

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57 018

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 g, 11/58

Zgłoszono: 15.VII.1964 (P 105 216)

Pierwszeństwo: _____

MKP B 01 j 11/58

Opublikowano: 28.III.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku Stefan Kinastowski, Poznań (Polska)
i
współwłaściciele patentu Zdzisław Dudzik, Poznań (Polska)

Sposób katalitycznego krakingu węglowodorów

1

Wynalazek dotyczy sposobu katalitycznego krakingu węglowodorów, zwłaszcza węglowodorów ropy naftowej.

Dotychczas jako katalizatory krakingu węglowodorów stosuje się głównie glinokrzemiany nie mające wyraźnej struktury krystalicznej. Katalizatory tego typu wykazują małą selektywność, a ponadto łatwo ulegają zatruciu zwłaszcza związkami siarki i azotu często towarzyszącymi ropy naftowej.

Siarka i jej związki uważane były zatem dotychczas jako substancje przeszkadzające przy katalitycznym krakingu węglowodorów.

Według wynalazku okazało się jednak nieoczekiwane, że siarka może katalizować proces krakingu węglowodorów, jeżeli znajduje się ona w postaci wolnych rodników w siatce krystalicznej glinokrzemianów.

Stwierdzono bowiem, że jeżeli do glinokrzemianów wprowadza się od 0,1—30% wagowych siarki przez ogrzewanie ich z siarką, siarczkami lub wielosiarczkami metali pierwszej lub drugiej grupy układu okresowego pierwiastków, to przynajmniej część tej siarki zostaje osadzona w siatce krystalicznej glinokrzemianów w postaci wolnych rodników. W drodze pomiarów stwierdzono, że na każde 3—500 atomów wprowadzonej siarki przypada jeden wolny rodnik w siatce krystalicznej. Siarkę wolnorodnikową można przy tym wprowadzić do

2

glinokrzemianów różnego typu, a więc na przykład do sodalitu, faujazytu, nefelinu, kaolinu i bentonitu. Wolne rodniki siarkowe występują też w siatce krystalicznej niektórych glinokrzemianów występujących w przyrodzie, na przykład w lazurycie. Wszelkie naturalne lub syntetyczne glinokrzemiany o ogólnym wzorze $p\text{Me}_2\text{O} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot r\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w którym **Me** oznacza potasowiec, a **p**, **q**, **r** i **n** oznaczają liczby dodatnie przy czym **p** może mieć też wartość zerową, mające wbudowaną wolnorodnikową siarkę mogą być według wynalazku stosowane jako katalizatory krakingu węglowodorów.

I tak na przykład do reakcji krakowania węglowodorów stosować można według wynalazku substancje wykazujące strukturę i skład zbliżony do ultramarynu, a więc substancje o krystalicznej siatce glinokrzemianowej sodalitu zawierającej obszerne komory, przy czym w tych komorach znajduje się siarka, z której przynajmniej część występuje w postaci wolnych rodników. W przypadku ultramarynu, które są jednymi z grupy tego typu substancji, analiza rentgenowska wykazała, że ich szkielet glinokrzemianowy tworzy strukturę i — regularną (typu BCC), przy czym komórka podstawowa zawiera 24 atomy tlenu, **X** atomów krzemu oraz (12—**X**) atomów glinu, tworząc regularną ośmiościenną grupę z szerokimi wolnymi komorami charakterystycznymi dla budowy zeolitów. Przeprowadzone badania metodą elektronowego

rezonansu paramagnetycznego wykazały obecność wolnych rodników w ultramarynach.

Podobny typ struktury krystalicznej posiadają sita molekularne typu A o wzorze $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. Sita te posiadają kanały o większej niż ultramaryna średnicy — mniej więcej 4 angstrémów. W strukturę tę można również wprowadzać siarkę, częściowo w postaci wolnych rodników.

Analogicznie po wprowadzeniu siarki wolnorodnikowej do siatki faujazytu czy nefelinu czy wreszcie kaolinu albo montmorylonitu uzyskuje się katalizatory krakingu.

Stosując według wynalazku do reakcji krakingu węglowodorów katalizatory glinokrzemianowe z rodnikami siarkowymi stwierdzono, że aktywność tych katalizatorów w przeliczeniu na jednostkę ich powierzchni jest wyższa niż dotychczas znanych katalizatorów do krakingu.

