

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89996

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.04.74 (P.170 229)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977.

MKP C10g 13/02
B01j 11/40

Int. Cl². C10G 13/02
B01J 21/12

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób selektywnego wytwarzania gazu płynnego

Przedmiotem wynalazku jest sposób selektywnego wytwarzania gazu płynnego (LPG) przy użyciu wodoru, z surowca węglowodorowego wrzącego w temperaturze poniżej 316°C. Procesy hydrokrakingu stosowane są powszechnie do przetwarzania ciężkich węglowodorów w niżej wrzące produkty nasycone. Ekonomicznie korzystny proces hydrokrakingu prowadzącego do wytworzenia płynnego gazu musi być selektywny w celu uniknięcia rozkładu ciekłych węglowodorów w warunkach normalnych na niepożądane gazowe węglowodory, takie jak metan i etan, przy czym katalizator musi zachowywać wysoką aktywność przez długi okres czasu. W wynalazku wykorzystano złożony katalizator zawierający metal VIII grupy układu okresowego pierwiastków oraz nośnik zawierający tlenek glinu i droбноziarniste cząstki mordenitu.

Stale katalizatory powodujące przyspieszenie reakcji tak zwanych katalizowanych kwasowo stosuje się szeroko we współczesnych procesach hydrokrakingu. W wielu przypadkach katalizatory takie stosuje się jako takie w celu przyspieszenia reakcji, których mechanizm, jak się przyjmuje, przebiega przez związki pośrednie zawierające jon karboniowy. W innych przypadkach takie katalizatory kwasowe łączy się ze składnikami metalicznymi powodującymi uwodornianie i odwodornianie, celem uzyskania dwufunkcyjnych katalizatorów katalizujących zarówno kraking jak i reakcje uwodornienia i odwodornienia. W tym ostatnim przypadku funkcja krakująca katalizatora jest, jak się ogólnie przypuszcza, związana z kwasowym działaniem materiału nośnika stanowiącego porowatą adsorpcyjną substancję ogniotrwałą typu tlenkowego, na której zwykle nanosi się metale ciężkie w postaci metalicznej lub związku. Obecność tych metali grupy VI lub VIII układu okresowego daje, jak się przyjmuje, działanie uwodorniające i odwodorniające katalizatora.

Aby proces hydrokrakingu był ekonomiczny i możliwy do realizacji proponowano dotychczas łączyć krystaliczne glinokrzemiany z tlenkiem glinu, celem uzyskania katalizatora o funkcji kwasowej zasadniczo większej niż suma kwasowości wniesionych zarówno przez sam tlenek glinu, jak i sam krystaliczny glinokrzemian.

Podstawowym celem wynalazku jest udoskonalenie sposobu selektywnego wytwarzania gazu płynnego z surowca węglowodorowego o temperaturze wrzenia poniżej 316°C. Jak to poniżej w przykładach wykazano, udoskonalenie to polega na chemicznym charakterze kompozycji katalitycznej, którą stosuje się w strefie reakcji katalitycznej. Zastosowanie ulepszenia według wynalazku powoduje, że proces wykazuje zwiększoną aktywność bez obniżenia selektywności katalizatora w kierunku wytwarzania gazu płynnego. Przedmiotem wynalazku jest

więc sposób wytwarzania gazu płynnego, działający ekonomicznie przez dłuższy niż dotychczas okres, w wyniku zwiększonej efektywności dzięki zastosowaniu udoskonalonej kompozycji katalitycznej.

Sposób według wynalazku polega na kontaktowaniu surowca i wodoru z katalizatorem zawierającym metal VIII grupy układu okresowego pierwiastków połączony z tlenkiem glinu jako nośnikiem, w którym w sposób jednorodny rozmieszczone są drobnziarniste cząstki mordenitu. Hydrokraking prowadzi się przy ciśnieniu od około 21,4 do 124 atm, w temperaturze od około 316 do 454°C, przy objętościowej szybkości przepływu cieczy na godzinę (LHSV) od około 1 do 10 i szybkości cyrkulacji wodoru od około 890 do 2670 obj./obj. licząc na świeży surowiec. Katalizator do procesu wytwarza się przez zmieszanie mordenitu z zolem halogenku glinu, żelowanie uzyskanej mieszaniny i kalcynowanie żelu, przy czym ulepszenie polega na zastosowaniu jako nośnika tlenku glinu zawierającego od około 20 do około 30% wagowych mordenitu.

