SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 20.06.95

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/284 933

(32) Dátum priority: 01.08.94

(33) Krajina priority: US

(40) Dátum zverejnenia: 04.06.97

(86) Číslo PCT: PCT/US95/08018, 20.06.95

(21) Číslo dokumentu:

106-97

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 10G 47/16
C 10G 47/18

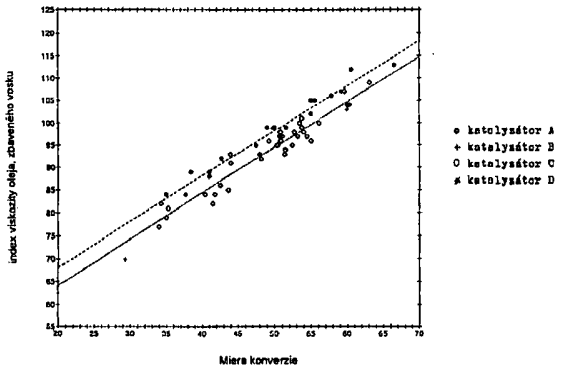
(71) Prihlasovateľ: CHEVRON U. S. A INC., San Francisco, CA, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Ziemer James N., Hercules, CA, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby vysokokvalitného mazacieho oleja s použitím selektívneho katalyzátora s vysokým indexom viskozity**

(57) Anotácia:

Spôsob výroby vysokokvalitného mazacieho oleja zahŕňa kontakt vákuového plynového oleja s bodom varu od 150 do 590°C s katalyzátorom za hydrokrakujúcich podmienok. Katalyzátor obsahuje zeolit, hydrogenačnú zložku a materiál povahy matrice z anorganického oxidu. Objem pórov katalyzátora je od 0,25 do 0,60 cm^3/g.



SPÔSOB VÝROBY VYSOKOKVALITNÉHO MAZACIEHO OLEJA S POUŽITÍM SELEKTÍVNEHO KATALYZÁTORA S VYSOKÝM INDEXOM VISKOZITY

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu hydrokrakovania uhľovodíkového prísunu s úmyslom pripraviť zásobu mazacieho oleja. Obzvlášť sa postup podľa tohto vynálezu týka katalytického hydrokrakovania, pričom použitý katalyzátor sa vyznačuje prekvapujúcou stálosťou a selektivitou s vysokým indexom viskozity.

Doterajší stav techniky

Distribúcia veľkosti pórov katalyzátorov pre hydrokrakovanie surovín typu ťažkých olejov, obsahujúcich kovy, obzvlášť potom zvyškových ťažkých olejov, bola predmetom amerických patentových spisov 4 066 574, 4 113 661 a 4 341 625, ďalej tu označovaných ako Tamm '574, Tamm '661 a Tamm '625, ako i amerických patentových spisov 5 177 047 a 5 215 955, ďalej tu označovaných ako Threnkel '047 a Threnkel '955. Tamm-ove patentové spisy popisujú, že prísuny ťažkých olejov, obsahujúcich kovy, najmä potom zvyškové prísuny sa hydrodesulfurujú za použitia katalyzátora, pripraveného impregnovaním kovov skupiny VIB a VIII alebo zlúčenín kovov do podkladu, obsahujúcich oxid hlinitý, pričom podklad tvorí oxid hlinitý s najmenej 70 % objemu pórov v póroch o priemere medzi 80 až 150 Å . Zo spisu Threnkel '047 vyplýva, že uhľovodíkové prísuny, obsahujúce kovy, sa hydrodesulfurujú použitím katalyzátora, pripraveného impregnovaním kovov skupiny VIB a VIII alebo zlúčenín kovov do podkladu, obsahujúceho oxid hlinitý, pričom podklad má najmenej 70 % z objemu pórov póry s priemerom medzi 70 až 130 Å, pričom menej ako 5 % objemov pórov je v póroch s priemerom nad 300 Å a pod 2 % objemov pórov je v póroch s priemerom nad 1 000 Å.

Z Threnkelovho spisu '955 vyplýva, že sa uhľovodíkové prísuny s obsahom kovov hydrodesulfurujú použitím katalyzátora, pripraveného impregnovaním kovov skupiny VIB a VIII alebo zlúčenín takýchto kovov do podkladu, obsahujúceho oxid hlinitý, pričom podklad má najmenej 70 % z objemu pórov v póroch priemer medzi 110 až 190 Å s tým, že menej ako 5 % objemov pórov v póroch má priemer nad 500 Å a menej ako 2 % objemu pórov v póroch má priemer nad 1 000 Å.

Johnson v americkom patentovom spise 5 089 463 popisuje spôsob dehydrodemetalovania a hydrodesulfurovania za použitia katalyzátora, obsahujúceho hydrogenačnú zložku, zvolenú zo skupiny kovov VI a VIII, a anorganického podkladu, povahy oxidu, pričom katalyzátor obsahuje 5 až 11 % z objemov pórov vo forme makropórov a povrchová plocha je väčšia ako 75 m^2/g katalyzátora.

Americký patentový spis 4 699 707 popisuje, že celkový rozsah frakcií o b.v. alebo zodpovedajúcej frakcie sa hydrogenuje za použitia katalyzátora o povrchovej ploche v rozsahu 150 až 175 m^2/g a so stredným priemerom pórov medzi 75 až 85 Å, a distribúciou veľkosti pórov tak, že najmenej 75 % pórov je v rozsahu 60 až 100 Å.

Americký patentový spis 4 695 365 popisuje, že vretenový olej sa dá hydrogenačne upraviť použitím katalyzátora s povrchovou plochou najmenej 100 m^2/gm a stredným priemerom pórov medzi asi 75 až 90 Å a s distribúciou veľkosti pórov tak, že najmenej 70 % objemu pórov sa pohybuje v rozsahu od asi 20 Å pod do 20 Å nad s prihliadnutím k strednému priemeru pórov.

