

(19)



(10)

LT 4214 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4214**

(51) Int. Cl.⁶: **C10G 11/02**

(21) Paraiškos numeris: **96-164**

(22) Paraiškos padavimo data: **1996 11 21**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 05 26**

(45) Patent paskelbimo data: **1997 09 25**

(31, 32, 33) Prioritetas: **33 34/95, 1995 11 22, HU**

(72) Išradėjas:

**Maria Balai, HU
Hermann Beyer, HU
Istvan Czagler, HU
Arpad Csoka, HU
Pal Feher, HU
Janos Forstner, HU
Laszlo Galambos, HU
Laszlo Kantor, HU
Antal Katona, HU
Maria Lenkei, HU
Gabriella Pal-nee-Borbely, HU
Tamas Sulyok, HU
Laszlo Szirmai, HU
Eszter Tatrai, HU
Olga Terenyi-nee-Gavrikova, HU
Gabor Tolvaj, HU**

(73) Patent savininkas:

**MOL Magyar Olaj-es Gazipari Reszvenytarsasag, 18, October 23. utca,
H-1117 Budapest, HU**

(74) Patentinis patikėtinis:

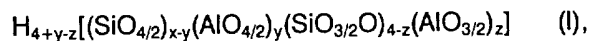
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Katalizatorių paruošimo ir naftos frakcijų krekingo procesas

(57) Referatas:

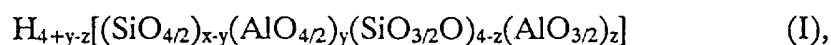
Išradimas susijęs su katalizatorių arba katalizatorių priedų gavimo būdu, panaudojant suspensijos, turinčios katalitiškai aktyvų komponentą, bei aliuminio hidroksidą ir/arba vieną arba daugiau aliuminio hidroksijunginių, ir kitus rišiklius ir, esant reikalui, kaoliną (kaolinitą), sumaišymą ir/arba sumalimą, purškamąjį džiovinimą ir terminį apdirbimą, besiskiriantis tuo, kad vietoj kaolino (kaolinito) arba jo dalies, naudojamo kaip užpildas, panaudoja vieną arba daugiau aliuminio turinčios silicio rūgšties modifikaciją(jas), kurios formulė:



kurioje y yra mažesnis už 1, z yra mažesnis už 1, o x yra 0, 4, 10 arba 16-18.

Būdas ir katalizatoriai arba priedai duoda galimybę padidinti buteno frakciją krekingo produktuose.

Šis išradimas yra susijęs su katalizatorių arba katalizatoriaus priedų, naudojamų naftos krekingui, gavimo būdu, kuriame suspensija, susidedanti iš katalitiškai aktyvaus komponento, geriausia H-ZSM-5 ceolito, o taip pat ir aliuminio hidroksido ir/arba vieno arba daugiau aliuminio hidroksi-junginių, ir/arba vieno arba daugiau kitokių rišiklių ir, esant reikalui, kaolino (kaolinitų), o taip pat ir vieno arba daugiau flusų, sumaišoma ir/arba sumalama ir apdorojama purškiamojo džiovinimo ir terminio apdirbimo būdais. Išradimas taip pat susijęs su silicio rūgšties modifikacijos, kurios formulė (I):



kurioje y yra mažesnis už 1, z yra mažesnis už 1, o x yra 0, 4, 10 arba 16-18, pagamintos iš aliuminio turinčio natrio silikato atmainų jonų mainų būdu, panaudojimu naftos frakcijų krekingui arba olefinų su šakotomis grandinėmis gavimui.

Žinoma, kad aukštą virimo temperatūrą turinčių naftos frakcijų pavertimas žemą virimo temperatūrą turinčiomis frakcijomis, kurios paprastai yra tinkamos kaip kuras benzininiams ir dizeliniais varikliams, - procesas, žinomas kaip "skystas katalitinis krekingas (SKK)", - jau keletą dešimtmečių naftos chemijoje yra ekonominiu požiūriu svarbiausias ir pagal tūrį didžiausios apimtys procesas. Ceolitų, ypač fojazito tipo, paverstų į jų H-formą [C.J. Plank and E.J. Rosinski, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 73, 26 (1967)], kaip aktyviųjų komponentų panaudojimas SKK katalizėje yra svarbus technologinis progresas.