LHSV oznacza objętościową szybkość przepływu cieczy na godzinę, czyli objętość ciekłego surowca w temperaturze 15°C jaka przepływa w ciągu 1 godziny przez jednostkową objętość katalizatora, obj./obj. oznacza objętość wodoru w temperaturze 15°C i pod ciśnieniem 1 atm przypadającą na objętość przerabianego oleju w temperaturze 15°C.

Z powyższego można stwierdzić, że ulepszenie w procesie hydrokrakingu węglowodorów do gazu płynnego, będące przedmiotem wynalazku, odnosi się do składu kompozycji katalitycznej.

Dotychczas sądzono i potwierdziła to dotychczasowa praktyka, że jedynie względnie niewielka procentowo zawartość mordenitu wymagana była do zwiększenia aktywności tlenku glinu jako nośnika w reakcji hydrokrakingu. Chociaż można było oczekiwać, że fachowcy próbować będą tak dobrać skład katalizatora, aby znaleźć katalizator najlepszy, to jednak nikt nie był w stanie dokładnie przewidzieć złożonej korelacji między składem kompozycji katalitycznej i jej aktywnością w reakcji hydrokrakingu bez szerokich prac eksperymentalnych polegających na zmianie proporcji w kompozycji katalitycznej. Stwierdziliśmy nie tylko, że aktywność w reakcji hydrokrakingu dla katalizatora Al_2O_3 zawierającego mordenit można znacznie zwiększyć przez zwiększenie zawartości mordenitu lecz również aktywność ta nie jest liniową zależnością ilości mordenitu w katalizatorze. W danych warunkach katalizator Al_2O_3 zawierający mordenit w szczególnym, wąskim zakresie jego procentowej zawartości wykazuje całkowicie niespodziewaną wysoką aktywność w reakcji hydrokrakingu.

Ten szczególny charakter stężenia mordenitu w substancji stosowanej jako nośnik przy wytwarzaniu kompozycji katalitycznej przedstawiono na załączonym rysunku fig. 1. Dane, które posłużyły do sporządzenia rysunku uzyskano zgodnie z opisanym niżej przykładem. Ogólnie biorąc, punkty 1, 2, 3 i 4, przez które przeprowadzono krzywą 5 na fig. 1 uzyskano w doświadczeniach polegających na przerabianiu ciężkiej benzyny w stałych, jednakowych warunkach reakcji, zmieniając jedynie skład substancji stosowanej jako nośnik przy sporządzaniu kompozycji katalitycznej. Jak zaznaczono, materiał nośnika był we wszystkich przypadkach złożony z mordenitu i tlenku glinu i w każdym przypadku nośnik ten, zgodnie z opisaną metodą preparatyki, został zaimpregnowany dając w efekcie katalizator o zawartości platyny 0,75% wagowych. Można zauważyć, że katalizator Al_2O_3 zawierający w przybliżeniu 25% wagowych mordenitu wykazuje niezwykle dobrą aktywność, co się przejawia we względnie niskiej temperaturze reakcji wymaganej do uzyskania zadanej konwersji. Wybór zakresu zawartości mordenitu w kompozycji od około 20 do około 30% wagowych znajduje łatwo potwierdzenie w charakterze krzywej. Stężenie mordenitu poniżej 20% lub powyżej 30% daje kompozycje katalityczne, które wykazują gorszą aktywność i z tego względu nie nadają się do wytwarzania gazu płynnego z wyżej wrzających węglowodorów.

Charakter krzywej przedstawionej na fig. 1 jest niezwykle i całkowicie nieoczekiwany z punktu widzenia poglądów dotychczasowych na skład materiałów nośnika stosowanego do wytwarzania kompozycji katalitycznych odpowiednich do wykorzystania przy wytwarzaniu gazu płynnego. W sposób jasny wykazano, że aktywność w reakcji hydrokrakingu nie jest po prostu kwestią przypadkowego dobrania składu materiału nośnika, lecz, że ta niespodziewana korzyść wynika z wykorzystania wąskiego zakresu zawartości mordenitu w kompozycji katalitycznej.