Americký patentový spis 5 171 422 popisuje hydrokrakovací postup s použitím zeolitu typu faujasitu so štruktúrou vo vlastnej konštrukcii s pomerom oxid kremičitý k oxidu hlinitému najmenej asi 50 : 1.

Hoci tieto patentové spisy všeobecne popisujú použiteľnosť modifikovania štruktúry pórov pre úpravu ťažkých olejov, neriešia pritom špecifické problémy dosiahnutia vysokej selektivity viskozitného indexu

skupiny VI a zlepšenie stálosti katalyzátora pri hydrokrakovaní prísunu za vytvorenia produktu charakteru zásoby mazacích olejov.

Podstata vynálezu

Katalyzátorom podľa tohto vynálezu sa myslí katalyzátor majúci malé množstvo zeolitu v amorfnej sieťke anorganického oxidu a obsahujúci hydrogenačnú zložku. Ďalej je katalyzátor charakterizovaný tým, že obsahuje závažné množstvo veľkých pórov. Podľa tohto vynálezu je uhľovodíkový prísun zušľachtený reakciou s týmto katalyzátorovým systémom tak, že dôjde k odstráneniu síry, dusíka i aromatických zložiek a index viskozity vzniknutého mazacieho oleja sa zvýši v porovnaní s prísunom. Katalyzátorový systém sa vyznačuje vysokou selektivitou indexu viskozity a táto selektivita je relatívnou mierou zvýšenia indexu viskozity počas zušľachťovania uhľovodíkového prísunu. Vysoká selektivita indexu viskozity je znakom vysokého zvýšenia indexu viskozity pre daný stupeň konverzie prísunu. Reakcie, ktoré sa zvyčajne odohrávajú v priebehu zušľachťovania uhľovodíkového prísunu podľa tohto vynálezu, sa zvyčajne označujú ako hydrokrakovanie.

Pretože body varov prísunu, použité na výrobu mazacích olejov sú vysoké, až 538 °C i vyššie a obsahujú pomerne veľké podiely dusíka a síry, zvyčajné hydrokrakačné katalyzátory zlyhávajú rýchlo. Kvôli kompenzovaniu týchto rýchlych zlyhávaní sa môžu pridávať do katalyzátorov zeolity kvôli zvýšeniu ich ako účinnosti, tak i stálosti. Avšak bežné hydrokrakačné katalyzátory s obsahom bežných zeolitov, ako sa používajú pre zušľachťovanie destilátov, sa vyznačujú nízkou selektivitou indexu viskozity.

Tento vynález je založený na objave katalyzátora, obsahujúceho zeolit so štruktúrou pórov, s ktorou sa zvyčajne nestretávame v prípade katalyzátora pre hydrokrakovanie destilátov, a to vyústi ako do formy zvýšenej stálosti, tak i zlepšenia selektivity indexu viskozity katalyzátorovej sústavy.

Podľa tohto vynálezu je teda popisovaný spôsob výroby mazacích olejov, ktorý spočíva v tom, že sa uvádza do styku uhľovodíkový prísun za podmienok hydrokrakovania s katalyzátorom, obsahujúcim zeolit, hydrogenačnú zložku a matričný materiál povahy anorganického oxidu, pričom objem pórov tohto katalyzátora je v rozsahu od asi 0,25 do asi 0,60 cm^3/g so stredným priemerom pórov medzi asi 40 až asi 100 Å , pričom najmenej asi 5 % z objemu pórov sa nachádza v póroch, majúcich priemer vyšší ako asi 200 Å.

Podľa ďalšieho rysu tohto vynálezu sa popisuje zistenie, že katalyzátor s obsahom malých podielov zeolitu a s distribúciou veľkosti pórov charakterizovanou vysokou hustotou pórov s priemerom pod asi 100 Å a rovnako vysokou hustotou pórov s priemerom nad asi 200 Å sa vyznačuje zvýšenou selektivitou indexu viskozity a zvýšenou účinnosťou pri odstraňovaní organických látok s obsahom dusíka v porovnaní s bežnými hydrokrakačnými katalyzátormi pri hydrokrakovaní uhľovodíkových prísunov. Ďalej potom katalyzátory podľa tohto vynálezu sa vyznačujú v porovnaní s bežnými nižším stupňom znehodnotenia.

Na obrázku 1 je nanášaná selektivita katalyzátora podľa tohto vynálezu v porovnaní s katalyzátormi s distribúciou veľkosti pórov mimo rámec hodnôt katalyzátora podľa tohto vynálezu.

Znalí na tomto úseku vyhodnotia iste kladne plný rozsah katalytickej sústavy a postup, ako bol zhrnutý vyššie a budú schopní uviesť postup do praxe v celom jeho rozsahu popisu hlavných rysov katalytickej sústavy a postupu, ako je ďalej ešte popísaný.

Objav podľa tohto vynálezu sa zakladá na spôsobe výroby mazacích olejov, ktorý zahrňuje hydrokrakovanie uhľovodíkového prísunu za použitia katalyzátora s malým množstvom zeolitovej zložky a so štruktúrou pórov s vysokou hustotou pórov s priemerom v oblasti od 40 do 100 Å a rovnako s vysokou hustotou pórov s priemerom nad asi 200 Å.

Uhľovodíkový prísun, z ktorého sa vyrábajú mazacie oleje, obsahuje zvyčajne aromatické zlúčeniny, ako i normálne a vetvené parafíny s veľmi dlhými reťazcami. Tieto prívody majú zvyčajne b.v. v rozsahu plynových olejov. Za výhodný prísun možno označiť vákuové plynové oleje s rozsahom b.v. od 350 do 590 °C, ako i zvyšné oleje po odstránení asfaltu s b.v. v rozmedzí asi 480 až 650 °C. Môžu sa rovnako použiť i redukované oleje s vysokým b.v., lupkové oleje, oleje po skvapalnení uhlia, oleje po destilácii koksu, tepelné krakované oleje a akékoľvek iné zvyšné ťažké oleje. Je výhodné, ak má prívod uhľovodíkovej zmesi b.v. nad 200 °C, s výhodou v rozmedzí od asi 225 do 650 °C.

