FI000096006B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT
96006

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 04 1996

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

B 01J 21/16 // B 01J 29/06, C 10G 11/05

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 894180

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 05.09.89

(24) Alkupäivä - Löpdag 05.09.89

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 07.03.90

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.01.96

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

06.09.88 BR 8804583 P
16.09.88 BR 8804777 P
27.09.88 BR 8804981 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Petroleo Brasileiro S.A.-Petrobras**, Av. Chile, 65, Rio de Janeiro, Brazil, (BR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Duarte Macedo, José Carlos**, Rua Faro, 45, apt 505, Rio de Janeiro, RJ., Brazil, (BR)

(74) Asiamies - Ombud: **Oy Kolster Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kaoliinia sisältävä leijutuskrakkauskatalysaattori
Kaolininnehållande fluidiserad krackningskatalysator

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 240136 (C 10G 11/05), GB A 2118063 (B 01J 21/16)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee parannettua katalyyttiä leijutuskrakkaustarkoituksiin. Katalyytti valmistetaan antamalla kaoliinin tai metakaoliinin reagoida hapon kanssa (fosfori-, rikki- tai etikkahappo) sekoittamalla ja lämmittämällä 25 - 110 °C:seen, minkä jälkeen liete pestään. Näin saatu kaoliini sekoitetaan sitten kiteiseen alumiinisilikaattiin ja valinnaisesti saveen (esim. kaoliiniin), aktiiviseen matriisiin ja loppuosana olevaan synteettiseen matriisiin, kuten piidioksidiin, piidioksidi-alumiinioksidiin tai alumiinioksidiin.
Parannettu katalyytti antaa paremman suorituskyvyn konversion ja bensiinisaannon suhteen.

Uppfinningen avser en förbättrad katalysator för fluidkrackningsändamål. Katalysatorn framställs genom reagerande av kaolin eller metakaolin med en syra ur gruppen fosfor-, svavel- och ättiksyra, genom blandning och uppvärmning till 25-110°C, varefter uppslamningen tvättas. Det därvid erhållna kaolinet blandas sedan med ett kristallint aluminiumsilikat och eventuellt med en lera (t.ex. kaolin), en aktiv matrisk och som återstod, en syntetisk matris, såsom kiseldioxid, kiseldioxid-aluminiumoxid eller aluminiumoxid.
Den förbättrade katalysatorn ger bättre prestanda med avseende på omvandling och bensinavkastning.

Kaoliinia sisältävä leijutuskrakkauskatalysaattori

Tämä keksintö koskee krakkaustarkoituksiin käytettäviä katalyyttisiä koostumuksia, jotka sisältävät seoliittista yhdistettä ja happokäsiteltyä kaoliinisavea. Aikaisemmasta tekniikasta tiedetään, että savi muodostaa sen kohtuullisesta hinnasta ja saatavuudesta johtuen erityisen sopivan FCC-komponentin. Aikaisemmassa tekniikassa on kuvattu useita termisiä ja kemiallisia käsittelyjä katalyyttikoostumuksiin lisättävälle kaoliinisavelle katalyytin parannettujen ominaisuuksien saamiseksi.

Alumiinin poisto koaliinista sopivan huokoisen aineen tuottamiseksi lisättäväksi katalyyttikoostumuksiin oli GB-patentin 2 118 063 aiheena, jossa patentissa kuvattiin sideaineen valmistusta, joka saatiin käsittelelmällä metakaoliinia kloorivety- tai typpihapolla tai alumiinikloridilla, joka happo reagoi jopa 25 mooli-%:n kanssa metakaoliinissa olevaa rakennealumiinioksidia.

GB-patentissa 2 120 571 kuvataan myös sellaisen kaoliinin happouuttoa, jota on määrä lisätä katalyyttisiin krakkauskoostumuksiin. Metakaoliini uutetaan kloorivetyhapolla ja spray-kuivataan sitten; tämän jälkeen se voidaan ionivaihtaa. Kuitenkin happouutto pelkällä kloorivety- tai typpihapolla johtaa tuotteen alumiinioksidisisällön pienenemiseen. Arvellaan että reaktio nyt ehdotettujen happojen kanssa nyt ehdotetulla tavalla johtaa vähäiseen alumiinioksidisuolojen saostumiseen, mikä myötävaikuttaa parantuneeseen suorituskykyyn.

Tekniikassa on aikaisemmin pantu vireille useita ehdotuksia kaoliinin käsittelemiseksi mineraalihapolla.

EP-patentti 0 240 136 koskee katalyyttistä koostumusta, joka koostuu seoliittimateriaalista, matriisimateriaalista ja kaoliinista, joka on pesty mineraalihapolla. Kaoliini sekoitetaan fysikaalisesti mineraalihappoon, kuten fosfori- tai rikkihappooon. Saatua koostumusta on mää-

rä käyttää typen puhdistusaineena. Mitään katalyyttistä aktiivisuutta ei esiinny.

US-patentti 3 406 124 koskee komposiittikatalyytin valmistusta, joka sisältää kiteistä alumiinisilikaattia, jossa valmistusprosessissa alumiinioksidia sisältävää savea uutetaan ja se saostetaan tämän jälkeen in situ neutraloimalla. Tällainen valmistus tekee saven hyödylliseksi sideaineena katalyyttisissä koostumuksissa.

Vaikka edellä esitetyt prosessit ovat johtaneet katalyyttikoostumusten fysikaalisten ominaisuuksien paranemiseen, katalyyttisessä krakkauksessa on tarvetta niiden katalyyttisen suorituskyvyn parantamiseen. Näin ollen eräänä tämän keksinnön tavoitteista on valmistaa alumiinisilikaattia sisältäviä katalyyttikoostumuksia, joiden katalyyttistä suorituskykyä on muutettu happokäsittelyllä kaoliinilla tai metakaoliinilla.

