



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 068

Int.Cl.³

3(51) C 10 G 47/16

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(1) WP C 10 G/ 2334 553

(22) 13.12.76

(44) 12.10.83

- (1) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT";DD;
 (2) REIF, HANS-HEINRICH,DR. DIPL.-CHEM.;NETTE, WOLFGANG,DR. DIPL.-CHEM.;
 BECKER, KARL,DR. DIPL.-CHEM.;WEBER, MANFRED,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
 BERROUSCHOT, HANS-DIETER;KRAFT, MANFRED,DIPL.-CHEM.;BORNMANN, PETER,DR.DIPL.-MIN.;
 PFEIFFER, FRITZ,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
 BAETZ, ROBERT,DR. DIPL.-CHEM.;PRINTZ, DIETMAR,DIPL.-CHEM.;MUELLER, DIETER;
 WEISS, WOLFGANG,DIPL.-CHEM.;DD;
 SCHOENFELDER, DIETER,DIPL.-CHEM.;DD;
 (3) siehe (72)
 (4) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT" FOIP 4220 LEUNA 3

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZEOLITHHALTIGEN HYDROSPALTKATALYSATOREN MIT VERBESSERTER PORENSTRUKTUR

57) Verfahren zur Herstellung von Hydrospaltkatalysatoren mit verbesserter Porenstruktur. Es sollte eine Verbesserung der katalytischen Wirkung, insbesondere eine Verminderung des Anfalls leichtsiedender Kohlenwasserstoffe beim Hydrospalten schwerer Rohstoffe erzielt werden. Dies war durch eine besondere Gestaltung der Porenstruktur durch gezielte Beeinflussung während des Verformungsvorganges zu erreichen. Durch Zugabe von 2 bis 10 Masse-% SiO_2 als alkaliarmes Gieselisol und 1 bis 10 Masse-% eines Plastifizierungsmittels, und Formgebung durch Extrusion, wird eine Porenverteilung mit einem Maximum des Porenvolumens im Bereich des Porenradius von 100 bis 500 nm erhalten. Die Vorteile des Verfahrens kommen besonders zur Geltung bei Katalysatorformlingen, die ein Verhältnis von geometrischer Oberfläche zu Volumen von ≥ 9 aufweisen. Das Verfahren ist allgemein anwendbar bei der Herstellung von Hydrospaltkatalysatoren.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den 17. 9. 1981

LP 7601-A

Titel der Erfindung

Herstellung von zeolithhaltigen Hydrospaltkatalysatoren mit
verbesserter Porenstruktur

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
zeolithhaltigen Hydrospaltkatalysatoren mit verbesserter
Porenstruktur, die zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
mit einem geringeren kurzkettigen Anteil verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für das Hydrospalten schwerer Kohlenwasserstofffraktionen zu
leichter siedenden Produkten werden bevorzugt bifunktionelle
Katalysatoren eingesetzt, die über eine Crack- und eine
Hydrierfunktion verfügen (US-PS 3 304 254; US-PS 3 694 345).
Während die Hydrierfunktion bekannterweise z.B. von Metallen
der VIII. und/oder VI. Nebengruppe des PSE bzw. deren Oxiden
oder Sulfiden dargestellt wird, wird als Crackkomponente für

die nach dem Carboniumionen-Mechanismus ablaufende Reaktion ein Brönstedt-acides Material, wie amorphe oder kristalline Alumosilikate unterschiedlichen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses und unterschiedlicher Kationenbelegung, verwendet. Als besonders geeignete Crackkomponenten haben sich Zeolithe erwiesen, die speziell dann eingesetzt werden, wenn Vergaserkraftstoffkomponenten mitgewünschtes oder ausschließliches Zielprodukt des Hydrosplattverfahrens sind. Die beim Hydrosplatten anfallenden Schwerbenzinanteile sind z.B. ausgezeichnete Reformingeinsatzprodukte und häufig wird gerade deswegen ein Hydrosplattverfahren realisiert.

Unvermeidlich ist bei Hydrosplattverfahren ein relativ starker Anfall an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bis herab zum Methan.

Übliche Hydrosplattverfahren ergeben z.B. gasförmige Kohlenwasserstoffe in einer Menge von etwa 5 bis 20 Masse%, bezogen auf den eingesetzten Rohstoff sowie ein Verhältnis von Leichtbenzin (Siedelage: Siedebeginn bis 373 K) zu Schwerbenzin (Siedelage: 373 bis 453 K) von etwa 1:2 bis 1:1.

