

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89 766

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.04.67 (P. 119837)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.03.73

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1977

MKP

B01j 11/16

Int. Cl.²

B01J 11/16

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company Des Plaines,
Illinois (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania katalizatora do konwersji węglowodorów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego katalizatora do konwersji węglowodorów składającego się z nośnika, który zawiera tlenek glinu i krzemionkę i co najmniej z jednego metalu ewentualnie związku tego metalu, jako składnika aktywnego osadzonego na tym nośniku.

Wiadomo, że różne procesy konwersji węglowodorów, takie jak reforming, izomeryzacja, hydrokraking i kraking, są aktywne za pomocą katalizatorów zawierających co najmniej jeden składnik aktywny osadzony na ogniotrwałym nośniku, zawierającym tlenek glinu i krzemionkę pochodzenia naturalnego typu montmorylonitu, bentonitu lub hydrargilitu lub syntetyczne glinokrzemiany o różnym stosunku $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Katalizatory tego typu mają działanie odwodniające — uwodniające i ogólnie przyjmuje się, że funkcja krakingowa katalizatora wiąże się z kwasowym działaniem porowatego i ogniotrwałego składnika typu tlenkowego, stosowanego jako nośnik drugiego składnika, stanowiącego metal z grupy V — VIII układu okresowego pierwiastków lub związek takiego metalu, przy czym funkcję odwodniającą-uwodniającą przypisuje się temu drugiemu składnikowi.

Coraz większe zastosowanie w przemyśle naftowym mają katalizatory zawierające jako nośnik krystaliczne glinokrzemiany, zwane również sitami molekularnymi lub zeolitami, wytwarzane z tlenków krzemu i tlenków glinu, np. przez współstrącanie żelu tlenku glinowego i krzemionki, powodując wiązanie ze sobą obu metali wspólnymi atomami tlenu. Czworosiściany występujące w mikrostrukturze tych glinokrzemianów ustawione są w taki sposób, że tworzą porowatą strukturę o jednolitych rozmiarach porów. Niektóre z wytworzonych glinokrzemianów mają znaczną liczbę trójwymiarowych porów o rozmiarach w przybliżeniu równych, połączonych siecią mniejszych kanalików.

Przykładem glinokrzemianów podobnego typu występujących w postaci naturalnej jest chabazyt i fauazyt, których syntetyczne odpowiedniki stanowią zeolity typu A, U, X i Y. Inne glinokrzemiany mają strukturę łańcuchową, a ich budowa przedstawia wiązki kapilar o jednolitych otworach np. jak w mordenicie. Do innej z kolei grupy należą glinokrzemiany o strukturze przypominającej serie równoległych płaszczyzn np. jak w wermikulicie. W przypadku stosowania któregośkolwiek z tych krystalicznych glinokrzemianów do przyspieszenia reakcji katalitycznych ważne jest, aby pory były dostatecznie obszerne dla przepuszczania reagujących cząstek i wynosiły co najmniej 5 Å, korzystnie 5- 15 Å. Niektóre glinokrzemiany takie jak chabazyt i zeolity typu

A mają pory o średnicy rzędu 4–5 Å, co pozwala przenikać do tych porów tylko niektórym węglowodorom, np. n-parafinom i olefinom.

Pośród znanych sposobów wytwarzania tego typu katalizatorów na ogół stosuje się metodę współstrącania z roztworu mieszaniny soli kwasu krzemowego i soli glinu. Mieszaninę rozcieńczonych roztworów powyższych składników, np. Na_2SiO_3 i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ w proporcji molowej 3–1,5:1, wkrapla się mieszając do gorącego oleju, np. oleju transformatorowego o temperaturze około 100°C i otrzymuje się żelowaną w postaci kulek mieszaninę glinokrzemianu o ustalonej proporcji tlenku glinu do tlenku krzemu związanych ze sobą poprzez tlen łączący oba metale. Otrzymane kulki przemycia się wodą, następnie roztworem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ w celu usunięcia porów Na^+ i suszy w strumieniu pary wodnej zmieszanej z powietrzem, podnosząc stopniowo temperaturę do około 170°C . Wyszuszony produkt poddaje się kalcynowaniu w temperaturze odpowiadającej warunkom regeneracji katalizatora w procesie konwersji węglowodorów i łączy z metalem aktywnym.

Stwierdzono, że doskonałe katalizatory do procesów konwersji węglowodorów uzyskuje się przez zdyspergowanie drobno sproszkowanego krystalicznego glinokrzemianu w hydrozolu tlenku glinu przekształcenia żelu w żel o odpowiedniej wielkości cząstek i jednolitej strukturze porów i poddanie tych cząstek, stanowiących krystaliczny glinokrzemian rozproszony w żelowanym tlenku glinu procesowi starzenia i kalcynowania a następnie połączeniu z metalem aktywnym.