Tämä keksintö koskee leijukrakkaukseen tarkoitettua katalyyttikoostumusta, joka sisältää:

a) 5 - 50 paino-% kiteistä alumiinisilikaattia;

b) 5 - 80 paino-% happokäsiteltyä kaoliinia tai metakaoliinia, joka on saatu sekoittamalla sitä happoon, joka kuuluu fosfori-, rikki- ja etikkahappojen ryhmään, kuumentamalla saatu liete 25 - 110 °C:seen 1 - 200 tunniksi ilmakehän tai sitä suuremmassa paineessa, pesemällä ja valinnaisesti kuivaamalla;

c) 0 - 65 paino-% savea, kuten kaoliinia;

d) 0 - 50 paino-% aktiivista matriisia;

e) loppuosan koostuessa synteettisestä matriisista, kuten piidioksidista, piidioksidi-alumiinioksidista tai alumiinioksidista.

On huomautettava, että kaoliinin happokäsittely rikki-, fosfori- tai etikkahapolla tunnetaan US-patentista 3 437 441. Kuitenkin mainitussa patenttimäärityksessä kuvattu happokäsittely on voimakas eksoterminen reaktio, joka saadaan kalsinoimalla korkeassa lämpötilassa pitkä

aika. Tällä tavoin saadaan yli 80 paino-%:nen alumiinin poisto. Kuitenkaan tällainen kaoliini, jolle ei ole esitetty mitään sovellutusta koostumuksessa, ei ole kovin hyödyllinen katalyyttisiin tarkoituksiin.

Tämä keksintö koskee edellä mainittua katalyyttistä koostumusta ja sen valmistusta sekä saadun katalyytin käyttöä leijukerroskrakkausprosessissa, mikä tuottaa pohjajakeen konversion ja bensiinin saannon kasvun ja koksin tuotannon laskun.

Arvellaan, että reaktio nyt ehdotettujen happojen kanssa nyt ehdotetulla tavalla johtaa vähäiseen alumiinioksidisuolojen saostumiseen, mikä myötävaikuttaa parantuneeseen suorituskykyyn.

Tämä keksintö koskee myös hiilivetyjen katalyyttistä leijutuskrakkausta edellä mainitun katalyyttisen koostumuksen läsnäollessa.

Tämän keksinnön mukaisesti kaoliinisaven tai metakaoliinisaven annetaan reagoida fosfori-, rikki- tai etikkahapon kanssa sopivan huokoisen rakenteen synnyttämiseksi, jolla on suuri pinta-ala ja huokostilavuus ja korkea Lewis Bronsted-happamuus.

Kaoliini on luonnossa esiintyvä, maaperältä näyttävä aines, joka koostuu pääasiassa hydratoiduista alumiinisilikaateista, tarkemmin määriteltynä saveksi, joka koostuu pääasiassa kaoliniittiryhmän mineraaleista. Kaoliniitti on kerrostunut savimineraali, jossa piidioksidin ja alumiinioksidin välinen moolisuhde on 2:1. Sillä on hyvin pieni kationinvaihtokapasiteetti ja lähes olematon huokostilavuus ja pinta-ala.

Kaoliniitti on muodostunut samanlaisten kerrosten säännöllisellä kerrostamisella, joista kukin koostuu tetraedrisestä SiO_4-levystä ja oktaedrisestä $Al_2(OH)_6$-levystä, jota kutsutaan myös gibbsiittilevyksi, joita sitoo yhteen yhteiset happiatomit muodostaen yhtenäisen levyn, mikä johtaa vahvasti polaariseen rakenteeseen. Nämä raken-

teet ovat kerrostuneet ja Van der Waalsin voimat pitävät ne kidehilassa.

Metakaoliini on kaoliinisavea, joka on saatu kaoliinin lämpökäsittelyn jälkeen, johon liittyy sen kuumentaminen n. 600 - 900 °C:n lämpötilaan ajaksi, joka vaihtelee n. 15 minuutista 8 tuntiin, edullisesti 15 minuutista 2 tuntiin. Tällä lämpökäsittelyllä, joka voidaan suorittaa ilman läsnäollessa, raakakaoliini konvertoidaan reaktiiviseen muotoon, joka tunnetaan metakaoliinina.

Siinä tapauksessa, että rikkihappoa käytetään alumiininpoistoaineena, metakaoliinin käyttö johtaa optimikatalyytteihin erinomaisen happovahvuuden ja suuremman ominaispinta-alan johdosta. Fosforihapolla kaoliinin käyttö johtaa optimikatalyytteihin parantuneen kiteytymisen seurauksena. Myös etikkahapolla metakaoliinin käyttö johtaa optimikatalyytteihin. Käsittely fosfori- tai etikkahapolla on etusijalla.

Katalyyttikoostumukseen lisättävän kaoliinin tai metakaoliinin määrä on välillä 5 - 80 paino-%, edullisesti välillä 10 - 50 paino-% ja edullisemmin välillä 10 - 45 paino-%. Jos kaoliinia käsitellään fosforihapolla, saadun uutetun kaoliinin voidaan antaa sitten jälkireagoida harvinaisten maametallisuolojen kanssa.

