



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono 17.V.1961 (P 96 521)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IX.1965

Kl. 23 b, 1/05

MKP C 10 g 23/02

UKD



Twórca wynalazku: Mark Joseph O'Hara

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

Sposób oczyszczania węglowodorów

1

Wynalazek dotyczy sposobu oczyszczania węglowodorów przez katalityczne uwodornienie przy użyciu katalizatora do hydroodsiarczania. Sposobem według wynalazku można węglowodory oczyścić z różnych metalicznych i niemetalicznych zanieczyszczeń, zwłaszcza zanieczyszczeń z grupy węglowodorów olefinowych i związków siarkowych i azotowych.

Sposób oczyszczania według niniejszego wynalazku może być stosowany do przygotowania nasyconych węglowodorów w zasadzie wolnych od połączeń siarki i azotu, stosowanych w procesach przemysłu naftowego. Sposób ten nadaje się na przykład szczególnie do oczyszczania surowych benzyn, benzyn naturalnych, krakowanych katalitycznie frakcji ropy naftowej i krakowanych termicznie destylatów węglowodorowych, które poddaje się reformowaniu w celu poprawienia ich charakterystyki przeciwstukowej. Katalizatory zawierające platynę są bardziej aktywne w procesie reformowania i wykazują dłuższy czas użytkowania, o ile stosuje się w tych procesach frakcje węglowodorowe wolne od różnych zanieczyszczeń. O ile poddawany obróbce materiał wyjściowy zawiera nadmierne stężenia zanieczyszczeń, powoduje to selektywne zatrucie katalizatora, któremu towarzyszy wyraźne obniżenie jego aktywności i stabilności.

Ogólnie wiadomo, że większość pospolitych zanieczyszczeń, powodujących zatrucie katalizatora

2

w reakcji katalitycznego reformowania, oprócz związków utleniających stanowią połączenia siarki i azotu. Prócz tego prawie wszystkie surowce wyjściowe dla procesu katalitycznego reformowania zawierają mniejsze, lecz wyraźnie szkodliwe ilości metali takich jak arsen, miedź, ołów i mangan, które osłabiają aktywność i stabilność katalizatorów zawierających platynę. Wyeliminowanie trudności technologicznych, które powstają w wyniku obecności różnych zanieczyszczeń w materiale wyjściowym osiągnąć dotychczas z dobrym skutkiem przez zastosowanie katalitycznego odsiarczania na drodze uwodornienia. Tą drogą usuwano zanieczyszczenia metaliczne, związki siarki i azotu ulegały przemianom na siarkowodór i amoniak, a węglowodory nienasycone ulegały uwodornieniu, tworząc parafiny i nafteny.

W większości znanych sposobów stosowano trójskładnikowy katalizator uwodarniający, składający się z tlenku glinu jako nośnika w połączeniu z aktywnymi składnikami metalicznymi kobaltem i molibdenem. Zwraca uwagę różnorodność metod stosowanych do preparatyki takich złożonych katalizatorów jak również szeroki zakres ich składu. Stosowano różne metody preparatyki katalizatorów zawierających kobalt i molibden, łącznie z jedno- lub dwustopniową impregnacją aktywnymi składnikami metalicznymi, prażeniem w różnych podwyższonych temperaturach, obróbką redukcyjną i zastosowaniem różnych odczynników w pro-

cesie impregnacji. Celem tych zabiegów było otrzymanie katalizatora, w którym składniki metaliczne znajdują się w wybranej związanej postaci.

Pomimo, że metody uwodornienia przy zastosowaniu zawierających kobalt i molibden katalizatorów odsiarczania były z pożytkiem stosowane przy obróbce różnych węglowodorów, to jednak nie odpowiadają one już obecnym wymaganiom stawianym takim procesom. Wymogi obecne odnośnie czystości węglowodorów są wyższe, zwłaszcza w przypadku substratów, stosowanych w procesie reformowania katalitycznego. Znane procesy wstępnej obróbki i katalicznego oczyszczania nie są wystarczająco efektywne do obróbki substratów w nowoczesnych procesach katalitycznego reformowania. Dopuszczalne stężenie różnych wyżej opisanych zanieczyszczeń wyraźnie zmniejszyło się na skutek wymagań, które są limitowane rodzajem katalizatora stosowanego w procesie reformowania.

W sposobie oczyszczania według wynalazku używa się przynajmniej czteroskładnikowego katalizatora, zawierającego glinokrzemianowy nośnik, który jest impregnowany molibdenem i niklem i preparowany tak, by nikiel i molibden miały postać siarczków. Prócz tego stwierdzono, że katalizator pięcioskładnikowy, w którym piątym składnikiem jest mała ilość kobaltu, jest szczególnie korzystny przy oczyszczaniu wyjściowych materiałów węglowodorowych, jak również do oczyszczania ciężkich frakcji ropy naftowej i olejów, które mogą być stosowane jako paliwo i oleje smarowe.

Przy zastosowaniu takiego katalizatora do oczyszczania węglowodorów na drodze uwodorniania, uwodornienie węglowodorów olefinowych do parafin i cyklicznych parafin osiąga się z łatwością; przemiana związków siarki w odpowiednie węglowodory i siarkowodór jest nieco trudniejsza, natomiast usunięcie związków azotowych na drodze konwersji do odpowiednich węglowodorów i amoniaku jest bardzo trudne do osiągnięcia. Efektywność procesu eliminowania związków azotowych zależy od wielu czynników. Zależy on między innymi od ilości tych związków w surowcu węglowodorowym, od różnych własności fizycznych i chemicznych węglowodorów i stężenia zawartych w nim węglowodorów olefinowych oraz węglowodorów zawierających siarkę.

Stwierdzono, że katalizator uwodornienia traci aktywność w usuwaniu związków azotowych w miarę postępu w usuwaniu węglowodorów olefinowych i zawierających siarkę. Aktywność czterosi i pięcioskładnikowych katalizatorów stosowanych w procesie według wynalazku odnośnie usuwania związków zawierających azot, jest dwukrotnie wyższa niż aktywność znanych dotąd katalizatorów glinokobaltomolibdenowych. Dokładniejsze usunięcie związków azotowych w sposobie według wynalazku powoduje polepszenie późniejszych procesów katalitycznego reformowania i pozwala również na włączenie w takich procesach reformowania większych ilości krakowanej benzyny do materiałów wyjściowych.

W przypadku przejściowych rop naftowych oraz lekkich i ciężkich olejów gazowych dokładniejsze usunięcie związków azotu powoduje poprawę barwy i stabilności przy przechowywaniu, ponieważ związki azotowe wzmagają tendencję do tworzenia żywic. Przy usuwaniu związków siarkowych jak również uwodornieniu węglowodorów olefinowych aktywność katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku jest także wyraźnie wyższa niż znanych katalizatorów uwodornienia.

W sposobie według wynalazku zanieczyszczone węglowodory oczyszczają się w podwyższonej temperaturze pod ciśnieniem wodoru. Stosuje się przy tym wyżej opisany katalizator do odsiarczania uwodorniającego.