Sposób według wynalazku polega na tym, że drobno sproszkowany krystaliczny glinokrzemian o jednolitej strukturze porów dysperguje się w hydrozolu tlenku glinu i otrzymaną mieszaninę żeluje się w temperaturze powodującej przekształcenie żolu tlenku glinu w żel, po czym wprowadza się do niej co najmniej jeden metal aktywny, taki jak chrom, molibden, wolfram lub metal z grupy żelazowców albo metal z grupy platynowców w ilości 0,05 – 5% wagowych w stosunku do masy wytworzonego katalizatora.

Glinokrzemiany stosowane w sposobie według wynalazku, niezależnie od pochodzenia syntetycznego czy naturalnego, korzystnie poddaje się obróbce zwiększającej ich aktywność katalityczną. Na ogół syntetyczne glinokrzemiany wytwarza się w postaci soli sodowej, to znaczy mające jony sodowe równoważące elektroujemny glin w centrach siatki krystalicznej. Aktywność katalityczna takich glinokrzemianów wzrasta, jeżeli jony sodowe zostaną wymienione na wielowartościowe kationy, takie jak wapń, magnez, beryl i inne względnie przez przemianę soli glinokrzemowych w postać kwasową. Przemianę taką dokonuje się na drodze wymiany jonu sodowego jonom amonowym i ogrzewanie w temperaturze co najmniej 300°C .

Katalizatory według wynalazku łatwo wytwarza się w postaci cząstek o dowolnym wymiarze i kształcie. W procesach ze stałym złożem katalizatora korzystnie stosuje się katalizator o wielkości cząstek 0,208–4,70 mm, natomiast w procesach z katalizatorem fluidalnym korzystny wymiar cząstek katalizatora jest rzędu 0,074–0,147 mm, a nawet 0,043 mm. Użycie katalizatora w postaci granulatu w procesach ze stałym złożem ma szereg zalet, ponieważ kuliste cząstki katalizatora pozwalają na bardziej jednorodne upakowanie, z uniknięciem powstawania „tuneli” o drożności uprzywilejowanej. Inną istotną zaletą takiego kształtu katalizatora jest brak ostrych krawędzi, powodujących szybsze zużycie mechaniczne i blokowanie przepływu mieszaniny reakcyjnej.

W pierwszym etapie wytwarzania katalizatora według wynalazku przygotowuje się bazę stanowiącą tlenek glinu. Metody przetwarzania hydrozolu tlenku glinu w żel znane są w technice i są podobne jak przy wytwarzaniu syntetycznych glinokrzemianów opisanych wyżej, np. przez wkraplanie do oleju uwodnionego zolu tlenku glinu i poddanie otrzymanych cząstek hydrożelu starzeniu, następnie przemyciu, suszeniu i kalcynacji, przy czym przed wytworzeniem cząstek hydrożelu do zolu dodaje się krystaliczny glinokrzemian.

W sposobie według wynalazku nośnik katalizatora wytwarza się korzystnie w ten sposób, że czysty granulowany glin metaliczny wytrawia się kwasem solnym w takich warunkach, aby stosunek wagowy glinu do anionu chlorowego w wytworzonym uwodnionym zolu wynosił 1–1,4, poczym miesza się z roztworem wodnym równoważnej ilości sześciometylenoczteroaminy (HMT). Użycie sześciometylenoczteroaminy ułatwia proces żelowania i powoduje zubożenie zolu. Do otrzymanego roztworu wprowadza się drobno sproszkowany krystaliczny glinokrzemian i miesza w celu równomiernego rozprowadzania substancji krystalicznej. Otrzymaną mieszaninę substancji krystalicznej zdyspergowanej w zubożonym hydrazolu wkrapla się do oleju formującego żel i wytwarza odpowiedniej wielkości cząstki hydrożelu, które następnie poddaje się procesowi starzenia, korzystnie najpierw w tym samym oleju, po czym w roztworze wodnym amoniaku. Wytworzony produkt przemycia się wodą, suszy a następnie kalcynuje i uzyskuje nośnik, który przetwarza się na katalizator do konwersji węglowodorów przez osadzenie na otrzymanym nośniku co najmniej jednego składnika aktywnego.

