NORGE

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 125450

Int. Cl. C 10 g 23/02 Kl. 23b-1/05
C 10 g 31/14

Patentsøknad nr. 4157/69 Inngitt 20.10.1969
Løpedag –
Søknaden alment tilgjengelig fra 9.5.1970
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 11.9.1972
Prioritet begjært fra: 7.11.1968 Storbritannia, nr. 52813/68

The British Petroleum Company Limited,
Britannic House, Moor Lane, London, England.

Oppfinnere: Bernard Whiting Burbidge, 19 Cannon Way, Fetcham, Leatherhead, Surrey, Christopher Ronald Pout, 95 Cadbury Road, Sunbury, Middlesex og Ian Montgomery Keen, 84 Whitefriars Avenue, Wealdstone, Harrow, Middlesex, England.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til hydrokatalytisk fjerning av svovel og n-parafiner fra hydrokarbonfraksjoner.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til hydrokatalytisk behandling av hydrokarbonfraksjoner, nemlig fjerning av svovel og n-parafiner fra slike fraksjoner.

Hydrokarbonfraksjoner, særlig petroleumfraksjoner, bør ha både lavt svovelinnhold og lavt stivnepunkt for mange formål. Man kjenner fremgangsmåter og prosesser både for fjerning av svovel og for fjerning av n-parafiner som er hovedårsakene til høye stivnepunkter for oljefraksjoner, men gjennomføring av disse prosesser separat er relativt kostbart. Man har nå funnet at begge trinn kan gjennomføres i samme reaksjonssystem forutsatt at visse forholdsregler iakttas.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til hydrokatalytisk fjerning av svovel og n-parafiner fra hydrokarbonfraksjoner, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at en hydrokarbonfraksjon, inneholdende svovelforbindelser og n-parafiner, sammen med hydrogen som inneholder mindre enn 200 ppm (vol.) hydrogensulfid, ved 260° - 482°C og 3.5 - 210 kg/cm^2 trykk først føres i kontakt med en kjent katalysator som består av krystallinsk mordenitt med redusert alkalimetallinnhold og en hydrogeneringskomponent valgt blant metaller fra gruppe VI eller VIII i det periodiske system, for å fjerne n-parafiner, hvoretter hele reaksjonsproduktet også ved 260° - 482°C og 3.5 - 210 kg/cm^2 trykk føres over en kjent katalysator bestående av et ildfast uorganisk oksyd og en hydrogeneringskomponent valgt blant metaller og metallforbindelser fra gruppe VI og VIII i det periodiske system, for fjerning av svovel, idet de to katalysatorer er anordnet i samme reaktor, og at mengden katalysator for fjerning av n-parafiner utgjør 20 - 60 volumprosent og mengden katalysator for fjerning av svovel utgjør 80 - 40 volumprosent av den samlede katalysatormengde.

De to katalysatorer kan foreligge i samme reaktor, f.eks. i en nedstrømsreaktor, hvor den øvre delen kan inneholde et katalysatorsjikt for fjerning av n-parafiner og den nedre del et katalysatorsjikt for avsvovlingen.

Det er viktig å gjennomføre fremgangsmåten i den angitte rekkefølge. Katalysatoren for fjerning av n-parafiner, mordenitten, er ikke følsom overfor svovelforbindelser i chargen og overfører ikke disse forbindelser til hydrogensulfid. Imidlertid er katalysatoren ømfindtlig for hydrogensulfid dannet ved avsvovlingen. Av denne grunn må chargen først komme i kontakt med mordenitten, og som ovenfor nevnt må hydrogenet være i det vesentlige fritt for svovel. Ved det foretrukne en-reaktorsystem kan dette oppnås enten ved å benytte engangs sirkulert hydrogen, eller, når resirkulasjon av hydrogen praktiseres, ved å vaske resirkulasjonsgassene for fjerning av hydrogensulfid fra avsvovlingen. Eventuelt kan man benytte et to-reaktorsystem hvor hydrogenet mates bare en gang gjennom første n-parafin-fjerningsreaktor og hydrogenet resirkuleres i denne andre reaktor for svovelfjerning. Hydrogensulfidinnholdet i inngående hydrogen ligger fortrinnsvis på under 1000 ppm regnet i volum og helst under 200 ppm. Egnede fremgangsmåter for fjerning av hydrogensulfid fra resirkulasjonsgasser er vasking med alkaliske stoffer som kaustisk soda, eller med aminer som

di-isopropylamin, eller absorbsjon på faste stoffer som sinkoksyd, eller ved hjelp av molekylsikter.