Proces prowadzi się w ten sposób, że ciekłe w normalnych warunkach węglowodory, zanieczyszczone związkami siarki i azotu, wprowadza się do strefy uwodornienia pod ciśnieniem wodoru powyżej 6,8 atmosfer. W strefie tej umieszcza się katalizator do uwodorniającego odsiarczania. Mieszanie ciekłych w normalnych warunkach węglowodorów i materiału gazowego usuwa się po reakcji z wymienionej strefy reakcyjnej. Mieszaninę rozdzielą się w celu usunięcia produktów, które w normalnych warunkach są gazami. Otrzymuje się węglowodory w stanie oczyszczonym od związków siarki i azotu.

Oczyszczanie węglowodorów zanieczyszczonych nienasyconymi węglowodorami oraz związkami siarki i azotu przeprowadza się w strefie reakcyjnej, w której znajduje się katalizator i do której węglowodory wprowadza się pod ciśnieniem od 6,8 do 68 atmosfer w mieszaninie z wodorem. Temperatura wejściowa wynosi od 93°C do 400°C, zwłaszcza 204°C. Szybkość objętościowa substratu określana jako objętość węglowodorów, mierzona w stanie ciekłym, w stosunku do objętości katalizatora na godzinę, wynosi od 1 do 20. Wodór dostarcza się do strefy reakcyjnej z szybkością, która zapewnia nadmiar wodoru w wypływających ze strefy reakcyjnej produktach reakcji i która wynosi zwykle od 178 do 890 normalnych litrów wodoru na litr ciekłych węglowodorów. W pewnych przypadkach, które będą omówione poniżej, mniejszy stosunek wodoru do węglowodorów może być wystarczający do uzyskania wymaganego oczyszczenia.

W sposobie według wynalazku stosuje się do oczyszczania zanieczyszczonych węglowodorów katalizator na nośniku glinokrzemianowym, który uzyskuje się przez zmieszanie tlenku glinu i tlenku krzemu w stosunku wagowym od 3:1 do 20:1, zwłaszcza w stosunku wagowym od 7:1 do 8:1. Nośnik impregnuje się związkiem molibdenu i związkiem niklu, a następnie praży w atmosferze gazu utleniającego do utworzenia mieszaniny zawierającej tlenek glinu, tlenek krzemu, tlenek molibdenu i tlenek niklu. Uzyskaną mieszaninę tlenków siarczkują się mieszaniną gazową zawierającą wodór i siarkowodór w stosunku molowym od 1:2 do 4:1, w temperaturze pomiędzy 204°C i 427°C i przy ciśnieniu siarkowodoru od 0,34 do 1,02 atmosfer. Następnie mieszaninę siarczków chłodzi się do temperatury 204°C przy ciśnieniu

siarkowodoru od 0,34 do 1,02 atmosfer. Gazowa mieszanina siarczująca stosowana w czasie siarczowania może zawierać gaz obojętny taki jak azot. Najlepiej jest, gdy zawartość wodoru i siarkowodoru w tej mieszaninie odpowiada stosunkowi molowemu od 1,5:1 do 4:1.

W odmianie sposobu glinokrzemianowy materiał nośnikowy może być wytwarzany z pewną zawartością kobaltu. Kobalt stosuje się w takim katalizatorze w mniejszej ilości niż nikiel, a najlepiej w ilości od 0,1 do 0,7% licząc w stosunku do ciężaru całego katalizatora. Zawartość kobaltu oblicza się jako kobalt elementarny.

Molibden stosuje się w ilości mniejszej od ilości krzemionki zawartej w glinokrzemianie. Stosuje się na ogół nie więcej niż 10% wagowych molibdenu, a najlepiej od 5 do 10% wagowych w stosunku do ciężaru całej mieszaniny. Zawartość molibdenu oblicza się w przeliczeniu na molibden elementarny.

Nikiel stosuje się w ilości mniejszej niż molibden, najlepiej w ilości od 1 do 5% wagowych mieszaniny. Zawartość niklu oblicza się w przeliczeniu na nikiel elementarny.

Pięcioskładnikowy katalizator zawierający kobalt przygotowuje się przeważnie najpierw przez współstrącanie nośnika glinokrzemianowego przy zawartości wymaganych ilości kobaltu w zakresie od około 0,1% do około 0,7% wagowych, a następnie impregnuje utworzony materiał nośnikowy jednostopniowo roztworem impregnacyjnym, zawierającym odpowiednie rozpuszczalne w wodzie związki molibdenu i niklu. Po tym jednorazowym procesie impregnacji otrzymaną mieszaninę tlenku glinu, krzemionki, kobaltu, molibdenu i niklu praży się w atmosferze powietrza w wysokiej temperaturze, na przykład około 593°C, przez co zamienia się katalitycznie aktywne metaliczne składniki na ich tlenki.

Przed redukcyjną obróbką siarczującą mieszaninę tlenków najpierw uwalnia się od gazu utleniającego i ochładza do temperatury niższej niż 260°C, w tej temperaturze traktuje się mieszaninę gazowym medium siarczującym, które zawiera wodór i siarkowodór; wodór występuje w większym stężeniu. Temperatura mieszaniny w czasie początkowego procesu siarczowania wzrasta do około 400°C. Siarczowanie kontynuuje się w tej temperaturze w ciągu około jednej godziny lub do całkowitego jego zakończenia. Po całkowitym zsiarczowaniu katalitycznie aktywnych składników metalicznych, wprowadza się na kontakt siarkowodór okresowo tak, że na siarczowym katalizatorze utrzymuje się dodatnie ciśnienie siarkowodoru, następnie ochładza się do temperatury poniżej 204°C. W tym stadium procesu wytwarzania można stosować do ochłodzenia siarczowego katalizatora strumień gazu obojętnego takiego jak azot.

Przykład I. Przykład ten dotyczy procesu oczyszczania węglowodorów przy zastosowaniu pięcioskładnikowego katalizatora.

a) Preparatyka glinokrzemianu: 39,1 kg szkła wodnego, zawierającego 28% wagowych krzemionki i posiadającego ciężar właściwy 1,38 rozcień-

czono wodą do ciężaru 78,02 kg. 16,33 kg kwasu solnego (o zawartości 32% wagowych chlorowodoru i ciężarze właściwym 1,16) rozcieńczono wodą do ogólnego ciężaru 36,19 kg. Ażeby zapobiec tworzeniu się kłaczkowatego osadu roztwory kwasu solnego i szkła wodnego mieszano dokładnie ze sobą energicznie. Do otrzymanego klarownego roztworu dodano azotan kobaltu w ilości takiej, by gotowy katalizator zawierał 0,254 wagowych kobaltu. Do uprzednio przygotowanej mieszaniny szkła wodnego i kwasu solnego zawierającej azotan kobaltu dodano 1043 kg wodnego roztworu siarczuanu glinu, zawierającego 7,65% wagowych tlenku glinu i 26% wagowych siarczuanu glinu i posiadającego ciężar właściwy 1,31. Uzyskaną mieszaninę podzielono na dwie części, po 578 kg każda. Jedną z tych części mieszało w postaci strumienia z strumieniem wodnego roztworu 24%-owego (wagowo) wodorotlenku amonu, tak by 578,8 kg wyżej opisaną mieszaninę zmieszano się ze 117,93 kg roztworu wodorotlenku amonu. Prędkość obu strumieni cieczy, przy której zachodzi mieszanie była tak dobrana, że wartość pH otrzymanej mieszaniny utrzymywała się stale w pobliżu 6,0. Nie dopuszczono do przekroczenia zakresu pH od 5,5 do 6,5.

