat. Hver charge imprægneres med en opløsning, der er fremstillet således, at den giver det ønskede nikkel-wolfram-atomforhold i slutkatalysatoren. De imprægnede sfærer tørres og oxideres dernæst ved en temperatur på 595°C. De otte charger slutkatalysator betegnes nedenfor katalysator 1 - 8, og de er karakteristiske ved et atomforhold mellem nikkel og nikkel plus wolfram på henholdsvis 0,55, 0,45, 0,33, 0,23, 0,21, 0,20, 0,18 og 0,10.

Hver af de på denne måde fremstillede katalysatorer anvendes dernæst ved hydrokrakning af en vakuumgasolie, hvis egenskaber er opsummeret i tabel I.

Tabel I

Vakuumbgasolies egenskaber

Vægtfylde ved 15°C	0,935 g/cm ³
Specifik vægtfylde ved 15,6°C	0,9352
Destillation, °C	
Begyndelseskogepunkt	332
5	371
10	382
30	414
50	443
70	477
90	521
95	541
Totalt svovl, vægtprocent	2,79
Totalt nitrogen, vægtprocent	0,16

Standardforsøgsfremgangsmåden vedrørende den relative aktivitet gennemføres ved behandling af den ovenfor beskrevne gasolie ved 105 kg/cm^2 overtryk, en maksimal katalysatormassetemperatur på 415°C og i nærværelse af $1300 \text{ nm}^3/1000$ liter hydrogen. For hver katalysator gennemføres tre forsøgsperioder af ca. 8 timers varighed ved rumhastigheder pr. time, der varierer fra ca. 1,0 til ca. 4,0. Den normalt flydende produktafgangsstrøm fra hver af forsøgsperioderne underkastes destillering til bestemmelse af mængden af carbonhydrider, der koger under en temperatur på 345°C , og disse tre procentdele sættes op mod de anvendte rumhastigheder. Den relative aktivitet bestemmes af forholdet af den væskerumhastighed pr. time, der kræves til fremstilling af en produktafgangsstrøm, hvoraf 60 volumenprocent kan destilleres ved en temperatur på 345°C , og ved sammenligning af denne væskerumhastighed med en standardkatalysators. Ved en hvilken som helst given forsøgskatalysator angiver en relativ aktivitetskoefficient eller -faktor på over 100 en katalysator med en større grad af hydrokrakningsaktivitet end standardreferencekatalysatoren.

Hver af de otte charger af slutkatalysator afprøves ved den ovenfor beskrevne standardforsøgsfremgangsmåde vedrørende relativ aktivitet, og de fremkomne data er angivet i tabelform i tabel II og i grafisk form på tegningen.

Tabel II

Bedømmelse for hydrokrakningsaktivitet

Katalysator- identitet	Atomforhold	
	<u>Ni</u> Ni + W	Katalysator- aktivitet
1	0,55	136
2	0,45	140
3	0,33	149
4	0,23	152
5	0,21	162
6	0,20	163
7	0,18	154
8	0,10	151

Af de i ovenstående tabel II angivne data og under henvisning til tegningen kan det ses, at siliciumoxid-aluminiumoxid-nikkel-wolfram-katalysatorerne med et atomforhold på fra ca. 0,1 til ca. 0,3 har overlegen hydrokrakningsaktivitet. Punkterne 1-8 på tegningen repræsenterer de resultater, der opnås med de respektive katalysatorer 1-8. Disse data anvendes ved fremstilling af en kurve 9 på tegningen, hvilken kurve klart illustrerer, at et atomforhold i området fra ca. 0,1 til ca. 0,3 er kritisk til maksimaliseringen af hydrokrakningsaktiviteten. De yderligere økonomiske fordele, der tilvejebringes ved hjælp af dette specifikke resultat, kan let erkendes af en fagmand inden for jordolieraffineringsfremgangsmåderne.

Ovenstående beskrivelse og eksempel illustrerer klart de forbedringer, der omfattes af den foreliggende opfindelse, og de fordele, der kan tilbydes en fremgangsmåde til fremstilling af laverekogende carbonhydridprodukter.

0

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator med hydrokrakningsaktivitet, ved hvilken fremgangsmåde et
5 siliciumoxid-aluminiumoxid-bæreremateriale, som udgøres af fra 40 til 60% aluminiumoxid og fra 60 til 40% siliciumoxid, imprægneres med en vandig opløsning af en relativt mindre mængde af et nikkelsalt og en relativt større mængde af et wolframsalt, k e n d e t e g n e t ved, at koncentrationen af saltene i den vandige opløsning er valgt således, at
10 der på bærerematerialet afsættes nikkel og wolfram i et atomforhold mellem nikkel og nikkel plus wolfram på fra ca. 0,1 til ca. 0,3.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at atomforholdet er fra ca. 0,15 til 0,25.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at nikkelsaltet er nikkelnitrat.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at wolframsaltet er ammoniummetawolframat.
- 20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den totale elementære vægt af wolfram og nikkel er fra 1 til ca. 25 vægtprocent af slutkatalysatoren.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at siliciumoxid-aluminiumoxid-bærerematerialet er sfæriske partikler med en diameter på 1,59 mm.
- 25 7. Fremgangsmåde til hydrokrakning af en carbonhydridolie, ved hvilken fremgangsmåde carbonhydridolien under hydrokrakningsbetingelser ved forhøjet temperatur og tryk bringes i kontakt med en hydrokrakningskatalysator, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en katalysator, som er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 1.
- 30 8. Sammensat katalysator, der udgøres af en kombination af en nikkelkomponent og en wolframkomponent med et siliciumoxid-aluminiumoxid-bæreremateriale, som udgøres af fra 40 til 60% aluminiumoxid og fra 60 til 40% siliciumoxid,

0

k e n d e t e g n e t ved, at atomforholdet mellem nikkel og nikkel plus wolfram er fra ca. 0,1 til ca. 0,3.

5

9. Sammensat katalysator ifølge krav 8, k e n d e - t e g n e t ved, at den på grundstofbasis indeholder fra ca. 1 til ca. 25 vægtprocent wolfram og nikkel.

10

10. Sammensat katalysator, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter en kombination af den sammensatte katalysator ifølge krav 8 og en svovlkomponent i mængder, der er tilstrækkelige til inkorporering af fra ca. 0,05 til ca. 1 vægtprocent svovl, beregnet på grundstofbasis.

15

20

25

30

35

