
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8101650**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de katalytische H₂-behandeling van zware koolwaterstoffen in een twee-bed-systeem.**
- ⑤1 Int.Cl³: C10G 65/04.
- ⑦1 Aanvrager: Chevron Research Company te San Francisco, Californië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8101650.
- ②2 Ingediend 2 april 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 10 april 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 138768 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 november 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 30.004

Werkwijze voor de katalytische H_2 -behandeling van zware koolwaterstoffen in een twee-bed-systeem.

De uitvinding heeft betrekking op de katalytische H_2 -behandeling van zware koolwaterstof toevoeren, zoals ruwe olie, eenmaal gedestilleerde ruwe olie, gereduceerde ruwe olie, atmosferische restolie, vacuum rest-olie, ontasfalteerde atmosferische of vacuum residuen, vacuum gasolie, produktfrakties van vloeibaar gemaakte kool, zoals met oplosmiddel geraffineerde kool (solvent refined coal: SRC) en vloeibare met oplosmiddel geraffineerde kool (liquid solvent refined coal: SRC II), leisteenuolie, olie uit teerzand en andere zware koolwaterstofhoudende materialen. Voor een behandeling volgens de onderhavige uitvinding geschikte zware koolwaterstof toevoeren omvatten die toevoeren, die belangrijke hoeveelheden, bijvoorbeeld ten minste ongeveer 95 gew.% produkten met kookpunt boven $200^{\circ}C$ en in het bijzonder die toevoeren, die ten minste 25%, 50% of 75% produkt met kookpunt boven $300^{\circ}C$ of boven $450^{\circ}C$ bevatten. De H_2 -behandelingswerkwijze volgens de onderhavige uitvinding is geschikt voor hydro-ontmetallisering, hydro-ontzwaveling, hydro-denitrifikatie, hydro-kraken en/of hydrogenering van alkenische en aromatische koolwaterstoffen. De werkwijze is in het bijzonder geschikt voor het hydro-kraken van zware stikstof en zwavel bevattende toevoeren voorafgaand aan een katalytische kalking in een gevluidiseerd bed. Onder H_2 -behandeling wordt hier "hydroprocessing" verstaan.

Een aantal onderzoekers hebben reeds de H_2 -behandeling van zware koolwaterstoffen door opeenvolgende katalytische trappen beschreven. Sommige katalysatoropstellingen hebben een hoge metaalcapaciteit in een eerste katalysatorbed om vervuiling van volgende katalysatoren te verminderen. Andere systemen maken gebruik van opeenvolgende katalytische zones, die afzonderlijk optimaal zijn gemaakt voor demetallisering, ontzwaveling en denitrifikatie. De Amerikaanse octrooischriften 4.019.276 en 3.159.568 beschrijven de toepassing van twee katalysatorbedden, waarbij het tweede bed een actievere katalysator dan het eerste bevat. Het Amerikaanse octrooischrift 3.437.588 beschrijft de toepassing van een mengsel van hydrogeneringskatalysatoren op dragers met poriën van 2 - 10 nm. De Amerikaanse octrooischriften 3.977.961 en 3.977.962 beschrijven tweetrapskatalysatorsystemen met poriën van 10 - 27,5 nm in de eerste trap en poriën van 10 - 20 nm in de tweede trap. Het Amerikaanse octrooischrift 3.696.027 beschrijft een hydro-ontzwaveling onder toepassing

8101650

van een katalysator met getrapte macro-poreusheid (poriën groter dan 50 nm). De getrapte katalysator is ondergebracht in een reactor voor neerwaartse stroming, waarbij het poriënvolume varieert van meer dan 30% macroporiën in de bovenste sectie tot minder dan 5% macroporiën in de lagere sekties. De Amerikaanse octrooischriften 5 3.254.017 en 3.535.225 beschrijven een tweetraps-hydro-kraking onder toepassing van een katalysator met grote poriën in de eerste trap en zeolieten in de tweede trap. Het Amerikaanse octrooischrift 3.385.781 stelt een tweetraps-hydrokraking voor onder toepassing van een zeoliet met grote poriën met poriën van 1 - 1,3 nm in de 10 eerste trap, en een zeoliet met kleine poriën met poriën van 0,4 - 0,6 nm in de tweede trap. Tweetraps-katalysatorbedden, waarin de poriën van de katalysator van de tweede trap groter zijn dan die van de katalysator van de eerste trap, zijn uiteengezet in de Amerikaanse octrooischriften 3.730.879, 3.766.058 en 4.048.060.

15 Een doel van de uitvinding is een tweetraps-katalysatorsysteem te verschaffen, dat zware koolwaterstoftoevoeren op doeltreffende wijze kan hydrokraken, hydro-denitrificeren en hydro-ontzwavelen. Verder heeft de uitvinding tot doel een dergelijk katalysatorsysteem te verschaffen, dat kan worden toegepast in een enkele reactor onder 20 der H_2 -behandelingsomstandigheden zonder dat het nodig is de reactieprodukten tussen de katalysatortrappen van elkaar te scheiden. Verder verschaft de uitvinding een dergelijk katalysatorsysteem met verhoogde hydro-kraak-, hydro-denitrifikatie- en/of hydro-ontzwavelingsactiviteit. Een verder doel is het verschaffen van een tweetrapskatalysatorsysteem met verbeterde weerstand tegen vervuiling 25 voor hydro-kraken, hydro-denitrifikatie en/of hydro-ontzwaveling betreffende elk van de katalysatortrappen afzonderlijk. Verder verschaft de uitvinding een katalysatorconfiguratie, die grondstoffen met verminderd metaal-, zwavel- en stikstofgehalte kan leveren voor 30 daaropvolgende katalytische kraking in een gefluidiseerd bed.

Volgens de uitvinding worden deze en verdere doeleinden bereikt door een werkwijze voor H_2 -behandeling van een zware koolwaterstoftoevoer, waarin:

(a) de koolwaterstoftoevoer in contact wordt gebracht met waterstof onder 35 H_2 -behandelingsomstandigheden in aanwezigheid van een eerste H_2 -behandelingskatalysator bestaande uit vuurvast dragermateriaal en ten minste één metaal, metaaloxide of metaalsulfide van elementen van de groepen VIb en VIII, welke eerste H_2 -behandelingskatalysator een gemiddelde poriëndiameter van 6 - 15 nm ver-

toont;