Pastaraisiais metais užpatentuota daug būdų, kurių naujumo charakteristikos apima panaudojimą vieno arba daugiau kitų tipų ceolitų, paprastai H-ZSM-5, kartu su fojazito tipo ceolitu, kurie naudojami kaip aktyvusis SKK katalizės komponentas, norint gauti krekingo produktus, turinčius tinkamas kompozicijas oktano skaičiaus atžvilgiu ir aplinkos užteršimo degimo produktais efektų atžvilgiu. Nagrinėjami būdai, publikuoti patentinėje literatūroje, gali būti suskirstyti į dvi grupes:

1. Pirmajai grupei priklausančių būdų bendros charakteristikos yra tokios, kad į reaktorių, apart fojazito tipo katalizatoriaus, pridedama vienas arba daugiau priedų, turinčių kitų katalitiškai aktyvių, skystinančių, tinkamos kompozicijos dalelių formos komponentų.

2. Pagal antrosios grupės būdus, į SKK katalizatoriaus daleles reikiamaiais santykiais kartu įterpiami du arba daugiau katalitiškai aktyvių ceolitų komponentų; aktyvieji komponentai dalelėse yra diskretiškoje, homogeniškai pasiskirsčiusių kristalitų formoje.

Pirmajai grupei priklausančios katalizatoriai, kurie gali būti pridedami bet kokių norimų santykiu, suteikia didesnę lankstumą SKK procesui, nes šis procesas gali būti pritaikytas prie reikalavimų, susijusių su produkto kompozicija ir apdorojamomis žaliavomis, parenkant teisingus jų santykius.

Pagal Europos patentą Nr. 229609, katalizatorius buvo pagamintas, naudojant molio mineralinę matricą, surištą su koloidiniu aliuminio oksidu ir/arba silicio dioksido tirpalu ir smulkiai disperguotu ZSM-5 ceolitu. Kombinuotas šio katalizatoriaus panaudojimas su įprastu SKK katalizatoriumi duoda galimybę paversti aukštą virimo temperatūrą turinčias naftos frakcijas benzino frakcijomis, turinčiomis didelį oktano skaičių.

Pagal JAV patentą Nr. 4309279, olefinų išeigos padidėjimas nuo 14,4 iki 21 % (pagal tūrį) ir benzino frakcijos eksperimentinio oktano skaičiaus padidėjimas nuo 89,2 iki 91,2 SKK procese gali būti pasiekiamas pagrindinai benzino frakcijos sąskaita, jei aktyviuoju komponentu naudojamas skystinančio katalizatoriaus priedas su 0,5 % (pagal masę) ZSM-5 ceolito kartu su įprastu SKK katalizatoriumi.

Europos patente Nr. 156490 taip pat aprašomas būdas, kuris iš esmės susijęs su dviejų skystinančių katalizatorių mišinio, kaip SKK katalizatoriaus, panaudojimu. Vienas mišinio komponentas yra įprastas SKK katalizatorius, turintis fojazito, o antrasis yra skystinantis katalizatorius, susidedantis iš amorfinio aliuminio silikato fazės su įterptu H-ZSM-5 ceolitu, kurio kiekis yra 0,1-20 % (pagal masę). Komponento, turinčio H-ZSM-5 ceolito, dalis gali kisti tarp 0,1 ir 50 % (pagal masę). Nors produkto kompozicijos praktiškai neveikia katalizatoriaus, turinčio 2 % (pagal masę) ceolito, iš anksto apdoroto garais 788 °C temperatūroje, pridėjimas, C3/C4 frakcija ir olefininių produktų kiekis joje bei gautos nedidelės benzino frakcijos oktano skaičius yra labai padidinti, jei pridedamas tas pats šviežio, iš anksto neapdoroto garais, priedo kiekis.