Znane są różne metody wkraplania dla wytworzenia hydrożelu w postaci kulistej o żądanej wielkości. Formujący olej zazwyczaj utrzymuje się w temperaturze poniżej 100°C , korzystnie około 95°C . Kuliste cząstki hydrożelu korzystnie poddaje się starzeniu w temperaturze 90– 150°C , przy czym jeśli podczas formowania

hydrożelu utrzymywana jest temperatura powyżej 100°C wówczas proces starzenia prowadzi się pod ciśnieniem. Po zakończeniu starzenia cząstki przemywa się wodą w celu usunięcia soli, suszy w temperaturze $150\text{--}250^{\circ}\text{C}$ i poddaje kalcynacji w temperaturze $350\text{--}700^{\circ}\text{C}$.

Krystaliczny glinokrzemian stosuje się w postaci rozdrobnionej o wielkości cząstek rzędu $1\text{--}100$ mikronów, jednak wielkość ziarna nie może być zbyt duża ażeby nie utrudnić wkraplania do oleju zolu tlenku glinu, względnie podczas stosowania innych środków technicznych wytwarzania hydrożelu. Szczególnie korzystnie stosuje się krystaliczny glinokrzemian o wielkości cząstek poniżej 30 mikronów, ponieważ łatwo ulegają dyspersji w zolu tlenku glinu i nie powodują zaburzeń podczas wkraplania zawiesiny

Korzystnymi są glinokrzemiany typu modernitu fanjazytu o stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ około 5 lub powyżej, przy czym zeolit dodaje się do zolu tlenku glinu w takiej ilości, aby w wytworzonym nośniku występował w stężeniu $0,1\text{--}95\%$ wagowych, zwłaszcza $0,5\text{--}20\%$ wagowych, przy czym szczególnie korzystnie stosuje się stężenie około 10% wagowych, a nawet mniejsze. W celu podwyższenia aktywności katalitycznej i/lub stabilności gotowego katalizatora, korzystne jest stosowanie zeolitu w postaci kwasowej, jak też zawierającego w swej budowie dwuwartościowe kationy, takie jak magnezu, wapnia i berylu.

Otrzymany nośnik katalityczny w postaci cząstek kulistych zawierających cząstki krystalicznego glinokrzemianu zawieszone w tlenku glinu przetwarza się na katalizator przez osadzenie na nośniku co najmniej jednego metalu aktywnego, takiego jak chrom, molibden, wolfram lub metal z grupy żelazowców albo metal z grupy platynowców w ilości $0,05\text{--}5\%$ wagowych w stosunku do masy wytworzonego katalizatora. Szczególnie korzystnie stosuje się nikiel i pallad, a przede wszystkim platynę.

Składniki katalityczne mogą być osadzone na nośniku przez nasycenie lub wymianę jonową. Bardzo korzystnymi katalizatorami o podwójnym działaniu są katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku, zawierające platynę i co najmniej jeden z chlorowców, taki jak chlor i fluor osadzone na nośniku.

W przypadku stosowania platyny i chlorowca jako składników aktywnych katalizatora, korzystnie stosuje się sposób polegający na działaniu na kuliste cząstki nośnika roztworem kwasu chloroplatynowego i solnego, a następnie utlenienie. Składnik aktywny osadza się na nośniku w ilości $0,5\text{--}40\%$ wagowych metalu w przypadku metali nieszlachetnych, takich jak nikiel, chrom, molibden lub wolfram i w ilości $0,05\text{--}5\%$ wagowych metalu w przypadku metali szlachetnych, takich jak platyna lub pallad. Chlorowiec, korzystnie chlor, zazwyczaj odkłada się na nośniku do zawartości $0,01\text{--}3,0\%$ wagowych, zwłaszcza $0,2\text{--}1,0\%$ wagowych.

Katalizatory otrzymane sposobem według wynalazku mają szerokie zastosowanie do różnych reakcji konwersji węglowodorów, między innymi również w procesie reformingu, zwłaszcza gdy pożądane jest uzyskanie maksymalnej ilości ciekłych węglowodorów takich jak mieszanina propanu i butanu (LPG), jak również wysoko-oktanowej benzyny z cięższych frakcji węglowodorowych. Katalizator jest również korzystny w procesach wytwarzania paliw silnikowych, produktów aromatycznych oraz w innych reakcjach węglowodorów — łącznie z hydrokrakingiem, izomeryzacją i krakingiem katalitycznym.

Katalizatory otrzymywane sposobem według wynalazku są bardziej selektywne przy stałej wydajności LPG niż znane katalizatory reformingu i uzyskuje się większą wydajność LPG przy mniejszej wydajności etanu.

Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. Glin metaliczny o czystości $99,99$ wytrawiono kwasem solnym i otrzymano zol o stosunku wagowym Al/Cl około $1,15$ i ciężarze właściwym $1,3450$. Oddzielnie przygotowano 28% roztwór wodny sześciometylenoczteroaminy (HMT), po czym 700 ml otrzymanego roztworu dodano mieszając do 700 ml wymienionego wyżej zolu i uzyskano roztwór hydrozolu przygotowany do żelowania jako środowisko dyspersji cząstek krystalicznego glinokrzemianu. Do roztworu hydrozolu dodano 10 g drobno sproszkowanego mordenitu w postaci wodorowej i dokładnie wymieszano do uzyskania jednorodnej zawiesiny. Wprowadzony modernit zawierał według analizy w proporcji wagowej $11,6\%$ Al_2O_3 , $87,7\%$ SiO_2 i $0,2\%$ Na oraz wielkość ziarna w proporcji wagowej: $82,1\%$ $0\text{--}20$ mikronów — $57,6\%$ $0\text{--}40$ mikronów i $0\text{--}60$ mikronów — $82,1\%$.

Hydrazol tlenku glinu zawierający rozpuszczony mordenit wkroplono za pomocą wibrującego wkraplacza do oleju utrzymywanego w temperaturze 95°C . Częstotliwość wibracji oraz natężenie przepływu wkraplanej zawiesiny uregulowano w taki sposób aby uzyskać kuliste cząstki nośnika o średnicy około $1,6$ mm. Wytrącone cząstki poddano starzeniu w oleju w ciągu około 16 godzin, po czym oddzielono od oleju i poddano dalszemu starzeniu w roztworze amoniaku w temperaturze 95°C w ciągu 3 godzin. Wydzielone cząstki kuliste przemyto wodą w celu usunięcia soli, po czym wysuszono i podano kalcynowaniu w temperaturze 600°C w ciągu 4 godzin w przepływie suchego powietrza. Otrzymano nośnik katalityczny o ciężarze nasypowym $0,4\text{--}0,5$.

Około 350 ml otrzymanego nośnika umieszczono w obrotowym mieszalniku z płaszczem grzejnym parowym i dodano $131,2$ ml roztworu impregnacyjnego zawierającego kwas chloroplatynowy w ilości 10 mg Pt/ml oraz $8,4$ ml stężonego HCl , po czym odparowano części lotne przez ogrzewanie mieszalnika parą wodną i utrzy-

mując go w ruchu obrotowym. Suche cząstki nośnika poddano następnie utlenianiu i otrzymano katalizator do procesów konwersji węglowodorów zawierający w proporcji wagowej około 0,75 platyny, około 0,75 chlorku, około 5% glinokrzemianu typu mordenitu.

Przykład II. Postępowano w sposób jak opisano w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 10 g użyto 20 g mordenitu. Otrzymano katalizator zawierający w proporcji wagowej około 0,75% platyny, około 0,75% chlorku i około 10% mordenitu.

Przykład III. Postępowano w sposób jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast 10 g mordenitu użyto 20 g faujazytu w postaci wodorowej. Otrzymano katalizator zawierający w proporcji wagowej około 0,75% platyny, około 0,75% chlorku i około 10% faujazytu.

Przykład IV. W sposób jak opisano w przykładzie I wytworzono katalizator zawierający w proporcji wagowej 0,75% platyny i około 0,9% chlorku na nośniku o kulistych cząstkach, zawierających około 5% wagowych mordenitu w postaci wodorowej i wielkości porów około 10 Å zdyspergowanego w tlenku glinu. Do izotermicznego reaktora, stanowiącego część aparatury w skali półtechnicznej, wprowadzono 100 ml katalizatora. Aparatura była wyposażona w urządzenia pomocnicze składające się z separatora wysokociśnieniowego, kolumny do frakcjonowanej destylacji, do odpędzania propanu i butanu, sprężarkę do gazu obiegowego z separatora, pompę do wprowadzania surowca do reaktora i urządzenia pomocnicze, takie jak przewody, zawory i inne wyposażone umożliwiające prowadzenie procesu w sposób ciągły. Katalizator poddano wstępnej reakcji i wysuszeniu, po czym podwyższono temperaturę do 371°C w obecności resztkowego wodoru i rozpoczęto wprowadzanie do reaktora odsiarczowaną benzynę ciężką z ropy naftowej z Kuwejtu, o temperaturze wrzenia 78,2–184°C, ciężarze właściwym 0,7332 przy 20°C, zawartości w proporcji objętościowej parafin 73%, naftenów 17% i związków aromatycznych 10%, oraz liczbie oktanowej 40,5. Węglowodory wprowadzono do reaktora z szybkością 200 ml/godz., utrzymując w reaktorze ciśnienie 40,7 at za pomocą gazu obiegowego przy stosunku molowym gaz/surowiec węglowodorowy około 6. Temperaturę reaktora podwyższono aż do uzyskania reformatu po odpędzeniu frakcji butanowej, o liczbie oktanowej około 95. Proces konwersji prowadzono w sposób ciągły, przepuszczając surowiec węglowodorowy przez złożo katalityczne w ilości odpowiadającej 1750 l/kg katalizatora, przy czym temperaturę regulowano w taki sposób, aby w odcieku odprowadzanym z reaktora, po usunięciu butanu, liczba oktanowa wynosiła około 95. Bilans materiałowy oraz warunki procesu podano w tablicy, w kolumnie 1.