Jak już stwierdzono, sposób według wynalazku jest przeznaczony przede wszystkim do przerabiania węglowodorów i ich mieszanin o temperaturach wrzenia poniżej 316°C. Ponieważ wytwarzanie gazu płynnego powinno być zmaksymalizowane, przeto odpowiednimi surowcami są węglowodory typu benzenowego, frakcje nafty i lekkie oleje gazowe wrzące w temperaturach od około 316°C. Surowce te mogą być wyodrębnione znanymi metodami przetwórczymi z piasków bitumicznych, łupków i węgla. Źródłem węglowodorów do procesu mogą być również strumienie produktów z koksowni, krakingu termicznego i fluidalnego krakingu katalitycznego, instalacji do ekstrakcji rozpuszczalnikowej, instalacji do hydrokrakingu, hydroodsiarczania i aparatów do odzyskiwania z oparów.

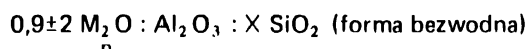
Tego rodzaju surowce można z powodzeniem przerabiać nawet jeśli zawierają śladowe ilości siarki. Korzystnie jest jednak jeśli węglowodory stanowiące surowiec w sposobie według wynalazku mają usuniętą całkowicie siarkę i azot na drodze traktowania wodorem.

Jak wcześniej stwierdzono, katalizator stosowany w sposobie według wynalazku zawiera jako składnik metal VIII grupy układu okresowego pierwiastków połączony z nośnikiem złożonym z tlenku glinu i cząstek mordenitu. Tlenek glinu wykorzystywany w wynalazku korzystnie jest porowaty, adsorpcyjny, o dużej powierzchni właściwej od około 25 do około 500 m²/g. Odpowiednimi materiałami tlenkowymi są krystaliczne tlenki glinu typu gamma, eta i teta, przy czym najlepsze wyniki daje gamma Al₂O₃.

Zasadniczą cechą wynalazku jest fakt, że nośnik tlenek glinu zawiera drobne cząstki mordenitu. Jest faktem dobrze znanym fachowcom, że mordenit jest zbudowany z trójwymiarowo połączonej sieci krystalicznej tlenku krzemu i czworościanów tlenku glinu. Czworościany utworzone są przez cztery atomy tlenu otaczające atom krzemu lub glinu i zasadnicze powiązanie pomiędzy czworościanami jest poprzez atomy tlenu. Te czworościany ułożone są w regularną strukturę tworząc połączone wzajemnie kanały o jednorodnym wymiarze połączone przez jednorodne pory. Jonowymienne zdolności mordenitu wynikają z trójwartościowego charakteru glinu, co powoduje, że czworościan tlenku glinu łąduje się ujemnie i pozwala na wiązanie kationów w celu uzyskania równowagi elektrostatycznej w strukturze. Mordenit ma własności sit molekularnych wynikające z jednorodnych rozmiarów porów, przy czym wielkość porów odpowiada wielkościom cząsteczek i mordenit można zastosować do usuwania z mieszaniny tych cząsteczek, których krytyczna średnica jest mniejsza lub równa średnicy wlotu do porów. Dla celów wynalazku korzystnie jest stosować mordenit o wielkości porów około 5 Å, a najkorzystniej od około 5 do około 15 Å. Zwykle mordenit wytwarza się syntetycznie w postaci zawierającej metale alkaliczne z jednym kationem metalu związanym z każdym czworościanem zawierającym w środku atom glinu. Kation metalu alkalicznego można następnie wymienić jonowo z kationami o wyższej wartościowości, takimi jak kationy wapnia, magnezu, berylu, kationy metali ziem rzadkich, itp. Inna obróbka mordenitu zawierającego metale alkaliczne polega na wymianie jonowej z jonami amonowymi, a następnie na obróbce cieplnej, najkorzystniej w temperaturze powyżej 149°C, co powoduje przejście w formę wodorową. W przypadku, gdy mordenit charakteryzuje się wysokim stosunkiem molowym tlenku krzemu do tlenku glinu (na przykład powyżej 5), wówczas substancję tę można bezpośrednio przeprowadzać w formę kwasową przy użyciu odpowiedniego kwasu.

Chociaż w niektórych przypadkach stosować można mordenit zawierający kationy o wyższej wartościowości, to najkorzystniej jest stosować mordenit w formie wodorowej lub w formie zawierającej metale alkaliczne, które dają się przeprowadzić w formę wodorową w czasie zasadniczej procedury preparatywnej opisanej poniżej.