Verfahrensdruck, Arbeitstemperatur und Rohstoffqualität beeinflussen die Absolutbeträge, die erstgenannten beiden Parameter darüberhinaus noch die Qualität des Leichtbenzinanteils, so daß häufig das Leichtbenzin als Zwangsanfall mit in Kauf genommen werden muß.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine Verminderung des Anfalls an leichtsiedenden, einschließlich gasförmigen Kohlenwasserstoffen zugunsten von solchen mittlerer Siedelage bei sonst gleichbleibenden Umwandlungsgraden beim Hydrosplatten schwerer Rohstoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Porenstruktur von zeolithhaltigen Hydrosplattkatalysatoren so zu gestalten, daß bei zumindestens gleichbleibender katalytischer Aktivität die Selektivität in Richtung längerkettiger Hydrosplattprodukte verschoben wird.

Erfindungsgemäß wurde diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Hydrosplattkatalysatoren mit einem Zeolithanteil von 40 bis 80 Masse% und verbesserter Porenstruktur, wobei der aktivierte Katalysator ein Maximum in der Verteilung der Porenvolumina für Poren mit Porenradien $> 7,5$ nm im Radienbereich 100 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 300 nm aufweist, gelöst, indem die Formgebung des Katalysators durch Extrusion einer plastischen Masse, hergestellt unter Verwendung von 5 bis 10 Masse% SiO_2 in Form eines Kiesel sols, das nicht mehr Alkalien enthält, als 0,25 Masse% Alkalioxiden, bezogen auf den Feststoffgehalt, entspricht und das vor einer Verwendung mittels Salpeter- oder Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 bis 2,5 eingestellt wurde, und außerdem ca. 1 bis 10 Masse% eines Plastifizierungsmittels wie Oxyäthylzellulose, Polivinylalkohol oder Polivinylacetat, erfolgt.

Der über das Kiesel sol eingebrachte SiO_2 -Anteil spielt bei den, der Erfindung zugrundeliegenden Katalysatoren keinerlei Rolle, während er sich beim WP 123 949 drastisch auswirkt, weil bei röntgenamorphen Alumosilikaten über den SiO_2 -Gehalt die Acidität und damit die katalytische Wirksamkeit beeinflusst werden. Somit wirkt im erfindungsgemäßen Katalysator das Kiesel sol lediglich als Bindemittel.

Eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß ein Kiesel sol obiger Zusammensetzung verwendet wird, das vor der Zugabe zu dem Katalysatorpulver mit Salpeter- oder Salzsäure auf einem pH-Wert von 2 bis 2,5 eingestellt wird. Die Bindeeigenschaften des Kiesel-

sols ohne vorherige pH-Einstellung auf Werte um 2 bis 2,5 sind unbefriedigend und ergeben Festigkeitsprobleme beim technischen Einsatz solcher Katalysatoren. Andererseits jedoch verliert ein solches Kiesel sol mit pH 2 bis 2,5 seine plastifizierenden Eigenschaften, so daß der Zusatz eines Plastifizierungsmittels im Gegensatz zum WP 123 949 zwingend wird.

Es hat sich ergeben, daß derart hergestellte Hydrospaltkatalysatoren das Ziel der Erfindung erfüllen. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie Maxima in der Verteilung der Porenvolumina für Poren mit Porenradien $>7,5$ nm im Radienbereich 100 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 300 nm aufweisen.

Es wurde weiterhin gefunden, daß solche Katalysatoren ein ganz hervorragendes Aktivitäts-Zeit-Verhalten besitzen und darüberhinaus hohe spezifische Belastungen erlauben und daß die gewünschte Wirksamkeit noch erheblich gesteigert werden kann, wenn für den Katalysatorformkörper ein Verhältnis von (geometrischer) Oberflächen zu Volumen ≥ 9 gewählt wird.

Die bevorzugte Bildung solcher eng begrenzter Porenbereiche wird durch die erfindungsgemäße Beeinflussung im Verformungsprozeß erzielt. Jedoch sind für den technischen Katalysatoreinsatz Probleme der Formlingsfestigkeit zu berücksichtigen, so daß eine einfache Steuerung der Porenverteilung über den Preßdruck während der Verformung nicht möglich ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Katalysator A (Vergleichskatalysator)

70 Masse% einer Hydrospaltkomponente des Typs Pd Ni NH₄ Na Y und 30 Masse% einer Hydrorafinationskomponente des Typs Ni/WO₃ auf amorphem Alumosilikat, jeweils bezogen auf das wasserfreie Material, werden in Pulverform zusammen mit 3 Masse% Pudergraphit (bez. auf die Einsatzmischung) innig

gemischt und anschließend mittels Pillungspresse zu Zylinderformlingen mit den Abmessungen 5 x 5 mm verformt.