Panašiai, Europos patento Nr. 600686 esmė yra ta, kad aukštą virimo temperatūrą turinčių frakcijų, pvz., dizelinės alyvos vakuuminių distiliatų, krekingui yra naudojamas mišinys, susidedantis iš SKK katalizatoriaus, turinčio 12,24 % (pagal masę)

ultrastabilizuoto Y-ceolito, ir skystinančio katalizatoriaus priedo, turinčio 25-57,5 % (pagal masę) H-ZSM ceolito. Produkto olefininės frakcijos esminis padidėjimas, pvz., nuo 16 % net iki 36 %, gali būti pasiekiamas, pridedant katalizatoriaus priedo iki 60 % į įprastus SKK katalizatorius.

JAV patentas Nr. 3758403 skirtas SKK katalizatoriui, gautam įterpiant stambiaporį ceolitą, geriausia fojazito tipo, kartu su vidutinio poringumo ceolitu, geriausia Pentasil klasės, smulkių kristalų formoje į tinkamą matricą ir jo panaudojimui didelio oktano skaičiaus benzinams gauti.

JAV patente Nr. 5077253 aprašomas SKK katalizatorius, kuriam suteiktos naudingos savybės, pagrindinai didelė geba surišti sunkiuosius metalus. Šis katalizatorius turi stambiaporio ceolito, geriausia dealiumininto Y-ceolito, ir ceolito, pasižyminčio krekingo ir izomerizacijos aktyvumu, geriausia H-ZSM-5, ir ceolitinio komponento, geriausia Ga-ZSM-5, katalizuojančio aromatizaciją, mažesnę koncentraciją dalelių apvalkalėlyje ir didesnę koncentraciją dalelių šerdyje.

Europos patente Nr. 489324 aprašomas būdas, skirtas selektyviai olefininių ir aromatinių junginių bei didelio oktano skaičiaus benzino gamybai; šis būdas apima vienalaikį omega- ir Y-ceolito, kaip katalizatoriaus, panaudojimą.

Fojazito ir ZSM-5 tipo ceolitų, kaip SKK katalizatorių, panaudojimas yra aprašytas JAV patente Nr. 3894934, kuriuose abu ceolitai yra homogeniškai pasiskirstę matricoje, arba jie sudaro atskirų katalizatorių aktyvųjį komponentą. Abu katalizatoriai, turintys vieną iš aktyviųjų komponentų, duoda efektą atskirai dviejų reakcijų zonose, atskirtose viena nuo kitos krekingo reaktoriuje.

Patentinėje literatūroje aprašyti būdais, susijusiais su SKK katalizatorių ir priedų pagaminimu, reikiamo dydžio sferinės arba beveik sferinės katalizatoriaus dalelės gali būti gaunamos, panaudojant vandeninių suspensijų, turinčių katalitiškai aktyvų ceolitinį komponentą(us), o taip pat vieną arba daugiau tinkamų užpildų, purškiamąjį džiovinimą. Kaip užpildai paprastai yra naudojami kaolinitas arba kitokie molio mineralai, kurių kiekiai yra nuo 20 iki 70 %, skaičiuojant pagal bendrą kietų medžiagų masę (žr. pvz., JAV patentus Nr. 3142057, 3867308 ir 4086187). Tinkami rišikliai paprastai yra aliuminio hidroksi-junginiai (žr. pvz., JAV patentą Nr. 4458023 ir Kanados patentą Nr. 967136) bei silicio dioksido hidrozoliai (žr. pvz., JAV patentus Nr. 3972835 ir 3867308), naudojami

vieni arba kartu su parinktu silicio dioksidu arba aliuminio oksidu, kurių kiekiai yra plačiose ribose, paprastai nuo 5 iki 50 %, skaičiuojant pagal bendrą kietų medžiagų masę (žr. pvz., JAV patentus 3957689 ir 4493902). Kietų medžiagų ir vandens masių santykį purškimui skirtoje emulsijoje riboja, iš vienos pusės, klampumas, apsprendžiantis išpurškiamumą, ir, iš antros pusės, gaminamo katalizatoriaus dalelių skersmuo, kuris turi būti 20-100 μm ribose. Vandens kiekis išpurškiamojoje emulsijoje paprastai yra 20-60 % (pagal masę). Purškiamojo džiovavimo būdu gautas produktas kalcinuojamas aukštesnėse temperatūrose (300-800 $^{\circ}\text{C}$) keletą valandų, pavyzdžiui, pagal JAV patentuose Nr. 4677084 ir 4493902 bei Vokietijos patentuose Nr. 3001800 ir 3317946 aprašytus būdus, norint gauti katalizatorius su tinkamomis mechaninėmis savybėmis, ypač su didesniu atsparumu irimui.