Korzystnym mordenitem do wykorzystania wynalazku są formy wodorowe i/lub zawierające kationy o wyższej wartościowości syntetycznie wytworzonych mordenitów. W rzeczywistości stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskuje się z mordenitem syntetycznym o efektywnej średnicy porów od około 4 do około 6,6 Å i molowym stosunku krzemionki do tlenku glinu od około 9 do 12. Jest faktem dobrze znanym fachowcom, że mordenit różni się od innych znanych krystalicznych krzemianów tym, że jego struktura krystaliczna jest, jak się przyjmuje, zbudowana z łańcuchów pięcioczłonowych pierścieni czworościanów, które usytuowane są tak, że tworzą system równoległych kanałów o średnicy od około 4 do 6,6 Å połączonych między sobą mniejszymi kanałami o średnicy około 2,8 Å. Mordenit można opisać następującym wzorem:



gdzie M oznacza kation równoważący elektrowartościowość czworościanu, n oznacza wartościowość M, a X ma wartość stałą, zwykle zawartą w granicach 9–11, najczęściej około 10. Takie syntetyczne zeolity typu mordenitu są łatwo dostępnym produktem handlowym, wytwarzanym na przykład przez Norton Company of Worcester, Mass.

Co się tyczy sposobu wbudowywania cząstek mordenitu w nośnik tlenku glinu, to zasadniczą cechą wynalazku jest fakt, że cząstki mordenitu dodaje się bezpośrednio do zolu zasadowego halogenku glinu przed żelowaniem zolu. Chociaż w niektórych przypadkach może być zadowalający zol tworzony z fluorem, bromem lub jodem, to stwierdzono, że najlepsze wyniki otrzymuje się przy użyciu zolu wodorotlenochlorku glinu utworzonego przez rozpuszczanie zasadniczo czystego metalicznego glinu w kwasie chlorowodorowym, uzyskując zol o stosunku wagowym glinu do chloru od około 1 : 1 do około 1,4 : 1. Ponadto, korzystnie jest, aby zol miał wartość pH od około 2 do około 5. Jedną z zalet wynalazku jest względna łatwość z jaką cząstki mordenitu można jednolicie rozprzestrzenić w wytwarzanym katalizatorze. Najbardziej jednak istotną zaletą jest fakt, że zol zdaje się reagować z mordenitem, nadając wytwarzanemu nośnikowi niezwykłą zdolność do katalizowania reakcji opartych na tworach pośrednich zawierających jon karbonyowy, takich jak reakcja hydrokrakingu do fragmentów C₃ i C₄.

Dlatego też zasadniczą cechą wynalazku jest fakt, że katalizator do procesu wytwarza się w następujących etapach: mieszanie dokładnie rozdrobnionego mordenitu z zolem hydroksylohalogenku glinu celem wytworzenia

ich mieszaniny, żelowanie uzyskanej mieszaniny celem wytworzenia hydrożelu lub cząstek hydrożelu, a następnie wykańczanie hydrożelu do końcowej postaci katalizatora przez standardowe starzenie, przemywanie, suszenie i kalcynację. Dla celów wynalazku katalizator można następnie formować w cząstki o pożądanym kształcie, takim jak kulki, grudki, tabletki, wałeczki, proszki, granulki itp. Szczególnie korzystną formą katalizatora są kulki, można je wytwarzać w sposób ciągły znaną metodą kroplowania do kąpieli olejowej. Metoda ta polega na tworzeniu hydrozolu tlenku glinu, najkorzystniej w wyniku reakcji metalicznego glinu z kwasem chlorowodorowym, łączenie hydrozolu z odpowiednim środkiem żelującym, takim jak sześciometylenocząteroamina, uzyskując roztwór do wkraplania, jednorodnie mieszając drobne cząstki mordenitu w tym roztworze i wkraplając otrzymaną mieszaninę do łaźni olejowej utrzymywanej w podwyższonej temperaturze. Alternatywnie, cząstki można mieszać z zolem tworząc mieszaninę i następnie dodawać środek żelujący, uzyskując roztwór do wkraplania. W obu przypadkach wkroplone do łaźni krople mieszanki pozostają w kolumnie olejowej aż do ich związania i wytworzenia zasadniczo sferycznych cząstek hydrożelu. Kulki te następnie poddaje się w sposób ciągły obróbce starzejącej w oleju oraz w roztworze amoniakalnym celem dalszej poprawy ich charakterystyki fizycznej.

Alternatywnie, kulki hydrożelu można poddawać obróbce starzejącej w oleju pod ciśnieniem, co może pozwolić na uniknięcie starzenia w roztworze amoniakalnym pod ciśnieniem atmosferycznym.