Katalysator B

Er entspricht in Zusammensetzung und Herstellungsweise dem Katalysator A, nur wurden statt Pudergraphit 3 Masse% Mg-Stearat als Verpillungshilfsmittel eingesetzt.

Beispiel 2

Katalysator B

Hydrospalt- und Hydorraffinationskomponente gleicher Zusammensetzung und im gleichen Mengenverhältnis wie für den Katalysator A wurden in einem Zweiwellenmischer zunächst trocken vermischt und anschließend soviel Kieselsol (30 % SiO_2 ; NH_3 -stabilisiert) zugesetzt, daß ein mengenmäßiger Anteil von 5 Masse% SiO_2 , bezogen auf das wasserfreie Katalysatorgemisch resultiert. Nach gründlichem Durchmischen wurde soviel einer 10%igen Lösung von Oxyäthylzellulose in Wasser zugesetzt, bis nach kräftigem Durchkneten der Mischung eine plastische und mittels Schneckenstrangpresse einwandfrei verformbare Masse entstand, die anschließend zu zylindrischen Strängen mit einem Durchmesser von 5 mm extrudiert wurde. Die extrudierten Formlinge wurden bei 373 bis 393 K an Luft getrocknet..

Beispiel 3

Katalysator C

Katalysator C entspricht in Herstellung und Zusammensetzung dem Katalysator B nur wurde hier das Kieselsol vor der Zugabe mittels konzentrierter Salpetersäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt.

Beispiel 4

Katalysator D

Katalysator D entspricht in Herstellung und Zusammensetzung dem Katalysator B, nur wurde die plastifizierte Masse zu

Strangformlingen mit linsenförmigen Querschnitt extrudiert, die ein Verhältnis von (geometrischer) Oberfläche zu Volumen von 11 aufweisen.

Beispiel 5

Katalysator E

40 Masse% einer Hydrosplaltkomponente des Typs $\text{Ni NH}_4 \text{ Na Y}$ und 60 Masse% einer Hydrorafinationskomponente des Typs Ni/MoO_3 auf amorphem Alumosilikat, jeweils bezogen auf das wasserfreie Material wurden wie im Beispiel 2 gemischt und anschließend soviel Kieselsol (6 % SiO_2 , unstabilisiert) zugesetzt, daß ein mengenmäßiger Anteil von 7 Masse% SiO_2 , bezogen auf das wasserfreie Katalysatorgemisch, resultiert. Zur Plastifizierung wurde eine 10%ige Lösung von Polyvinylalkohol in Wasser zugesetzt und die plastische Masse zu Strangformlingen mit linsenförmige Querschnitt extrudiert, wie im Beispiel 4 angeführt.

Im Unterschied zum Beispiel 4 wurde hier jedoch das Kieselsol kurz vor der Zugabe mit konzentrierter Salpetersäure auf pH 2, eingestellt.

Beispiel 6

Katalysator F

80 Masse% einer Hydrosplaltkomponente gemäß Beispiel 5 wurden mit 20 Masse% einer Hydrorafinationskomponente gemäß Beispiel 1 unter Zusatz von 10 Masse% SiO_2 bezogen auf das wasserfreie Katalysatorgemisch, in Form eines auf pH 2,2 mittels konzentrierter Salpetersäure gebrachten Kieselsols (30 % SiO_2 ; NH_3 -stabilisiert) sowie einer 10%igen wäßrigen Lösung von Oxyäthylzellulose nach Plastifizierung zu zylindrischen Strängen von 5 mm Durchmesser extrudiert, die bei 373 bis 393 K an Luft getrocknet wurden.

Beispiel 7

In der nachfolgenden Tabelle sind die Porenverteilungen der Katalysatoren vor und nach einer thermischen Aktivierung von 3 h bei 653 K unter strömendem Wasserstoff gegenübergestellt:

Tabelle 1

Katalysator:	A		B - D		E		F	
Aktivierung:	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
	in cm ³ /g							
Porenradien-								
bereich								
7,5 - 15 nm	0,029	0,021	0,019	0,016	0,020	0,018	0,013	0,015
15 - 30 "	0,036	0,032	0,018	0,021	0,022	0,020	0,015	0,018
30 - 50 "	0,018	0,022	0,017	0,015	0,015	0,017	0,030	0,023
50 - 100 "	0,091	0,140	0,041	0,042	0,060	0,072	0,045	0,040
100 - 150 "	0,142	0,053	0,076	0,066	0,080	0,091	0,092	0,085
150 - 300 "	0,005	-	0,163	0,219	0,145	0,173	0,181	0,241
300 - 500 "	-	-	0,002	-	0,002	0,002	0,010	0,031
500 - 1000 "	-	-	0,001	0,002	-	0,002	0,003	0,007
1000 - 2500 "	-	-	0,004	0,004	0,002	-	0,002	0,003
2500 - 7500 "	-	-	-	-	-	-	-	0,002

Wie deutlich zu erkennen ist, zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren Porenvolumenmaxima in den gewünschten Bereichen, die, entgegen dem Vergleichskatalysator, durch eine thermische Aktivierung noch stärker hervortreten.

In der Tabelle 2 sind die mechanischen Festigkeiten der Katalysatoren gegenübergestellt, gemessen als Abriebfestigkeit bzw. Abrieb in einer rotierenden Trommel unter definierten Bedingungen nach vorheriger thermischer Aktivierung.

Tabelle 2

Katalysator	A	B	C	D	E	F
Abriebfestigkeit in Masse%	98,5	72,0	96,1	68,1	97,2	95,2
Abrieb in Masse%	1,5	25,3	3,5	27,0	2,5	3,7

Tabelle 2 weist aus, daß die Katalysatoren, deren Kieselsol-anteil ohne Einstellung des pH-Wertes auf 2 bis 2,5 verwendet wurde, über nicht ausreichende Festigkeitswerte für einen technischen Einsatz verfügen, der gemäß langjähriger Erfahrung Abriebfestigkeiten von ≥ 95 Masse% und Abriebe ≤ 4 Masse% erfordert.

Beispiel 8

Unter folgenden Parametern wurden die Katalysatoren geprüft:

Druck: 200 at

Belastung: 3 v/vh

Gas: Produkt-Verhältnis: 1000:1

Als Rohstoff wurde ein unraffinierter DK-Schnitt (Siedebereich: 180 bis 360 °C) verwendet und die Reaktionstemperatur so eingestellt, daß ein Konversionsgrad von ca. 60 Masse%, bezogen auf den Rohstoff, erreicht wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Tabelle 3

Katalysator	A	B	C	D	E	F
Temperatur in K	653	653	653	653	658	649
Gasf. Kohlenwasserst. in Masse%	18,3	12,3	13,0	9,1	8,6	12,0
Siedebeginn - 373 K in Masse%	20,2	19,0	18,3	15,3	14,0	18,8
373 - 453 K in Masse%	22,4	29,3	30,6	35,5	36,3	31,1

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, ergeben die erfindungsgemäßen Katalysatoren bis zu etwa 9 Masse% höhere Flüssigausbeuten, wobei das Verhältnis zwischen Leichtbenzin und Schwerbenzin von etwa 1:1 auf bis etwa 1:2 verschoben werden kann. Im Verhältnis der nachfolgend aufgeführten Schüttgewichte ändert sich hierbei die spezifische Belastung, ausgedrückt in g/g.h, mit folgendem Faktor:

	Schüttgewicht	Faktor
Katalysator A	820 g/l	1,0
" B - F	~560 g/l	1,47

Hieraus ergeben sich für den Anwender beträchtliche ökonomische Vorteile, die sich in einem entsprechenden Minderbedarf an Katalysator bei gleicher Leistung äußern.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Hydrosplattkatalysatoren mit einem Zeolithanteil von 40 bis 80 Masse% und verbesserter Porenstruktur, wobei der aktivierte Katalysator ein Maximum in der Verteilung der Porenvolumina für Poren mit Porenradien $>7,5$ nm im Radienbereich 100 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 300 nm aufweist, gekennzeichnet dadurch, daß die Formgebung des Katalysators durch Extrusion einer plastischen Masse, hergestellt unter Verwendung von 5 bis 10 Masse% SiO_2 in Form eines Kiesel sols, das nicht mehr Alkalien enthält, als 0,25 Masse% Alkalioxiden, bezogen auf den Feststoffgehalt, entspricht und das vor einer Verwendung mittels Salpeter- oder Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 bis 2,5 eingestellt wurde, und außerdem ca. 1 bis 10 Masse% eines Plastifizierungsmittels wie Oxyäthylzellulose, Polivinylalkohol oder Polivinylacetat, erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Katalysatorformlinge hergestellt werden, die ein Verhältnis von (geometrischer) Oberfläche zu Volumen von ≥ 9 aufweisen.