Pri obchodne vykonávaných postupoch sa môže hydrokrakovanie vykonávať ako jednostupňový postup alebo ako viacstupňový postup za použitia počiatočného stupňa zbavenia dusíkatých a sírnych látok. Hydrokrakujúci stupeň podľa tohto vynálezu sa dá vykonávať stykom prísunu s pevným stacionárnym lôžkom katalyzátora alebo s pevným fluidizovaným lôžkom alebo s pomocou transportného lôžka. Jednoduchým, a preto výhodným vyhotovením je postup v trojnásobnom sprchovom usporiadaní, kde sa prísun pohybuje za sprchovania v stacionárnom pevnom lôžku, s výhodou za prítomnosti vodíka. Pokiaľ sa uhľovodíkové prísuny vyznačujú vysokým obsahom dusíka a síry, je v takom prípade výhodné pracovať s použitím predstupňa, kedy sa odstráni určitý podiel dusíka a síry. Za použitia tohto predstupňa je hydrokrakujúci katalyzátor schopný pracovať účinnejšie po dlhšiu dobu než ako je to v prípade prísunu s vysokým obsahom dusíka a síry. Zvyčajne používané hydrokrakujúce postupy potom v podstate odstránia všetky zvyšné podiely síry a dusíka. Zvyčajne uhľovodíkový prísun do hydrokrakovania sa má vyznačovať nízkym obsahom kovov, napríklad pod asi 200 ppm, to so zreteľom na vyvarovanie sa zlyhania katalyzátora a znehodnotenie katalyzátorového lôžka.

Hoci sa katalyzátor použitý pri tomto postupe vyznačuje výbornou stálosťou, účinnosťou a selektivitou indexu viskozity, musia sa napriek tomu voliť starostlivo podmienky pri reakcii, aby sa dosiahol očakávaný stupeň

konverzie za súčasného minimalizovania konverzie na menej žiaduce nižšie vriace produkty. Podmienky, ktorým je potrebné vyhovieť kvôli dosiahnutiu uvedených cieľov, budú závisieť od účinnosti katalyzátora i selektivity, ako i charakteristík prísunu, ako je rozmedzie bodov varu, obsah organodusíkatých látok a aromátov, ako i vlastná štruktúra. Hoci reakčné podmienky sú závislé od kompromisu celkovej účinnosti, t.j. konverzie a selektivity, jedným rysom tohto vynálezu je, že selektivita zostáva vysoká i za vysokej konverzie a že konverzia na menej žiaduce nižšie vriace podiely sa minimalizuje pri výrobe mazacích olejov ako výsledných produktov.

Selektivita vo vzťahu k hydrokrakovaniu za účelom výroby mazacieho oleja sa vzťahuje na výšku vzostupu indexu viskozity uhľovodíkového prísunu ako výsledok hydrokrakovania. Za daného rozsahu konverzie prísunu sa vysoká selektivita vzťahuje k veľkému vzostupu indexu viskozity počas hydrokrakovania. Postupne potom nižšie selektivity znamenajú menší vzostup indexu viskozity za konštantného rozsahu konverzie. Vysoká selektivita indexu viskozity katalyzátora, použitého pri tomto postupe, sa prejaví vysokým výťažkom mazacieho oleja v priebehu hydrokrakovania.

Typicky potom podmienky pri hydrokrakovaní zahrňujú teplotu v rozsahu 204 °C až 510 °C, tlak v rozsahu 500 až 3 500 psig (3 550 - 24 200 KPa abs.), prietokovú hodinovú rýchlosť kvapaliny v rozsahu 0,1 do 20,0 a celkový prísun vodíka v rozsahu 200 až 20 000 SCF vodíka na barel uhľovodíkového prísunu (43 - 4 300 std 1 H_2/kg prísunu).

Za použitia tu vyššie zmienených podmienok pri hydrokrakovaní sa môže konverzia prísunu na produkt hydrokrakovania pohybovať v rozsahu od asi 10 do asi 80 % hmotnostne. Ale vyššie stupne konverzie sa zvyčajne prejavia v nižšej selektivite a väčšom množstve ľahkých, skôr ako stredných destilačných podielov ako produktov. Takže je potrebné voliť kompromis medzi konverziou a selektivitou, pričom výhodným rozsahom konverzie je oblasť asi 10 až asi 70 %. Vyváženie reakčných podmienok na dosiahnutie očakávaného výsledku je čiastočne otázkou rutinného prístupu na tomto úseku. Ako sa tu

následný výraz používa, je pojem konverzia myslený tak, že sa frakcia prísunu s bodom varu nad potrebnou teplotou prevádza na produkty s teplotou varu nižšou. Všeobecne povedané, potrebnou teplotou sa myslí minimálna teplota varu prísunu.

Katalyzátor, ako sa použije pri postupe podľa tohto vynálezu, má štruktúru pórov, ktorá podmieňuje účinnosť katalyzátora pri hydrokrakovaní za vzniku mazacieho oleja potrebnej kvality, a to zahrňuje objem pórov v rozsahu medzi asi 0,25 a asi 0,60 cm^3/g, s výhodou medzi asi 0,25 až asi 0,45 cm^3/g so stredným priemerom pórov medzi asi 40 až asi 100 Å, s výhodou medzi asi 40 až asi 80 Å s tým, že najmenej asi 5 %, s výhodou najmenej asi 10 % a najvýhodnejšie najmenej asi 15 % objemov pórov sú póry s priemerom väčším ako asi 200 Å, s výhodou nad asi 350 Å. Pri obzvlášť výhodnom vyhotovení má katalyzátor objem pórov najmenej asi 1 % z objemu pórov s priemerom nad asi 1 000 Å. Ako sa tu používa výraz "stredný priemer pórov", znamená to vyjadrenie v tom zmysle, že súborný objem pórov versus ich priemer zodpovedá 50 % z celkového objemu pórov katalyzátora pri meraní ortuťovou porozimetriou alebo porozimetriou fyzisorpcie dusíka.