Forholdet mellom katalysatorer for fjerning av n-parafin og svovel i systemet vil avhenge av de relative mengder av disse komponenter i chargen og den ønskede fjerningsgrad. Mengdene kan være fra 10 - 90 volumprosent n-parafin-fjerningskatalysator og 90 - 10 volumprosent svovelfjerningskatalysator, fortrinnsvis 20 - 60 % av førstnevnte og 80 - 40 % av sistnevnte.

De foretrukne temperaturer og de foretrukne trykk for begge katalysatorer er 343° - 427°C og 17.5 - 105 kg/cm^2. Andre driftsbetingelser, for begge katalysatorer, kan ligge innenfor:

Total romhastighet	1 - 20 v/v/time, fortrinnsvis 2 - 8 v/v/time
Hydrogenbehandlingshastighet	45 - 1800 l/l charge, fortrinnsvis 350 - 1400 l/l charge.

De individuelle romhastigheter med hver katalysator vil avhenge av de relative anvendte mengder. Med de foretrukne mengder 20 - 60 volumprosent katalysator for fjerning av n-parafin og 80 - 40 volumprosent katalysator for fjerning av svovel, kan de enkelte romhastigheter være:

Katalysator for fjerning av n-parafin	1 - 40 v/v/time, fortrinnsvis 2 - 16 v/v/time,
Katalysator for fjerning av svovel	1 - 40 v/v/time, fortrinnsvis 2 - 16 v/v/time.

Chargene kan være petroleumfraksjoner som koker i området 30° - 650°C, dvs. bensin, kerosen, gassolje og voksdestillatfraksjoner av råolje. Disse fraksjoner har sannsynligvis svovelinnhold mellom 0.1 - 3.0 vektprosent, og n-parafininnhold i området 5 - 50 vektprosent og disse kan reduseres ifølge foreliggende fremgangsmåte ned til nivåer på 0.01 til 0.3 vektprosent svovel avhengig av svovelinnholdet i chargen, og n-parafininnhold på 0 - 10 % (vektprosent), atter avhengig av n-parafininnholdet i chargen og tyngden av katalysebehandlingen. Fremgangsmåten er spesielt egnet for fremstilling av gassoljer med 250° - 400°C ASTM kokepunktområde egnet som dieselbrennstoff eller brenseloljer.

Prosessen for fjerning av n-parafiner og tilhørende katalysator er i store trekk som beskrevet i britiske patenter nr. 1 088 933 og nr. 1 134 014. Betegnelsen "krystallinsk mordenitt med redusert alkalimetallinnhold" betyr, fortrinnsvis, en mordenitt med et alkalimetallinnhold på under 3 vektprosent, helst under 1.5 vektprosent. Avgangen på alkalimetallkationer kan erstattes med andre metallkationer,

f.eks. metallkationer fra gruppe II, særlig magnesium, eller sjeldne jordmetallkationer. Fortrinnsvis er imidlertid mordenitten en "avkationisert mordenitt", som betegner en mordenitt med en undervekt av metallkationer. En alternativ betegnelse er hydrogenmordenitt, siden man antar at når metallkationene fjernes, erstattes de med hydrogenioner.

Naturlig eller frisk fremstilt syntetisk mordenitt har formelen:

$$1Me_{\frac{2}{n}}O:Al_2O_3:9\text{-}11\ SiO_2.XH_2O$$

hvor Me betegner et metallkation, n er kationets valens og X er et tall mellom 0 og 7 avhengig av prøvens forutgående varmebehandling eller termiske historie. I naturlig mordenitt eller frisk fremstilt syntetisk mordenitt er Me vanligvis et alkalimetall og særlig natrium.

Avkationiseringen kan oppnåes ved utveksling av alkalimetallkationer med ammoniumioner fulgt av oppvarmning ved f.eks. 250° - 600°C for avdrivning av ammoniakk. Med denne fremgangsmåte kan alkalimetallinnholdet reduseres til under 0.5 vektprosent. En alternativ fremgangsmåte er å behandle med syre for å avkationisere zeolitten direkte. Egnede syrer er saltsyre eller svovelsyre. Syrebehandlingen vil kanskje ikke fjerne alkalimetallkationer i samme grad som ammoniumutveksling, men dette er ikke nødvendigvis noen ulempe, og det er ikke vanskelig å redusere alkalimetallinnholdet til under 1 vektprosent. Hvis syrebehandlingen benytter sterk syre, på fra 5 - 50 vektprosent, fortrinnsvis 10 - 20 vektprosent, oppnåes en ytterligere virkning ved at aluminium fjernes fra krystallgitteret med følgende økning i forholdet silisiumoksyd : aluminiumoksyd. For eksempel kan det normale silisiumoksyd : aluminiumoksyd-forhold på 9:11:1 økes til 14:1 eller mer. Man har rapportert tall på opptil 90:1, men det foretrukne område ligger mellom 14:1 og 50:1. En økning av behandlingstid, temperatur og syrestyrke øker aluminiumfjerningen, og fortrinnsvis foretaes syrebehandlingen med 10 - 20 vektprosentig syre under tilbakeløp i 2 - 12 timer.