272,15 kg 28%-ego (wagowo) wodnego roztworu wodorotlenku amonowego dodano do uzyskanej mieszaniny, mającej wartość pH 6, przy czym równocześnie dodawano drugą część roztworu wodnego siarczuanu glinu i kwasu solnego w ilości mniej więcej 578,8 kg z taką szybkością, by wartość pH utrzymywała się na poziomie od 8 do 8,5. Otrzymaną w końcu papkę zasadowego siarczuanu glinu w mieszaninie z wodorotlenkiem glinu i zawierającą współstrącony kobalt poddano filtracji. Do przemycania placka filtracyjnego używano gorącej wody, wartość pH tak otrzymanej papki nastawiono za pomocą wodorotlenku amonu na 8,0. Placek filtracyjny suszono do zawartości substancji lotnych od około 17% do około 20% wagowych. Wyszuszonego materiał ucierano na proszek podobny do talku. Prócz tego dodano substancje wiążące i działające jak smar i formowano cylindryczne pastylki o wymiarach 3,2 x 3,2 mm posiadające wytrzymałość na zgniatanie około 5,45 kG. Uformowane pastylki prażono w atmosferze powietrza w ciągu około 2 godzin w temperaturze 670°C. Wyprażone pastylki zawierały mniej niż 1,0% wagowych jonów siarczuanowych i posiadały ciężar nasypowy od 0,48 do 0,52.

b) Impregnacja katalizatora: 236 gramów kwasu molibdenowego (85% wagowych tlenku molibdenu) i uwodnionego azotanu niklu (zawierającego nikiel w ilości dającej w końcowym składzie katalizatora zawartość około 2% Ni) mieszano oddzielnie z 236 ml 28%-owego (wagowo) roztworu wodorotlenku amonu. Uzyskane roztwory mieszano następnie w celu utworzenia niklowo-molibdenowego roztworu impregnacyjnego. Roztwór ten mieszano następnie dokładnie z uprzednio spreparowanym, zawierającym kobalt nośnikiem glinokrzemianowym. Impregnowane pastylki glinokrzemianowe suszono w ciągu trzech godzin w temperaturze 150°C. Temperaturę podnoszono następnie do 593°C i miesza-

ninę prażono w tej temperaturze w atmosferze powietrza w ciągu godziny.

c) Wstępne siarczowanie: wyprażone impregnowane pastylki glinokrzemianowe, nadal w temperaturze prażenia 593°C, przedmuchiwało strumieniem azotu w celu oczyszczenia mieszaniny od pozostałości tlenu i utlenioną mieszaninę oziębiało do temperatury niższej niż 260°C, zwłaszcza niższej niż 204°C. Następnie do strumienia azotu dodano wodór i katalizator przedmuchiując tę mieszaninę gazową w ciągu około piętnastu minut, aby zapewnić nieobecność wolnego tlenu w składzie katalizatora przed jego zetknięciem z siarkowodem. Mieszaninę gazową siarkowodoru, wodoru i azotu, otrzymywaną ze zbiornika gazowego, opisanego poniżej przepuszczano jednorazowo przez katalizator, początkowo w temperaturze od 204°C do 260°C, wypływające gazy uchodziły ze skrubera gazowego.

W tym początkowym stadium siarczowania stosowano mieszaninę gazową, zawierającą sześć części wodoru, dwie części siarkowodoru i dwie części azotu (stosunek molowy wodoru do azotu 3:1 i stosunek molowy wodoru do siarkowodoru 3:1). Temperaturę katalizatora podwyższono do 371°C, a stężenie składników gazowej mieszaniny siarczującej zmieniono tak, by stosunek wodoru do siarkowodoru wynosił 2:1, a stosunek molowy wodoru do azotu pozostał na poziomie około 3:1. Odletową mieszaninę odbierano poprzez chłodnicę i oddzielną wodę i zwracano ją do wlotu do strefy reakcyjnej.

Podczas recyrkulacji gazowej mieszaniny siarczującej przez strefę reakcyjną, temperatura katalizatora wzrosła do 399°C i utrzymywano ją na tym poziomie w ciągu dwóch godzin. Strumień siarczujący przerwano i katalizator ochładzano do temperatury 150°C. Podczas tego ochłodzenia utrzymywano w strefie reakcyjnej dodatnie ciśnienie przez okresowe doprowadzanie do niej czystego siarkowodoru. Po osiągnięciu przez katalizator temperatury 150°C wprowadzano strumień azotu w celu oczyszczenia katalizatora od pozostałości siarkowodoru i wodoru, przy czym zużyte gazy przesyłano do zbiornika gazowego w celu wykorzystania w początkowym stadium procesu siarczowania następnej partii katalizatora.

Końcowy skład w ten sposób spreparowanego katalizatora pięcioskładnikowego był następujący: mniej więcej 6% wagowych molibdenu, 2% wagowych niklu i 0,25% wagowych kobaltu. Wszystkie te składniki występowały w postaci siarczków. (Podane wartości procentowe odnoszą się do metali elementarnych, a nie do ich związków). Ponadto katalizator zawierał 76,0% wagowych tlenku glinu (jako Al_2O_3) i 11,0% wagowych tlenku krzemu (jako SiO_2).

Otrzymany katalizator zastosowano w procesie oczyszczania węglowodorów.

Wyniki zilustrowano na podstawie wykresów, na których porównywano proces przy zastosowaniu znanego katalizatora glinowo-kobaltowo-molibdenowego, oznaczonego literą „A” z procesem według wynalazku, w którym stosuje się katalizator „B”.

Na wykresach podano na osi odciętych prędkości objętościową (godzinową), natomiast na osi rzędnych podano na wykresie fig. 1 zawartość pozostałej siarki w promilach, na wykresie fig. 2 — liczbę bromową, charakteryzującą pozostałą zawartość olefin, na wykresie fig. 3 — zawartość pozostałych związków azotowych w promilach.