Katalyzátor použitý pri hydrokrakovacích postupoch je aluminosilikátový zeolit s veľkými pórmi. Takéto zeolity sú na tomto úseku známe a patria sem napríklad zeolity X, Y, ultrastabilné Y, dezaluminovaný Y, faujasit, ZSM-12, ZSM-18, L, mordenit, beta, offretit, SSZ-24, SSZ-25, SSZ-26, SSZ-31, SSZ-33, SSZ-35 a SSZ-37, SAPO-5, SAPO-31, SAPO-36, SAPO-40, SAPO-41 a VPI-5. Zeolity s veľkými pórmi sú zvyčajne definované ako tie, ktoré majú 12 - členné pórové otvory. V "Atlas of Zeolite Structure Types", W. M Meier a D. H. Olson, 3. vyd., Butterworth - Heinemann, 1992, je popísaná totožnosť takýchto zeolitov a príklady vhodných látok.

Jedným zo zeolitov, ktorý sa pokladá za dobrý východiskový materiál pre prípravu hydrokrakujúcich katalyzátorov, je veľmi dobre známy zeolit Y, pozri americký patentový spis 3 130 007, 21. apríl 1964. Bol popísaný celý rad modifikácií tohto materiálu, jednou z nich je ultrastály Y zeolit, pozri americký

patentový spis 3 536 605, 27. október 1970. Kvôli ďalšiemu zvýšeniu použiteľnosti syntetického Y zeolitu sa pridávajú ďalšie zlúčeniny a tak napríklad americký patentový spis 3 835 027, 10. september 1974, Ward a spol., popisuje hydrokrakačné katalyzátory obsahujúce najmenej jeden amorfný žiaruvzdorný oxid, kryštalický zeolitický aluminosilikát a hydrogenačnú zložku, zvolenú z kovov skupiny VI a VIII, ich sírnikov a oxidov.

V americkom patentovom spise 5 171 422 popisuje Kirker a spol. zeolit Y, zbavený hliníka, na hydrokrakovanie uhľovodíkov.

Výhodným zeolitom pre postup podľa tohto vynálezu je taký so štruktúrou faujasitu, ako je zeolit Y, ultrastabilný zeolit Y a zeolit Y zbavený hliníka. So zreteľom na optimalizovanie všeobecne protichodných aspektov malého zanášania katalyzátora nečistotami a vysokou selektivitou indexu viskozity katalyzátora obsahuje katalyzátor všeobecne menej ako asi 20 %, s výhodou menej ako asi 10 % a najvýhodnejšie menej ako asi 8 % a ešte ďaleko výhodnejšie v rozsahu od asi 2 do asi 6 % zeolitu na podklad zbavený prchavých podielov. Hoci do širokého rozsahu mnohých variantov zeolitov patria mnohé látky, pre hydrokrakovacie účely sú výhodnými zeolitmi tie s nízkou až strednou celkovou aciditou, typicky s molárnym pomerom oxidu kremičitého k hlinitému v rozsahu od asi 5 do asi 100, výhodnejšie od asi 10 do asi 60. Hoci sa predpokladá, že výťažok mazadla nie je podstatnejšie ovplyvnený použitím zeolitu s nízkym pomerom oxidu kremičitého k hlinitému, javí sa tu snaha k produkcii nízko - hodnotných a nízko - vriacich produktov počas hydrokrakovania za vysokých konverzií so zeolitom s nízkym pomerom oxidu kremičitého k hlinitému. Použitie zeolitu s vyšším pomerom oxidu kremičitého k hlinitému sa prejaví snahou tvoriť nemazné frakcie s vyšším bodom varu.

Hydrogenačnou zložkou môže byť najmenej jeden ušľachtilý kov a/alebo najmenej jeden neušľachtilý kov. Z vhodných kovov prvej skupiny možno uviesť platinu, paládium a ďalšie členy platinovej skupiny ako je irídium a ruténium. Neušľachtilé kovy zahrňujú tie zo skupín VA, VIA a VIIIA periodickej

sústavy prvkov. Ako výhodné neušľachtilé kovy možno menovať chróm, molybdén, wolfrám, kobalt a nikel či ich kombinácie, hoci nikel s wolfrámom. Neušľachtilé kovy možno vopred previesť do formy sírnikov vystavením vplyvu plynu s obsahom síry, ako je sírovodík, za zvýšenej teploty, kedy sa forma oxidu takéhoto kovu prevedie do formy zodpovedajúceho sírnika.

Hydrogenačnú zložku možno vpraviť do katalyzátora akýmkoľvek prijateľným postupom, ako je zamiešanie v stupni premiešavania, impregnovaním alebo výmenou. Kov možno vniesť vo forme katiónovej, aniónovej alebo neutrálneho komplexu. Látka typu $Pt(NH_3)_4^{2+}$ a katiónové komplexy tohto typu budú iste vhodné pre nanesenie kovov na zeolit. Aniónové komplexy, ako je heptamolybdenan alebo metawolframan, lepšie ich ióny, sú rovnako použiteľné pre impregnovanie kovov na katalyzátory. Jeden zdroj či viacero zdrojov aktívnych látok pre hydrogenačnú zložku sa môže rovnako zmiešať so zeolitom a aktívnym zdrojom siliko - alumíniovej matrice počas prípravy katalyzátora. Aktívne zdroje hydrogenačných zložiek zahrňujú napríklad akýkoľvek z materiálov, majúci formu, ktorá nie je škodlivá so zreteľom na katalyzátor a z ktorej vznikne očakávaná hydrogenačná zložka počas prípravy, počítajúc do toho akékoľvek sušenie, kalcinovanie a redukčné stupne pri príprave katalyzátora. Medzi typické soli, ktoré možno použiť ako zdroje hydrogenačnej zložky, patria dusičnany, octany, sírany a chloridy.

