



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

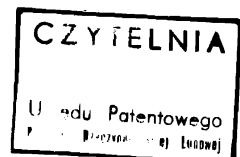
Int. Cl.³ C10G 23/02

Zgłoszono: 08.07.81 (P. 232102)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.82

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1984



Twórcy wynalazku: Jerzy Grzechowiak, Zofia Maskos, Barbara Pniak,
Bohdan Radomyski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób hydrokrakingu benzyny ciężkiej

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrokrakingu benzyny ciężkiej w celu zwiększenia ilości surowca wsadowego do procesu reformingu.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 89 703 sposób hydrokrakingu benzyny ciężkiej polega na tym, że surowiec węglowodorowy kontaktuje się w strefie hydrokrakingu z wodorem w temperaturze 473 K, przy ciśnieniu 3,55 MPa i szybkości objętościowej przepływu surowca 2 godz.⁻¹, w obecności katalizatora zawierającego jako składnik aktywny metal szlachetny VIII grupy układu okresowego lub nikiel osadzony na nośniku będącym produktem reakcji tlenku glinu i sublimowanego halogenku metalu typu Friedel-Craftsa. Otrzymany w tych warunkach produkt jest mieszaniną węglowodorów lekkich oraz cięższych od heksanu.

Niedogodnością powyższego sposobu jest to, że uzyskanej mieszaniny nie można bezpośrednio kierować do strefy reformingu ze względu na wysoką, około 22% — zawartość węglowodorów od C₁ do C₄. Oddzielenie ich zaś od frakcji węglowodorów cięższych wymaga dodatkowych operacji i nakładów.

Innym znanym rozwiązaniem z polskiego opisu patentowego nr 89 996 jest sposób hydrokrakingu węglowodorów o zakresie wrzenia benzyny ciężkiej polegający na kontaktowaniu surowca wyjściowego z wodorem w obecności katalizatora zawierającego metal VIII grupy układu okresowego osadzony na nośniku zawierającym tlenek glinu i mordenit. Proces prowadzony jest w temperaturze od 590 do 730 K pod ciśnieniem od 2,17 do 12,56 MPa, przy szybkości objętościowej przepływu surowca na godzinę od 1 do 10 i przy szybkości cyrkulacji wodoru od 890 do 2670 m³/m³ w przeliczeniu na świeży surowiec.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu jest otrzymywanie, jako głównego produktu procesu, gazu płynnego, który nie stanowi surowca dla procesu reformingu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrokrakingu benzyny ciężkiej polegający na kontaktowaniu surowca węglowodorowego z wodorem w obecności katalizatora zawierającego pierwiastek grupy VI i/lub VIII układu okresowego osadzony na nośniku.

Istota wynalazku polega na tym, że jako nośnik stosuje się mieszaninę tlenku glinu i sita cząsteczkowego w postaci zeolitu typu Y w formie wodorowej lub niklowej o granulacji poniżej 0,07 mm, który używa się w ilości od 20% wagowych do 30% wagowych masy całego nośnika, z tym

że na 100 części wagowe nośnika przypada 0,5 do 25 części wagowe pierwiastków grupy VI i/lub VIII. Proces prowadzi się w temperaturze od 500 do 770 K, korzystnie od 570 do 670 K i przy ciśnieniu od 1 do 5 MPa, korzystnie od 1,5 do 3,0 MPa. Szybkość objętościowa surowca zaś wynosi od 1 do 10 godz.⁻¹, korzystnie od 2 do 8 godz.⁻¹, a szybkość cyrkulacji wodoru 100 do 500 m³/m³ cieczy.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie produktu końcowego, który można bez dodatkowych operacji kierować do strefy reformingu, bądź który może stanowić część wsadu do instalacji reformingu benzyn.

Korzyścią sposobu jest i to, że stosuje się mniejsze ilości cyrkulującego wodoru, a katalizator nie wymaga aktywacji chlorem ani wstępnego nasiarczania.

Sposób hydrokrawingu benzyny ciężkiej według wynalazku dokładniej ilustrują poniższe przykłady. Przykład I dotyczy sposobu wytwarzania katalizatora, przykład II procesu hydrokrawingu frakcji benzyny o temperaturze wrzenia od 420 do 450 K.