Znany kobaltowo-molibdenowy katalizator „A”, stosowany jako wzorcowy katalizator uwodarniający, z którym porównywano katalizator „B” używany według wynalazku, był katalizatorem trójskładnikowym, składającym się z tlenku glinu jako nośnika i zawierającym około 6% wagowych molibdenu i 2,2% wagowych kobaltu. Katalizator „A” przygotowuje się przez impregnację jednorazową pastylek z tlenku glinu, o wymiarach $3,2 \times 3,2$ mm roztworem impregnacyjnym kwasu molibdenowego, zawierającym 85% wagowych tlenku molibdenu i odpowiedniej ilości azotanu kobaltu dla otrzymania 6% wagowych molibdenu i 2,2% wagowych kobaltu w końcowym katalizatorze. Po impregnacji ten katalizator wzorcowy poddaje się prażeniu w atmosferze powietrza, następnie siarczowaniu w strumieniu czystego siarkowodoru rozcieńczonego azotem. To siarczowanie przeprowadza się w podwyższonej temperaturze około 400°C.

Katalizatory „A” i „B” były oddzielnie stosowane w procesie oczyszczania termicznie krakowanej kalifornijskiej ropy naftowej; ten surowiec wyjściowy posiadał ciężar właściwy 0,8095 w temperaturze 15,6°C, początek wrzenia w temperaturze 143°C, 50% objętościowych destylowało do temperatury 160°C, a końcowa temperatura wrzenia wynosiła 200°C. (metoda destylacji według ASTM D86—56). Termicznie krakowana ropa naftowa zawierała 1,46% wagowych siarki, 240 części na milion zasad azotowych i posiadała liczbę bromową 61, ta ostatnia wskazywała na zawartość w ropie znacznych ilości nienasyconych węglowodorów.

Surowiec wyjściowy wchodził do reaktora wykonanego ze stali nierdzewnej o grubości 25,4 mm, tabela 80, typ 316. Reaktor był zaopatrzony w pochwę do termopary, do której były przymocowane perforowane płyty przegradzające, służące jako strefa odparowania, wstępnego ogrzewania i mieszania dla wodoru i ciekłego wsadu węglowodorowego. W reaktorze umieszczona była pojedyncza warstwa katalizatora o objętości 50 cm³. Ciśnienie wodoru wynosiło 54,4 atmosfer, wodór doprowadzano w ilości 534 litrów normalnych na litr ciekłego wsadu; temperatura przy wejściu na katalizator wynosiła 371°C.

Oczyszczanie prowadzono przy różnych szybkościach objętościowych (szybkość objętościowa na godzinę jest określana jako objętość ciekłych węglowodorów wchodzących do strefy reakcyjnej w stosunku do objętości katalizatora znajdującego się w strefie reakcyjnej na godzinę), aby można było określić krzywe pokazane na rysunkach. Z wykresu fig. 1 wynika, że krzywa przedstawiająca wyniki otrzymane przy użyciu pięcioskładnikowego katalizatora „B” leży poniżej krzywej, przedstawiającej wyniki otrzymane przy stosowaniu wzorcowego katalizatora kobaltowo-molibdenowego

(symbol „A”). Produkt o mniejszej zawartości siarki otrzymuje się zatem przy stosowaniu katalizatora „B”.

Można też stosować większą szybkość objętościową, gdy stosuje się katalizator „B”, chcąc otrzymać ciekły produkt zawierający takie same stężenie siarki jak produkt otrzymywany przy stosowaniu wzorcowego katalizatora kobaltowo-molibdenowego. Na przykład przy stężeniu siarki około 5 części na milion (0,0005% wagowych), dopuszczalne maksimum szybkości objętościowej cieczy, stosując katalizator kobaltowo-molibdenowy „A”, wynosi około 2,3, podczas gdy stosując katalizator „B” szybkość objętościowa cieczy na godzinę wynosi 5,0. Gdy prowadzi się proces przy identycznych szybkościach, na przykład 6,0, katalizator „B” obniża stężenie siarki do około 6,3 części na milion (0,00063% wagowych), podczas gdy katalizator kobaltowo-molibdenowy „A” daje w produkcie zawartość siarki około 37,5 części na milion (0,00375% wagowych). Ta ostatnia wartość znacznie przekracza stężenie siarki jakie może być stosowane przy katalizatorach, zawierających platynę w nowoczesnych procesach katalizacyjnego reformowania.

Jak pokazano na fig. 2 katalizator „B” obniża liczbę bromową termicznie krakowanej ropy naftowej do poziomu kilka razy niższego od poziomu osiąganego przy zastosowaniu wzorcowego katalizatora kobaltowo-molibdenowego „A”. Katalizator „B” pozwala też stosować większą prędkość objętościową substratu niż katalizator „A”, jeżeli liczba bromowa ma być ta sama.

Na fig. 3 przedstawiono porównanie aktywności katalizatorów „A” i „B” przy usuwaniu zasad azotowych z ciekłych węglowodorów. Jak wyżej wspomniano najtrudniejszym procesem oczyszczania węglowodorów jest usuwanie związków azotu. Z fig. 3 wynika, że przy użyciu katalizatora „B” można z łatwością uzyskać produkt uwodornienia praktycznie wolny od zasad azotowych. Przy szybkości objętościowej 5,0 katalizator „B” daje zawartość zasad azotowych około 0,25 części na milion, podczas gdy wzorcowy katalizator kobaltowo-molibdenowy „A” daje ciekły produkt o zawartości zasad azotowych 25 części na milion przy tej szybkości objętościowej cieczy na godzinę.

Sposób oczyszczania węglowodorów według wynalazku objaśniono poniżej na podstawie rysunku fig. 4, przedstawiającego schemat procesu.

Węglowodór lub mieszanina węglowodorów, zawierająca związki siarki i azotu oraz niepożądane węglowodory olefinowe wprowadza się do procesu przewodem 1. Węglowodory te mieszają się ze strumieniem gazu bogatego w wodór, płynącego w przewodzie 2, a powstałą mieszaninę ogrzewa się do temperatury procesu w podgrzewaczu 3 i wprowadza przewodem 4 do reaktora 5. Reaktor 5 ma pojedynczą strefę reakcyjną, w której substrat przepływa ku dołowi przez warstwę katalizatora 6. Warstwa katalizatora 6 składa się z nośnika glinokrzemianowego, molibdenu, niklu oraz mniej niż 0,7% wagowych kobaltu w postaci siarczków.

Produkty reakcji przechodzą przez przewód 7 do chłodnicy 8 i przez przewód 9 do separatora 10.

Separator 10 pracuje zasadniczo w temperaturze pokojowej. Ułatwia to usuwanie składników, które w normalnych warunkach są gazowe. Składniki gazowe odpływają przez przewód 14 do kompresora 15. Materiał ze sprężarki 15 przetłacza się przewodem 16 do przewodu 2 i miesza się z wyjściowym węglowodorem wsadem z przewodu 1. Wodór doprowadza się do aparatury przewodem 17 i może być kierowany albo do części ssącej sprężarki przez przewód 18 albo bezpośrednio do ogrzewacza 3 przewodem 2.