Podiel hydrogenačnej zložky môže kolísať od asi 0,01 do 45 % hmotnostne, normálne to býva od asi 0,1 do asi 35 % hmotnostne. Presné množstvo bude pochopiteľne kolísať v závislosti od povahy zložiek, pričom viac či menej aktívne ušľachtilé kovy, najmä platina, budú vhodnejšie ako kovy menej ušľachtilé. V tejto prihláške zahrňuje výraz ušľachtilý kov jeden či viacero z prvkov, ako sú ruténium, ródium, paládium, osmium, irídium alebo platina. Výraz základný kov zahrňuje jeden či viacero kovov zo skupiny VB, VIB a VIII, počítajúc do toho napríklad vanád, chróm, molybdén, wolfrám, železo, kobalt a nikel. Používa sa najmä kombinácia týchto základných kovov, ako sú zo skupiny VIII nikel či kobalt v kombinácii s kovmi skupiny VIB, ako je wolfrám či molybdén, pričom takýto základný kov sa zvyčajne vopred prevádza do

formy sírnika v katalyzátore vo chvíli, alebo predtým, kedy sa katalyzátor uvádza do chodu. Výhodný katalyzátor pre tento postup obsahuje v množstve od asi 1 do asi 15 % hmotnostne, s výhodou od asi 2 do asi 10 % hmotnostne najmenej jedného základného kovu skupiny VIII, počítané ako zodpovedajúci monooxid a v rozsahu od asi 5 do asi 30 % hmotnostne, s výhodou od asi 10 do asi 25 % hmotnostne najmenej jedného kovu skupiny VIB, rátané ako trioxid.

Zeolit môže byť preložený matričným materiálom povahy poréznych anorganických oxidov alebo zmesí takýchto materiálov, ako je oxid kremičitý, hlinitý, titaničitý, horečnatý, kremičito-hlinitý, kremičito - horečnatý, kremičito - zirkoničitý, kremičito - toričitý, kremičito - berylnatý, kremičito - titaničitý, titaničito zirkoničitý ako i ternárnymi prípravkami so zložením kremík, hliník, tórium; kremík, hliník, titán; kremík, hliník, horčík a kremík - horčík - zirkón, vo forme oxidov. Matrica môže byť vo forme bloku. Za výhodný podklad na uľahčenie prípravy katalyzátora a na zlepšenie ako fyzikálnych vlastností je potrebné pokladať oxid hlinitý a ešte výhodnejší je zeolit, zložený z matričného materiálu oxidov kremičitého a hlinitého s najmenej 1 % ďalšieho spojiva typu oxidu hlinitého. Pokiaľ sa zeolit skladá spolu s jedným či viacerými matričnými materiálmi povahy anorganického oxidu pri príprave katalyzátora, potom katalyzátor obsahuje od asi 10 do asi 90 % hmotnostne, s výhodou od asi 45 do asi 75 % hmotnostne matričného materiálu povahy anorganického oxidu. Matričný materiál povahy oxidov kremičitého a hlinitého, vhodný na prípravu katalyzátora pre tento postup, má molárny pomer oxidu kremičitého k hlinitému v rozsahu medzi 10/90 a 90/10, výhodnejšie od asi 20/80 do 80/20 a najvýhodnejšie od asi 25/75 do asi 75/25. Zomletý a zrnený katalyzátor, obsahujúci hydrogenačné kovy a majúci to isté zloženie ako katalyzátor pre hydrokrakovanie, sa môže tiež použiť ako zdroj matričného materiálu povahy anorganických oxidov. Je výhodné, ak je matričný materiál povahy anorganických oxidov, použitý pri príprave katalyzátora, jemne zomletý na čiastočky veľkosti 50 mikrónov či menej, výhodnejšie v rozsahu 30 mikrónov či menej, najvýhodnejšie 10 mikrónov či menej.

Zeolit môže byť rovnako zmiešaný s inaktívnymi materiálmi, ktoré prípadne slúžia ako riedidlo na kontrolu podielu konverzie pri postupe hydrokrakovania, aby došlo k ekonomickému vzniku produktov bez použitia ďalších kontrolných prostriedkov pre sledovanie rýchlosti a priebehu reakcie. Medzi prírodné hlinky, ktoré možno miešať s katalyzátorom, patrí montmorillonit, ďalej látky z kaolínovej skupiny, kam patria subbentonity a kaolíny známe pod názvami Dixie, McNamee, Georgia a Florida, ako i ďalšie látky, kde hlavným minerálnym podielom je halloyzit, kaolinit, dickit, nakrit alebo anauxit. Ako podklad sa môžu použiť tiež vláknité hlinky, ako je halloyzit, sepiolit a atapulgit. Tieto hlinky možno použiť v pôvodnom surovom natívnom stave, ako prichádza, ako originály alebo sa môžu upravovať na začiatku kalcinovaním, úpravou kyselinami či chemickým modifikovaním. Pokiaľ sa použijú pri postupe podľa tohto vynálezu, potom katalyzátor bude spravidla vo forme tabletiek, piluliek či výtlačkov alebo v akejkoľvek inej forme, ktorá sa pre ten alebo onen postup hodí.

Pri príprave katalyzátora pre tento postup sa zeolit a zdroj či zdroje anorganických matričných materiálov premiešajú s dostatočným množstvom vody tak, aby prchavý podiel zmesi sa pohyboval medzi 40 až 60 % hmotnostne, výhodnejšie medzi 45 až 55 % hmotnostne. Táto zmes sa potom tvaruje do požadovaných foriem a tepelnou úpravou tvarovaných čiastočiek sa získa katalyzátor. Výraz prchavý podiel, ako sa tu používa, zahrňuje materiály, ktoré unikajú za vysokých teplôt rovných 482 °C či vyšších. Tvar čiastočiek katalyzátora závisí od špecifickej aplikácie a podmienok vykonávaného postupu pri hydrokrakovaní a nie je nijako obmedzený na uvedené formy tabletiek, piluliek či výtlačkov; akúkoľvek inú hodiacu sa formu možno využiť. Hydrogenačné kovy možno pridať vnesením aktívneho zdroja kovu do zmesi pred tvarovaním a vyhrievaním.