Happokäsitellyn kaoliini- tai metakaoliinisaven valmistus on seuraava:

a) annetaan kaoliinin tai yli 600 °C:n lämpötilassa vähintään 0,5 tuntia käsitellyn kaoliinin (jolloin muodostuu metallikaoliinia), reagoida happoliuoksen kanssa, happoliuokosen ja kaoliinin välisen painosuhteen ollessa 1 - 12, tarkemmin sanoen 3 - 6, savisuspension saamiseksi. Rikkihappoliuoksen osalta käytetään 8 - 98 %:sta ja edullisesti 10 - 45 %:sta happoliuosta. 6 - 85 %:sta ja edullisesti 10 - 45 %:sta happoliuosta käytetään fosforihapon osalta ja 10 - 100 %:sta, edullisesti 20 - 60 %:sta liuosta käytetään etikkahapon osalta;

b) lämmitetään kohdasta a) saatu suspensio ilmakehän tai sitä korkeammassa paineessa 25 - 110 °C:seen, edullisesti 80 - 105 °C:seen jatkuvasti hämmentäen 1 - 100 tunniksi, edullisesti 1 - 70 tunniksi, 60 - 80 tunniksi, ja 20 - 80 tunniksi rikkihapon, fosforihapon ja etikkahapon kyseessä ollen samassa järjestyksessä. Lopullinen pH on välillä 0,1 - 4; tarkemmin sanoen välillä 0,5 - 3, 1 - 3 ja 2 - 3,5 rikkihapon, fosforihapon ja etikkahapon osalta samassa järjestyksessä;

c) eristetään kohdasta b) saatu tuote suodattamalla se ja pesemällä se perusteellisesti vedellä. Tuote voidaan haluttaessa suspendoida ja suodattaa toistuvasti uudelleen säätäen suspensioiden pH-arvot välille 1,0 - 3,0 ja tarkemmin sanoen välille 2,0 - 3,0;

d) kuivataan kohdasta c) saatua tuotetta valinnaisesti uunissa 105 - 115 °C:ssa 15 - 18 tunnin ajan tai paisuntakaivurissa samassa lämpötilassa.

Katalyyttisessä koostumuksessa käytetään 5 - 50 % ja edullisesti 15 - 30 paino-% molekyyliseulaa.

Kaikkia leijukrakkauskatalyyttien valmistuksessa tavallisesti käytettyjä molekyyliseuloja voidaan käyttää kiteisinä seoliittisina alumiinisilikaatteina. Edullisia ovat kiteiset synteettiset alumiinisilikaatit halkaisijaltaan 3 - 15 Å:n alueella. Esimerkkejä ovat A-, X-, Y-, ZK-4-, ZK-5-, ZSM-5-, ZSM-11- ja ZSM-12-seoliitit ja ultrastabiilit seoliitit. Jotta taattaisiin näiden, tavallisesti natriummuodossa valmistettujen seoliittien kationien kohtuullinen katalyyttinen toiminta, ne ioninvaihdetaan. Tämä ioninvaihto suoritetaan tavallisesti käyttäen harvinaisen maametallin ioneja, ammoniakkia tai vetyä sisältäviä liuoksia. Ioninvaihtoa tapahtuu tavallisesti, kunnes katalyytin natriumpitoisuus on korkeintaan 4 paino-%, edullisesti alle 1 paino-%.

Kaikkia tunnettuja yhdisteitä, joita normaalisti käytetään seoliittisissa, kiteisissä alumiinisilikaateissa

ja ovat sopivia lisättäväksi niihin, voidaan käyttää synteettiseen matriisiin, esim. piidioksidia, alumiinioksidia, magnesiumoksidia, sirkoniumoksidia, titaanidioksidia, boorioksidia ja näiden seoksia. Piidioksidin, piidioksidi-alumiinioksidin tai alumiinioksidin käyttö on edullista. Tällaisia yhdisteitä käytetään katalyyttisessä koostumuksessa 0 - 50 %:n ja edullisesti 0 - 20 paino-%:n määrät.

Happokäsitellyn kaoliinin tai metakaoliinin ja kiteisen alumiinisilikaatin lisäksi muita komponentteja voidaan lisätä synteettiseen matriisiin. Esimerkkejä ovat savet, kuten kaoliini, halloysiitti, bentoniitti, montmorilloniitti ja väliin kerrostuneet savet. Alumiinihydraatteja tai -oksideja voidaan myös lisätä katalyyttikoostumukseen. Tällaiset yhdisteet kuuluvat aktiivisten ja inerttien matriisien luokkaan.

Niitä lisätään katalyyttikoostumuksen 0 - 65 %:n ja edullisesti 10 - 65 paino-%:n määrät. Edullisimmin lisätään 10 - 45 % kaoliinisavea.

Järjestys, jossa eri katalyyttiaineosat lisätään, ei ole kriittinen. Katalyyttisten koostumusten komponentit voidaan yhdistää synteettiseen matriisiin erilaisilla hyvin tunnetuilla menettelyillä. Hyödyllisiä menetelmiä leijukrakkauskatalyyttien valmistamiseksi on kuvattu esimerkiksi US-patenteissa 3 939 058 ja 3 867 308.

US-patentissa 3 939 058 muodostetaan piidioksidi-alumiinioksidigeeli, joka sisältää haluttuja kompoentteja. Nopeasti muodostuneet katalyyttipalloset saatetaan ioninvaihtoon ja niitä jauhetaan sitten ja ne suspendoidaan uudelleen veteen ja saatu suspensio spray-kuivataan spray-kuivaimessa leijukrakkauskatalyytin muodostamiseksi.

US-patentissa 3 867 308 seoliitin ja saven suspensio lisätään piidioksidisooliin, joka on valmistettu käytettäväksi synteettisenä matriisina katalyyttiseen koostumukseen ja mainittu suspensio spray-kuivataan, jolloin saadaan leijukrakkauskatalyytti. Tämä sideaine muuttuu geeliksi spray-kuivauksen aikana.

