



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.III.1961 (P 96 160)

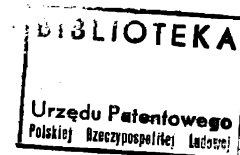
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 22.II.1966

Kl. 12g, 4/01

MKP B 01 j M/58

UKD



Twórca wynalazku: Mark Joseph O'Hara

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

Sposób aktywowania katalizatorów do hydrokrakowania węglowodorów

1

Uwodornienie destruktywne lub hydrokraking może być zdefiniowane jako kraking w warunkach uwodarniających. Niżej wrzące produkty reakcji hydrokrakowania są bardziej nasycone niż w nieobecności wodoru lub materiałów dostarczających wodór. Jako katalizatory do procesów hydrokrakowania stosować można liczne materiały, na przykład żelazo, nikiel i kobalt oraz siarczki chromu, molibdenu i wolframu. Wypróbowano też katalizatory mieszane metaliczne i tlenkowe, jak również pospolite sole metali.

Wytwarzania katalizatorów do przemiany węglowodorów za pomocą sposobów obejmujących postępowanie impregnacyjne nośnika czynnym składnikiem i traktowanie za pomocą utleniania i redukcji było już znane. Takie wyróby obejmujące tlenki glinu jako nośnik katalizatora, jak również sposoby stosowania jako składnika czynnego metalu VIII grupy układu okresowego pierwiastków proponowano już.

Wynalazek dotyczy sposobu aktywowania katalizatorów do hydrokrakowania węglowodorów, który pozwala na prowadzenie procesu hydrokrakingu w najbardziej ekonomicznie uzasadnionych warunkach, w których maksymalna ilość węglowodorów ulega przemianie na żądane produkty.

Według wynalazku katalizatory do hydrokrakingu węglowodorów wytwarza się przez osadzenie na nośniku stałym zawierającym tlenek glinu, wykazujący zdolność krakowania, związku metalu

2

VIII grupy najlepiej przez impregnowanie nośnika roztworem tego związku. Tak impregnowany złożony katalizator suszy się, następnie przed jakimkolwiek zetknięciem z węglowodorami utlenia się w podwyższonej temperaturze i redukuje wodorem w celu wytworzenia katalizatora zawierającego co najmniej 0,01% wagowych metalu VIII grupy.

Proces przeprowadzony w sposób według wynalazku wyróżnia się impregnowaniem złożonego nośnika związkiem metalu VIII grupy w ilości od 0,01—10% wagowych wymienionego metalu w stosunku do wagi katalizatora. Tak impregnowany nośnik przed jakimkolwiek zetknięciem z węglowodorami utlenia się w temperaturze w zakresie od 700°C do 760°C, a następnie redukuje się w obecności wodoru w temperaturach od 260°C do 540°C w celu ostatecznego utworzenia katalizatora składającego się ze stałego nośnika i metalu VIII grupy w postaci metalicznej lub tlenkowej.

Katalizator zawiera jeden metal lub jego tlenek, wybrany z grupy obejmującej żelazo, kobalt, nikiel, pallad, platynę, ruten, rod, osm i iryd. Do odpowiednich stałych nośników należą różne materiały, wykazujące aktywność jako katalizatory krakingowe, na przykład występujące w naturze glinokrzemiany, zwłaszcza po obróbce kwasem, oraz syntetycznie otrzymywane mieszaniny tlenków krzemu i glinu; krzemu, glinu i cyrkonu; krzemu, glinu i toru oraz glinu i boru. Najlepszy stały nośnik stanowi mieszaninę syntetycznych tlenków krze-

mu i glinu. Nośniki sztuczne można wytwarzać w dowolny sposób metodami oddzielnego lub kolejnego strącania albo współstrącania.

Tlenek krzemu można otrzymać każdym dowolnym sposobem, na przykład przez zmieszanie szkła wodnego i kwasu mineralnego w warunkach umożliwiających wytrącanie hydrożelu tlenku krzemowego, który następnie przemywa się wodą zawierającą małe ilości elektrolitu, w celu usunięcia jonów sodowych. Tlenki magnezu, toru i cyrkonu otrzymuje się podobnymi, dobrze znanymi metodami.

Najkorzystniejsze nośniki krakujące stanowiące mieszaninę tlenków krzemu i glinu lub tlenków krzemu, glinu i cyrkonu otrzymuje się najlepiej przez wytrącenie krzemionki z handlowego szkła wodnego takim kwasem jak kwas solny lub siarkowy, przemycie żelu zakwaszoną wodą w celu usunięcia jonów sodowych, wymieszanie z solą glinową taką, jak chlorek glinu, siarczan glinu, azotan glinu i/lub solą cyrkonu.

