



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 19/01

Zgłoszono: 1.II.1966 (P 112 741)

Pierwszeństwo: 13.II.1965 Francja

MKP C 07 c

Opublikowano: 30.VII.1969

UKD

5/06

Współtwórcy wynalazku: Jean Cosyns, Michel Dierrien, Jean Francois
Le Page

Właściciel patentu: Institut Francais du Pétrole des Carburants et
Lubrifiants, Rueil-Malmaison (Francja)

Sposób selektywnego uwodorniania dwuolefin

1

Wynalazek dotyczy sposobu selektywnego uwodorniania dwuolefin do monoolefin za pomocą katalizatora zawierającego sam nikiel lub w połączeniu ze związkiem metalu grupy VI układu periodycznego na nośniku z aktywowanego tlenku glinowego, bez tworzenia się w znacznej ilości węglowodorów nasyconych.

Stwierdzono, że od doboru nośnika katalizatora zależy jego dobra aktywność i dobra selektywność. Zasadnicze korzyści, które otrzymuje się z odpowiedniego doboru nośnika, a zwłaszcza jego struktury polegają na lepszej aktywności i lepszej selektywności katalizatora przy wytwarzaniu monoolefin.

Jednocześnie eliminuje się reakcje zakłócające polimeryzację oraz reakcje rozkładu, które zanieczyszczają katalizator, zmniejszają okres jego aktywności i czynią regenerację katalizatora ryzykowną.

Według wynalazku selektywne uwodornianie dwuolefin do odpowiednich monoolefin prowadzi się przez przepuszczanie dwuolefiny i wodoru nad katalizatorem, zawierającym nikiel i ewentualnie związek metalu z grupy VI układu periodycznego, osadzonym na tlenku glinu o szczególnie rozwiniętej powierzchni i znacznej objętości porów. Całkowita objętość porów katalizatora powinna być wyższa od 0,4 cm³/g, przy czym 30—60% tej objętości powinny stanowić pory o średnicy większej od 0,05 mikronów, a pory o średnicy 0,05—1 mi-

2

krona winny stanowić co najmniej 20% całkowitej objętości. Powierzchnia właściwa katalizatora powinna wynosić co najmniej 100 m² na gram.

Całkowita porowata objętość katalizatora wynosi korzystnie 0,5—0,8 cm³/gram. Poza tym najkorzystniej jest, gdy pory o średnicy 0,05—1 mikrona stanowią co najmniej 30% objętości całkowitej. Korzystnie jest gdy powierzchnia właściwa katalizatora wynosi 150—250 m² na gram.

Osadzanie niklu na tlenku glinowym prowadzi się znaną metodą, na przykład przez nasycanie ziarenek nośnika wodnym roztworem soli niklu. Inny sposób polega na rozcieraniu, mieszaniu i nadaniu kształtu składnikom katalizatora. Dodatki lub aktywatory rozprawdza się znanymi metodami. Spośród tych dodatków najkorzystniejszy jest molibden. Katalizatory zawierające poza niklem 1—10% wagowych molibdenu wyrażone jako MoO₃ w stosunku do masy katalizatora są korzystniejsze w użyciu ze względu na wyższy stopień odporności wobec związków siarki, takich jak na przykład H₂S, COS, CS₂ dwusiarczki alkilów lub merkaptany, uważanych ogólnie jako szkodliwe, niż w przypadku samego niklu.

Wszędzie gdzie jest mowa o niklu, molibdenie lub innym metalu VI grupy układu okresowego proporcje odnoszą się do ciężaru ich tlenków, np. NiO, MoO₃, w stosunku do ogólnego ciężaru katalizatora. W przypadku, gdy nikiel lub molibden znajdują się w katalizatorze w innej postaci

niż tlenki np. w postaci siarczków lub jak niżej podano, w postaci metali, proporcje są również wyrażane w odniesieniu do ich tlenków. Sole niklu lub molibdenu osadzone na podłożu przez wyprażanie ulegają przemianom na tlenki, jednak ogrzewane w temperaturze 200–550°C w obecności wodoru ulegają w pewnym stopniu redukcji do metalu, przy czym tlenek glinu nie ulega zmianie. Nasycony nośnik suszy się i ogrzewa do temperatury odpowiedniej dla uzyskania rozkładu wprowadzonych soli metali. Następnie katalizatory poddaje się redukcji strumieniem wodoru w temperaturze na przykład 200–550°C Zawartość tlenku niklu wynosi na ogół 1–20% wagowych katalizatora, a zawartość MoO_3 , o ile molibden wchodzi w skład katalizatora, wynosi 1–10%, a korzystnie 1–5%.

Korzystnie wprowadza się do katalizatora małe ilości związków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, na przykład 0,1–5% wagowych, wyrażonych jako tlenki, np. Na_2O , K_2O , CaO i inne. W ten sposób uzyskuje się znaczne przedłużenie okresu aktywności katalizatora, unikając praktycznie całkowicie tworzenia się żywicy na powierzchni katalizatora.