Etter en av nevnte former for avkationisering, vaskes mordenitten fortrinnsvis for å fjerne overskudd av syre eller ammoniumutvekslerоppløsning og oppvarmes til 250° - 600°C.

Det skal fremheves at mordenitt med høyere silisiumoksyd : aluminiumoksyd-forhold enn det normale beholder mordenittens krystall-

struktur og ikke forandres nevneverdig når det gjelder fysisk styrke, stabilitet eller krystallinitet.

Hydrogeneringskomponenten er fortrinnsvis et metall fra platinagruppen, særlig platina eller palladium, og innføres fortrinnsvis ved ioneveksling. Mengden metall fra platinagruppen ligger fortrinnsvis på 0.01 - 10 vektprosent, og helst 0.1 - 5 vektprosent.

Katalysatoren kalsineres fortrinnsvis ved temperaturer mellom f.eks. 250° - 600°C i en tørr luftstrøm før bruk for å fjerne vann og fjerne eventuelle ligander som hefter seg til hydrogeneringskomponenten. Katalysatoren kan også reduseres i en hydrogenstrøm ved 250°-600°C.

De fjernede n-parafiner krakkes til laverekokende n-parafiner, for størstedelen C_3- og C_4-parafiner, eventuelt med en del C_5 - C_7-hydrokarboner. Disse stoffer kan enkelt skilles fra produktet ved destillasjon, særlig hvis chargen er kerosen eller høyerekokende fraksjoner, og kan brukes som "LPG" og petrokjemiske charger.

Bæremateriale for svovelfjerningskatalysatoren, et ildfast, uorganisk oksyd, er fortrinnsvis et oksyd fra et grunnstoff i gruppen II, III eller VI i periodesystemet eller en blanding av slike oksyder. Den foretrukne bærer er aluminiumoksyd. Hydrogeneringskomponenten er fortrinnsvis et oksyd eller sulfid fra et metall i gruppe VIa (f.eks. wolfram, molybden eller krom), sammen med ett eller flere oksyder eller sulfider fra jerngruppemetallene (dvs. kobolt, nikkel og jern). Mengdene kan ligge på 2 - 25 vektprosent av metall fra gruppe VIa, uttrykt som metall, og 0.1 - 10 % av metall eller metaller fra jerngruppen, uttrykt som metall. Foretrukne katalysatorer er molybdenoksyd eller molybdensulfid sammen med kobolt- og/eller nikkeloksyd eller -sulfid.

Oppfinnelsen illustreres ved nedenstående eksempler.

Eksempel 1

En tung solarolje ble ført nedover i en reaktor inneholdende et dobbelt katalysatorsjikt. Øverste tredjedel av sjiktet var en platina-hydrogenmordenitt-katalysator og nederste 2/3 kobolt- og molybdenoksyder på aluminiumoksyd. Analyseverdier for de to katalysatorer, begge kalsinert ved 550°C, var som følger:

Pt-H-mordenitt-katalysator		Co-Mo-Al_2O_3-katalysator	
Pt vektprosent	0.46	Co vektprosent	1.9
Na vektprosent	1.45	Mo vektprosent	10,4
Si vektprosent	39.8	Al_2O_3 vektprosent	86.0
Al vektprosent	4.58	Overflateareal m^2/g	244
SiO_2/Al_2O_3-molforhold	16.7	Porevolum ml/g	0.31
Overflateareal m^2/g	410		
Porevolum ml/g	0.21		

Detaljer for charge, driftsbetingelser og de oppnådde resultater er oppført i tabell 1 nedenfor.