Ciekłe w normalnych warunkach produkty reakcji usuwa się z separatora 10 przewodem 11 i wprowadza się do kolumny odpędowej 12. Uwodorniony ciekły produkt zasadniczo wolny od związków siarki i azotu usuwa się z kolumny odpędowej 12 przewodem 13. Ciekły produkt z przewodu 13 albo używa się jako taki, albo stosuje się jako surowiec w dalszym procesie. Mieszaninę produktów gazowych i lekkich węglowodorów usuwa się ze szczytu kolumny odpędowej 12 przewodem 19 i przeprowadza się przez chłodnicę 20 i przewód 21 do separatora 22. Strumień gazu usuwa się z separatora 22 przez przewód 23; zawiera on większą część siarkowodoru, amoniaku i tych lekkich węglowodorów parafinowych, które mogą być wynikiem zachodzącego w małym stopniu krakingu na skutek działania podwyższonej temperatury. Ciekły przegrzany produkt usuwa się przewodem 24 i zwraca do kolumny odpędowej 12. W razie potrzeby część tego przegrzanego produktu może być usunięta przewodem 25 i/lub poddana dalszym procesom albo wykorzystana jako paliwo.

Do separatora 10 można w przeciwnym kierunku wprowadzać wodę w celu absorpcji amoniaku tworzącego się w czasie konwersji związków azotu.

Przykład II. Porównanie katalizatorów „A” i „B” spreparowanych jak w przykładzie I, przeprowadzono podczas oczyszczania mieszaniny destylatów z bezpośredniej destylacji i koksowania. Charakterystykę surowca, warunki procesu katalizatora i charakterystykę produktu podano w tabelicy 1.

Tabela 1

	Charakterystyka surowca wyjściowego		
50	Ciężar właściwy w 15,6°C	0,7511	
	Początek wrzenia w temperaturze °C	90	
	50% wrze w temperaturze °C	138	
	Koniec wrzenia w temperaturze °C	209	
55	Zawartość azotu (części na milion)	9,4	
	Liczba bromowa	7,2	
	Stężenie siarki (% wagowych)	0,052 (520 części na milion)	
	Warunki oceny katalizatora		
60	Symbol katalizatora	A	B
	Ciśnienie podczas procesu atm.	54,4	54,4
	Temperatura katalizatora °C	371	371
	Cyrkulacja wodoru 1/1	142,4	142,4
65	Prędkość objętościowa cieczy na godzinę	6	6

Właściwości produktu

Ciężar właściwy w 15,6°C	0,7539	0,7539
Początek wrzenia w temperaturze °C	97	88
50% wrze w temperaturze °C	137	135
Koniec wrzenia w temperaturze °C	211	210
Zawartość azotu (części na milion)	0,24	0,20
Liczba bromowa	0,4	0,3
Stężenie siarki w % wagowych	0,0012	0,00006
	(12 części na milion)	(0,6 części na milion)

Jak to wynika z tablicy 1, pomimo, że stężenie różnych zanieczyszczeń było pierwotnie stosunkowo niskie, obydwa katalizatory powodują znaczny stopień oczyszczenia połączonych destylatów. W tablicy 1 należy zwrócić uwagę na szybkość objętościową cieczy na godzinę oraz stężenie siarki pozostałej w ciekłym produkcie. Katalizator „A” obniża stężenie siarki z 0,052% wagowych (520 części na milion) do poziomu 0,0012% wagowych (12 części na milion): stężenie siarki w ciekłym produkcie otrzymanym przy użyciu katalizatora „B” obniża się do 0,00006% wagowych (0,6 części na milion). Z powyższego wynika, że katalizator „B” daje znacznie lepszy stopień oczyszczenia niż katalizator wzorcowy „A” mimo, że katalizator „B” był próbowany przy szybkości objętościowej cieczy na godzinę — 14, a katalizator „A” przy szybkości objętościowej cieczy na godzinę — 6. Przy użyciu pięcioskładnikowego katalizatora „B” można więc proces oczyszczania prowadzić

prędzej, uzyskując przy tym lepsze oczyszczenie produktu.

Drugie porównanie aktywności katalizatorów „A” i „B” przeprowadzono przy zastosowaniu węglowodorów, które znacznie trudniej ulegają przemianie na węglowodory nadające się jako surowiec wyjściowy do katalitycznego reformowania i które bardziej nadają się do wykorzystania jako smary lub olej opałowy. Jako substrat użyto zatem lekki olej posiadający ciężar właściwy 0,8990 w temperaturze 15,6°C i zawierający znacznie większe stężenia zanieczyszczeń niż połączone destylaty z destylacji bezpośredniej i koksowania, opisane w tablicy 1.

Właściwości substratu, warunki oceny katalizatora i właściwości produktu podano w tablicy 2. Oczyszczanie prowadzono w identycznych warunkach jak w poprzednim doświadczeniu. Stwierdzono przy tym, że katalizator „B” pozwalał na uzyskanie wyraźnie lepszych rezultatów.

Tablica 2

Charakterystyka surowca wyjściowego

Ciężar właściwy w temperaturze 15,6°C	0,8990
Początek wrzenia w temperaturze °C	162
50% wrze do temperatury °C	285
Koniec wrzenia w temperaturze °C	354
Zawartość azotu (części na milion)	322
Liczba bromowa	15,6
Stężenie siarki w % wagowych	0,34

Warunki oceny katalizatora

Symbol katalizatora	A	B
Ciśnienie procesu, atm	54,4	54,4
Temperatura katalizatora, °C	382	382
Cyrkulacja wodoru, l/l	356	356
Prędkość objętościowa cieczy na godzinę	3	3

Właściwości produktu

Ciężar właściwy w temperaturze 15,6°C	—	0,8811
Początek wrzenia w temperaturze °C	—	163
50% wrze w temperaturze °C	—	245
Koniec wrzenia °C	—	289
Zawartość azotu (części na milion)	55,0	12,5
Liczba bromowa	6,4	2,3
Stężenie siarki w % wagowych	0,02	0,02

Przykład III. W przykładzie tym zastosowano metodę pomiaru „wzorcowej względnej aktywności”. Aktywność względną katalizatora określano jako stosunek prędkości objętościowej potrzebnej do poprawienia własności materiału przy

zastosowaniu badanego katalizatora, do prędkości objętościowej potrzebnej do uzyskania takiego samego poprawienia własności produktu przy zastosowaniu katalizatora wzorcowego. Względną aktywność określa się w procentach. Jako katali-

zator wzorcowy stosowano katalizator glino-kobaltowo-molibdenowy o zawartości mniej więcej 2,2% wagowych kobaltu i mniej więcej 5,9% wagowych molibdenu. Poprawę własności produktu mierzono przez określenie pozostałości zasad azotowych w ciekłym produkcie. Jak to opisano powyżej katalityczne usunięcie związków azotu jest bardzo trudne. Stąd też badanie aktywności katalizatora na tej podstawie jest lepsze niż na podstawie spadku zawartości siarki, albo spadku ilości węglowodorów olefinowych, określanych liczbą bromową.