Ilość mordenitu w wytworzonym nośniku Al_2O_3 wynosi korzystnie od około 20 do około 30% wagowych. Zwrot „drobne cząstki mordenitu” oznacza, że stosowany mordenit ma wielkość ziaren o średnim rozmiarze od około 1 do około 100 mikronów, przy czym najlepsze wyniki uzyskuje się z cząsteczkami o średniej wielkości ziaren mniejszej od 40 mikronów.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku może zawierać składnik halogenowy. Chociaż dokładna postać w jakiej składnik halogenowy związany jest z nośnikiem Al_2O_3 nie jest dokładnie znana, to jednak zwykle przyjmuje się, że składnik halogenowy jest związany z nośnikiem Al_2O_3 lub z innymi składnikami katalizatora. Tym związany halogenem może być fluor, chlor, brom, jod lub ich mieszanki. Spośród tych pierwiastków fluor, a zwłaszcza chlor są z punktu widzenia wynalazku najbardziej korzystne. Jak wcześniej podano, składnik halogenowy jest dokładnie wbudowany w katalizator w procesie jego wytwarzania. Jeśli to pożądane, można dodatkowe ilości halogenu wprowadzić do kalcynowanego katalizatora w postaci wodnego roztworu kwasu, takiego jak kwas fluorowodorowy, chlorowodorowy, chlorobromowy, itp. Ponadto, dodatkowe ilości halogenu można wprowadzić do katalizatora w czasie jego impregnacji ostatnim składnikiem, metalem grupy VIII. W każdym przypadku składnik halogenowy można wprowadzić do nośnika w ilościach odpowiednich, tak aby w końcowym katalizatorze występował on w ilościach od około 0,01 do około 1,5% wagowych, najkorzystniej od około 0,1 do około 1,0% wagowego halogenu w przeliczeniu na wolny pierwiastek.

Zasadniczym składnikiem katalizatora jest metal VIII grupy układu okresowego pierwiastków. Metal ten może występować w końcowej kompozycji katalitycznej w postaci związku, na przykład tlenku, siarczku, halogenku lub w stanie pierwiastkowym. Ogólnie biorąc, ilość metalu grupy VIII występująca w końcowej postaci katalizatora jest niewielka w porównaniu z innymi składnikami występującymi łącznie. Metal grupy VIII zwykle występuje w ilości od około 0,05 do około 1,5% wagowego w przeliczeniu na czysty pierwiastek. Odpowiednimi metalami grupy VIII są platyna, iryd, osm, pallad, rod, ruten, nikiel, kobalt i żelazo. Niemniej jednak najkorzystniejsze są pallad i platyna.

Metal grupy VIII może być włączony do kompozycji katalitycznej w dowolny odpowiedni sposób jak na przykład przez wymianę jonową i/lub impregnowanie za pomocą odpowiedniego roztworu zawierającego składnik metaliczny. Niemniej jednak zasadniczą cechą wynalazku jest fakt, że metal grupy VIII łączony jest z katalizatorem po etapie kalcynacji opisanym uprzednio. Dlatego też najkorzystniejszą metodą wytwarzania katalizatorów dwufunkcyjnych zawierających metal grupy VIII w połączeniu z katalizatorem wytwarzanym opisaną wcześniej metodą obejmuje wykorzystanie rozpuszczalnych w wodzie związków metalu grupy VIII do impregnowania wykalcynowanego katalizatora. Na przykład metaliczna platyna może być wprowadzana do nośnika przez mieszanie go z wodnym roztworem kwasu chloroplatynowego.

Niezależnie od szczegółów sposobu w jaki składnik grupy VIII łączony jest z katalizatorem, otrzymamy katalizator dwufunkcyjny zwykle suszy się w temperaturze od około 99 do 316°C przez okres od około 2 do 24 godzin lub dłużej i ostatecznie kalcynuje w temperaturze od około 371 do 593°C przez okres od około 0,5 do około 10 godzin, najkorzystniej od 1 do około 5 godzin.

Korzystnie jest jeśli otrzymany kalcynowany katalizator dwufunkcyjny podda się działaniu warunków redukujących przed zastosowaniem do konwersji węglowodorów. Celem tej operacji jest zapewnienie jednorodnego i drobnego rozprzestrzenienia metalu grupy VIII w całym materiale nośnika. Najkorzystniej jest w tym etapie zastosować zasadniczo czysty i suchy wodór jako środek redukujący. Środek redukujący kontaktuje się z kalcynowanym katalizatorem w temperaturze od około 427 do 649°C przez okres od około 0,5 do 10 godzin lub dłużej celem zasadniczo całkowitego zredukowania metalu grupy VIII do stanu pierwiastkowego. Ta obróbka redukująca może być prowadzona na miejscu w reaktorze jako część operacji wpracowywania katalizatora.