Inak sa môže hydrogenačný kov pridať po tvarovaní a/alebo vyhrievaní za použitia postupov, inak všeobecne známych, napríklad impregnovaním.

Celková konverzná rýchlosť i pomer sa najprv kontroluje hlavne reakčnou teplotou a hodinovou rýchlosťou prietoku kvapaliny tak, aby sa získal očakávaný produkt s očakávanou hodnotou indexu viskozity. Postup možno vykonávať jednostupňovo v hydroprocesnom pásme s katalytickým systémom, obsahujúcim hydrokrakačný katalyzátor podľa tohto vynálezu. Ale dá sa tiež vykonávať v sústave vrstvených katalyzátorov s najmenej dvoma vrstvami katalyzátora s tým, že hydrokrakačný katalyzátor podľa tohto vynálezu upravuje prívod uhľovodíkov, ktorý bol predtým upravený v prvom hydrokonverznom pásme. V tomto vrstevnom katalytickom systéme dochádza v prvom hydrokonverznom pásme k určitému krakovaniu a k odstráneniu dusíka i síry z prívodu pred vlastným kontaktom s hydrokrakačným katalyzátorom. S výhodou je potom obsah organických dusíkatých zlúčenín v toku z prvej vrstvy katalyzátora pod asi 500 ppm, výhodnejšie pod asi 250 ppm a najvýhodnejšie pod asi 100 ppm. Táto prvá horná vrstva katalyzátora všeobecne zahrňuje hydrokonverzný katalyzátor obsahujúci hydrogenačnú zložku zo skupiny VI a/alebo VIII na podklade z oxidu kremičitého alebo kremičitého a hlinitého. Výhodné hydrogenačné zložky pre hydrogenačný katalyzátor sú nikel, molybdén, wolfrám a kobalt či ich kombinácie. Do hydrokonverzného katalyzátora sa môže pridať so zreteľom na zvýšenie jeho účinnosti i stálosti aktívny zeolit, ako je zeolit typu Y, s výhodou potom zeolit typu Y s pomerom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému pod asi 10. Relatívne množstvo katalyzátora, použitého v rôznych vrstvách katalyzátora, je špecifické pre každý reaktorový systém a použitý prívod suroviny, a závisí napríklad od obtiažnosti operačných podmienok, bodu varu prívodu, množstva heteroprvkov ako je dusík a síra v prívode i od vlastností mazacieho oleja ako výrobku.

Typicky možno uviesť, že v sústave katalyzátorov, obsahujúcej vrstvu hydrokonverzného katalyzátora a vrstvu hydrokrakujúceho katalyzátora má byť objemový pomer hydrokonverzného katalyzátora k hydrokrakujúcemu katalyzátoru v rozmedzí medzi asi 1/99 až asi 99/1, s výhodou medzi asi 10/90 k 50/50.

Podmienky hydrokonverznej reakcie vo vrstve hydrokonverzného katalyzátora môžu byť rovnaké ako sú podmienky vo vrstve hydrokrakujúceho katalyzátora alebo sa môžu odlišovať. Všeobecne povedané, podmienkami pri hydrokonverzii je teplota v rozsahu od 204 °C do 510 °C a tlak v rozmedzí 500 až 3 500 psig (3 550 - 24 200 KPa abs.), prietoková rýchlosť kvapaliny v rozmedzí 0,1 až 20,0 s celkovým prísunom vodíka 43 - 4 300 std vodíka na kg prívodu.

Mazací olej, vyrobený hydrokrakujúcim spôsobom podľa tohto vynálezu bude mať vysoký index viskozity, nízky obsah ako dusíka, tak i síry. Pred ďalším vlastným spracovaním sa môže destiláciou rozčleniť na dve či viacero frakcií s rôznymi b.v. s tým, že každá z frakcií je charakterizovaná svojou zvláštnou hodnotou indexu viskozity a najmä potom obsahom dusíka i síry. Všeobecne povedané, jedna z frakcií bude mať index viskozity vyšší ako 85, s výhodou vyšší ako 90. Avšak index viskozity môže byť tak vysoký, že dosahuje hodnoty 125 alebo i 130 v závislosti od prísunu, ktorý sa spracováva. Hoci sú tu dostupné postupy pre stanovenie indexu viskozity voskovitých skladov, tu uvádzané hodnoty indexu viskozity sa týkajú mazacích skladovaných olejov, ktoré boli zbavené voskov pomocou rozpúšťadiel za použitia postupov inak všeobecne známych za bodu tuhnutia -10 °C.

Katalyzátorom podľa tohto vynálezu sa odstráni z prísunu podstatný podiel organodusíkatých i organosírnych látok. Tieto reakcie s odstránením heteroatomárnych zlúčenín sú dôležité, pretože organicky viazaný dusík a v menšej miere organické zlúčeniny síry sa vyznačujú zhubným účinkom pri ďalšom spracovávaní mazacích olejov, ako je zbavovanie voskov a úprava vodíkom. Produkty vznikajúce odstráňovaním heteroatómu, ako je amoniak a sírovodík, sú podstatne menej škodlivé pri týchto následných postupoch.

Obsahy dusíka a síry v pripravenom mazacom oleji alebo prinajmenšom v jednej z jeho frakcií po destilácii sa budú pohybovať okolo menej ako 25 ppm, zvyčajne menej ako 10 ppm, pričom často možno pozorovať obsahy tak nízke, ako je 1 ppm či ešte menej. V skutočnosti je dôležitým rysom katalyzátora pri

tomto postupe to, že dusíkaté zlúčeniny sa prevedú na amoniak oveľa rýchlejšie a z väčšej miery ako je to pri použití katalyzátorov inak bežných pri týchto postupoch.