(b) ten minste een gedeelte van het koolwaterstofprodukt uit trap (a) in contact wordt gebracht onder H_2 -behandelingsomstandigheden met een tweede H_2 -behandelingskatalysator bestaande uit 5 vuurvast dragermateriaal en ten minste één metaal, metaaloxide of metaalsulfide van elementen van de groepen VIb en VIII, welke tweede H_2 -behandelingskatalysator een gemiddelde poriëndiameter van 3 - 7 nm en kleiner dan de gemiddelde poriëndiameter van genoemde eerste H_2 -behandelingskatalysator heeft, waarbij genoemde eerste 10 en tweede H_2 -behandelingskatalysatoren een synergistische H_2 -behandelingscombinatie vormen. Bij voorkeur heeft de katalysator van de eerste trap ten minste 40% en meer en bij voorkeur 50% van het poriënvolume aan poriën groter dan 8 nm. De katalysator van de tweede trap heeft bij voorkeur ten minste 50% en meer bij voorkeur ten 15 minste 90% van het poriënvolume aan poriën met een diameter kleiner dan 8 nm. De toevoer aan de tweede contacttrap kan het gehele vloeibare koolwaterstofprodukt van de eerste contacttrap of het gehele produkt van de eerste contacttrap met inbegrip van reactieprodukten van de hydro-ontzwaveling (bijvoorbeeld H_2S) of hydro-denitrificatie (bijvoorbeeld NH_3) zijn. De werkwijze volgens de uitvinding is 20 bijzonder geschikt voor de H_2 -behandeling van zware koolwaterstoftoevoeren, die meer dan ongeveer 1 gew.% zwavel en ongeveer 0,1 gew.% stikstof bevatten. Het vuurvaste dragermateriaal van de eerste katalysator bestaat bij voorkeur in hoofdzaak uit aluminiumoxide, 25 het dragermateriaal van de tweede katalysator bestaat bij voorkeur in hoofdzaak uit aluminiumoxide en 10 - 70 gew.% siliciumoxide. Bij voorkeur bevat de koolwaterstofachtige toevoer minder dan ongeveer 5 gew.% asfaltenen, zoals een ontasfalteerd atmosferisch residu, een ontasfalteerd vacuüm residu, vacuüm gasolie of mengsels daarvan.

30 Fig. 1 is een grafiek van de hydro-kraakactiviteit van de katalysatorcombinatie volgens de uitvinding in vergelijking met enkelvoudige katalysatoren.

Fig. 2 is een grafiek van de hydro-ontzwavelingsactiviteit van de katalysatorcombinatie volgens de uitvinding in vergelijking met 35 enkelvoudige katalysatoren.

Fig. 3 is een grafiek van de hydro-denitrificatie-activiteiten van de katalysatorcombinatie volgens de uitvinding in vergelijking met enkelvoudige katalysatoren.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt de zware koolwaterstof- 40 toevoer onder H_2 -behandelingsomstandigheden in contact gebracht

met ten minste twee katalysatorbedden voor het verkrijgen van hydro-ontzwaveling, H_2 -denitrifikatie en/of hydro-kraken van de toevoer. De precieze hydro-behandelingsomstandigheden hangen in de eerste plaats af van de omvang van de vereiste reactie. De H_2 -5 behandelingsomstandigheden omvatten temperaturen in het gebied van 250 - 600°C, bij voorkeur 350 - 500°C en liever nog 400 - 450°C, totale drukken in het gebied van 3000 - 20000 kPa, bij voorkeur 10000 - 17000 kPa en liever nog 12000 - 15000 kPa, partiële waterstofdrukken in het gebied van 2500 - 19000 kPa, bij voorkeur 9000 - 16000 10 kPa en liever nog 11000 - 14000 kPa, en ruimtesnelheden (LHSV) van 0,1 - 10, bij voorkeur 0,3 - 5 en liever nog 0,5 - 3 uur⁻¹. De katalysator van elke trap is opgenomen in een vuurvaste keramische draager zoals aluminiumoxide, siliciumoxide, magnesiumoxide, zirkoonoxide of mengsels daarvan. Als hydrogeneringscomponent bevatten de ka- 15 talysatoren één of meer metalen, metaaloxiden of metaalsulfiden gekozen uit de elementen van de groepen VIb en VIII van het Periodiek Systeem van Elementen zoals aangegeven in het Handbook of Chemistry and Physics, 45ste uitgave, Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1964. Bij voorkeur bevat elke katalysator ten minste één metaal, me- 20 taaloxide of metaalsulfide uit groep VIII, bijvoorbeeld Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W, enz. De metalen moeten bijvoorbeeld aanwezig zijn in hoeveelheden van 5 - 25 gew.% van de groep VIb en 1 - 20 gew.% van de groep VIII in de vorm van metalen berekend op het totale gewicht aan katalysatoren, zoals kenmerkend is voor H_2 -behandelingskatalysato- 25 ren. Indien gewenst, kunnen promotors zoals fosfor of titaan als metaaloxiden of sulfiden worden toegevoegd. De hydrogenerings- en promotormetalen of metaalverbindingen kunnen in de katalysator worden opgenomen volgens een van de bekende methoden van impregnering van een vuurvaste gevormde drager, coprecipitatie, tezamen malen en men- 30 gen, co-gelering, enz.

De katalysatordragers van de eerste en de tweede trap verschillen in de verdeling van de poriëngrootte. De katalysator voor het eerste bed, dat wil zeggen het bed, dat het eerst in aanraking komt met de zware koolwaterstof toevoer heeft een gemiddelde poriëndiameter 35 ter in het gebied van 6 - 15, bij voorkeur 8 - 12 nm. De verdeling van het poriënvolume is zodanig, dat ten minste 40%, bij voorkeur ten minste 45% en liever nog ten minste 50% van het poriënvolume aanwezig is in poriën met diameters groter dan 8 nm. De katalysator voor het tweede bed wordt gekenmerkt door een gemiddelde poriëndia- 40 meter in het gebied van 3 - 7, bij voorkeur 4 - 6 nm. De verdeling

van het poriënvolume is zodanig, dat ten minste 50%, bij voorkeur ten minste 75% en liever nog ten minste 90% van het poriënvolume aanwezig is in poriën met een diameter van minder dan 8 nm. Het is gebleken, dat een combinatie van H_2 -behandelingskatalysatoren met dergelijke poriënstructuren uitstekende hydro-kraak, hydro-denitrifikatie- en hydro-ontzwavelingsactiviteiten evenals een verhoogde weerstand tegen vervuiling vertoont in vergelijking met die van elke katalysator afzonderlijk. Daardoor kan de katalysatorcombinatie in twee bedden volgens de uitvinding synergistische hydro-denitrifikatie, hydro-ontzwaveling en/of hydro-kraakactiviteiten vertonen.

Wanneer zware koolwaterstoftoevoeren aan een H_2 -behandeling worden onderworpen om lichtere componenten te verkrijgen, dat wil zeggen aan een hydro-kraakproces, moet de katalysator van de tweede trap een hogere zuurgraad en dus een vergrote hydro-kraakactiviteit vertonen dan de katalysator van de eerste trap. De katalysator van de eerste trap vermindert het stikstofgehalte van de toevoer voordat deze in aanraking komt met de tweede katalysator, waardoor de zuurgraad van de tweede trap wordt behouden. Het dragermateriaal van de katalysator van de eerste trap kan bijvoorbeeld bestaan uit aluminiumoxide en het dragermateriaal van de katalysator van de tweede trap uit aluminiumoxide met 10 - 70 gew.% siliciumoxide, bij voorkeur 40 - 60 gew.% siliciumoxide. Geactiveerde vormen van aluminiumoxide zoals beta, gamma, enz. kunnen, indien gewenst, in elke trap worden toegepast. Iedere katalysator kan zeoliet-componenten bevatten. Er wordt echter weinig verbetering in het hydro-kraken verkregen, tenzij temperaturen boven ongeveer $430^{\circ}C$ worden toegepast. De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding geeft daarom goede resultaten, indien één of beide katalysatoren van de eerste respectievelijk tweede trap vrij van zeoliet-componenten is (zijn).