Badanie względnej aktywności prowadzono przy zastosowaniu średniej frakcji krakowanej termicznie kalifornijskiej ropy naftowej o temperaturze wrzenia od 143°C do 199°C, zawierającej 1,33% wagowych siarki, 300 części na milion zasad azotowych i zawartością nienasyconych węglowodorów, która wyraża się liczbą bromową 61. Katalizator umieszczono w strefie reakcyjnej w ilości 50 cm³ pod ciśnieniem wodoru 54,4 atmosfer. Temperaturę wlotową przy wejściu do warstwy katalizatora utrzymywano na poziomie 371°C, a wodór przepływał w ilości 534 normalnych litrów na litr surowca ciekłego. Przeprowadzono trzy różne próby dla trzech różnych szybkości objętościowych w zakresie od 2 do około 10. Do badań zbierano ciekły produkt pomiędzy 4 i 7 godziną trwania procesu. Stosunek stężenia zasad azotowych w każdym z trzech ciekłych produktów do odwrotności trzech zastosowanych szybkości objętościowych przedstawiono w postaci wykresu w skali logarytmicznej.

Z otrzymanej krzywej wykreślonej przez trzy punkty, oznaczono odwrotność szybkości objętościowej wymaganej dla uzyskania produktu ciekłego o zawartości pozostałych zasad azotowych w ilości 2 części na milion. Względną aktywność badanego katalizatora obliczono w stosunku odwrotności szybkości objętościowej, potrzebnej do uzyskania stężenia 2 części na milion zasad azotowych, na podstawowym wzorcowym katalizatorze do odwrotności szybkości objętościowej na katalizatorze badanym. Otrzymaną zależność mnożono przez liczbę 100; współczynnik aktywności względnej większy niż 100% wskazuje, że katalizator badany posiada większą aktywność niż katalizator wzorcowy, a katalizator, posiadający mniejszą aktywność względną niż 100%, jest mniej aktywny od podstawowego katalizatora wzorcowego.

Katalizatory o różnym składzie preparowano podobnie jak w przykładzie I. Stosowano jednak pewne niżej podane modyfikacje. Modyfikacje te dotyczyły składu katalizatora, metody impregnacji i techniki siarczowania.

Katalizator, oznaczony w tablicy 3 jako katalizator „C”, preparowano przez impregnację nośnika glino-krzemianowego wodnym roztworem zawierającym azotan niklu i kwas molibdenowy. Skład tego katalizatora podano w tablicy 3. Stosowano metodę jednorazowej impregnacji, to jest wszystkie katalitycznie aktywne składniki metaliczne osadzono na nośniku równocześnie. Impregnowane pastylki glino-krzemianowe prażono w temperaturze

powietrza w temperaturze 593°C w ciągu jednej godziny.

Wyprażone pastylki ochładzano do temperatury 260°C mieszaniną wodoru i azotu w stosunku molowym 3:1, dodawano w tej temperaturze siarkowodór i mieszaninę wodoru, azotu i siarkowodoru poddawano cyrkulacji przez katalizator, którego temperatura wzrastała do 399°C. W tej podwyższonej temperaturze kontynuowano siarczowanie przy składzie medium siarczującego wyrażającym się stosunkiem molowym wodoru do azotu 3:1 oraz stosunkiem molowym wodoru do siarkowodoru 1:2. Jak następnie stwierdzono, pożądane jest, aby stosunek molowy wodoru do siarkowodoru mieścił się w zakresie od 1,5:1 do 4:1. Stwierdzono, że równowaga chemiczna, istniejąca pomiędzy składnikami metalicznymi poddawany siarczowaniu i medium gazowym stosowanym do siarczowania, wpływa na aktywność i stabilność katalizatora na skutek osadzania się siarki elementarnej.

Pomimo, że katalizator do uwodarniającego odsiarczania może być otrzymywany przy zastosowaniu mieszaniny gazowej, w której siarkowodór znajduje się w większym stężeniu niż wodór, to jednak bardziej aktywny katalizator otrzymuje się przy większym stężeniu wodoru, zwłaszcza przy wyżej wspomnianym stosunku molowym wodoru do siarkowodoru od 1,5:1 do 4:1, a najkorzystniej od 2:1 do 3:1. Nie stwierdza się szkodliwych efektów w wyniku osadzania się siarki elementarnej. Po obróbce katalizatora w ciągu godziny w temperaturze 399°C, poddawany siarczowaniu katalizator ochładzano do temperatury 149°C, przy czym podczas chłodzenia utrzymywano dodatnie ciśnienie przez okresowe wprowadzanie czystego siarkowodoru, nie wprowadzając natomiast wodoru i azotu.

Tablica 3

Symbol katalizatora	C	D	E	F	G	H	I
Skład katalizatora							
% wagowe							
Nikiel	2,23	2,22	2,33	2,24	2,46	2,07	1,87
Molibden	5,51	6,43	5,82	5,88	5,44	5,88	5,84
Kobalt	—	—	0,25	0,24	0,19	0,31	0,25
Metoda impregnacji							
Rodzaj	jedno-stop.	je dno-stop.	jedno-stop.	dwu-stop.	dwu-stop.	jedno-stop.	dwu-stop.
Pierwszy roztwór	—	—	—	Co	Ni-Mo	—	Ni-Mo
Technika siarczowania							
(obecne składniki)							
Azot	x	x	x				x
Wodór	x		x				x
Siarkowodór	x	x	x	x	x	x	x
Wyniki badania aktywności							
Względna aktywność	216	142	194	181	191	158	203
* Węgiel w % wagowych	0,69	0,90	0,65	0,65	0,66	0,79	0,66
* Węgiel osadzający się w czasie badania aktywności.							

Katalizator oznaczony w tablicy 3 jako katalizator „D” preparowano stosując metodę jednostopniowej impregnacji i medium siarczkujące, składające się z siarkowodoru rozcieńczonego azotem. Porównanie aktywności dwóch katalizatorów „C” i „D” wskazuje na zasadniczą różnicę aktywności względnej katalizatora, przy różnym składzie medium siarczkującego. Jediną różnicę w preparatyce obu katalizatorów stanowiła zmiana składu medium siarczkującego. W przypadku katalizatora „C” stosowano mieszaninę wodoru i siarkowodoru, a w przypadku katalizatora „D” — czysty siarkowódór. Azotu będącego materiałem obojętnym, nie bierze się pod uwagę. Należy też zwrócić uwagę na to, że w czasie przeprowadzania próby aktywności na katalizatorze „C” osadzały się znacznie mniejsze ilości węgla.