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin valmistamiseksi jälkimmäinen menettely on edullinen, koska hapon kanssa reagoineen kaoliinin tai metakaoliinin sekoittaminen geelittämättömään sideaineeseen ennen sideaineen spray-kuivausta johtaa katalyyttiseen koostumukseen, jolla on suhteellisen suuri tiheys. Näin ollen saavutetaan helposti yli 0,5 g/ml:n näennäistiheyksiä.

Eräässä toteutusmuodossa tämän keksinnön mukaisten katalyyttisten koostumusten valmistus voi käsittää seuraavat vaiheet:

a) valmistetaan katalyytin lähtösuspensio,
b) muodostetaan ja kuivataan hiukkaset,
c) pestään raakakatalyytti,
d) kuivataan pesty katalyytti,
e) valinnaisesti kalsinoidaan valmis katalyytti.

Esimerkiksi vaiheessa a) sideaine valmistetaan piidioksidin tai piidioksidi-alumiinioksidin hydrosoolimenetelmällä. Tässä tapauksessa vaihe a) alkaa esim. piidioksidin tai hydrosoolin valmistuksella lisäämällä natriumsilikaattia rikkihappoliuokseen tai piidioksidialumiinioksidin hydrosoolin kyseessä ollen sekoittamalla natriumsilikaattiliuosta alumiinisulfaattiliuokseen. Lopullisen hydrosoolin pH on n. 3,0. On huomautettava, että piidioksidi tai piidioksidi-alumiinioksidi toimii eri katalyyttiaineosien sideaineena siten, että muodostuu tiiviitä ja hankauskestoisia hiukkasia. Sen jälkeen, kun hydrosooli on valmstettu, katalyyttikoostumuksen muut aineosast lisätään siihen yksitellen joko pulverin muodossa tai vesisuspensiona. Järjestys, jossa ne lisätään, ei ole kriittinen.

Jotta päädyttäisiin lopulliseen homogeeniseen katalyyttiin, on niinikään tärkeää, että kaikkien aineosien keskimääräinen ekvivalenttinen halkaisija on alle 5 mikronia.

Vaihe b), nimittäin katalyyttihiukkasten muodostaminen ja kuivaaminen suoritetaan spray-kuivaajassa. Näin

ollen vaihe b) varustaa raakakatalyytin puhdistettavaksi vaiheessa c) liukoisten suolojen hävittämiseksi ja katalyyttikoostumuksen natriumpitoisuuden vähentämiseksi. Tämä toteutetaan pesemällä se vedellä. Lopuksi valinnainen vaihe d) koostuu katalyytin kuivauksesta uunissa, minkä jälkeen koostumus on valmis testattavaksi ja/tai käytettäväksi, mahdollisen kalsinoinnin ollessa valinnainen.

Näin valmistetun katalyyttikoostumuksen hankauskestoisuus on melko suuri sen ollessa mitattu lähelle arvoa 10 Davison Attrition Index-asteikolla.

Toisessa toteutusmuodossa muodostetaan katalyyttejä käyttäen alumiini-kloorihydroliprosessia. Alumiinioksidisoolia oleva sideaine voidaan valmistaa antamalla alumiinimetallin reagoida kloorivetyhapon vesiliuoksen kanssa alumiininitrikloridin muodostamiseksi yleisen reaktion $2\ Al + 6\ HCl \rightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2$ mukaisesti. Muodostuneen alumiinikloridin annetaan sen jälkeen reagoida veden kanssa alumiinihydroksidin ja alumiinikloridin seoksen saamiseksi moolisuhteessa välillä 4,5 - 7,0. Erään menetelmän mukaisesti alumiinin annetaan reagoida kloorivetyhapon vesiliuoksen kanssa 79 - 145 °C:n lämpötilassa 6 - 24 tuntia. Kloorivetyhapon vesiliuos sisältää edullisesti 0,5 - 1,5 moolia HCl:a jokaista gramma-atomia kohti alumiinioksidia. Reaktio tuottaa alumiinioksidisoolin, joka on helposti sekoittuva lisäveden kanssa.

Tässä menettelyssä katalyyttikoostumuksen muut komponentit voidaan lisätä joko pulverin muodossa tai vesisuspensiona. Koska alumiinikloorihydroli on tehokkaampi, kun sen pH on happamalla alueella, alumiinikloorihydraatin lisäyksen jälkeen suoritetaan säätö pH:n pitämiseksi välillä 2,0 - 6,5, tarvittaessa happoliuoksen avulla. Saatu suspensio spray-kuivataan, mikä saa sen geelittymään.

Alumiinihydraatin hajotuksella lämmön avulla muodostuu alumiinioksidia, joka toimii sideaineena eri katalyyttiaineosille, mikä saa aikaan tiiviiden ja hankauskestoisten hiukkasten muodostumisen.

Tässä paljastettujen ja vaatimuksissa esitettyjen katalyyttisten koostumusten läsnäollessa prosessoitavat syötöt ovat hiilivetysyöttöjä, joita tavanmukaisesti käytetään teollisuuslaitoksissa, esim. raakaöljytisleet tai kaasuöljyt, joiden kiehumisalue on 221 - 600 °C ja joille on ensin saatettu suorittaa vetykäsittely.

Tätä keksintöä kuvataan viitaten seuraaviin esimerkkeihin.

Esimerkeissä käytetty kaoliini on Amazon-88-valmistetta, toimittaja Caulim Amazonia S.A. (CADAM).

Sen hiukkasten keskihalkaisija on 0,23 µm ja kaikkien halkaisija on alle 2,0 µm. Nämä hiukkaset ovat hyvin ohuita kuusikulmion muotoisia levyjä, joiden paksuus on n. 0,01 - 0,02 µm.