De H_2 -behandelingsomstandigheden in de eerste en tweede katalysatorbedden kunnen dezelfde of verschillend zijn. In geval van bijzonder zware toevoeren moeten de hydrogeneringsomstandigheden in het eerste katalysatorbed strenger zijn. Er wordt aangenomen, dat het eerste katalysatorbed resulteert in een zekere mate van hydrokraken van zware produkten tot moleculen, die beter in staat zijn in de poriën van de tweede katalysator te diffunderen.

De eerste en tweede katalysatortrappen kunnen worden toegepast als gefluidiseerde bedden, bewegende bedden of vaste bedden. Indien beide bedden als vaste bedden werkzaam zijn, kunnen zij in stro-

mingsverbinding in een enkele reactor of reactiezone worden opgesteld. Er behoeft geen ander metaal van groep VIb of VIII bevattend katalysatorprodukt tussen de twee katalysatortrappen aanwezig te zijn; de trappen kunnen bijvoorbeeld niet gescheiden of slechts door po-
5 reus dragermateriaal of inwendige delen van de reactor gescheiden zijn. Het kan echter gewenst zijn goedkope dragerkatalysatoren tussen de bedden aan te brengen, zoals met minder dan 10 gew.% totaal metaal als metalen geïmpregneerd aluminiumoxide.

De katalysatoren in de vaste bedden kunnen onregelmatige deel-
10 tjes zijn of ieder van de andere, gebruikelijke vormen en grootten vertonen. De katalysatoren zijn bij voorkeur in de vorm van extrudaten, bolletjes, plaatjes, drielobben, enz., met een diameter van 3,2 mm of minder.

Om de katalytische activiteit van de katalysatorbedden te be-
15 houden mag de het eerste katalysatorbed binnentredende toevoer niet meer dan ongeveer 25 dpm in totaal aan de metalen V, Ni en Fe bevatten. Goedkope beveiligingskatalysatoren zoals rode aarde, enz. kunnen worden toegepast voor het ontmetalliseren van de toevoer tot het vereiste metaalniveau. Tengevolge van de geringe poriëngrootte van
20 de katalysator van de eerste trap moet de toevoer nagenoeg vrij zijn van grote asfalten moleculen. De toevoer moet bij voorkeur minder dan 5 gew.% asfaltenen, liever nog minder dan 0,02 gew.% asfaltenen bevatten. Asfaltenen worden gedefinieerd als koolwaterstofhoudende produkten, die oplosbaar zijn in benzeen doch niet in n-heptaan.

25 Voorbeelden van dergelijke toevoeren met laag asfalteengehalte zijn met oplosmiddel (bijvoorbeeld vloeibaar gemaakt propaan) ontasfalteerde, atmosferische of vacuüm rest-oliën en vacuüm gasoliën, enz., van de fraktionering van ruwe olie, leisteenuolie, olie uit teerzand, opgeloste kool of andere vloeibaar gemaakte koolprodukten. De rela-
30 tieve hoeveelheden van katalysatoren van de eerste en tweede trap in deze werkwijze kunnen variëren van 1 : 10 tot 10 : 1 afhankelijk van de toevoer. Toevoeren met hogere metaalgehalten en meer zware componenten vereisen in het algemeen een grotere hoeveelheid van de katalysator van de eerste trap.

35 Voor de eerste en de tweede trap geschikte katalysatoren volgens de uitvinding zijn in de handel verkrijgbaar of als dragers, die geïmpregneerd kunnen worden, of als katalysatoren met het gewenste niveau van metalen, metaaloxiden of metaalsulfiden. Voor toepassing in reactoren van de eerste en tweede trap geschikte kataly-
40 satoren kunnen op de volgende wijze worden bereid. Alle percentages

zijn gewichtspercentages.

Bereiding van de katalysator voor de eerste trap.

Gehydrateerd Kaiser aluminiumoxide wordt gepeptiseerd met geconcentreerd HNO_3 . De verkregen oplossing wordt teruggetitreerd met 5 geconcentreerd NH_4OH tot pH 5. Het mengsel wordt geëxtrudeerd tot een hoedanigheid van ongeveer 50% vluchtige bestanddelen. Het extrudaat wordt aan het oppervlak gedroogd bij 120°C gedurende twee uur en bij 200°C gedurende twee uur. De gedroogde extrudaten worden gecalcineerd bij 750°C gedurende één uur in droge lucht. Een impregneermiddel wordt bereid door menging van 50 ml onzuiver fosfomolybdeen-zuur (een mengsel van 20 delen MoO_3 , 2 delen H_3PO_4 en 48 delen water, dat 2,5 gew.% en 20,1 gew.% Mo bevat) met 0,8 ml 85-procents H_3PO_4 , gevolgd door verwarming tot 45°C . 7 ml Van een waterig NiCO_3 , dat 62,8% NiO bevat, worden toegevoegd. Nadat de oplossing helder is 15 geworden, wordt deze gekoeld tot 25°C en met water verdund tot een volume van $55 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ te produceren katalysator. De verkregen impregneermiddeloplossing wordt onder vacuüm op het extrudaat gespoten. Het bespoten extrudaat wordt gedurende één uur bij kamertemperatuur bewaard en wordt daarna aan het oppervlak gedroogd bij 120°C 20 gedurende één uur. De gedroogde katalysator wordt dan gecalcineerd in 570 liter/uur droge lucht gedurende 6 uur bij 95°C , gedurende 4 uur bij 230°C , gedurende 4 uur bij 400°C en gedurende 4 uur bij 510°C , waarna wordt afgekoeld. Indien gewenst, kan de poriëndiameter volgens de gebruikelijke techniek worden gevarieerd, bijvoorbeeld door 25 variatie van de terugtitrering van het extrusiemengsel zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.082.697.

Bereiding van de katalysator voor de tweede trap (op basis van 100 g).