Chociaż nie jest to niezbędne, to jednak korzystnie jest otrzymany katalizator dwufunkcyjny po zredukowaniu poddać operacji wstępnego nasiarczania, której celem jest włączenie do kompozycji katalitycznej od około 0,05 do około 1,5% wagowych siarki w przeliczeniu na czysty pierwiastek. Najkorzystniej jest tę obróbkę wstępnego nasiarczania prowadzić w obecności wodoru i odpowiednich związków zawierających siarkę takich jak siarkowodór, merkaptany o niskim ciężarze cząsteczkowym, siarczki organiczne, itp. Najczęściej operacja ta polega na poddaniu zredukowanego katalizatora działaniu gazu nasiarczającego, takiego jak mieszanina wodoru i siarkowodoru zawierająca około 10 moli wodoru na mol siarkowodoru w warunkach dostatecznych do spowodowania pożądanego przyłączenia siarki, zwykle w temperaturze zawartej w granicach od około 10 do 593°C lub wyższej.

Zarówno redukcję katalizatora, jak i wstępne nasiarczanie można alternatywnie prowadzić jednocześnie przez kontaktowanie kalcynowanego katalizatora z takim gazem jak mieszanina wodoru i siarkowodoru zawierająca około 10 moli wodoru na mol siarkowodoru w warunkach dostatecznych do uzyskania pożądanego redukcji i nasiarczenia, zwykle w temperaturze od około 10 do 593°C lub wyższej.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku węglowodór poddaje się kontaktowaniu z katalizatorem opisanego wcześniej typu w strefie konwersji węglowodoru w odpowiednich warunkach. Kontaktowanie to można prowadzić przy użyciu katalizatora w układzie złoża nieruchomego, złoża ruchomego lub fluidalnego, bądź w operacji periodycznej. Jednak z punktu widzenia bezpieczeństwa dużych strat na drodze ścierania katalizatora oraz z innych względów ruchowych najkorzystniej jest stosować złożo nieruchome. W takim układzie surowiec podgrzewa się wstępnie w dowolnym urządzeniu grzejnym do pożądanego temperatury reakcji, a następnie wprowadza się do strefy konwersji zawierającej nieruchome złożo katalizatora opisanego wcześniej. Oczywiście należy rozumieć, że strefa konwersji może stanowić jeden lub większą liczbę odrębnych reaktorów wraz z odpowiednimi urządzeniami między nimi, zapewniającymi utrzymanie odpowiedniej temperatury reakcji na wlocie do każdego reaktora. Stwierdzić należy, że reagenty można poddawać kontaktowaniu ze złożem katalizatora w strumieniu płynącym ku górze, ku dołowi lub w kierunku radialnym. Ponadto stwierdzić należy, że reagenty występować mogą w fazie ciekłej, w mieszanej fazie ciekło-parowej lub w fazie gazowej w czasie kontaktowania z katalizatorem, przy czym najlepsze wyniki uzyskuje się przy przerabianiu surowca w postaci pary.

Strumień produktów odprowadza się ze strefy reakcji i wprowadza do urządzeń kondensacyjnych, a następnie do strefy rozdzielania zwykle utrzymywanej w temperaturze od około 10 do 52°C, w której gaz bogaty w wodór oddziela się od ciekłych produktów bogatych w składniki gazu płynnego. Korzystnie jest co najmniej część gazu bogatego w wodór odprowadzać ze strefy rozdzielania i następnie zawracać za pomocą odpowiednich urządzeń sprężających powtórnie do strefy reakcji. Fazę ciekłą ze strefy rozdzielania zwykle odprowadza się i przerabia w układach frakcjonujących celem wydzielenia gazu płynnego od innych składników.

Poniżej podano przykłady mające na celu dokładniejsze zilustrowanie sposobu według wynalazku oraz wskazanie korzyści wynikających z jego stosowania. Przykład I należy uważać za przykład mający na celu zilustrowanie sposobu uzyskania krzywej 5 przedstawionej na fig. 1. Przykłady te mają na celu ograniczenia szerokiego zakresu wynalazku określonego w zastrzeżeniach.