Według korzystnej postaci wynalazku otrzymany katalizator traktuje się wstępnie związkiem siarki, na przykład H_2S lub związkiem typu siarczku albo dwusiarczku alkilu, korzystnie rozcieńczonym wodorem o stężeniu rzędu 0,7–2% objętościowych, w warunkach łagodnych, przy czym o ile katalizator jest z samego niklu lub z niklu i molibdenu ten ostatni lepiej znosi silniejsze siarkowanie niż pierwszy. Otrzymany w ten sposób katalizator wykazuje dobrą selektywność, która może mu być również nadana lub utrzymywana przez organiczne związki siarki, na ogół rodzaju tiofenu lub związki o charakterze aromatycznym, występujące w ciekłych produktach wyjściowych poddawanych uwodornianiu lub wprowadzonym do nich.

Trzeba także podkreślić, że katalizatory stosowane w sposobie według wynalazku są odporne na działanie związków zawierających zasadowy azot, jeżeli związki te występują w małej ilości.

Sposób według wynalazku stosuje się do uwodorniania selektywnego benzyn zawierających dwuolefiny lub inne węglowodory wytwarzające żywice. Benzyny te, bez szkody mogą zawierać związki siarki w małej ilości do 5000 ppm, zwykle 1000–1500 ppm, zwłaszcza gdy katalizator zawiera molibden, który zwiększa jego odporność na działanie tych związków.

W celu przeprowadzenia procesu korzystnie jest ażeby co najmniej część materiału wyjściowego znajdowała się w fazie ciekłej. W związku z tym należy utrzymywać dość duże ciśnienie, wynoszące co najmniej 10 barów, korzystnie 30–80 barów. Szybkość przestrzenna (objętość produktu wyjściowego ciekłego) objętość katalizatora (godzina) wynosi 0,5–10, korzystnie 1–4, podczas gdy ilość przepływającego gazowego wodoru wynosi na ogół 50–500 litrów na 1 litr wprowadzanego produktu wyjściowego.

Temperatura reakcji wynosi na ogół 50–200°C.

Przytoczone przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Selektywnemu uwodornianiu poddaje się dwuolefinę zawierającą sprzężone wiązania podwójne, taką jak izopren. Ładunek ciekły zawiera:

Izoprenu: 10% (% molowe)

benzenu: 90%

siarki: 100 ppm (części na milion)

Warunki procesu są następujące:

temperatura: 100°C

prędkość przestrzenna (obj./obj./godz.) = 2

ciśnienie = 40 barów

stosunek molowy H_2 do ładunku ciekłego = 1,5

Sporządzono dwa katalizatory metodą klasyczną przez nasycenie, przy czym katalizator 1 jest zwykle stosowanym katalizatorem, a katalizator 2 jest katalizatorem stosowanym w sposobie według wynalazku.

Cechy charakterystyczne	Katalizator 1	Katalizator 2
Al_2O_3 (% wagowe)	87	87
CaO (% wagowe)	1	1
NiO (% wagowe)	12	12
powierzchnia właściwa (m^2/g)	275	240
całkowita objętość porów (cm^3/g)	0,17	0,65
objętość porów o średnicy mniejszej od 500 Å (cm^3/g)	0,13	0,33
objętość porów o średnicy wynoszącej 500 Å — 10,000 Å (cm^3/g)	0,025	0,27

Sprawność tych dwóch katalizatorów wyjaśnia przytoczona tablica:

Katalizator	Konwersja izoprenu (% mol.)	Wydajność izopentenów (% mol.)	Wydajność izopentanu (% mol.)
1	85	83	2
2	100	99	1

Z tablicy tej widać, że katalizator 1 posiada jednocześnie gorszą aktywność (słabsza konwersja) i gorszą selektywność (większa wydajność izopentanu). Poza tym traci on szybko swą aktywność, podczas gdy drugi katalizator zachowuje swą aktywność do końca próby, trwającej 500 godzin.

Przykład II. Obróbce poddaje się benzynę pochodzącą z krakingu parą wodną o następującym składzie i danych charakterystycznych:

Skład chemiczny	% objętościowo:
parafiny + nafteny	28
monoolefiny	28,5
dwuolefiny	6,8
związki aromatyczne, nieolefinowe	40,5

związki aromatyczne alkenylo-
we (typu styrenu)

Cechy charakterystyczne:

Destylacja:

temperatura rozpoczęcia destylacji 41°C
temperatura zakończenia destylacji 178°C
gęstość 0,765

S (części na milion) 170

Uwodornianie prowadzi się w następujących warunkach:

T = 150°C Ciśnienie = 40 barów

prędkość przestrzenna = 2 H₂/ciekły ładunek = 250
litra/litr

Katalizator 2 z przykładu I porównano z trzecim katalizatorem o tym samym składzie, o analogicznej powierzchni i całkowitej porowatej objętości

z tym, że rozłożenie porów jest odmienne i nie odpowiada wymaganiom stawianym katalizatorowi stosowanemu w sposobie według wynalazku.