Een eerste oplossing wordt bereid door de combinatie van $407 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 66 g van een 21,5-procents waterige AlCl_3 -oplossing, 57 g 30 van een 30,7-procents NiCl_2 -oplossing en 369 g van een waterige oplossing, die 5,15% TiCl_4 , 81,3% AlCl_3 en 13,5% azijnzuur bevat. De oploswarmte geeft een eindtemperatuur van ongeveer 40°C voor de eerste oplossing. Een tweede oplossing wordt bereid door mengen van 94 g van een 28,7-procents waterig SiO_2 met $283 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$. De tweede 35 oplossing wordt langzaam toegevoegd aan de eerste oplossing onder menging. De pH wordt verhoogd tot 4,5 met waterig NH_4OH (8,0%), waarna een gel wordt gevormd. Nadat een pH van 4,5 is verkregen worden 281 g waterig ammonium-para-wolframaat $[(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}]$ oplossing, die 6,97% W bevat, toegevoegd en de pH wordt verhoogd tot 7,5 door 40 toevoeging van 8,0% NH_4OH , waarna de gelering is voltooid en co-pre-

cipitatie plaats vindt. Indien een alumino-silicaat zeoliet (bijvoorbeeld ultrastabiel Y-type) component gewenst is, wordt de vereiste hoeveelheid 25% waterige zeoliet suspensie toegevoegd. De katalysator gel wordt bij 75°C gedurende één uur verouderd en gefiltreerd.

5 De filterkoek wordt aan het oppervlak gedroogd en tweemaal geëxtrudeerd. De extrudaten worden gewassen en in lucht gecalcineerd gedurende 4 uren bij 200°C en gedurende 5 uur bij 510°C. De deskundige, die bekend is met de wijze van bereiding van co-gel katalysatordragers, kan de verdeling van de poriëngrootte, indien gewenst, variëren door middel van gebruikelijke technieken zoals de toevoeging van

10 een reinigingsmiddel zoals beschreven in het Amerikaanse octrooi-schrift 3.657.151.

Proeven.

Verschillende katalysator-configuraties werden beproefd in een

15 semi-technische reactor met vast bed. De grondstof was een mengsel van Alaskan North Slope met oplosmiddel, ontasfalteerd, vacuüm residu en vacuüm gasolie (3 : 2 volumeverhouding). De eigenschappen van de grondstof zijn aangegeven in tabel A.

Tabel A.

20	Dichtheid	0,95
	S, gew. %	1,6
	N, gew. %	0,4
	Ni/V/Fe, dpm	8/7/4
	stampkool, gew. %	3,0
25	start	258°C
	10	401
	30	471
	50	521
	70	585
30	eindpunt	590
	% winning	73.

De toevoer werd door de semi-technische reactor gevoerd, die vaste bedden van katalysatoren bevatte. De ruimtesnelheid was 1,0, de totale druk was 13500 kPa en de waterstofdruk was 11000 kPa. De

35 temperatuur werd gevarieerd om de reactieconstante te meten. De reactor atmosfeer voor H₂-behandeling werd verkregen door gas van de reactor te recirculeren in een hoeveelheid van 890 m³ per m³ toevoer.

De eigenschappen van de onderzochte katalysatoren zijn aangegeven in tabel B. Katalysator C bevatte een ultrastabiele Y-zeolietcom-

40

8101650

ponent.

Tabel B.

Type drager	A	B	C	D	E
	geïmpreg- neerd Al_2O_3	co-gege- leerd SiO_2/Al_2O_3	co-gege- leerd SiO_2/Al_2O_3	co-gege- leerd Al_2O_3	tezamen gemalen en gemengd
5					
gew.% Ni (NiO)	3,1	8,6	7,0	8,7	5,4
Mo (MoO_3)	12,9			19,7	16,4
10 W (WO_3)		21,5	16,8		
P (P_2O_5)	2,4			3,0	
Ti (TiO_2)		4,6	4,0	4,9	
SiO_2/Al_2O_3		25,7/28,6	32,7/30,5	-	24,0/44,6
skeletdichtheid 15 (g/cm^3)	3,41	3,43		3,42	3,14
stortgewicht (g/cm^3 reactor)	0,92	0,98	0,82	0,84	

verdeling

Tabel C toont de poriëngrootte/van de katalysatoren. De poriëngrootteverdeling werd verkregen door een stikstof-adsorptie-techniek door toepassing van een Digisorb 2500, Micrometrics Instrument Corporation. De gemiddelde poriëndiameter als hier gebruikt is verkregen door deling van het gemeten poriënvolume in cm^3/g door het gemeten specifieke oppervlak in m^2/g en door vermenigvuldiging van het resultaat met 40.000.

Tabel C.

Katalysator	A	B	C	D	E
poriënvolume, cm^3/g	0,40	0,38	0,40	0,49	0,40
gem. poriëndiameter, nm	10,7	4,5	4,8	8,6	6,0
vol.% aanwezig als poriën met diameters, nm					
< 3	-	-	-	-	-
3 - 6	10	ong. 100	98	15	85
6 - 8	40	-	ong. 2	50	15
8 - 9	25	-	-	20	-
35 9 - 10	15	-	-	ong. 12	-
10 - 15	10	-	-	ong. 3	-

De katalysatoren werden afzonderlijk in bedden onderzocht, die verschillende combinaties van twee katalysatoren in gelijke volumina met een laag van de eerste katalysator direkt op een laag van de tweede katalysator bevatten. De reactieconstanten K_{HCR} (hydro-kra-
ken), K_{HDS} (hydro-ontzwaveling) en K_{HDN} (hydro-denitrifikatie) wer-

8101650

den voor de bedrijfstijden van de installatie berekend. Deze reactieconstanten zijn uitgezet als een functie van de katalysatortemperatuur voor de afzonderlijke katalysatoren en voor 50/50 volume katalysatormengsels in de fig. 1, 2 en 3. K_{HCR} is gelijk aan $LHSV \ln \frac{1-X}{1-x_0}$.

waarin x = vloeistofvolume % van produkt met kookpunt beneden 343°C en

X_0 = vloeistofvolume % van toevoer met kookpunt beneden 343°C
 $K_{HDS} = (LHSV)^{0,7} \ln \frac{S_f}{S_p}$ waarin S_f = % zwavel in de toevoer en
 S_p = % zwavel in het produkt
 $K_{HDN} = LHSV \ln \frac{N_f}{N_p}$ waarin N_f = % stikstof in de toevoer en
 N_p = % stikstof in het produkt.