Zásoby mazacieho oleja z hydrokrakujúceho stupňa možno zbaviť voskov hneď po hydrokrakovaní. Možno to vykonať jedným či viacerými postupmi, ktoré sú inak známe, počítajúc do toho devoskovanie rozpúšťadlami alebo katalytické. Pre tieto účely možno použiť zeolity ako sú ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 a ZSM-38 a postupy ich použitia sú popísané v amerických patentových spisoch 3 700 585, 3 894 938, 4 176 050, 4 181 598, 4 222 855, 4 229 282 a 4 247 388. Zeolit SSZ-32 a postup devoskovania s použitím tohto druhu sa popisuje v amerických patentových spisoch 5 053 373 a 5 252 527, na ktoré sa tu odkazuje. SAPO-11 a spôsob zbavenia sa vosku za použitia SAPO-11 je popísaný v americkom patentovom spise 4 859 311, na ktorý sa tu tiež odkazuje.

Devoskovanie sa zvyčajne vykonáva za teplôt v rozsahu od asi 200 °C do asi 475 °C a tlakov od asi 15 psig (205 KPa) do asi 3 000 psig (20 800 KPa abs.) za priestorovej rýchlosti medzi asi 0,1 až 20 a recyklačných pomerov vodíka medzi 107 až 6 400 std vodíka na kg prísunu oleja. Katalyzátor pri zbavovaní sa vosku môže obsahovať hydrogenačnú zložku, najmä potom kov zo skupiny VIII, ako je kobalt, nikel, paládium a platina.

Často je žiaduce použiť mäkkú hydrogenáciu (často označovanú ako hydrofinišovanie) so zreteľom na prípravu stálejšieho mazacieho oleja. Tento stupeň sa dá vykonávať pred postupom zbavovania sa vosku alebo po ňom, s výhodou po ňom. Vykonáva sa to typicky za teplôt od asi 190 °C do asi 340 °C a tlakov od asi 400 psig (2 860 KPa abs.) do asi 3 000 psig (20 800 KPa abs.) za priestorových rýchlostí medzi 0,1 až 20 a recyklačných rýchlostí vodíka medzi 86 až 320 vodíka na kg prísunu oleja. Použitý hydrogenačný katalyzátor musí byť dostatočne aktívny, aby totiž nielen hydrogenoval olefíny, diolefíny a sfarbujúce látky vo frakciách mazacieho oleja, ale aby i znížil obsah aromátov. Stupeň hydrofinišovania je veľmi blahodarný na prípravu stabilných mazacích

olejov, pretože mazacie oleje pripravené z hydrokrakovaných skladovaných prísunov majú snahu byť nestále na vzduchu a pri účinku svetla s tým, že majú snahu vytvárať samovoľne a rýchle zhluky.

Medzi vhodné hydrogenačné katalyzátory patria bežné kovové hydrogenačné katalyzátory, najmä kovy zo skupiny VIII ako je kobalt, nikel, paládium a platina. Kov je zvyčajne na nosiči ako je bauxit, oxid hlinitý, silikagel, zložky obsahujúce oxid kremičitý a hlinitý a kryštalické aluminosilikátové zeolity. Obzvlášť výhodným hydrogenačným kovom je paládium, ak je to žiaduce, môžu sa použiť niektoré z neušľachtilých kovov VIII skupiny, môžu sa použiť oxidy a sírniky kovov. Vhodné katalyzátory sú popísané v amerických patentových spisoch 3 852 207, 4 157 294, 3 904 513 a 4 673 487, na ktoré sa tu odkazuje.

Tieto a iné ďalšie špecifické aplikácie katalyzátora a postupu podľa tohto vynálezu sú doložené v nasledujúcich príkladoch.

Príklady

Príklad 1

Pripraví sa roztok dusičnanu nikelnatého rozpúšťaním 142,4 g zodpovedajúceho hexahydrátu v 120 ml vody, zbavenej iónov a opatrne sa primieša 10,3 g 70 % - nej kyseliny dusičnej, ďalej roztok 204,13 g metawolframanu amónneho v 220 ml vody, zbavenej iónov. Hodnota pH roztoku: 2,70.

Ďalej sa pripraví zmes 107,8 g oxidu hlinitého (Plural), zbaveného prchavých látok, 28,8 g ultrastabilného zeolitu Y (PG/Conteka CBV-760), zbaveného prchavých látok s molárnym pomerom oxidu kremičitého k hlinitému 62 a 363,4 g Siral-u 40 (Condwa), zbaveného prchavých látok, pomer oxidu kremičitého k hlinitému 40/60 a táto zmes sa v malom mixéri mieša 5 minút. Teplota vykurovacieho plášťa mixéru sa udržiava v rozmedzí 60 až 71 °C za pomalého pridávania 133 ml vody, zbavenej iónov. Po 3 minútach sa pridá roztok, obsahujúci dusičnan nikelnatý a kyselinu dusičnú a za ďalšie 3 minúty roztok

metawolframanu amónneho. V miešaní sa pokračuje ďalších 7 minút. Hodnota pH pripravenej zmesi: 4,07, obsah prchavých podielov 49,8 %.

Zo zmesi sa pripravia výtlačky o hrúbke 2,5 cm a tie sa umiestnia na sieťovej podložke a všetko sa suší hodinu za teploty 160 °C. Sušené výtlačky sa vyhrejú v priebehu 1,5 hodiny na teplotu 510 °C a za tejto teploty sa udržiavajú hodinu pod prúdom suchého vzduchu (0,057 m^3 za hodinu).

Príklad 2

Pripraví sa roztok dusičnanu nikelnatého rozpustením 156,9 g hexahydrátu v 120 ml vody zbavenej iónov a opatrne sa pridá 10,3 g 70 %-nej kyseliny dusičnej.