Przykład I. Do 115 g wysuszonego i zmielnego do granulacji 0,5 mm wodorotlenku glinu umieszczonego w mieszalniku dodaje się 30 g stabilizowanego sita cząsteczkowego typu Y w formie wodorowej o granulacji poniżej 0,07 mm. Zawartość mieszalnika miesza się przez pół godziny, a następnie stopniowo dodaje 115 cm³ 1% wodnego roztworu kwasu azotowego. Całość ponownie miesza się przez pół godziny dla uzyskania jednorodnej masy o konsystencji właściwej do tłoczenia, po czym masę tę formuje się w wytłaczarce tłokowej z dyszą teflonową o średnicy 1,2 mm. Uformowane wytłoczki suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 godz., następnie w temperaturze 383 K przez 24 godz., a na końcu w temperaturze 773 K przez 4 godz. W ten sam sposób otrzymuje się nośnik zawierający sito cząsteczkowe Y w formie niklowej. Tak uformowany i wykalcyonowany nośnik impregnuje się, w celu pokrycia go aktywną warstwą platyny, roztworem kwasu sześciochloroplatynowego, natomiast w celu pokrycia go warstwą palladową — roztworem chlorku palladowego, a kobaltu i molibdenu — roztworem molibdenianu amonu i azotanu kobaltu. Własności otrzymanych katalizatorów przedstawione są w tabeli 1.

T a b e l a I
Własności fizykochemiczne otrzymanych katalizatorów

Katalizator	Pt		Pd		CoMo	
	Al ₂ O ₃ +HY	Al ₂ O ₃ +NiY	Al ₂ O ₃ +HY	Al ₂ O ₃ +NiY	Al ₂ O ₃ +NiY	Al ₂ O ₃ +NiY
Oznaczenie	1	2	3	4	5	5
ZAWARTOŚĆ: % wag.						
Zeolit (analiza rentgenowska)	25	27	25	27	27	27
γ — Al ₂ O ₃	75	73	75	73	73	73
Pt	0,75	0,75	0,0	0,0	0,0	0,0
Pd	0,0	0,0	0,75	0,0	0,0	0,0
Co	0,0	0,0	0,0	0,0	12,0	12,0
Mo	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	3,0
Ni	0,0	1,05	0,0	0,0	1,05	1,05
Na	0,574	0,493	0,574	0,574	0,483	0,483
GĘSTOŚĆ NASYPOWA kg/m ³	588	608	589	630	630	630
POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA, S m ² /g	324	286	324	286	286	286
POROWATOŚĆ CAŁKOWITA JAKO						
CHŁONNOŚĆ WODY, V cm ³ /g	0,88	0,74	0,88	0,75	0,75	0,75
KWASOWOŚĆ OGÓLNA met.indyk.						
pK = +3,3; mmol/g	1,02	1,02	1,12	0,95	0,95	0,95
POMIARY POROZYMETRYCZNE:						
powierzchnia porów o promieniu R, m ² /g						
5–10 nm	51,12	47,60	52,34	48,20	48,20	48,20
10–30 nm	9,78	11,06	9,63	12,30	12,30	12,30
30–100 nm	4,73	3,48	4,82	2,82	2,82	2,82
100–1000 nm	0,353	0,32	0,25	0,41	0,41	0,41
1000–7500 nm	0,005	0,012	0,00	0,019	0,019	0,019
5–7500 nm	65,99	62,41	67,04	63,75	63,75	63,75
objętość porów o promieniu R, cm ³ /g						
5–10 nm	0,16	0,16	0,17	0,16	0,16	0,16

	1	2	3	4	5
10–30 nm		0,08	0,09	0,08	0,09
30–100 nm		0,11	0,07	0,11	0,08
100–1000 nm		0,032	0,03	0,03	0,03
1000–7500 nm		0,010	0,017	0,001	0,018
5–7500 nm		0,39	0,37	0,39	0,38
ŚREDNI PROMIEN PORÓW, $r=2V/S$ nm		5,43	5,17	5,43	5,24