Esimerkeissä, joissa käytetään piidioksidi- tai piidioksidi-alumiinioksidisoolia, edellä kuvatulla tavalla valmistettu sooli kuivataan spray-kuivaajassa, jossa on sentrifugikuivuri, joka on varustettu lautasella, jolta syöttö heitetään ulos pallomaisina pisaroina. Nämä kuivataan hitaasti koviksi ja lujiksi hiukkasiksi, ja niistä tulee raakakatalyyttiä. Kuivurilta ulosvirtaus johdetaan sykloniin, jossa haluttu hiukkaskoko otetaan talteen. Kuivuriin tulevan ilman lämpötila on 350 - 450 °C, poistuessaan se on 110 - 150 °C:sta ja pyörimisnopeus on n. 25 000 rpm. Vaiheessa b) johtuen sisääntulevan ilman suhteellisen korkeasta lämpötilasta - lähes 400 °C - piidioksidi - tai piidioksidi-alumiinioksidisoolista tulee geeli. Sopivien katalyyttihiukkasten keskimääräinen ekvivalentti halkaisija on n. 50 - 60 µm. Vesipesun jälkeen katalyyttiä kuivataan 110 - 115 °C:sessa uunissa 15 - 18 tuntia.

Jos käytetään alumiinioksidihydrosoolia, hydrosooli valmistetaan esitetyllä tavalla ja laimennetaan vedellä. Tähän lisätään sitten muut komponentit lisäysjärjestyksen olematta kriittinen.

Muodostuneen materiaalin rakenne testataan typpiadsorptioanalyysillä. Myös katalyytit testattiin aktiivisuuden ja selektiivisyyden suhteen 750 °C:ssa tapahtuneen deaktivoitumisen jälkeen käyttäen mikroaktiivisuuskoetta (MAT) menettelyjen mukaisesti, jotka on esitetty seminaarin the First South American Ketjen Catalysts Seminar pöytäkirjojen sivulla 8 - 7, joka seminaari pidettiin Rio de Janeirossa, Brasiliassa 22. - 24. syyskuuta 1985.

Näissä kokeissa käytetään raakaöljytislettä, jonka kiehumisalue on välillä 221 - 600 °C ja joka on ensin saatettu vetykäsittelyyn. Edelleen käytetään tavanomaisia konversio-olosuhteita, ts. lämpötilaa välillä 430-600 °C, 200 - 300 kPa:n painetta ja tilavuusvirtausnopeutta 5 - 250 tunnissa krakkausvyöhykkeessä, lopullisen koksikerrostuman katalyyttihiukkasten pinnalla ollessa jopa 2 %.

Esimerkki I

Valmistettiin katalyytti katalyyttisiin leijukrakkaustarkoituksiin seuraavan reseptin mukaisesti:

15 % $RENH_4Y$ -seoliittia,

20 % kaoliinia, josta alumiinia on poistettu rikkihapolla 6 tunnin ajan. Tässä tarkoituksessa lisättiin jatkuvasti hämmentäen 600 g rikkihapon 25 paino-%:sta liuosta 200 g:aan kaoliinia 100 - 103 °C:n lämpötilassa ja ilmakehän paineessa. Reaktiot suoritettiin kiertohaihduttimella suspension pitämiseksi tasaisena. Saatu tuote suodatettiin, pestiin 2 litralla mineraalivapaata vettä liukoisten suolojen poistamiseksi ja kuivattiin 110 - 115 °C:sessa uunissa 16 - 18 tuntia.

43 % kaoliinia,

22 % piidioksidia synteettisenä matriisina, joka piidioksidi oli valmistettu edellä kuvatulla hydrosoolimenettelyllä.

Aineosat lisättiin piidioksidihydrosooliin. Katalyytti valmistettiin edellä vaiheissa a - d kuvatulla ta-

valla. Jäljempänä esitetyllä tavalla valmistettujen katalyyttien fysikaaliset ja kemialliset analyysitulokset esitetään taulukossa I kohdassa katalyyttii A. MAT-koetulokset esitetään taulukossa II.

Esimerkki II

Katalyyttikoostumus valmistettiin kuten esimerkissä I paitsi, että kaoliinin annettiin reagoida 25 %:sen etikkahappoliuoksen kanssa 64 tuntia. Täten saatiin katalyytti B, jonka koetulokset esitetään taulukoissa I ja II.

Esimerkki III

Katalyytti valmistettiin esimerkin I mukaisesti paitsi, että 100 g kaoliinia käsiteltiin 20 tunnin ajan 600 g:lla fosforihappoliuosta, H_3PO_4-ylimäärän ollessa 160 paino-%. Fysikaalinen analyysi ja aktiivisuuskoetulokset luetelaan katalyytin C kohdalla taulukoissa I ja II.

Esimerkeissä IV - VIII kaoliinisavea lämpökäsiteltiin ensin 700 °C:ssa 5 tuntia ennen kuin siitä poistettiin alumiinia hapolla metakaoliinin saamiseksi. Koetulokset ovat löydettävissä taulukoista I ja II.

Esimerkit IV ja V

Katalyytti D valmistettiin esimerkissä I kuvatulla tavalla paitsi, että metakaoliini saatettiin rikkihappouuttokäsittelyyn 30 tunniksi. Katalyytti E valmistettiin samalla tavoin paitsi, että metakaoliinin uuttokäsittely oli 64 tuntia.

Esimerkki VI

Katalyytti F valmistettiin käyttäen metakaoliinia kuten esimerkissä II kuvattiin.

Esimerkki VII

Katalyytin G valmistukseen käytettiin samoja aineosia kuin esimerkissä III kuvattiin paitsi, että metakaoliinin reaktioon 230 g sitä käsiteltiin 575 g:lla 21,25 paino-%:sta fosforihappoliuosta 64 tunnin ajan.