Daar de ordinaat een logaritmische schaal heeft, is de helling van de rechte lijnen gelijk aan $d \log K/dT$, hetgeen een maat is voor de activeringsenergie voor de reactie. De fig. 1, 2 en 3 tonen aan, dat de combinaties van katalysatoren A en B en A en C synergistisch zijn, doordat de combinaties hogere activeringsenergieën (grotere hellingen) hebben dan elk van de katalysatoren afzonderlijk. Daar de reactieconstanten voor de gecombineerde katalysatoren sneller toenemen met de temperatuur dan de reactieconstanten van elke katalysator afzonderlijk, bestaat er noodzakelijkerwijs een temperatuur, waarboven de combinatiekatalysator actiever is voor de bepaalde reactie dan elke katalysator afzonderlijk. Dit komt overeen met de snijpunten van de betreffende verbindingslijnen tussen de berekende K-waarden. Daarom worden katalysatorcombinaties, waarvoor de helling van $\ln K$ ten opzichte van T voor ten minste één van de hydrokraak-, hydro-ontzwaveling- en hydro-denitrifikatie-activiteiten groter is dan voor elke katalysatorcomponent alleen, gedefinieerd als synergistische hydro-behandelingscombinaties. Fig. 1 toont aan, dat bij temperaturen boven ongeveer 410°C de combinatiekatalysatoren A/B en A/C een hogere hydrokraak-activiteit hebben dan de katalysatoren A of B afzonderlijk. De katalysatoren D/C hebben een hogere activiteit dan de katalysator D boven ongeveer 427°C . Fig. 2 toont aan, dat boven ongeveer 416°C en 421°C de katalysatoren A/B respectievelijk A/C, een grotere ontzwavelingscapaciteit hebben dan elk van de katalysatoren A of B. Katalysator D/C zal anderzijds katalysator D niet overtreffen in hydro-ontzwavelingstemperatuur, tenzij veel hogere temperaturen worden toegepast. Fig. 3 toont aan, dat boven ongeveer 410°C en 416°C de katalysatoren A/B en A/C een hogere hydro-denitrifikatie-activiteit hebben dan elk van de katalysato-

ren A of B afzonderlijk. Ook hier zullen belangrijk hogere temperaturen noodzakelijk zijn voordat de katalysatoren D/C actiever worden dan katalysator D. Om de doeleinden van de uitvinding het beste te verwezenlijken moeten de katalysatorcomponenten van de tweetraps-
5 katalysator zodanig worden gekozen, dat verhoogde hydro-kraak-, hydro-ontzwavelings- en/of hydro-denitrifikatie-activiteiten worden verkregen bij de gewenste H_2 -behandelingstemperatuur, bijvoorbeeld bij voorkeur in het gebied van $350 - 500^{\circ}C$. Tabel D toont de produktverdeling en de nauwkeurige reactie-omstandigheden van de ver-
10 schillende bedrijfsperioden. Hieruit blijkt, dat de combinatie van de katalysatoren A en B en C en D belangrijk hogere nafta ($C_5 - 205^{\circ}C$) en diesel ($205 - 343^{\circ}C$) frakties opleveren dan de afzonderlijke katalysatorcomponenten.

Er werden verdere semi-technische proeven uitgevoerd om de ma-
15 te van vervuiling van het gecombineerde bed volgens de onderhavige uitvinding ten opzichte van katalysatoren met grotere poriën vast te stellen, waarvan gewoonlijk een grotere bestendigheid tegen vervuiling wordt verwacht. De toevoer was Alaskan North Slope ontasfalteerde olie van de in tabel E aangegeven samenstelling. In elk van
20 de gevallen werd de toevoer neerwaarts door een bed gevoerd, dat voorzien was van een geïmpregneerde Al_2O_3 beveiligingskatalysator, die 40% van het bedvolume vormde en boven het beproefde katalysatormonster was aangebracht. De beveiligingskatalysator was een in de handel verkrijgbare katalysator van geringe dichtheid, die ongeveer
25 2% Co en 4% Mo als oxiden bevatte en een poriënvolume van $0,67 \text{ cm}^3/\text{g}$ en een gemiddelde poriëndiameter van $8 - 10 \text{ nm}$ vertoonde.

Tabel D.

Katalysator	A	B	D	E	A/B	A/C	D/C
katalysatortemperatuur, °C	428	247	247	427	428	422	428
ruimtesnelheid	1,00	1,01	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
totale druk, kPa	13600	13590	13580	13610	13620	13610	13610
H ₂ druk, kPa	10440	11140	11370	11390	10290	10240	10780
totaal gas, m ³ /m ³	841,7	888,4	126,5	878,8	941,3	870,9	864,9
recirculerend gas, m ³ /m ³	686,6	706,2	1070	650,1	761,9	703,7	695,3
bruto H ₂ verbruik, m ³ /m ³	155,1	182,2	194,7	225,1	179,4	167,2	169,6
produkttopbrengsten (op basis van geen verlies)	gew.%	gew.%	gew.%	gew.%	gew.%	gew.%	gew.%
C ₁	0,54	0,47	0,667	0,60	0,38	0,56	0,57
C ₂	0,50	0,76	0,63	0,57	0,61	0,56	0,57
C ₃	0,62	1,08	0,76	0,72	0,87	0,74	0,88
iso-C ₄	0,14	0,31	0,17	0,22	0,25	0,19	0,33
n-C ₄	0,45	0,84	0,59	0,61	0,68	0,55	0,76
C ₅ -204°C	7,83	10,80	7,94	8,42	12,56	10,28	11,32
204 - 343°C	22,26	22,16	24,53	24,07	26,08	21,85	22,10
343°C+	66,85	62,97	64,26	64,25	58,02	64,56	62,77
totaal C ₅ +	96,95	95,94	96,73	96,75	96,61	96,71	96,20.

8101650

Tabel E.

	Dichtheid	0,955
	S, gew.%	1,4
	N, gew.%	0,5
5	Ni/V/Fe, dpm gew.	10/5/8
	stampkool, gew.%	3,8
	destillatie, ASTM D1160	
	start	385°C
	5	442
10	10	491
	30	547
	50	581
	eindpunt	591
	% winning	55 .

15 Tabel F toont de resultaten van deze vervuilingssproeven. De hydro-kraak-vervuiling van de gecombineerde katalysatoren vond in ongeveer dezelfde mate plaats als bij de afzonderlijke katalysatoren, terwijl de mate van vervuiling bij hydro-ontzwaveling en hydro-denitrifikatie bij de gecombineerde katalysatoren A/B ongeveer de 20 helft van die van de katalysator A afzonderlijk was.

Tabel F.

Vervuilingssproef.

427°C

1,0 ruimtesnelheid

1500 kPa H₂

25

katalysator, vol.%	40% beveiliging Al ₂ O ₃	40% beveiliging Al ₂ O ₃
	60% A	30% A
		30% B

K_{HCR} (uur⁻¹)

30	SOR ¹	0,25, 22 LV % < 343°C	0,25, 22 LV % < 343°C
	1600 uur	0,19, 17 LV % < 343°C	0,20, 18 VD % < 343°C
	HCR vervuiling(°C/uur)	0,003	0,003

K_{HDS} (uur⁻¹)

	SOR ¹	4,5, 150 dpm S	4,5, 150 dpm S
35	1600 uur	3,2, 560 dpm S	3,7, 340 dpm S
	HDS vervuiling(°C/uur)	0,0077	0,0044

K_{HDN} (uur⁻¹)

	SOR ¹	1,9, 700 dpm N	1,8, 780 dpm N
	1600 uur	1,0, 1730 dpm N	1,3, 1280 dpm N

8101650

Vervolg tabel F.

HDN vervuiling ($^{\circ}\text{C}/\text{uur}$) 0,023 0,011.

¹ Start bedrijfsperiode.

Voorkeurs-uitvoeringsvorm.