Katalizator 3

skład: Al₂O₃: 86% (wagowo)
CaO 1% (wagowo)
NiO: 13% (wagowo)

Powierzchnia właściwa 200 m²/g

Całkowita objętość porów 0,55 cm³/g

Objętość porów o średnicy
mniejszej od 500 Å 0,40 cm³/g

Objętość porów o średnicy wynoszącej
500—10,000 Å 0,10 cm³/g

Sprawności katalizatorów 2 i 3 porównano w tabelcy:

Analizy	Ładunek	P r o d u k t	
		katalizator 2	katalizator 3
Liczba bromowa g/100	80	60	55
Liczba maleinowa mg/g	61	0	0
*) LO próba czysta	94	93	92
LO próba etylizowana (0,5 cm ³ czteroetylu ołowiu)	99	99	99
**) znajdujące się żywice mg/100 ml	2	7	28
Próba żywicowania mg/100 ml	2 000	8	300

*) LO oznacza liczbę oktanową

**) Żywice oznaczono bezpośrednio w surowej benzynie u wylotu z reaktora, a nie po destylacji.

Podane w tabelcy pomiary przeprowadzono według znanych norm ASTM. Liczbę maleinową oznaczono według normy U.O.P. (U.O.P. Metoda 326.58).

Z tabelcy tej widać, że katalizator 3, który posiada o wiele mniejszą ilość makroporów wykazuje jednocześnie mniej dobrą aktywność i mniej dobrą selektywność. Aktywność jest gorsza, ponieważ w produkcji jest jeszcze bardzo duża zawartość dwuolefin sprężonych i substancji nietrwałych (liczba maleinowa i żywice potencjalne). Sелеktywność jest gorsza ponieważ mniejsza jest zawartość olefin (liczba bromowa produktu) podczas gdy silniej występują reakcje zakłócające polimeryzację (znajduje się więcej żywicy).

Przykład III. Taki sam produkt wyjściowy jak w przykładzie II poddano obróbce w obecności katalizatora o następującym składzie:

Skład: Al₂O₃ 86% (wagowo)
K₂O 1% (wagowo)
NiO 10% (wagowo)
MoO₃ 3% (wagowo)

Powierzchnia właściwa 230 m²/g

Całkowita objętość/porów 0,65 cm³/g

Objętość porów o średnicy mniejszej
od 500 Å 0,34 cm³/g

Objętość porów o średnicy wynoszącej
500 Å—10,000 Å 0,26 cm³/g

Katalizator ten, odpowiadający wymaganiom według wynalazku, był poddany siarkowaniu w warunkach ciężkich, to jest w temperaturze 350°C i w strumieniu wodoru zawierającym 0,5—1% obję-

tościowych H₂S lub merkaptanu w stanie gazowym.

Doświadczenie przeprowadzono w takich samych warunkach jak w przykładzie II, z tym, że ciśnienie wynosiło 56 barów, a temperatura 180°C.

Dane charakterystyczne otrzymanej benzyny są następujące:

liczba bromowa 58
liczba maleinowa 0
LO próba czysta 93
LO próba etylizowana (0,5 cm³) 99
znajdujące się żywice mg/100 cm³ 9
próba żywicowania mg/100 cm³ 25

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego uwodorniania dwuolefin do odpowiednich monoolefin przez przepuszczanie mieszaniny dwuolefin i wodoru z prędkością przestrzenną 0,5—10 obj./obj./godzinę, pod ciśnieniem powyżej 10 barów, korzystnie 30—80 barów i w temperaturze 50—200°C, nad katalizatorem zawierającym osadzony na tlenku glinu co najmniej jeden czynnik aktywny, taki jak nikiel, tlenek niklu, siarczek niklu lub ich mieszaninę i ewentualnie metal VI grupy układu periodycznego w postaci metalu, tlenku, siarczku lub ich mieszaniny, o zawartości niklu wyrażonego jak tlenek 1—20% wagowych w stosunku do całej ilości katalizatora i ewentualnie zawierającym związek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający całkowitą objętość porów powyżej 0,4 cm³/g, przy czym

30—60% tej objętości stanowią pory o średnicy większej od 0.05 mikrona, a co najmniej 20% całkowitej objętości stanowią pory o średnicy 0,05—1 mikrona, a powierzchnia właściwa katalizatora wynosi powyżej 100 m²/g.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym całkowita objętość porów wynosi 0,5—0,8 cm³/g.

3. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym co najmniej 30% całkowitej objętości porów stanowią pory o średnicy 0,05—4 mikronów.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, którego powierzchnia właściwa wynosi 150—250 m²/g.