Aktywność takiego siarkowego katalizatora można zwiększyć przez promotorowanie go w znany w zasadzie sposób innymi pierwiastkami, zwłaszcza z grup III, V, VI i VIII układu okresowego pierwiastków. Substancje katalizujące stosowane w sposobie według wynalazku mogą być umieszczone na dowolnych nośnikach, lub też mogą być stosowane jako takie. Celowe jest również aktywowanie ich przez redukcję lub utlenianie, na przykład w temperaturach 100–800°C.

Aktywność katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku można też wydawnie powiększyć przez osadzenie ich w bardzo drobnej postaci (ziarna o średnicy 0,01–1 mikrona) na powszechnie stosowanych nośnikach, takich jak ziemia okrzemkowa, boksyty, węgliki krzemu, tlenki glinu i różne gliny. Korzystne jest, aby te nośniki posiadały pory o średnicy większej niż ziarna katalizatora. Katalizator tak przygotowany można formować w dowolne, powszechnie stosowane w przemyśle kształtki.

W sposobie według wynalazku katalizator można stosować zarówno w warstwie stałej jak również w procesach fluidalnych lub w postaci zawiesiny w cieczy.

Proces krakingu według wynalazku prowadzi się w warunkach powszechnie dotąd stosowanych, a więc na przykład przy temperaturze od 300–600°C, przy ciśnieniu atmosferycznym albo zwiększonym do 2–8 atmosfer.

Obecność dużej ilości stosunkowo trwałych wodnych rodników, zawartych w siatce krystalicznej katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku pozwala na skuteczne i wydajne krakowanie węglowodorów przeważnie połączone z izomerizacją, alkielowaniem i arotymatyzacją. Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku jest tani i odporny na zatrucia, szczególnie na zatrucie związkami siarki. Aktywność katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku można regulować przy pomocy dodatkowej obróbki środkami utleniającymi lub redukującymi.

Przykład I. Krakowanie frakcji olejowej ropy romaszkińskiej o temperaturze wrzenia 220–320°C i o ciężarze właściwym = 0,8700 g/ml prowadzono w sposób następujący.

W celu otrzymania katalizatora spiekano w temperaturze 400–700°C 7 g krzemionki, 45 g kaolinu, 37 g siarki, 22 g węglanu sodowego i 23 g siarczynu sodowego, 7 g węgla drzewnego przy regulowanym dostępie tlenu w ciągu 150 godzin. Po prażeniu otrzymany produkt studzono, przemyto wodą w celu usunięcia substancji rozpuszczalnych w wodzie, po czym ogrzewano go w ciągu 6-ciu godzin w temperaturze 600°C w strumieniu tlenu. Powierzchnia otrzymanego katalizatora wynosiła 5 m²/g.

W standartowym urządzeniu do krakowania węglowodorów umieszczono w rurze kwarcowej 100 ml tak otrzymanego katalizatora, po czym przepuszczono przez nią frakcję olejową z szybkością 70 ml/godz. 100 ml katalizatora. Temperatura reakcji — 540°C. Uzyskano w stosunku do ilości substratu 50% benzyn i około 10% gazowych produktów reakcji.

Przykład II. Zastosowano katalizator na nośniku z porowatej krzemionki. Sposób otrzymania katalizatora jak w przykładzie I, tylko bez dodatkowego utleniania go w strumieniu tlenu przy temperaturze 600°C. W rezultacie reakcji krakowania prowadzonej w tych samych warunkach, jak w przykładzie I, uzyskano w stosunku do ilości substratu 30% benzyn i około 40% gazowych produktów reakcji.

Przykład III. W temperaturze od 400–750°C spiekano 45 g krzemionki, 45 g kaolinu, 50 g siarki, 30 g węglanu sodowego i 30 g siarczynu sodowego oraz 10 g węgla drzewnego przy regularnym dostępie tlenu w ciągu 180 godzin. Aktywność katalizatora badano w reakcji krakingu 2,3-dwumetylobutanu w mikroreaktorze zawierającym 0,2 g katalizatora. Przez mikroreaktor przepuszczano z szybkością 10 cm³/min. gaz zawierający 90% helu i 10% 2,3-dwumetylobutanu. W temperaturze 500°C po 60 minutach przepuszczania gazu procent przemiany na frakcję C₁–C₄ wynosił 9,6.

Przykład IV. Katalizator przygotowany jak w przykładzie III, używając zamiast 50 g tylko 20 g siarki. Aktywność katalizatora badano w reakcji krakingu 2,3-dwumetylobutanu w mikroreaktorze zawierającym 0,2 g katalizatora. Przez mikroreaktor przepuszczano z szybkością 10 cm³/min. gaz zawierający 90% helu i 10% 2,3-dwumetylobutanu. W temperaturze 500°C po 60 minutach przepuszczania gazu procent przemiany na frakcję C₁–C₄ wynosił 14,5.