Een met oplosmiddel ontasfalteerde vacuüm gasolie met de in tabel E aangegeven eigenschappen wordt met een waterstof bevattend gas ingevoerd in het bovenste gedeelte van een reactor met neerwaartse stroming en met een vast katalysatorbed, waarin minstens drie lagen katalysatormateriaal zijn aangebracht. De eerste of bovenste laag is een bed van een beveiligingskatalysator zoals aluminiumoxidedeeltjes van ongeveer 5 mm diameter met een poriënvolume van ongeveer 0,7 cm^3/g en een gemiddelde poriëndiameter van ongeveer 8 - 10 nm. De tweede katalysatorlaag bestaat uit deeltjes aluminiumoxide van 2,5 nm, geïmpregneerd met nikkel-, molybdeen- en fosforverbindingen en gecalcineerd voor het verschaffen van een katalysator, die ongeveer 2 - 5 gew.% Ni als NiO , 8 - 15 gew.% Mo als MoO_3 en 1 - 4 gew.% P als P_2O_5 bevat. De katalysator van de tweede laag heeft een poriënvolume van ongeveer 0,4 cm^3/g , een gemiddelde poriëndiameter van 8 - 12 nm en ten minste 50 vol.% in poriën van 8 - 15 nm diameter. De derde katalysatorlaag bestaat uit deeltjes van 25 mm co-gegeleerd $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ met een $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ verhouding van ongeveer 1 : 1, die ongeveer 6 - 9 gew.% Ni als NiO , 14 - 25 gew.% W als WO_3 en ongeveer 4 gew.% Ti als TiO_2 bevatten. De derde katalysatorlaag heeft een poriënvolume van ongeveer 0,4 cm^3/g en ten minste 90% poriënvolume in poriën van 3 - 8 nm. De eerste katalysator vormt ongeveer 40% van het bedvolume in de reactor. Het tweede en derde bed hebben hetzelfde volume. Extra katalysatoren zoals aluminiumoxide met niet meer dan ongeveer 5 - 10% metalen van de groep VIb of VIII als metalen kunnen als dragerkatalysatoren tussen de bedden of op andere plaatsen in de reactor worden gebruikt. De reactor wordt bedreven met een ruimtesnelheid van 1,7 op basis van de volumina van het tweede en derde bed. De totale druk bedraagt 14000 kPa met een waterstofdruk van 10000 kPa. Het H_2 debiet is 140.000 liter/min. en de reactortemperatuur is 425°C . Het produkt verlaat de reactor onder de derde katalysatorlaag en wordt onder atmosferische druk gefractioneerd. H_2 wordt teruggewonnen uit de dampfractie en naar de reactor gerecirculeerd. Tussentijdse porties nafta ($\text{C}_5 - 200^{\circ}\text{C}$) en diesel (200 - 350°C) worden gewonnen. De bodemfractie van $350^{\circ}\text{C}+$, die belangrijk verlaagde stikstof- en zwavelgehalten vertoont, wordt als toevoer naar een gebruikelijke katalytische kraakeenheid met gefluïdiseerd bed geleid.

8101650

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de H_2 -behandeling ("hydro processing") van een zware koolwaterstoftoevoer, met het kenmerk, dat men

5 (a) de koolwaterstoftoevoer in aanraking brengt met waterstof onder H_2 -behandelingsomstandigheden in aanwezigheid van een eerste H_2 -behandelingskatalysator die vuurvast dragermateriaal en ten minste één metaal, metaaloxide of metaalsulfide of elementen uit de groepen VIb en VIII bevat, welke eerste H_2 -behandelingskatalysator een gemiddelde poriëndiameter heeft van 6 - 15 nm.

10 (b) ten minste een gedeelte van het volgens trap (a) verkregen koolwaterstofprodukt onder H_2 -behandelingsomstandigheden in aanraking brengt met een tweede H_2 -behandelingskatalysator, die vuurvast dragermateriaal en ten minste één materiaal, metaaloxide of metaalsulfide of elementen uit de groepen VIb en VIII bevat, welke tweedx H_2 -behandelingskatalysator een gemiddelde poriëndiameter heeft van 3 - 7 nm en kleiner dan de gemiddelde poriëndiameter van de eerste H_2 -behandelingskatalysator, waarbij de eerste en tweede H_2 -behandelingskatalysatoren een synergistische H_2 -behandelingscombinatie vormen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de eerste H_2 -behandelingskatalysator ten minste 40% poriënvolume heeft in de vorm van poriën met diameters groter dan 8 nm en de tweede H_2 -behandelingskatalysator ten minste 50% poriënvolume heeft in de vorm van poriën met diameters kleiner dan 8 nm.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de eerste H_2 -behandelingskatalysator ten minste 50% poriënvolume in de vorm van poriën met diameters groter dan 8 nm en de tweede H_2 -behandelingskatalysator ten minste 90% poriënvolume in de vorm van poriën met diameters kleiner dan 8 nm hebben.

4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat men nagenoeg het gehele koolwaterstofprodukt van trap (a) in trap (b) invoert.

35 5. Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk, dat men een zware koolwaterstoftoevoer toepast, die ten minste 1 gew.% zwavel, ten minste 0,1 gew.% stikstof, minder dan 25 dpm gewicht totaal V, Ni en Fe als metalen en minder dan 5 gew.% asfaltenen bevat.

40 6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 5, met het

8101650

k e n m e r k, dat men een vuurvast dragermateriaal van de eerste H_2 -behandelingskatalysator toepast, dat in hoofdzaak uit aluminiumoxide bestaat.

7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 6, m e t h e t
5 k e n m e r k, dat men een vuurvast dragermateriaal van de tweede H_2 -behandelingskatalysator toepast, dat in hoofdzaak bestaat uit aluminiumoxide en 10 - 70 gew.% siliciumoxide.

8. Werkwijze volgens conclusies 1 - 7, m e t h e t
k e n m e r k, dat men de trappen (a) en (b) uitvoert in een enkele
10 reactiezone, die een vast bed van de eerste H_2 -behandelingskatalysator en een vast bed van de tweede H_2 -behandelingskatalysator bevat.

9. Werkwijze volgens conclusies 1 - 8, m e t h e t
k e n m e r k, dat men H_2 -behandelingsomstandigheden toepast, die
15 een temperatuur van 350 - 500°C, een waterstofdruk van 9000 - 17000 kPa en een ruimtesnelheid (liquid hourly space velocity) van 0,3 - 5 uur⁻¹ inhouden.

10. Werkwijze volgens conclusies 1 - 9, m e t h e t
k e n m e r k, dat men als zware koolwaterstoftoevoer een ontas-
20 falteerd vacuum residu, een vacuum gasolie of mengsels daarvan toepast.

11. Werkwijze volgens conclusies 1 - 10, m e t h e t
k e n m e r k, dat men voordat trap (a) wordt uitgevoerd, de zware
koolwaterstoftoevoer in aanraking brengt met een bed van een be-
25 veiligingskatalysator ter vermindering van het totale V, Ni, Fe-gehalte van de koolwaterstoftoevoer tot minder dan 25 gew. dpm als metalen.