Następnie dodaje się zasady, np. wodorotlenku amonu w celu wytrącenia tlenków glinu i/lub cyrkonu, albo w przypadku gdy to jest możliwe, wytwarza się żądany tlenek lub tlenki przez rozkład termiczny soli. Nośnik krakujący glino-krzemianowo-cyrkonowy może też być otrzymywany przez dodawanie soli glinu i/lub cyrkonu razem albo osobno do żelu krzemionkowego. Typową metodę wytwarzania glino-krzemianowego nośnika krakującego przedstawiono dalej w pierwszym z przykładów. Nośnik krakujący otrzymany w tym przykładzie jest szczególnie korzystny dla katalizatora, wytworzonego sposobem według niniejszego wynalazku.

Składnik katalizatora zawierający metal grupy VIII miesza się ze stałym nośnikiem zwykle w ilości od około 0,01% do około 10% na wagę katalizatora w przeliczeniu na metal. Do szczególnie aktywnych metali należy platyna, pallad i nikiel, które mogą być wprowadzane do katalizatora w każdy dowolny sposób. Jednym z takich sposobów łączenia składnika metalicznego z nośnikiem jest sporządzenie wodnego roztworu halogenku lub azotanu metalu i dodanie roztworu do składnika krakującego w suszarce ogrzewanej parą. W innej odmianie sposobu wodne roztwory zastosowanego związku metalu i wodorotlenku amonu dodaje się oddzielnie otrzymując roztwór o pH od około 5 do 10. Roztwór ten miesza się następnie z nośnikiem.

Stężenie składnika metalicznego lub tlenku metalu, wybranego z pierwiastków grupy VIII układu okresowego, leży w zakresie od około 0,01% do około 10% końcowej wagi katalizatora (w przeliczeniu na metal).

Produkt będący w rezultacie mieszaniny składników katalizatora suszy się w ciągu od około 1 do około 8 godzin lub nawet dłużej w suszarce ogrzewanej parą, a następnie poddaje się utlenianiu w atmosferze utleniającej (powietrze atmosferyczne lub inny gaz zawierający tlen) w zakresie temperatur od około 700°C do około 760°C, w czasie od około 1 do około 8 godzin lub więcej. Katalizator poddaje się następnie redukcji w cią-

gu od około pół do jednej godziny w zakresie temperatur od około 260° do około 540°C, a najlepiej w temperaturze około 425°C w obecności wodoru. Według wynalazku redukcję katalizatora przed jego zastosowaniem można też przeprowadzić in situ stosując strumień wodoru w temperaturze 315°C, umieszczając katalizator bezpośrednio w strefie reakcji krakowania uwodarniającego przed wprowadzeniem do tej strefy materiału poddawanego hydrokrakingowi.

Proces krakowania uwodarniającego przy zastosowaniu katalizatorów sporządzonych sposobem według wynalazku prowadzi się w zakresie temperatur od około 260°C do około 540°C, pod ciśnieniem od około 3,4 do około 100 atmosfer lub więcej i z względną objętościową prędkością przepływu cieczy [określoną jako objętość cieczy podawaną w ciągu godziny na jednostkę objętości katalizatora w strefie reakcyjnej] od około 0,5 do około 20 lub więcej. Reakcja krakowania uwodarniającego jest najbardziej wydajna w obecności wodoru, który może być wprowadzany ze źródła zewnętrznego lub może być zawracany do obiegu w tym samym procesie. Najbardziej odpowiedni sposób prowadzenia procesu polega na tym, że wodor jest wytwarzany w wystarczającej ilości w procesie hydrokrakowania i zawracany do obiegu tak, że zewnętrzne źródło wodoru nie jest konieczne.

Poniższe przykłady omawiają dalej i objaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. 790 g szkła wodnego (28% SiO_2) rozcieńczono 1580 ml wody i dodano mieszając 315 ml kwasu solnego oraz 630 ml wody. Żół zasadowy krzemowy dodano do 4075 ml roztworu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, przy czym wymieniony roztwór posiadał ciężar właściwy 1,28 i został wytworzony z wolnego od żelaza krystalicznego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Do zolu glinokrzemianowego dodano następnie 1850 ml wodorotlenku amonowego (28% NH_3), końcowa wartość pH wynosiła 8,2. W dalszym ciągu dodano 65 ml wodorotlenku amonowego, przy czym pH wzrosło do 8,5. Żel odsączono, krajano na małe kawałki i przemyto w rurze ze szkła pyreksoowego w ciągu 24 godzin za pomocą 7,6 litrów wody z dodatkiem 150 ml 1,5 n wodorotlenku amonowego na godzinę, w temperaturze 80°C. Żel suszono w ciągu około 16 godzin w temperaturze 150°C i pastylkowano na pastylki o średnicy 3,2 mm. Następnie pastylki prażono w ciągu dalszych 3 godzin w temperaturze 650°C. Otrzymany produkt zawierał około 63% wagowych tlenku glinu i około 37% wagowych krzemionki.