Tabell 1

Behandlingstid, timer	8-96	109-213	224-272	296-352	364-444	454-558	569-585
Charge							
Kokepunktområde °C ASTM	278 - 345			242 - 450			
Stivnepunkt °C	← 7 →			← 7 →			
Svovelinnhold vektprosent	← 1.83 →			← 1.88 →			
Driftsbetingelser							
Trykk kg/cm^2	← 35 →			← 35 →			
Hydrogenhastighet (engangs gjennomstrømning) l/l charge	← 900 →			← 900 →			
S-innhold i hydrogen ppm	← 0 →			← 0 →			
Total romhastighet v/v/time	← 4.0 →			4.0	4.0	2.0	2.65
Romhastighet på Pt-H-mordenitt	← 12.0 →			12.0	12.0	6.0	8.0
Romhastighet på Co-Mo-Al_2O_3	← 6.0 →			6.0	6.0	3.0	4.0
Temperatur °C	372	385	399	385	399	399	399
Ustabilisert produkt kokepunkt over 177°C							
Utbytte vektprosent	88.6	87.5	84.4	87.1	88.4	80.4	81.6
Stivnepunkt °C	-6.5	-6.5	-6.5	2	2	-10	-1
Svovelinnhold vektprosent	0.59	0.28	0.25	0.33	0.24	0.18	0.20

125450

Voksinnholdet defineres som den mengde stoff som felles ut fra metylenkloridoppløsningen ved -25°F (-32°C). Ved denne fremgangsmåte oppløses en kjent mengde olje i varm metylenklorid i en kolbe, idet forholdet mellom metylenklorid og olje er 10:1. Oljeoppløsningen i metylenkloridet kjøles til -25°F og holdes ved denne temperatur i 30 minutter. Den utfelte voks frafiltreres, vaskes med metylenklorid ved -25°F inntil filtratet er fargeløst, oppløses i petroleter, overføres til den opprinnelige kolbe og veies etter inndampning av petroleteren. Voksinnholdet angis som vektprosent av originaloljen.

n-parafininnholdet ble målt ved gass-væske-kromatografi.

Tabellen viser betraktelige reduksjoner både i svovelinnhold og n-parafininnhold. Tallene viser senkede stivnepunkter og nedsatte voksinnhold for produktet, som også viser at n-parafininnholdet er redusert.

Eksempel 2

En solarolje med ASTM-kokepunktområde 242° - 450°C ble ført nedover i et tårn med to katalysatorsjikt av oppbygning som angitt i eksempel 1, men i et forhold på 50 volumprosent Pt-H-mordenitt (øverste halvpart) og 50 volumprosent Co-Mo-aluminiumoksyd (nedre halvpart).

Driftsbetingelser og oppnådde resultater er anført i tabell 2.

Tabell 2

Behandlingstid, timer	Charge	0 - 250	260 - 420
Sjikttemperaturer			
Mordenittsjiktet øverst °C		372	373
midten °C		399	399
bunnen °C		401	401
Co-Mo-aluminiumoksydsjiktet topp °C		391	394
midten °C		399	399
bunnen °C		410	405
Trykk, kg/cm^2		← 70 →	
Romhastighet (totalt) vol/vol/time		← 3.0 →	
over mordenitt vol/vol/time		← 6.0 →	
Romhastighet (totalt) vol/vol/time over Co-Mo-aluminiumoksyd vol/vol/time		← 6.0 →	
Engangs gjennomstrømt gasshastighet l/l charge		900	530
Ustabilisert produkt (H_2S-fri)			
Utbytte av charge vektprosent	100	90.0	92.4
Stivnepunkt °C	+ 7	-23 - -18	-15 - -10
Svovelinnhold vektprosent	1.91	0.3 - 0.4	0.4 - 0.5

Produktene viser igjen betraktelige reduksjoner i svovelinnhold og n-parafininnhold (som demonstrert ved senket stivnepunkt). Sammenlignet med eksempel 1 har den økede mengde Pt-H-mordenitt-katalysator i forhold til Co-Mo-aluminiumoksyd-katalysator gitt en større reduksjon i stivnepunktet. Den gunstige virkning av høyere gasshastighet (900 mot 530 liter/liter charge) demonstreres likeledes.

Nedenstående eksempel viser viktigheten av å holde mordenitt-katalysatoren fri for kontakt med H_2S.

Eksempel 3

Gassolje fra eksempel 2 ble anvendt i katalysatorsjiktet fra eksempel 1. Prosessen ble startet med hydrogen som var kjørt gjennom en gang, deretter koblet over til uvasket resikrulert hydrogen og atter tilbake til engangs-gjennomstrømt hydrogen. De anvendte driftsbetingelser og resultater er vist i nedenstående tabell 3.