Przykład I. Dane przedstawione w przykładzie związane są z załączonym rysunkiem fig. 1, który odnosi się do poniższej dyskusji. Wykorzystany surowiec węglowodorowy w omawianym teście służącym ocenie kompozycji katalitycznych do hydrokrakingu stanowiła ciężka benzyna o gęstości w temperaturze 15°C 0,734 kg/l, początkowej temperaturze wrzenia 62°C i końcowej temperaturze wrzenia 188°C. Surowiec ten zawierał 600 ppm siarki, 1 ppm azotu i 11,2% objętościowych składników aromatycznych. W strefie reakcji zastosowano katalizator w ilości 100 cm³, zaś reaktor zbudowany był ze stali kwasoodpornej i utrzymywany pod ciśnieniem 103 atm.

Ciężką benzynę wprowadzano do strefy reakcji z szybkością odpowiadającą objętościowej szybkości przepływu cieczy 2,00 wraz z wodorem w ilości 1780 obj/obj. Temperaturę w strefie reakcji powoli podnoszono aż do uzyskania 67% przereagowania świeżego surowca do gazu płynnego. Temperatura odpowiadająca takim wymaganiom, to jest dająca założoną konwersję stanowiła wskaźnik aktywności katalitycznej, to jest im wyższą uzyskiwano temperaturę, tym wyższa była aktywność katalityczna.

Przygotowano cztery oddzielne szarże nośnika Al₂O₃ – mordenit zawierające odpowiednio 50, 25, 15 i 10% wagowych mordenitu. Metaliczny glin o czystości 99,99% wagowych rozтворono w kwasie chlorowodorowym celem wytworzenia hydroksylochlorku glinu w postaci zolu, posiadającego stosunek wagowy Al do Cl około 1,22. Równolegle przygotowano wodny roztwór zawierający 28% wagowych sześciometylenocztwoaminy i 700 cm³ tego roztworu dodano do 700 cm³ zolu i starannie wymieszano otrzymując roztwór do wkraplania. Uprzednio żądaną ilość mordenitu w postaci drobnego proszku wymieszano z roztworem w sześciometylenocztwoaminy i jednolicie zdyspergowano w nim. Mordenit, jak wykazały pomiary, zawierał 57,6% wagowych ziarn o wielkości od 0 do 20 mikronów, 69,5% wagowych ziarn o wielkości od 0 do 40 mikronów i 82,1% wagowego ziarn o wielkości od 0 do 60 mikronów.

Roztwór do wkrapiania zawierający zdyspergowany mordenit przechodził przez wibrującą dyszę wkraplającą i spadał w postaci pojedynczych kulistych kropel do oleju formującego, utrzymywanego w temperaturze 95°C. Szybkość vibracji i przepływ objętościowy roztworu były dobrane tak, aby uzyskane w końcu cząstki miały średnicę około 1,6 mm. Uzyskane kulki hydrożelu starzono następnie w ciągu 1,5 godz. w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 7,8 atm. Tak otrzymane kuliste cząstki odmyto wodą od soli pochodzących z neutralizacji i wysuszono. Cząstki kalcynowano następnie w temperaturze 650°C w ciągu 2 godzin w suchym powietrzu, uzyskując nośnik katalityczny o ciężarze nasypowym około 0,52 g/cm³, powierzchni właściwej około 200 m²/g i objętości porów około 0,54 ml/g przy przeciętnej średnicy porów około 105 Å.

Około 350 cm³ każdego z uprzednio przygotowanych nośników umieszczono w obrotowym naczyniu zaopatrzonym w płaszcz parowy, do którego dodano 350 m³ roztworu impregnacyjnego zawierającego HCl. Naczynie obracano aż do odparowania całego ciekłego roztworu. Uzyskane cząstki poddano następnie utlenianiu celem uzyskania końcowego katalizatora zawierającego około 0,75% wagowych platyny. Utleniony katalizator poddano następnie redukcji i nasiarczeniu za pomocą mieszaniny gazowej zawierającej około 10 moli H₂ i 1 mol H₂S w temperaturze około 413°C.

Tak otrzymane cztery katalizatory poddano następnie próbie na aktywność opisanej powyżej. W tablicy 1 przedstawiono oznaczenia poszczególnych katalizatorów (posiadające te same numery co poszczególne punkty na wykresie fig. 1), ilość mordenitu w każdym z nośników i temperaturę w strefie reakcji niezbędną do uzyskania założonego stopnia przereagowania.