Esimerkki VIII

Tässä esimerkissä käytettiin katalyytin valmistukseen esimerkissä I kuvattua menetelmää paitsi, että meta-

kaoliinia oli uutettu rikkihapolla 1 tunti. Katalyytin H resepti oli seuraava:

15 % $RENH_4Y$-seoliittia

40 % dealuminoitua metakaoliinia

23 % kaoliinia

22 % synteettistä matriisia, joka koostui hydrosoolipro-sessilla valmistetusta SiO_2:sta.

Taulukko I

Analyysi

	Kaoliini				Metakaoliini			
Aineosat	A	B	C	D	E	F	G	H
RE_2O_3 (paino-%)	1,7	1,9	1,9	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7
Na_2O (paino-%)	0,24	0,19	0,19	0,22	0,29	0,19	0,18	0,15
Pinta-ala (m^2/g)	115	93	101	120	105	137	102	111
Näennäistiheys (ml/g)	0,85	0,79	0,75	0,79	0,79	0,77	0,78	0,78
Kulutusindeksi	9	9	9	-	14	12	10	13
Rakenne								
30-60 Å (%)	41	-	49	-	45	39	-	41
61-90 Å (%)	14	-	17	-	12	13	-	12
91-180 Å (%)	14	-	12	-	15	17	-	14
181-900 Å (%)	27	-	15	-	23	27	-	22
> 900 Å (%)	4	-	7	-	5	4	-	10

Taulukko II

Suorituskyky

	Kaoliini				Metakaoliini			
	A	B	C	D	E	F	G	H
Konversio (%)	67,5	67,4	64,2	66,9	65,2	65,6	68,3	66,1
Selektiivisuudet:								
Vety (%)	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
LPG (%)	17,2	17,0	15,7	16,3	14,5	16,3	15,4	16,3
Bensiini (%)	72,7	73,7	75,5	73,3	78,9	75,8	76,7	77,3
Koksi (%)	2,27	2,27	1,9	2,25	2,03	2,15	1,6	1,91
LCO/HCO	2,34	2,86	2,3	2,54	2,40	3,15	2,5	2,22

Kaikki katalyytit osoittavat parantunutta suorituskykyä sen seurauksena, että kaoliini on happokäsitelty. Tarkoituksenmukaisen hapon ja käsittelyajan valinta tekee mahdolliseksi optimikatalyytin valmistuksen.

Katalyyttien K-R koetulokset ovat löydettävissä taulukoista III ja IV.

Esimerkki IX

Katalyytin K valmistamiseksi piidioksidi-alumiinioksidisooliin lisättiin: $RENH_4Y$-seoliittia, 200 g kaoliinia, joka oli kuumennettu 700 °C:seen 5 tunniksi ja annettu reagoida 600 g:n kanssa 25 paino-%:sta etikkahappoliuosta 30 tunnin ajan, kaoliinia ja aktiivista matriisia, joka koostuu alumiinioksidipulverista. Valmistus jatkui sitten edellä kuvatulla tavalla. Näin saadulla katalyytillä oli seuraava kaava:

15 % $RENH_4Y$
10 % hapon kanssa reagoitunutta metakaoliinia
20 % Al_2O_3
33 % kaoliinia
22 % synteettistä matriisia (97 % SiO_2 ja 3 % Al_2O_3).

Esimerkki X

Katalyytin L valmistusta kuvataan kuten esimerkissä IX paitsi, että kaoliinin (ei lämpökäsitelty) annetaan reagoida rikkihapon 25 %:sen liuoksen kanssa 20 tuntia sen sijaan, että metakaoliinin annettaisiin reagoida etikkahapon kanssa.

Esimerkki XI

Katalyytti M valmistettiin seuraavasti:

Piidioksidi-alumiinioksidin sooliin lisättiin vesisuspensio, jossa oli $RENH_4Y$-seoliittia, kaoliinia ja kaoliinia, jota oli uutettu 25 paino-%:sella rikkihappoliuoksella 40 tuntia edellä kuvatulla tavalla. Kuivaus, pesu ja kuivaus suoritettiin edellä kuvatulla tavalla.

Esimerkit XII ja XIII

Katalyyttikoostumuksia valmistettiin seuraavassa kuvatulla tavalla:

2864 g:n edellä kuvatulla tavalla valmistettua metakaoliinia annettiin reagoida 21,25 paino-%:sen fosforihappoliuoksen kanssa 96 °C:ssa 70 tunnin ajan ja suspendoitiin uudelleen 43 litraan harvinaisten maametallien liuosta (4,3 % La_2O_3, 0,7 % CeO_2, 1,5 % Nd_2O_3, 0,5 % Pr_6O_{11}). Saatua suspensiota hämmennettiin 3 tuntia, minkä jälkeen tuote suodatettiin ja pestiin n. 10 litralla vettä. Saatua suotokakkua kuivattiin sitten 17 tuntia 110 °C:ssa.

Näin saatua uutettua metakaoliinia, kaoliinia ja $RENH_4Y$ lisättiin piidioksidisooliin seuraavat määrät:

15 % $RENH_4Y$

40 % hapon kanssa reagoitunutta kaoliinia katalyyttiin N ja 20 % katalyyttiin P,

23 % kaoliinin katalyyttiin N ja 43 % katalyyttiin P

22 % piidioksidia.

Muodostettu suspensio homogenisoitiin ja kuivattiin spray-kuivaajassa.

Saatujen katalyyttien analyysitulokset ovat löydettävissä taulukoista III ja IV katalyyttien N ja P kohdalta.