12. Werkwijze volgens conclusies 1 - 11, m e t h e t
k e n m e r k, dat de eerste H_2 -behandelingskatalysator Ni en Mo
30 als metaaloxiden of -sulfiden bevat en vuurvast dragermateriaal in hoofdzaak bestaat uit aluminiumoxide en de tweede H_2 -behandelingskatalysator Ni, W en Ti als metalen, oxiden of sulfiden bevat en vuurvast dragermateriaal in hoofdzaak bestaat uit aluminiumoxide en 10 - 70 gew.% siliciumoxide.

13. Werkwijze volgens conclusies 1 - 12, m e t h e t
35 k e n m e r k, dat men H_2 -behandelingsomstandigheden toepast, die een temperatuur inhouden waarbij ten minste één van de H_2 -behandelings-, hydro-ontzwavelings- en hydro-denitrifikatie-activiteiten van de synergistische H_2 -behandelingscombinatie hoger zijn
40 dan de betreffende activiteiten van de eerste H_2 -behandelingskata-

8101650

lysator en de tweede H_2 -behandelingskatalysator afzonderlijk.

14. Werkwijze voor de H_2 -behandeling van een zware koolwaterstoftoevoer, die dan 5 gew.% asfaltenen, minder dan 25 gew. dpm totaal V, Ni en Fe als metalen, ten minste 1 gew.% S en ten minste 5 0,1 gew.% N bevat, m e t h e t k e n m e r k, dat men

(a) de koolwaterstoftoevoer in aanraking brengt met waterstof onder H_2 -behandelingsomstandigheden bij aanwezigheid van een eerste H_2 -behandelingskatalysator, die dragermateriaal in hoofdzaak bestaande uit aluminiumoxide bevat, welke eerste H_2 -behandelingskatalysator 1 - 20 gew.% metaal, Ni en 5 - 25 gew.% metaal Mo 10 bevat als metalen, oxiden of sulfiden, welke eerste H_2 -behandelingskatalysator een gemiddelde poriëndiameter in het gebied van 6 - 15 nm en ten minste 40% van het poriënvolume in de vorm van poriën met diameters groter dan 8 nm heeft en

15 (b) ten minste een deel van het koolwaterstofprodukt van trap (a) onder H_2 -behandelingsomstandigheden in aanraking brengt met een tweede H_2 -behandelingskatalysator, die een dragermateriaal bevat in hoofdzaak bestaande uit aluminiumoxide en siliciumoxide, welke tweede H_2 -behandelingskatalysator 1 - 20 gew.% metaal Ni en 20 5 - 25 gew.% metaal W bevat in de vorm van metalen, oxiden of sulfiden, welke tweede H_2 -behandelingskatalysator een gemiddelde poriëndiameter in het gebied van 3 - 7 nm en ten minste 50% van het poriënvolume in de vorm van poriën kleiner dan 8 nm heeft.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, m e t h e t k e n -
25 m e r k, dat de contacttrappen (a) en (b) worden uitgevoerd in een enkele reactiezone onder dezelfde H_2 -behandelingsomstandigheden zodanig, dat nagenoeg het gehele koolwaterstofprodukt van trap (a) aan de trap (b) wordt toegevoerd.

* * * * *

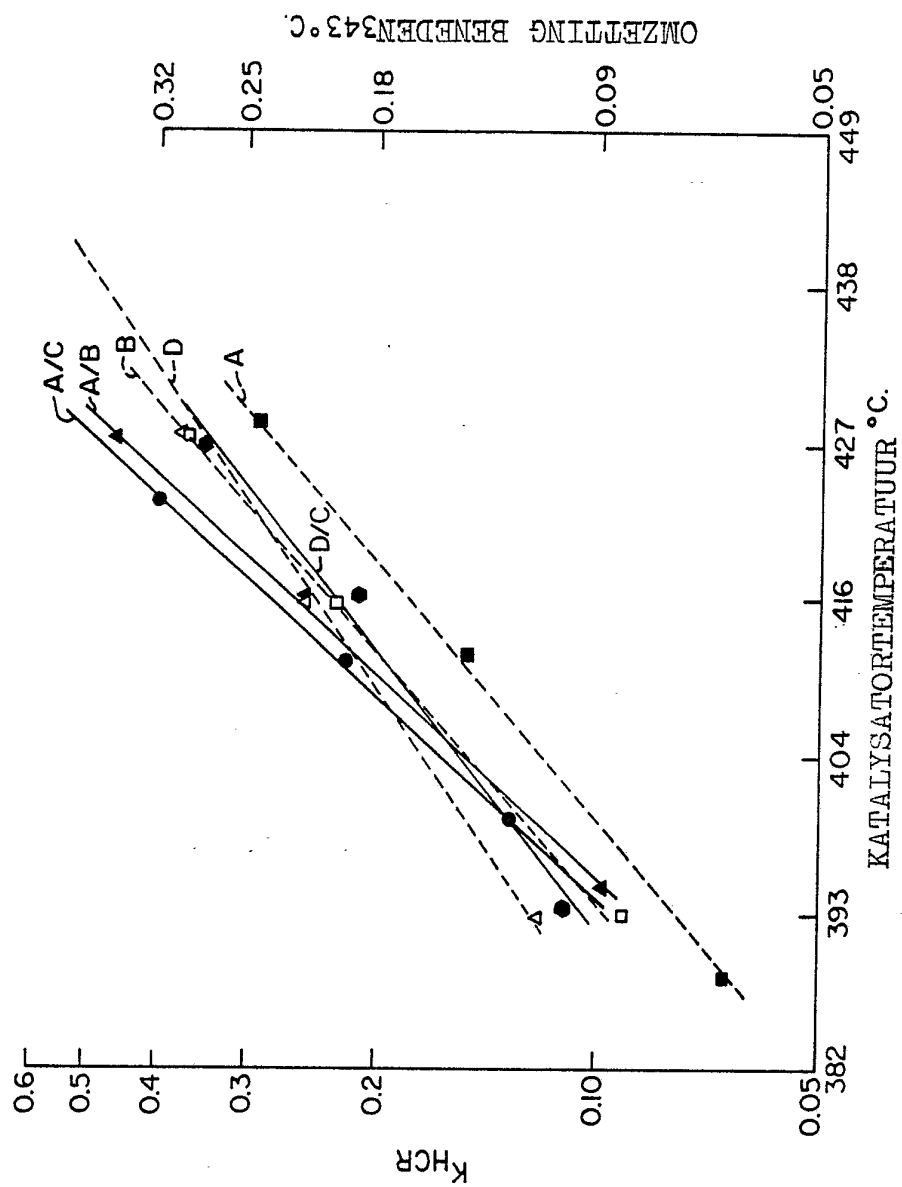


FIG. 1.