Tabell 3

Behandlingstid, timer	Charge	150-310	315-330	330-370	370-390	390-470	480	670
Temperatur °C		399	399	399	399	399	399	399
Trykk kg/cm^2		35	←35→		35-70	←70→		
Romhastighet over mordenitt v/v/time		← 12.0 →						
Romhastighet over Co-Mo-Al_2O_3 v/v/time		← 6.0 →						
Gasshastighet, engangs gjennomstrømt, 1/1 charge		900	900	-	-	-	900	900
Gasshastighet, (uskrubbet) resirkulert, 1/1		-		900	900	900	-	-
H_2S innhold i resirkulert gass volumprosent		-	-	3.5	4.5	3.0	-	-
H_2 innhold i resirkulasjonsgass volumprosent		-	-	95	-	96	-	-
Ustabilisert produkt (H_2S-fri)								
Utbytte av charge vektprosent	[100]	91.5	-	98.7	-	98.0	ca.95	ca.95
Stivnepunkt °C	+7	-10 --7	-	+7	-	+10	+7	+2
Svovelinnhold vektprosent	1.91	0.4-0.1	-	0.22	-	0.1	0.08	0.08
			Omkobling til resirkulasjonsgass i 15 timer		Trykk forandret til 70 kg/cm^2 i 20 timer		Omkobling til en gangs gjennomstrømt gass	

Etter en viss innkjøring viste produktet fra tidsrommet 150 til 310 timers behandling forbedret stivnepunkt og redusert svovelinnhold. Etter at utgangshydrogenet med et H_2S-innhold på 3.5 % ble resirkulert, stanset reduksjonen av stivnepunktet hurtig, selv om avsvovlingen fortsatte. Øking av trykket til 70 kg/cm^2 ga ingen forbedring, og når resirkulasjonen ble stoppet og engangs gjennomstrømt hydrogen tatt i bruk igjen, foregikk ingen vesentlig forbedring, hvilket viste at deaktiveringen av mordenitt-katalysatoren var permanent og ikke midlertidig.

Samme virkning ville opptre hvis katalysatorrekkefølgen ble omvendt og H_2S-holdige produkter fra avsvovlingen fikk komme i kontakt med mordenitten.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til hydrokatalytisk fjerning av svovel og n-parafiner fra hydrokarbonfraksjoner, k a r a k t e r i s e r t v e d at en hydrokarbonfraksjon, inneholdende svovelforbindelser og n-parafiner sammen med hydrogen som inneholder mindre enn 200 ppm (vol.) hydrogensulfid, ved 260° - 482°C og 3.5 - 210 kg/cm^2 trykk, først føres i kontakt med en kjent katalysator som består av krystallinsk mordenitt med redusert alkalimetallinnhold og en hydrogeneringskomponent valgt blant metaller fra gruppe VI eller VIII i det periodiske system, for å fjerne n-parafiner, hvoretter hele reaksjonsproduktet også ved 260° - 482°C og 3.5 - 210 kg/cm^2 trykk føres over en kjent katalysator bestående av en ildfast, uorganisk oksyd og en hydrogeneringskomponent valgt blant metaller og metallforbindelser fra gruppe VI og VIII i det periodiske system, for fjerning av svovel, idet de to katalysatorer er anordnet i samme reaktor, og at mengden katalysator for fjerning av n-parafiner utgjør 20 - 60 volumprosent og mengden katalysator for fjerning av svovel utgjør 80 - 40 volumprosent av den samlede katalysatormengde.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den totale romhastighet er 1 - 20 v/v/time og hydrogenbehandlingshastigheten er 45 - 1800 liter/liter charge.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den totale romhastighet er 2 - 8 v/v/time og hydrogenbehandlingshastigheten er 350 - 1400 liter/liter charge.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at n-parafin-fjerningskatalysatoren inneholder 0.01 til 10

vektprosent av et metall fra platinagruppen, på avkationisert mordenitt.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at svovelfjerningskatalysatoren er et oksyd eller sulfid av et metall fra gruppe VIa, i en mengde på 2 - 25 vektprosent uttrykt som metall, og ett eller flere oksyder eller sulfider av et metall i jerngruppen, i en mengde på 0.1 til 10 vektprosent uttrykt som metall, utfelt på aluminiumoksyd.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 116.209 (23b-1/04), 117.701 (23b-1/4)
Britisk patent nr. 943.553
U.S. patent nr. 1.955.297 (208-58), 3.180.820 (208-211)