Składnik metaliczny katalizatora dodano przez rozpuszczenie 2,0 g oczyszczonego chlorku palladu w 250 ml wody z dodatkiem 12 ml kwasu solnego. Roztwór rozcieńczono następnie do 300 ml wodą i zalano nim 300 g nośnika glinokrzemianowego przyrządzonego zgodnie z poprzednim opisem w obrotowej suszarce parowej. Pastylki suszono w ciągu 2 godzin w suszarce parowej i w ciągu 1 godziny w piecu w temperaturze 150°C. Wysuszone pastylki dzielono na 4 części i poddano utlenianiu w piecu muflowym w różnych temperaturach. Pierwszą część oznaczoną jako katali-

zator **A** utleniono w temperaturze 535°C; katalizator **B** w temperaturze 649°C, katalizator **C** w temperaturze 704°C, a katalizator **D** w temperaturze 760°C. Następnie te wszystkie katalizatory poddano redukcji w rurze szklanej przy przepływie 28,3 normalnych litrów wodoru na godzinę w temperaturze 427°C w ciągu pół godziny. Warstwę katalizatora przedmuchano wodorem w temperaturze pokojowej. Wyższość katalizatorów **C** i **D** wytworzonych sposobem według wynalazku nad katalizatorami **A** i **B** jest wykazana w przykładzie II.

Przykład II. Katalizatory, otrzymane według wyżej podanego przykładu I, zastosowano do uwodarniającego krakowania bezbarwnej frakcji pochodzącej z destylacji ropy naftowej o zakresie temperatur wrzenia od 371°C do 482°C, zwanej białym olejem. Cztery próby po 100 cm³ każdego z katalizatorów **A**, **B**, **C** i **D** stosowano w podobnych warunkach, to jest: temperatura katalizatora 274°C, ciśnienie 102 atmosfery, względna prędkość objętościowa 1, a szybkość recyrkulacji wodoru 539 m³ i na 1 m³ materiału wyjściowego. Reaktor był zanurzony w kąpeli ze stopionej soli, której temperatura była w przybliżeniu taka sama, jak temperatura reaktora. Wyniki tych prób zestawiono w tablicy I.

Tablica I

Katalizator	A	B	C	D
Temperatura utleniania °C	538	649	704	760
Przemiana (kraking) procent objętościowy destylatu przedestylowanego w temperaturze 204°C	—	17	20	40

W niżej podanej tablicy katalizatory były stosowane w identycznych poniekąd warunkach, lecz w szeregu różnych temperatur. Porównawcze stopnie przemiany (procent objętościowy frakcji przechodzącej w temperaturze 204°C) dla trzech poziomów temperaturowych były następujące:

Tablica II

Przemiana (kraking) objętościowa %-owa przedestylowana w temperaturze 204°C

Temperatura procesu °C	Katalizator			
	A	B	C	D
288°	20	29	39	46
302°	43	45	55	59
316°	62	73	80	80

Te same katalizatory były również stosowane w próbach, w których stopień przemiany (objętość procentowa destylatu) oznaczono dla temperatury 343°C. Wyniki tych doświadczeń dla czterech różnych temperatur prowadzenia procesu podaje tablica III.

Tablica III

Stopień przemiany (objętość %-owa przedestylowana w temperaturze 343°C)

Temperatura procesu °C	Katalizator			
	A	B	C	D
274°	—	44	57	69
288°	52	59	68	76
302°	72	74	82	84
316°	92	93	95	98

Jest zatem oczywiste, że katalizator **D**, prażony w temperaturze 760°C, wykazuje istotny wzrost przemiany materiału wyjściowego do żądanych produktów, przy niższych temperaturach procesu, aniżeli katalizatory prażone i utleniane w niższych temperaturach.

Stwierdzono również, że zastosowanie katalizatorów utlenionych w temperaturach 816°, 871° i 927°C daje w wyniku stosunkowo dobrą szybkość przemiany. Jednakże zastosowanie takich temperatur prażenia wpływa na kurczenie się katalizatora, co daje w wyniku podwyższenie ciężaru nasypowego. Zmusza to do stosowania większej ilości katalizatora. Na przykład cztery próbki katalizatora otrzymane w tych samych pozostałych warunkach, lecz prażone w różnych temperaturach posiadają ciężary względne, jak wykazano w poniższej tablicy.