Spreparowano też pięć dalszych katalizatorów oznaczonych literami „E”, „F”, „G”, „H” i „I”. Wszystkie one zawierały mniejsze ilości kobaltu, prócz tego nikiel i molibden. Skład tych katalizatorów jak również metody impregnacji i siarczowania podane są w tablicy 3. Proces dwustopniowej impregnacji katalizatorów „F”, „G” i „I” przeprowadzano stosując dwa oddzielne roztwory. Jeden z nich zawierał związki niklu i kobaltu, a drugi zawierał tylko kobalt. Katalizatory poddawano prażeniu w temperaturze 593°C pomiędzy pierwszym i drugim stopniem impregnacji. Katalizator „F” preparowano osadzając najpierw kobalt, a następnie impregnując roztworem zawierającym nikiel i molibden. Katalizatory „G” i „I” preparowano przez impregnację nośnika związkami niklu i molibdenu przed dodaniem kobaltu. W preparatyce katalizatora „H” stosowano metodę jednostopniowej impregnacji oraz medium siarczkujące zawierające jedynie siarkowódór.

Z tablicy 3 wynika, że katalizatory „D” i „H” są znacznie mniej aktywne i powodują większe osadzanie się węgla, niż pozostałe katalizatory. Katalizatory „D” i „H” preparowano stosując jednostopniową impregnację oraz czysty siarkowódór w procesie siarczowania. Z tablicy 3 wynika, że szczególnie korzystne jest preparowanie katalizatora przez jednostopniową impregnację i technikę siarczowania z zastosowaniem mieszaniny wodoru i siarkowodoru. Składnik kobaltowy jest współstracany z glinokrzemianem przed uformowaniem go w pastylki.

Przykład IV Przykład ten podano dla wyjaśnienia pożądanego wstępnego siarczowania katalizatora z punktu widzenia jego ogólnej stabilności, jak również dla wykazania nieoczekiwanych korzyści wynikających z zastosowania niklu i molibdenu, w porównaniu z katalizatorem zawierającym kobalt i molibden.

Katalizatory badano w okresie ponad 24 dni. Szybkość objętościową regulowano w sposób ciągły dla uzyskania produktu ciekłego o zawartości około 2 części na milion pozostałości zasad azotowych. Jako surowiec stosowano krakowaną termicznie ropę kalifornijską. Proces prowadzono w temperaturze 371°C, pod ciśnieniem 54,4 atmosfery i w obecności 534 normalnych litrów wodoru na

litr ciekłego produktu wyjściowego. Względne aktywności określano przy zastosowaniu wzorcowego katalizatora glino-kobaltowo-molibdenowego.

Pierwszym katalizatorem poddanym próbie stabilności w ciągu 24 godzin był wzorcowy katalizator uwodornienia, składający się z kobaltu i molibdenu na nośniku tlenku glinu. Katalizator ten poddano wstępnemu siarczowaniu w temperaturze 371°C przy zastosowaniu mieszaniny wodoru i siarkowodoru w stosunku molowym około 2:1. Po 5 dniach trwania procesu oczyszczania węglowodorów względna aktywność katalizatora wzorcowego wynosiła 138, po 18 dniach względna aktywność spadła do 135, a po 25 dniach aktywność wynosiła 131. Z powyższego wynika, że proces wstępnego siarczowania podwyższa względną aktywność wzorcowego katalizatora w zasadniczych rozmiarach.

Drugim katalizatorem poddanym próbie stabilności był katalizator kobaltowo-molibdenowy, zawierający nośnik glino-krzemianowy, w którym stosunek tlenku glinu do tlenku krzemu wynosi 7,3:1. Po 5 dniach prowadzenia procesu względna aktywność tego katalizatora wynosiła 186, po 12 i 19 dniach prowadzenia procesu względna aktywność wynosiła odpowiednio 169 i 163 i w końcu po 25 dniach względna aktywność wynosiła 142, aktywność ta jest większa niż aktywność początkowa katalizatora wzorcowego, w którym nośnik składał się jedynie z tlenku glinu.

Katalizator niklowo-molibdenowy na nośniku glinokrzemianowym, preparowany przez wstępne siarczowanie mieszaniną wodoru i siarkowodoru wykazywał względną aktywność 234 po pierwszych 6 dniach próby stabilności, po 14 dniach wykazywał on aktywność 234, a po 24 dniach aktywność 225.

Przykład V. Przykład ten podano w celu wyjaśnienia wpływu różnych technik wstępnego siarczowania na aktywność katalizatora. Katalizatory badano przy zastosowaniu frakcji krakowanej termicznie kalifornijskiej ropy naftowej. Pierwszy katalizator, oznaczony jako katalizator „I” zawierał 0,0% molibdenu i 2,0% niklu, osadzonych na nośniku glino-krzemianowym. Molibden i nikiel osadzono metodą jednostopniowej impregnacji, a katalizator poddawano następnie wyprażaniu i siarczowaniu, używając jako medium siarczkującego wodoru i siarkowodoru w stosunku molowym 2:1. Katalizator stykał się z mieszaniną siarczującą początkowo w temperaturze 260°C, a następnie temperaturę podwyższono do 399°C. Dodatkowo ciśnienie siarkowodoru utrzymywano podczas ochłodzenia siarczowanego katalizatora do temperatury 149°C. Katalizator wykazywał względną aktywność 193.

Taki sam katalizator z dodatkiem 0,25% wagi kobaltu na nośniku glinokrzemianowym, oznaczony jako katalizator „L” wykazywał względną aktywność 195. Obniżenie aktywności obserwowano u katalizatora, który był poddany działaniu powietrza podczas chłodzenia do temperatury siarczowania 399°C. Katalizator ten oznaczono jako katalizator „M”.

Katalizator „K” preparowano techniką dwustopniowej impregnacji, w której nośnik glinokrzemianowy formowano i prażono przed poddaniem impregnacji składnikiem kobaltowym. Po impregnacji kobaltom katalizator ponownie prażono w podwyższonej temperaturze, następnie poddano go jednostopniowej impregnacji roztworem zawierającym molibden i nikiel. Prócz tego katalizator „K” poddawano wstępnej obróbce mieszaniną wodoru i azotu (3:1) przed zetknięciem z gazową mieszaniną siarczującą w temperaturze 399°C. Należy zwrócić uwagę na to, że katalizator „K” wykazywał najniższą względną aktywność.

Katalizator „N”, w którym kobalt, tlenek glinu i tlenek krzemu łączono przed uformowaniem nośnika, a molibden i nikiel osadzano metodą jednostopniowej impregnacji i który poddawano siarczowaniu początkowo w niższej temperaturze, a następnie w temperaturze 399°C, wykazuje najwyższą aktywność, a mianowicie 242.

Wyniki badań nad wpływem techniki siarczowania na aktywność katalizatora podano w tablicy 4.

Tablica 4

Symbol katalizatora	J	K	L	M*	N
Skład katalizatora					
% wagowe					
Molibden	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Nikiel	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Kobalt	—	0,25	0,25	0,25	0,25

Wstępna obróbka

wodorem	nie	tak	nie	nie	nie
Technika impregnacji	jedno-stop.	dwu-stop.	jedno-stop.**	jedno-stop.**	jedno-stop.**

* Katalizator siarczowany poddany działaniu powietrza, bez chłodzenia w siarkowodorze.