Tablica I

Ocena aktywności katalitycznej w reakcji hydrokrakingu

Numer katalizatora	1	2	3	4
Stężenie mordenitu, % wagowe	10	15	25	50
Temperatura strefy reakcji powyżej poziomu odniesienia wymagana dla uzyskania stałej konwersji, °C	40	17	10	42

Z danych przedstawionych w tablicy 1 i zamieszczonych na fig. 1 widać, że cztery katalizatory charakteryzujące się wzrastającym stężeniem mordenitu w materiale nośnika zawartym w granicach 10–50% wagowych nie wykazują wzrastającej aktywności w reakcji hydrokrakingu. Jest to wyraźnie widoczne przy porównaniu wyników uzyskanych przy zastosowaniu katalizatorów 1, 2, 3 i 4. Dane te posłużyły do wykreślenia krzywej 5 na fig. 1, która w jasny sposób ilustruje krytyczny charakter stężenia mordenitu w granicach od około 20 do około 30% wagowych, przejawiający się w najniższych temperaturach wymaganych do uzyskania 67% przereagowania surowca.

Przykład II. Przykład ten wskazuje na zdolność katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku do wytwarzania gazu płynnego z doskonałą wydajnością w węglowodorów wrzących w temperaturach powyżej temperatur wrzenia benzyny.

Część jednego z katalizatorów wytwarzanych sposobem opisanym w przykładzie I, w którym nośnik zawierał 25% wagowych mordenitu i 75% wagowych tlenku glinu zastosowano do hydrokrakowania nafty użytej jako surowiec. Surowiec miał temperaturę wrzenia od około 207 do 288°C i zawierał wagowo 3 ppm siarki. Naftę wprowadzano do strefy reakcji z nieruchomym złożem katalizatora, która pracowała w następujących warunkach: LHSV 3,0, szybkość cyrkulacji wodoru 1780 obj/obj. w odniesieniu do świeżego surowca, ciśnienie 69,0 atm i temperatura 404°C.

W opisanych warunkach surowiec naftowy przeprowadzono w przybliżeniu w 75% wagowych gazu płynnego i 25% wagowych pentanu przy wytwarzaniu jedynie niewielkich ilości metanu i etanu.

Przykład III. Ponieważ katalizator stosowany w przykładzie II wykazał swą zdolność do wytwarzania gazu płynnego z nafty, przeto w przykładzie poniższym zastosowano cięższy surowiec, który wprowadzano do reaktora z nieruchomym katalizatorem identycznym do użytego w przykładzie II. Reaktor pracował w następujących warunkach: LHSV 2,0, szybkość cyrkulacji wodoru 1780 obj/obj., ciśnienie 69,0 atm. Cięższym

surowcem był olej gazowy wrzący pod ciśnieniem atmosferycznym w zakresie od około 343 do 427°C. W celu zapoczątkowania reakcji hydrokrakingu w szerszym zakresie wymagana była wyższa temperatura reakcji, w której nie tylko przebiegało wytwarzanie gazu płynnego lecz także następowało przedwczesne zakoksowanie katalizatora, co prowadziło do znacznego skrócenia okresu jego eksploatacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego wytwarzania gazu płynnego przy użyciu wodoru, z surowca węglowodorowego wrzącego w temperaturze poniżej 316°C, w którym surowiec i wodór poddaje się kontaktowaniu z katalizatorem zawierającym metal VIII grupy układu okresowego połączony z materiałem nośnikowym typu tlenku glinu zawierającym jednolicie rozproszone drobne cząsteczki mordenitu, w warunkach hydrokrakowania obejmujących ciśnienie od około 21,4 do 124 atm. temperaturę od około 316 do 454°C, objętościową szybkość przepływu cieczy na godzinę, od około 1 do 10 i szybkość cyrkulacji wodoru od około 890 do 2670 obj/obj. w przeliczeniu na świeży surowiec, przy czym katalizator wytwarza się przez zmieszanie mordenitu z zolem halogenku glinu, żelowanie otrzymanej mieszaniny, a następnie jej kalcynowanie, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator w którym zawartość mordenitu w nośniku Al_2O_3 wynosi od około 20 do około 30% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako metal grupy VIII stosuje się platynę lub związek platyny.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako metal grupy VIII stosuje się pallad lub związek palladu.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że metal grupy VIII stosuje się w ilości od około 0,05 do około 1,5% wagowego.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator zawierający od około 0,05 do około 1,5% wagowych halogenu.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator zawierający od około 0,1 do około 1,5% wagowych siarki.