Tablica IV

Temperatura utleniania °C	760	816	871	927
Ciężar próbki 100 cm ³	70	73	80	86

Przykład III. Nośnik katalizatora został wytworzony w sposób podobny do podanego wyżej w przykładzie I. Po otrzymaniu nośnika w postaci pastylek, 1,0 ml roztworu soli platyny zawierającego 0,311 g platyny na mililitr rozcieńczono 90 ml wody z dodatkiem 2 ml kwasu solnego. Roztworem zalano 78 g nośnika katalizatora w postaci pastylek w obrotowej suszarce parowej i suszono go w ciągu 2 godzin. Następnie katalizator podzielono na 3 porcje. Katalizator **E** poddano utlenianiu w piecu mufowym w ciągu 1 godziny w temperaturze 649°C, katalizator **F** utleniono w temperaturze 704°C, a katalizator **G** w temperaturze 760°C. Następnie katalizatory poddano redukcji w ciągu pół godziny w obecności wodoru w temperaturze 427°C.

Katalizatory te wypróbowano przez poddanie przeróbce oleju frakcji bezbarwnej, tej samej, jaką porcjami zastosowano w przykładzie II, zwanej białym olejem. Stosowano 100 cm³ każdego z katalizatorów w temperaturze 288°C i pod ciśnieniem 102 atm. przy objętościowej prędkości przepływu cieczy 1 i w obecności wodoru doprowadzanego, z szybkością 535 m³ na 1 m³ ładunku. Czas trwania każdej próby wynosił 18 godzin. Otrzymane wyniki porównuje się poniżej w od-

niesieniu do procentów objętościowych produktu, który destylował w temperaturze 204°C dla każdego katalizatora (procenty objętościowe w stosunku do substratu).

Tablica V

Katalizator	E	F	G
Temperatura utleniania w °C	649	704	760
Przemiana (kraking) procent objętościowy destylatu przedestylowany w temperaturze 204°C	24,4	27,5	31,1

Przykład IV. W przykładzie tym nośnik katalizatora składający się z glinokrzemianu wytworzono według metody podanej wyżej w przykładzie I. Poszczególne katalizatory wytworzono następnie przez utlenianie azotanu niklu na glinokrzemianie w różnych temperaturach. Wytworzono pięć odrębnych katalizatorów. Katalizator I, II i III otrzymano przez dodatek azotanu niklu do glinokrzemianu tak, że końcowy katalizator zawierał 1% niklu i utleniano odpowiednio w temperaturze 593°C, 649°C i 704°C; katalizator IV i V otrzymano przez dodatek azotanu niklu do glinokrzemianu tak, że końcowy katalizator zawierał 6% niklu na glinokrzemianie i poddano utlenianiu odpowiednio w temperaturze 704° i 760°C.

Po utlenianiu w każdym przypadku katalizatory poddawano redukcji wodorem, jak wskazano w przykładzie I. Aktywność wymienionych katalizatorów w reakcji hydrokrakingu wypróbowano poddając obróbce biały olej, jak to opisano wyżej w przykładzie II. Próbkę po 100 cm³ każdego z katalizatorów I, II, III, IV i V badano w przebiegu procesu w temperaturze 274°C, przy ciśnieniu około 102 atmosfer, względnej szybkości objętościowej 1 oraz przy recyrkulacji wodoru

z szybkością 535 m³ na 1 m³ materiału wyjściowego. Katalizator zawierający 4% palladu na glinokrzemianie stosowany był jako katalizator standardowy do oznaczania aktywności katalitycznej w procesie hydrokrakingu. Względną aktywność katalizatora palladowego na glinokrzemianie w reakcji hydrokrakingu oznaczono przez 100.

Wpływ temperatury utleniania różnych katalizatorów na aktywność w procesie hydrokrakingu przedstawiono w następującej tablicy.

Tablica VI

Katalizator	Temperatura utleniania °C	Względna aktywność
I	593	100
II	649	109
III	704	133
IV	704	214
V	760	254

Z powyższej tablicy wynika, że katalizatory, które poddawano utlenianiu w zakresie temperatur od 704°C do 760°C, posiadają wyższą aktywność w procesie hydrokrakingu, niż katalizatory utleniane w niższej temperaturze.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób aktywowania katalizatorów do hydrokrakowania węglowodorów, składających się z wieloskładnikowego nośnika wykazującego zdolność krakowania i impregnowanych w ilości 0,1—10% wagowych co najmniej jednym związkiem metalu VIII grupy układu okresowego pierwiastków, **znamienny tym**, że katalizatory te, przed jakimkolwiek zetknięciem z ładunkiem węglowodorów, utlenia się przez okres 1—8 godzin gazem zawierającym tlen w granicach temperatur 700—760°C, a następnie redukuje przez okres jednej godziny w zakresie temperatur od 260—540°C.