** 0,25% wagowych kobaltu osadzono na nośniku glino-krzemianowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania węglowodorów przez katalityczne uwodornienie, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się w nim mieszaninę, składającą się z tlenku glinu, kwasu krzemowego, 5 do 10% wagowych molibdenu, 1 do 5% wagowych niklu i ewentualnie 0,1 do 0,7% wagowych kobaltu w stosunku do ciężaru całego katalizatora, siarczowaną mieszaniną, składającą się z 0,5 do 4 części molowych wodoru i jednej części molowej siarkowodoru w temperaturze od 204 do 427°C i ochłodzoną pod ciśnieniem siarkowodoru wynoszącym 0,34 do 1,02 atmosfer.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się w nim katalizator, którego nośnik zawiera 8 części wagowych tlenku glinu na każdą część wagową kwasu krzemowego.

Fig. 1

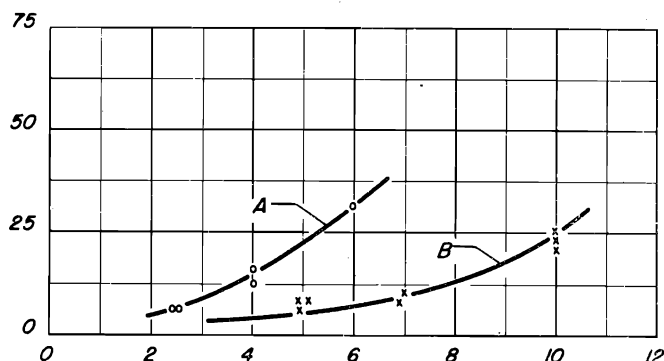


Fig. 2

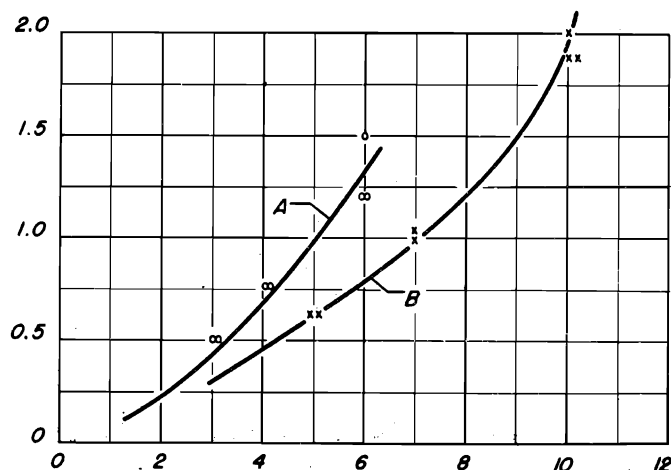


Fig. 3

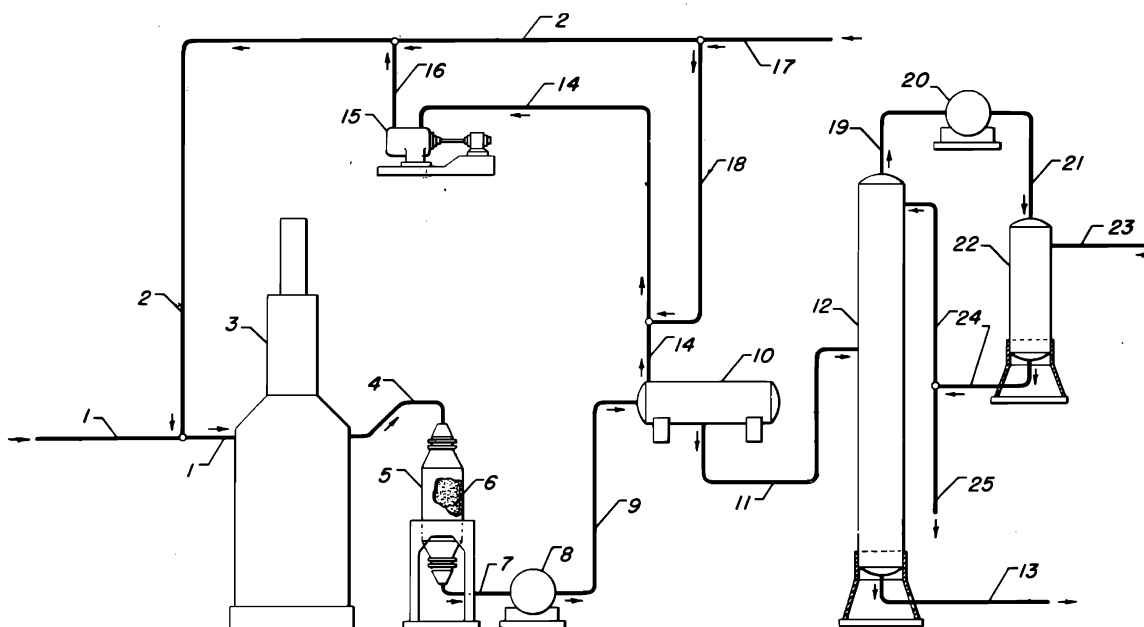
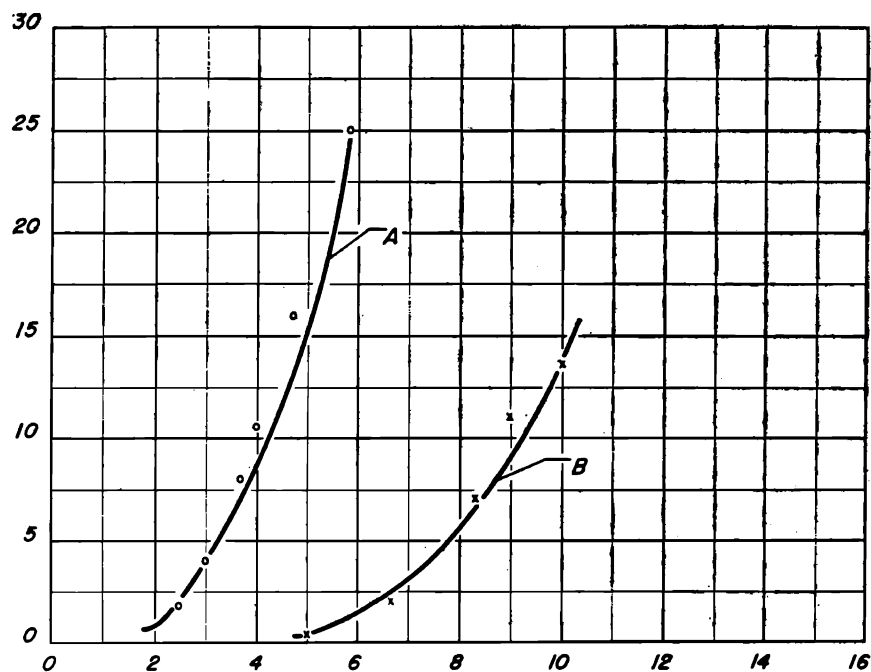


Fig. 4