8101650

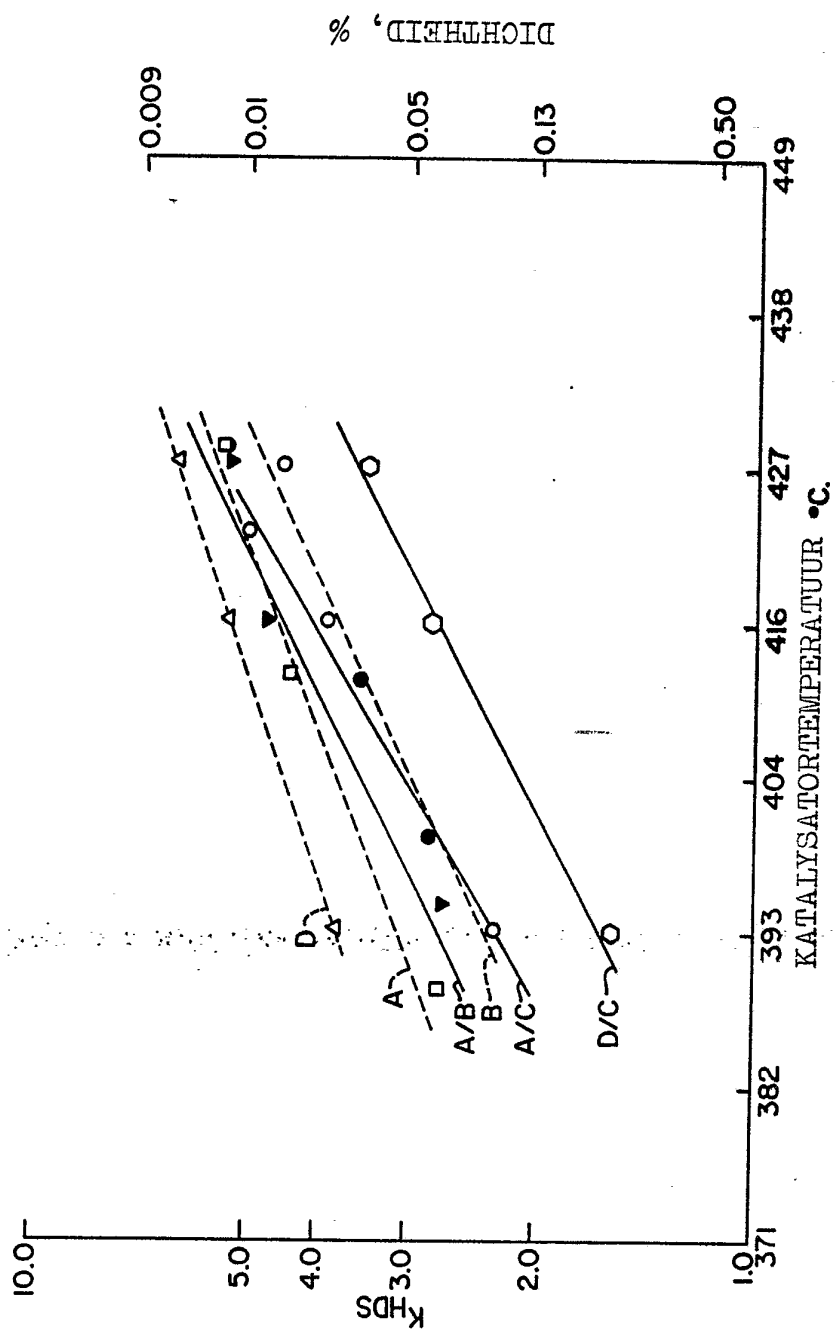


FIG. 2.

8101650

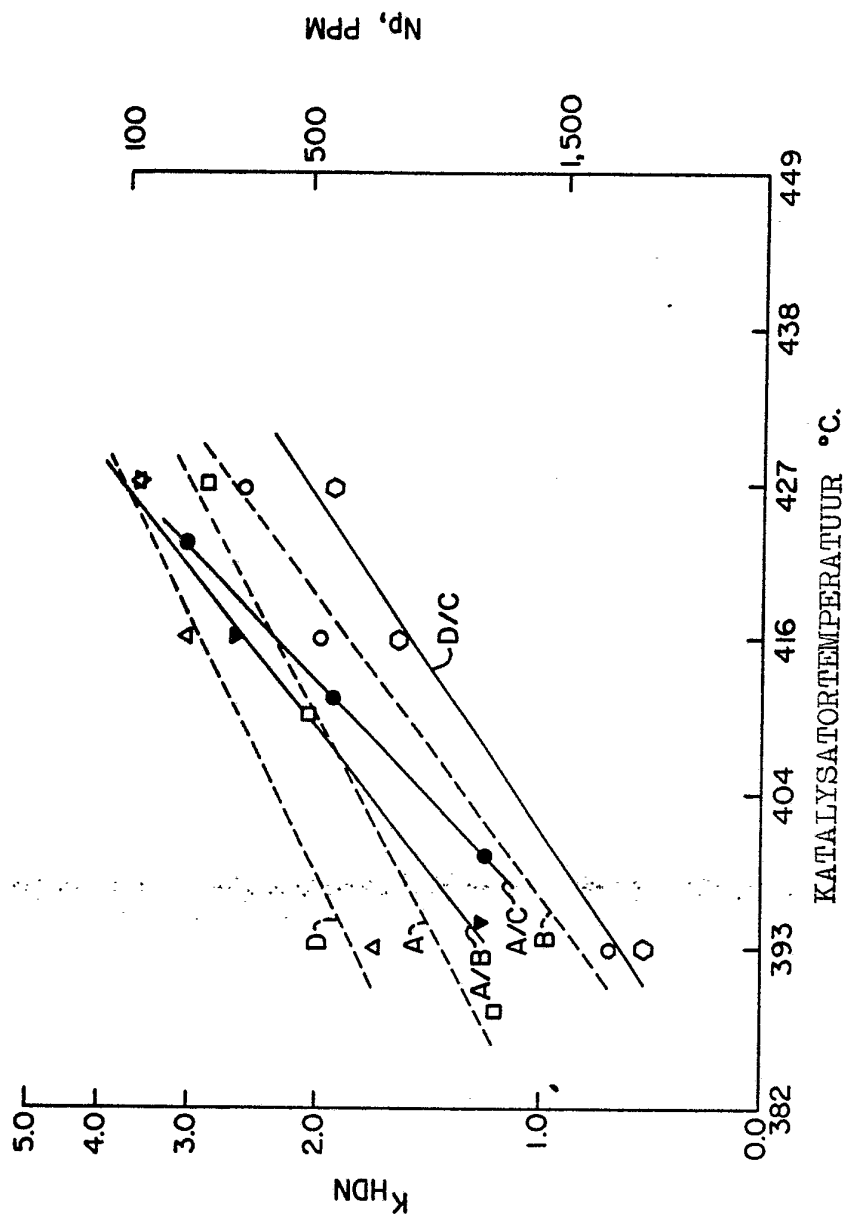


FIG. 3.