Bendra iki šiol aprašytų katalizatorių ir jų panaudojimo būdų charakteristika yra ta, kad naudojant šiuos katalizatorius, labai padidinama C3-C5 olefinų išeiga benzino frakcijos sąskaita, bei gautos SKK procese benzino frakcijos oktano skaičiaus padidėjimas. Tačiau aukščiau minėtų patentų aprašymuose nekalbama apie atskirų butenų ir pentenų atitinkamose frakcijose santykius. Šiuo metu ypatingai izobutenas yra vienas iš labiausiai pageidautinų naftos chemijos produktų, kadangi, šalia metanolio, jis yra naudojamas kaip pradinė medžiaga gauti pramoniniu mastu metil-t-butileteriui (MTBE) - priedui, padidinančiam oktano skaičių bešvininiame benzine. Taigi, pageidautina sustiprinti SKK proceso susijusį su izobutenu selektyvumą, skatinant kitų butenų skeletinę izomerizaciją.

Mūsų tyrimų eigoje buvo rasta, kad aliuminio turinčios silicio rūgšties modifikacijos, kurių formulė (I), kurioje y yra mažesnis už 1, z yra mažesnis už 1 ir x yra 0, 4, 10 arba 16-18 (ypatingai izostrukūrinės silicio rūgšties modifikacijos, kuriose x yra 10, gautos iš magadiito jonų mainų būdu), esant tinkamai parinktomis reakcijos sąlygoms, gali katalizuoti trumpos grandinės nešakotų olefinų, svarbiausia n-butenų, izomerizaciją į šakotos grandinės olefinus, turinčius ketvirtinį anglies atomą.

Dabar buvo nustatyta (eksperimentuose, atliktuose pagal standartizuotą "mikroaktyvumo testą (MAT)"), kad izobuteno išeiga labai padidėja kitų butenų sąskaita (t.y. atskirų butenų koncentracijos buteno frakcijoje yra pasistūmę prie ribinių reikšmių, apsprendžiamų termodinaminės pusiausvyros), jeigu SKK katalizatoriaus priedas kitais atžvilgiais įprastos kompozicijos, turinčios (I) formulės silicio rūgšties modifikacijos,

katalizuojančios trumpos grandinės nešakotų olefinų izomerizaciją, sumaišomas, imant 2-30 % (pagal masę), su įprastu SKK katalizatoriumi.

Taigi, šis išradimas yra susijęs su katalizatorių arba katalizatorių priedų pagaminimu, panaudojant suspensijos, turinčios katalitiškai aktyvų komponentą, geriausiai H-ZSM-5 ceolitą, bei aliuminio hidroksidą ir/arba vieną arba daugiau aliuminio hidroksijunginių, ir/arba vieną arba daugiau kitų rišiklių ir, esant reikalui, kaoliną (kaolinitą) ir taip pat vieną arba daugiau skystinančių agentų, sumaišymą ir/arba sumalimą, purškiamąjį džiovinimą ir terminį apdirbimą. Pagal šį išradimą, vietoj kaolino (kaolinito) arba jo dalies, naudojamo kaip užpildas, naudojama viena arba daugiau (I) formulės aliuminio turinti silicio rūgšties modifikacija(jos), kurioje y yra mažesnis už 1, z yra mažesnis už 1, o x yra 0, 4, 10 arba 16-18, geriausia 10.

Be to, šis išradimas taip pat yra susijęs su katalizatoriumi arba katalizatoriaus priedu, turinčiu (I) formulės silicio rūgšties modifikaciją, kurioje y yra mažesnis už 1, z yra mažesnis už 1, o x yra 0, 4, 10 arba 16-18, gautą iš aliuminio turinčio natrio silikato atmainų jonų mainų būdu.