Esimerkki XIV

Tämän esimerkin katalyyttikoostumus Q saatiin: käsittelemällä kaoliinia fosforihapolla 50 tuntia happoliuoksen ja kaoliinin välisellä suhteella 6, H_3PO_4:n ylimäärin ollessa n. 30 paino-% ja lisäämällä saatua uutettua kaoliinia, alumiinioksidia, kaoliinia ja $RENH_4Y$-seoliittia alumiinikloorihydroliliuokseen seuraavat määrät:

15 % $RENH_4Y$

10 % happokäsiteltyä kaoliinia

35 % kaoliinia

20 % alumiinioksidia

20 % alumiinioksidipulveri

Suspensio kuivattiin spray-kuivurissa homogenisoinnin jälkeen. Saatujen katalyyttien tulokset luetellaan seuraavissa taulukoissa.

Esimerkki XV

Metakaoliinin suspensioon, jota metakaoliinia oli uutettu 30 tuntia 25 paino-%:sella rikkihappoliuoksella, lisättiin $RENH_4Y$-seoliittia ja 50 %:sta alumiinikloorihydroliliuosta. Suspension pH asetettiin arvoon 4,5 happoliuoksella ja koko suspensio kuivattiin sitten spray-kuivaajalla. Katalyyttikoostumus kalsinoitiin sitten lopputuotteen muodostamiseksi.

Tuloksena oleva katalyytti R valmistettiin käyttäen seuraavia määriä:

15 % $RENH_4Y$

63 % kaoliinia, josta alumiini oli poistettu rikkihapolla

22 % synteettistä matriisia (100 % Al_2O_3).

Taulukko III

Analyysi

Aineosat	K	L	M	N	P	Q	R
RE_2O_3 (paino-%)	1,8	1,8	1,8	9,7	8,1	2,0	1,6
Na_2O (paino-%)	0,20	0,18	0,33	0,45	0,35	0,49	0,47
Pinta-ala(m^2/g)	201	198	106	131	124	205	136
Näennäistiheys (ml/g)	-	-	-	0,70	0,72	0,76	0,76
Kulutusindeksi	-	-	-	-	13	-	11
Rakenne							
30-60 Å (%)	-	-	39	47	71	-	57
61-90 Å (%)	-	-	9	17	9	-	20
91-180 Å (%)	-	-	25	18	9	-	15
181-900 Å (%)	-	-	26	17	9	-	6
> 900 Å (%)	-	-	1	2	1	-	1

Taulukko IV

Suorituskyky

	K	L	M	N	P	Q	R
Konversio (%)	74,8	75,1	61,9	63,9	67,4	70,8	59,3
Selektiivisyydet:							
Vety (%)	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	0,08
LPG (%)	20,8	19,4	16,6	19,0	18,2	18,9	16,5
Bensiini (%)	73,3	72,2	76,0	74,5	74,2	74,1	74,3
Koksi (%)	3,8	3,2	1,7	2,1	2,3	2,9	2,3
LCO/HCO	4,1	3,3	2,1	2,1	2,4	3,6	2,8

Kaikki tämän keksinnön mukaiset katalyytit osoittavat parantunutta bensiinisaannon ja pohjajakeen konversion tulosta verrattuna katalyytteihin CA ja CB. Havaitaan myös vedyn ja koksin tuotannon laskua.

Vertailuesimerkki I

Vertailuesimerkkiä I varten valmistettiin standardi katalyyttikoostumus lisäämällä $RENH_4Y$-seoliittia ja kaoliinia piidioksidi-alumiinioksidin sooliin seuraavat määrät:

20 % $RENH_4Y$-seoliittia

58 % kaoliinia

22 % synteettistä matriisia, joka sisältää 97 % SiO_2 ja 3 % Al_2O_3.

Koostumus syötettiin kolloidimyllyyn ja kuivattiin spray-kuivaajassa.

Saadun katalyytin koetulokset on lueteltu seuraavassa taulukossa V kohdassa vertailukatalyytti A (CA).

Vertailuesimerkki II

Katalyytti valmistettiin vertailuesimerkissä I kuvatulla tavalla, mutta nyt lisättiin myös alumiinioksidipulveria. Määrät olivat seuraavat:

15 % $RENH_4Y$

43 % kaoliinia

20 % alumiinioksidipulveria

22 % synteettistä matriisia, joka sisältää 97 % SiO_2 ja 3 % Al_2O_3.

Koostumus syötettiin kolloidimyllyyn ja kuivattiin spray-kuivaajassa.

Saadun katalyytin koetulokset on lueteltu seuraavassa taulukossa kohdassa vertailuesimerkki B (CB).

Taulukko V

Aineosat	CA	CB
RE_2O_3 (paino-%)	1,8	2,0
Na_2O (paino-%)	0,36	0,19
pinta-ala (m^2/g)	103	189
Näennäistiheys (ml/g)	0,82	0,78
Konversio (%)	70,6	75,6
Selektiivisyydet:		
Vety (%)	0,02	0,05
LPG (%)	16,2	21,1
Bensiini (%)	69,9	68,4
Koksi (%)	2,6	4,3
LCO/HCO	2,1	3,4