Przykład V. W celu porównawczym prowadzono proces konwersji węglowodorów w urządzeniu i w warunkach podobnych jak w przykładzie IV, przy użyciu 100 ml znanego katalizatora stosowanego do reformingu, zawierającego w proporcji wagowej 0,75% platyny i 0,9% chlorku, osadzonych na kulistych cząstkach tlenku glinu. Katalizator poddano wstępnej redukcji i wysuszeniu, po czym podwyższono temperaturę do 371°C w obecności wodoru resztkowego.

Jako surowiec węglowodorowy użyto odsiarczowaną benzynę ciężką z ropy naftowej z Kuwejtu, o temperaturze wrzenia 74,2°C – 188°C, ciężarze właściwym 0,7343 w temperaturze 20°C, zawartości w proporcji objętościowej, parafin 74%, naftenów 16% i związków aromatycznych około 10% oraz liczbie oktanowej 36,5. Węglowodory wprowadzono do reaktora z szybkością 100 ml/godz. utrzymując w reaktorze ciśnienie 54,4 at za pomocą gazu obiegowego przy stosunku molowym gaz/surowiec węglowodorowy około 7,5. Temperaturę reaktora utrzymowano na poziomie utrzymującym w odcieku z reaktora, po odpędzeniu frakcji butanowej, liczbę oktanową około 100.

Proces konwersji prowadzono w sposób ciągły, przepuszczając surowiec węglowodorowy przez złożo kataliczne w takiej samej ilości jak w przykładzie IV.

Bilans materiałowy oraz warunki procesu podano w tablicy w kolumnie 2.

Tablica

Warunki pracy w reaktorze	1	2
Ciśnienie	40,7	54,4
Prędkość objętościowa w stosunku do objętości katalizatora (m ³ /l)godz.	2,0	1,0
Stosunek molowy gaz/surowiec węglowodorowy	6	7,5
Okres życia katalizatora l/kg	1750	1750

Wydajność w stosunku do surowca węglowodorowego, % wagowy:		
Wodór	0,46	0,41
C ₁	2,8	5,4
C ₂	5,3	9,3
C ₃	10,2	12,9
C ₄	14,7	12,4
C ₅ +	66,5	59,7
Wydajność frakcji butanowej (C ₃ + C ₄)	24,9	25,3
Liczba oktanowa dla C ₅ +(frakcja powyżej C ₅)	95	100

Warunki procesu dobrano w taki sposób, aby uzyskać znaczną ilość frakcji butanowej (LPG). Wyniki wykazują, że dla podobnej wydajności LPG, w przykładzie IV otrzymano znacznie mniej niepożądanych gazów C₁ i C₂ i więcej wysokooktanowego paliwa, przy czym proces przebiegał w bardzo korzystnych warunkach techniczno-ekonomicznych, np. przy ciśnieniu o 14,4 at niższym i przy dwukrotnie większej prędkości objętościowej przetwarzanego surowca.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do konwersji węglowodorów polegający na mieszanii glinokrzemianu z tlenkiem glinu oraz na łączeniu tej mieszaniny z metalem aktywnym, z n a m i e n n y t y m, że drobno sproszkowany krystaliczny glinokrzemian o jednolitej strukturze porów dysperguje się w uwodnionym zolu tlenku glinu i otrzymaną mieszaninę żeluje się w temperaturze powodującej przekształcenie zolu tlenku glinu w żel, po czym wprowadza się do niej co najmniej jeden metal aktywny taki jak chrom, molibden, wolfram lub metal z grupy żelazowców albo metal z grupy platynowców w ilości 0,5–5% wagowych w stosunku do masy wytworzonego katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako krystaliczny glinokrzemian stosuje się faujazyt w ilości 0,1–95% wagowych, korzystnie 0,5–20% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako krystaliczny glinokrzemian stosuje się mordeinit w ilości 0,1–95% wagowych, korzystnie 0,5–20% wagowych.