Przykład V. 1 g minerału nefelinu (Na,K)(AlSiO₄) o symetrii heksagonalnej rozdrobniono na cząstki o średnicy 0,075–0,150, aktywowano przez nagrzewanie w próżni w temperaturze 500°C, zmieszano z 0,5 g Na₂S₅, nagrzewano w próżni do 200°C, zatopiono w rurze kwarcowej i nagrzewano do temperatury 800°C w ciągu 72 godzin.

Aktywność otrzymanego w ten sposób katalizatora oraz aktywność czystego nefelinu badano w testowej reakcji krakingu 2,3-dwumetylobutanu w mikroreaktorze zawierającym 0,2 g katalizatora. Przez mikroreaktor przepuszczano z szybkością 10 cm³/min. gaz zawierający 90% azotu i 10% 2,3-dwumetylobutanu.

Wyniki reakcji przedstawiono w Tablicy I.

Tablica I

Katalizator	t°C	czas reakcji	% przereagowania
nefelin bez siarki	400	60 minut	0,10
siarki	500	„	2,25
nefelin zawierający	400	„	0,45
wolne rodniki siarkowe	500	„	4,85

Przykład VI. 1 g minerału sodalitu o wzorze chemicznym $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ i regularnej symetrii struktury krystalicznej rozdrobniono na cząstki o średnicy 0,075—0,150 mm, aktywowano przez nagrzewanie w próżni w temp. 500°C w ciągu 6 godzin, następnie po ochłodzeniu zmieszano z 0,5 g Na_2S_5 , nagrzewano w próżni do 200°C, zatopiono pod próżnią w rurze kwarcowej i nagrzewano do temperatury 850°C i w ciągu 96 godzin.

Aktywność otrzymanego tą drogą katalizatora i aktywność czystego sodalitu badano w testowej reakcji krakingu 2,3-dwumetylobutanu w mikroreaktorze w warunkach jak w Przykładzie V. Wyniki badań przedstawiono w Tablicy II.

Tablica II

Katalizator	t°C	czas reakcji	% przereagowania
sodalit	400	60 minut	0,08
	500	„	1,95
sodalit zawierający	400	„	0,40
wolne rodniki siarkowe	500	„	4,30

Przykład VII. 2 g rozdrobnionego na cząstki o średnicy 0,075—0,150 mm minerału faujazytu o wzorze chemicznym $(\text{Na}_2\text{Ca,Mg})_{40}[(\text{AlO}_2)_{80}(\text{SiO}_2)_{132}] \cdot 260 \text{H}_2\text{O}$ będącego naturalną formą sit molekularnych typu X i Y, aktywowano przez nagrzewanie w próżni w temperaturze 350°C przez 3 godziny,

następnie po ochłodzeniu zmieszano z 0,5 g Na_2S_5 , nagrzewano przez 1 godzinę w próżni w temperaturze 120°C i nagrzewano w zamkniętym mikroreaktorze przez 6 godzin w temperaturze 600°C. Aktywność otrzymanego tą drogą katalizatora i aktywność czystego faujazytu badano w testowej reakcji krakingu 2,3-dwumetylobutanu w mikroreaktorze w warunkach jak w przykładzie V. Wyniki badań przedstawiono w Tablicy III.

Tablica III

Katalizator	t°C	czas reakcji	% przereagowania
faujazyt	400	60 minut	1,20
	500	„	9,60
faujazyt zawierający	400	„	3,90
wolne rodniki siarkowe	500	„	31,25

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego krakingu węglowodorów, zwłaszcza węglowodorów ropy naftowej przy użyciu katalizatorów glinokrzemianowych, **znamienny tym**, że kraking prowadzi się w obecności katalizatorów składających się z glinokrzemianów o wzorze $p\text{Me}_2\text{O} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot r\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, w którym **Me** oznacza metal z grupy potasowców, natomiast **p**, **q**, **r** oraz **n** oznaczają liczby dodatnie przy czym **p** może mieć też wartość zerową, zawierających dodatkowo 0,1—30 procent wagowych siarki, z której przynajmniej część znajduje się w postaci wolnych rodników w siatce krystalicznej tych glinokrzemianów.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator aktywowany przed wprowadzeniem do reakcji przy pomocy dodatkowej obróbki środkami utleniającymi lub redukującymi.
3. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator umieszczony na nośniku.