Šis išradimas taip pat yra susijęs su šio katalizatoriaus arba katalizatoriaus priedo panaudojimu naftos frakcijų krekingui arba šakotiems olefinams, ypač izobutenui, gauti.

Mes nustatėme, kad mechaninės katalizatoriaus dalelių savybės, ypač atsparumas irimui, yra labai pagerėjusios, jeigu kaolinitas, naudojamas kaip užpildas, arba jo dalis pakeičiamas išradime siūloma silicio rūgšties modifikacija. Pasirodė, kad tinka naudoti lygius kiekius išradime siūlomos silicio rūgšties ir kaolinito, kai kiekvieno iš jų kiekis yra 25 %, skaičiuojant pagal suspensijos kietąją dalį.

Pagrindiniai būdo ir katalizatoriaus arba katalizatoriaus priedo pagal šį išradimą privalumai yra tokie:

- a) krekingo produktų buteno frakcijoje yra padidintas izobuteno, naudojamo metil-t-butileterio gamyboje, kuris yra panaudojamas oktano skaičiui padidinti, kiekis;
- b) produktai turi geresnes mechanines savybes, tokias kaip atsparumas irimui;
- c) katalizatorių ir katalizatoriaus priedą pagal šį išradimą galima paprastai pagaminti, panaudojant įprastus techninius įrengimus.

Katalizatoriaus arba katalizatoriaus priedo pagal šį išradimą pagaminimą ir jų, kaip SKK katalizatoriaus arba katalizatoriaus priedo, panaudojimą iliustruoja toliau duodami pavyzdžiai, kurie neriboja išradimo apimtį.

1 pavyzdys

Išdžiovintas ore H-ZSM-5 ceolitas, kaolinas ir kristalinės silicio rūgšties modifikacija, turinti sluoksniuotą struktūrą (pagaminta katalizatoriaus priedo atveju iš magadiito, izomorfiškai pakeisto aliuminiu, ir pažymėta skaičiumi 2 1-je lentelėje) buvo suspenduoti 1-je lentelėje nurodytu masių santykiu tokiame aliuminio hidroksichlorido tirpalo kiekyje, kad suspensijos sausos medžiagos kiekis sudarytų 60 % (pagal masę). Suspensija buvo malama rutuliniame malūne 40 valandų, kad 95 % (pagal masę) kietųjų suspensijos dalelių dydis pasidarytų mažesnis nei 10 μm . Nustatyta, kad suspensijos klampumas, išmatuotas rotaciniu viskozimetru, yra 2500 mPa.s, esant 3 s⁻¹, ir 200 mPa.s, esant 1000 s⁻¹. Suspensija buvo džiovinama purkštuvinėje džiovykloje, esant 300 °C įleidimo temperatūrai ir 140 °C išleidimo temperatūrai. Purškimo disko darbiniai parametrai buvo parinkti taip, kad išdžiovinto produkto sferinių arba beveik sferinių dalelių skersmenys būtų tarp 20 ir 100 μm . Po to, norint gauti tinkamą atsparumą irimui, produktas buvo paskleistas ant džiovinimo padėklų ir kalcinuotas elektrinėje krosnyje 550 °C temperatūroje 10 valandų.

Šiuo būdu gauto skystinančio SKK katalizatoriaus priedo atsparumo irimui reikšmės parodytos 1-je lentelėje.

1 lentelė

	1 priedas įprasta kompozicija	2 priedas kompozicija pagal išradimą
H-ZSM-5	25 % (pagal masę)	25 % (pagal masę)
Kaolinas	55 % (pagal masę)	30 % (pagal masę)
Silicio rūgštis ¹	---	25 % (pagal masę)
Aluminio hidroksidas	20 % (pagal masę)	20 % (pagal masę)
Irimas ²	12,5 % (pagal masę)	6,0 % (pagal masę)

Devisono irimo rodiklis ³	2,85	0,87
Džersi rodiklis ⁴	0,14	0,002

¹ Kristalinė silicio rūgštis, turinti sluoksniuotą struktūrą, gauta iš aliuminio turinčio magadiito jonų mainų būdu.