Patenttivaatimukset

1. Leijutuskrakkaukseen tarkoitettu katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

a) 5 - 50 paino-% kiteistä alumiinisilikaattia;

b) 5 - 80 paino-% happokäsiteltyä kaoliinia tai metakaoliinia, joka on saatu sekoittamalla sitä happoon, joka kuuluu fosfori-, rikki- ja etikkahapon ryhmään ja kuumentamalla saatu liete 25 - 110 °C:seen 1 - 100 tunniksi ilmakehän tai sitä korkeammassa paineessa, pesemällä ja valinnaisesti kuivaamalla,

c) 0 - 65 paino-% savea, kuten kaoliinia;

d) 0 - 50 % aktiivista matriisia;

e) loppuosan muodostuessa synteettisestä matriisista, kuten piidioksidista, piidioksidi-alumiinioksidista tai alumiinioksidista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että happokäsitelty kaoliini tai metakaoliini on saatu sekoittamalla sitä happoliuokseen, happoliuoksen ja kaoliinin välisen painosuhteen ollessa 3 - 6, lämmittämällä saatua suspensiota 80 - 105 °C:een lämpötilassa loppu-pH-arvon ollessa välillä 0,1 - 4, suodattamalla ja pesemällä sen jälkeen ja kuivaamalla 105 - 115 °C:ssa 15 - 18 tuntia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti b) on metakaoliinia, jota on käsitelty rikkihappoliuoksella.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti b) on kaoliinia, jota on käsitelty fosforihappoliuoksella.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että fosforihapolla käsiteltyä kaoliinia on sen jälkeen käsitelty harvinaisen maametallin liuoksella, saatu liete on lämmitetty 25 - 110 °C:seen 60 - 80 tunniksi ilmakehän tai korkeammassa paineessa, pesty ja valinnaisesti kuivattu.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti b) on metakaoliinia, jota on käsitelty etikkahappoliuoksella.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 15 - 30 % kiteistä alumiinisilikaattia, joka on X- tai Y-tyyppiä tai ultrastabiloitua X- tai Y-tyyppiä, 10 - 50 % happokäsiteltyä kaoliinia tai metakaoliinia, 10 - 45 % kaoliinia, 0 - 20 % aktiivista matriisia loppuosan muodostuessa synteettisestä matriisista, joka kuuluu piidioksidin, piidioksidi-alumiinioksidin ja alumiinioksidin ryhmään.

8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisen katalyyttikoostumuksen valmistus, t u n n e t t u siitä, että lisätään katalyyttikoostumuksen aineosat a - d piidioksidin tai piidioksidi-alumiinioksidin hydrosoolisuspensioon, minkä jälkeen hiukkaset muodostetaan ja kuivataan ja sen jälkeen pestään, kuivataan ja valinnaisesti kalsinoidaan raakakatalyytti.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisen katalyyttikoostumuksen valmistus, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan alumiinikloorihydrolia muihin katalyyttikomponentteihin säätäen täten pH-arvo välille 2 - 6,5 ja spray-kuivaamalla sitten suspensio.

10. Menetelmä hiilivetysyöttöjen katalyyttiseksi leijutuskrakkaamiseksi, t u n n e t t u siitä, että käytetään minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaista katalyyttikoostumusta.

Patentkrav

1. Katalysatorkomposition för fluidiserad krackning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller:

a) 5 - 50 vikt-% av ett kristallint aluminiumsilikat;

b) 5 - 80 vikt-% av en syrabehandlad kaolin eller metakaolin, vilken erhållits genom att blanda den med en syra ur gruppen fosfor-, svavel- och ättiksyra, och genom att upphetta den erhållna uppslamningen till 25 - 110 °C i 1 - 100 timmar under atmosfärstryck eller överatmosfäriskt tryck, genom tvättning, och, eventuellt, genom torkning;

c) 0 - 65 vikt-% av en lera, såsom kaolin;

d) 0 - 50 vikt-% av en aktiv matris;

e) varvid resten utgöres av en syntetisk matris, såsom kiseldioxid, kiseldioxid-aluminiumoxid eller aluminiumoxid.

2. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den syrabehandlade kaolinen eller metakaolinen erhållits genom att blanda den med en syralösning, varvid viktförhållandet mellan syralösning och kaolin är 3 - 6, och genom att upphetta den erhållna suspensionen vid en temperatur av 80 - 105 °C, varvid det slutliga pH-värdet är 0,1 - 4, genom filtrering och därefter genom tvättning och torkning vid 105 - 115 °C i 15 - 18 timmar.

3. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten b) är metakaolin, som behandlats med en svavelsyralösning.

4. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten b) är kaolin, som behandlats med en fosforsyralösning.

5. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att fosforsyrabehandlad kaolin därefter behandlats med en sällsynt jordartsmetallösning, den erhållna uppslamningen upphettats till 25 -

110 °C i 60 - 80 timmar under atmosfärstryck eller överatmosfärstryck, tvättats och eventuellt torkats.

6. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att komponenten b) är metakaolin som behandlats med en ättiksyralösning.

7. Katalysatorkomposition enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 15 - 30 % av ett kristallint aluminiumsilikat av typen X eller Y eller den ultrastabiliserade typen X eller Y, 10 - 50 % syrabehandlad kaolin eller metakaolin, 10 - 45 % kaolin, 0 - 20 % av en aktiv matris, varvid resten utgöres av en syntetisk matris ur gruppen kiseldioxid, kiseldioxid-aluminiumoxid och aluminiumoxid.

8. Framställning av en katalysatorkomposition enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att man tillsätter beståndsdelarna a - d av katalysatorkompositionen till en hydrosolsuspension av kiseldioxid eller kiseldioxidaluminiumoxid, följt av bildning och torkning av partiklarna, och därefter tvättning, torkning, och, eventuellt, kalcinering av råkatalysatorn.

9. Framställning av en katalysatorkomposition enligt något av de föregående patentkrav 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att man blandar en aluminiumklorhydrol till andra katalysatorkomponenter varigenom pH-värdet justeras till 2 - 6,5, följt av spraytorkning av suspensionen.

10. Förfarande för katalytisk fluidiserad krackning av kolvätetillflöden, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder en katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 1 - 7.