Przykład II. Otrzymane w przykładzie I katalizatory zastosowano w procesie hydrokrakingu frakcji benzyny o zakresie temperatury wrzenia od 423 do 453 K, gęstości właściwej w temperaturze 593 K równej $0,767 \text{ g/cm}^3$, zawartości siarki 2 ppm i liczbie oktanowej równej 57. Proces prowadzono w aparaturze wielkolaboratoryjnej w następujących warunkach: temperatura od 530 do 690 K, ciśnienie od 1 do 5 MPa, szybkość objętościowa od 2 do 8 godz., szybkość objętościowa gazu $250 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ godz.}$. Wydajność procesu hydrokrakingu oraz właściwości otrzymanych produktów ilustruje tabela II.

Tabela II
Właściwości produktów hydrokrakingu

Katalizator	Pt/Al ₂ O ₃ +HY			Pt/Al ₂ O ₃ +NiY			Pd/Al ₂ O ₃ +HY	CoMo/Al ₂ O ₃ +NiY
Warunki reakcji								
temperatura [K]	583	633	623	623	653	653	623	623
ciśnienie [MPa]	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53	2,53
szybkość objętościowa surowca [godz. ⁻¹]	2	6	4	4	2	6	4	4
szybkość cyrkulacji gazu [m ³ /m ³ godz]	400	135	200	200	400	135	200	200
Właściwości produktów								
wydajność produktu ciekłego [% mas]	100,6	96,1	90,0	91,5	71,2	81,4	88,5	93,0
destylacja normalna [K]								
P	371	350	333	351	318	338	326	368
10%	406	379	349	364	334	355	341	383
50%	423	409	388	395	376	329	383	413
90%	436	422	428	431	419	424	426	435
95%	442	438	435	437	424	429	434	442
Stosunek molowy								
i C ₄ /nC ₄	3,7	2,0	2,0	2,4	1,6	2,7	2,3	2,0
i C ₅ /nC ₅	2,9	2,7	3,8	4,3	2,3	5,01	5,2	2,9
i C ₆ /nC ₆	3,9	2,5	4,1	6,0	2,7	5,7	5,1	4,0
Σ (benzen+toulen) [% mas]	3,2	6,3	11,5	12,3	10,8	12,1	10,2	13,1
Skład gazu reaktancyjnego								
[% mol]								
wodór	96,98	94,3	91,3	90,8	90,4	91,3	90,5	92,5
metan+etan	0,24	0,4	0,5	0,7	0,82	0,76	0,4	0,7
propan	0,89	1,15	2,85	2,82	2,89	2,74	3,8	2,4
butany	1,38	2,82	3,35	3,61	3,92	3,27	3,6	2,9
pentany	0,45	1,22	1,85	1,90	1,85	1,78	1,6	1,4
heksany	0,06	0,11	0,15	0,17	0,12	0,15	0,1	0,1
liczba oktanowa produktu ciekłego								
	58	74	69	71	61	67	66	63

Zastrzeżenie patentowe

Sposób hydrokrakingu benzyny ciężkiej polegający na kontaktowaniu surowca węglowodornego z wodorem w obecności katalizatora zawierającego pierwiastek grupy VI i/lub VIII układu okresowego osadzony na nośniku, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się mieszaninę tlenku glinu i sita cząsteczkowego w postaci zeolitu typu Y w formie wodorowej lub niklowej o granulacji poniżej 0,07 mm, który używa się w ilości od 20% do 30% wagowych masy całego nośnika, z tym, że na 100 części wagowe nośnika przypada od 0,5 do 25 części wagowej pierwiastków grupy VI i/lub

VI11, natomiast podczas procesu utrzymuje się temperaturę od 500 do 770 K, korzystnie od 570 do 670 K, ciśnienie od 1 do 5 MPa, korzystnie od 1,5 do 3,0 MPa zaś szybkość objętościowa surowca wynosi od 1 do 10godz.⁻¹, korzystnie od 2 do 8 godz.⁻¹, szybkość cyrkulacji wodoru 100 do 500 m³/m³ cieczy.