² Dalelių, kurių skersmuo mažesnis nei 40 μm, dalis po nusijotos virš 40 μm frakcijos malimo standartizuotomis sąlygomis 30 minučių.

³ Nustatyta pagal JAV patentą Nr. 3957689.

⁴ Nustatyta pagal JAV patentą Nr. 3957689 iš medžiagos, suardytos per antrąjį 10 minučių laikotarpį

2 pavyzdys

SKK katalizatoriaus 1 priedas, turintis įprastą kompoziciją, gautas pagal 1 pavyzdį, ir 2 priedas, turintis išradime siūlomą kompoziciją, buvo sumaišyti, imant jų po 5 % (pagal masę), su prekybiniu SKK katalizatoriumi, turinčiu ultrastabilizuotą Y ceolitą, pakeistą retųjų žemės metalų jonais, ir tada laikoma garų atmosferoje (1 baras) 750 °C temperatūroje 6 valandas. Katalizatorių mišinių aktyvumas ir selektyvumas katalitinio krekingo procese buvo tirtas pagal MAT testą, smulkiai aprašytą Oil and Gas Journal (60-63, November 23), tiksliai išlaikant nurodytus eksperimentinius parametrus ir naudojamus testavimo įrengimus. Rezultatai, svarbūs šio išradimo požiūriu, duoti 2-je lentelėje.

2 lentelė

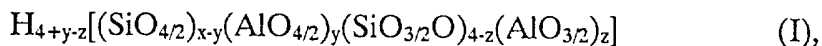
	1 priedas įprasta kompozicija	2 priedas kompozicija pagal išradimą
Konversija, % pagal masę	72,2	72,2
(C ₃ -C ₄) olefinai, išeiga % pagal masę	14,7	14,8
C ₄ olefinai, % pagal masę	8,1	8,0
Koksas, % pagal masę	3,6	3,7
Benzinas, išeiga % pagal masę	45	45
Izobutenas/visi butenai	30,5	33,7

Motorinis oktano skaičius (MON)	81,0	81,2
Eksperimentinis oktano skaičius (RON)	94,3	94,5

Galima pažymėti, kad esant vienodiems konversijos ir kokso susidarymo dydžiams, panaudojus šio išradimo katalizatorių, gaunama daugiau izobuteno negu naudojant įprastą katalizatorių.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Katalizatorių arba katalizatorių priedų gavimo būdas, panaudojant suspensijos, turinčios katalitiškai aktyvų komponentą, geriausia H-ZSM-5 ceolitą, bei aliuminio hidroksidą ir/arba vieną arba daugiau aliuminio hidroksi-junginių, ir/arba vieną arba daugiau rišiklių ir, esant reikalui, kaoliną (kaolinitą), o taip pat ir vieną arba daugiau skystinančių medžiagų, sumaišymą ir/arba sumalimą, purškiamąjį džiovinimą ir terminį apdirbimą, besiskiriantis tuo, kad vietoj kaolino (kaolinito) arba jo dalies, naudojamo kaip užpildas, panaudoja vieną arba daugiau aliuminio turinčios silicio rūgšties modifikaciją(jas), kurios formulė:



kurioje y yra mažesnis už 1, z yra mažesnis už 1, o x yra 0, 4, 10 arba 16-18.

2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad naudoja (I) formulės silicio rūgšties modifikaciją, kurioje y yra mažesnis už 1, z yra mažesnis už 1, o x yra 10, gautą iš aliuminio turinčio magadiito jonų mainų būdu.

3. Katalizatorius arba katalizatoriaus priedas, besiskiriantis tuo, kad juose yra (I) formulės silicio rūgšties modifikacija, kurioje y yra mažesnis už 1, z yra mažesnis už 1, o x yra 0, 4, 10 arba 16-18, geriausia 10, pagaminti 1 punkte apibrėžtu būdu.

4. Katalizatoriaus arba katalizatoriaus priedo pagal 3 punktą panaudojimas naftos frakcijų krekingui.

5. Panaudojimas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad katalizatorius arba katalizatoriaus priedas naudojami šakotos grandinės olefinams, ypatingai izobutenui, gauti.