Oddelene sa rozpustí 178,8 g metawolframanu amónneho v 220 ml vody, zbavenej iónov, hodnota pH tohto roztoku: 2,77.

V malom mixéri sa zmieša 105 g oxidu hlinitého (Catapal, Engelhard) zbaveného prchavých podielov, 35,0 g ultrastabilného Y zeolitu CBV-500 (PQ/Conteka), zbaveného prchavých podielov, veľkosť čiastočiek okolo 2 mikrónov, pomer oxidov kremičitého a hlinitého 5,7 a 290,0 g Siral-u 40 (Condea, pomer oxidu kremičitého a hlinitého 40/60), zbaveného prchavých podielov. Použije sa malý BP mixér, miešanie trvá 5 minút (teplota vykurovacieho plášťa sa udržiava v rozmedzí 60 až 71 °C), pomaly sa pridáva 125 ml vody, zbavenej iónov. Po 3 minútach sa pomocou spreja vnáša roztok dusičnanu nikelnatého a po piatich minútach ďalšieho miešania sa pridáva roztok metawolframanu amónneho s následným miešaním 5 minút.

Oddelene 70,0 g bežného obchodného katalyzátora pre hydro - úpravu s obsahom niklu, wolfrámu, oxidu kremičitého a hlinitého s približne rovnakým zložením ako je katalyzátor pripravený podľa tohto príkladu, ale zbavený prchavých podielov, sa zomelie na čiastočky s optimálnou veľkosťou pod asi 10 mikrónov, pridáva sa pomaly a zmes sa mieša ďalších 9 minút. Po zmeraní hodnoty pH: 4,35, obsah prchavých podielov 50,1 %.

Zo zmesi sa pripravia výtlačky o hrúbke 2,5 cm a tie sa umiestnia na sieťovanej podložke a vyhrievajú hodinu na 160 °C. Vysušené výtlačky sa ďalej zahrievajú 1,5 hodiny na 510 °C a udržiavajú sa na teplote 510 °C hodinu v prúde suchého vzduchu (0,057 m^3 za hodinu).

Vlastnosti katalyzátorov sú uvedené v ďalšej tabuľke:

	Príklad	
Zloženie katalyzátora	1	2
	hmot.%	hmot. %
hliník	23.7	23.3
nikel	3.84	5.36
kremík	10.9	10.5
wolfrám	19.7	20.3
Objem pórov ortuťovou porozimetriou (ASTM D4284)		
celkovo	0.3158 cm^3/g	0.395 cm^3/g
makropóry	0.0394 cm^3/g	0.0918 cm^3/g
hustota čiastočiek	1.44 g/cm^3	1.33 g/cm^3

Príklad 3

Katalyzátor A

Katalyzátor podľa tohto vynálezu sa testuje takto: pri každom teste sa poloprevádzkové zariadenie naplní vrstvou hydrokonverzného katalyzátora, obsahujúceho zeolit a vrstvou hydrokrakujúceho katalyzátora podľa tohto vynálezu, obsahujúceho 4 % zeolitu (katalyzátor A), kde objemový pomer hydrokonverzného katalyzátora k hydrokrakujúcemu katalyzátoru je zhruba 1/2.

Po prevedení katalyzátora na sulfid sa katalyzátor testuje použitím prívodu štandardného vákuového oleja (za tlaku 15 300 KPa abs.) a 0,48 LHSV za kontroly teploty, aby sa tak dosiahla cieľová konverzia. Produkty sa frakcionujú, frakcia s b.v. nad 343 °C sa pomocou rozpúšťadiel zbaví vosku a stanoví sa

index viskozity. Na obrázku 1 sú výsledky testovania za použitia určitého počtu katalyzátorov podľa tohto vynálezu súčasne s údajmi, zachytávajúcimi index viskozity produktu získaného nad teplotu 343 °C vo funkcii rozsahu konverzie.

Katalyzátor B

Opakuje sa test s použitím vrstveného katalyzátorového systému s hydrokonverznou katalyzátorovou vrstvou, obsahujúcou štandardný zeolit, pokrytou katalyzátorom s rovnakou distribúciou veľkosti pórov, ako v prípade katalyzátora A a s 10 % zeolitu (katalyzátor B). Selektivita indexu viskozity s údajmi z tohto testu, čo je rovnako obsiahnuté v obrázku 1, sa rovná tej istej z porovnávacieho príkladu katalyzátora C (ešte nasleduje).

Katalyzátor C

Opakuje sa test s použitím vrstveného katalyzátorového systému s hydrokonverzným katalyzátorom, obsahujúcim štandardný zeolit, s vrstvou bežného nezeolitického hydrokrakujúceho katalyzátora (katalyzátor C). Z údajov z tohto testu, rovnako zahrnutého do obrázku 1 vyplýva, že selektivita indexu viskozity tohto katalyzátora bola o 5 čísel indexu viskozity nižšia v porovnaní s katalyzátorom A.

Katalyzátor D

Opakuje sa test za použitia vrstveného katalytického systému s hydrokonverzným katalyzátorom, obsahujúcim štandardný zeolit, s vrstvou katalyzátora s distribúciou veľkosti pórov menšou v porovnaní s katalyzátorom A a s 10 % zeolitu (katalyzátor D). Z údajov tohto testu, rovnako zahrnutých do obrázku 1 vyplýva, že došlo k zníženiu selektivity indexu viskozity ešte ďalej, ak bol použitý katalyzátor, obsahujúci väčšie množstvo zeolitu a majúci distribúciu veľkosti pórov mimo rámec katalyzátora podľa tohto vynálezu.

Sú tu možné mnohé variácie a obmeny tohto vynálezu, ktoré sú možné vo svetle techniky i príkladov, podporujúcich tento vynález. Predpokladá sa preto, že v rozsahu pripojených patentových nárokov sa dá vynález uviesť do praxe i inak, ako je to popísané v pripojených príkladoch.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby zásoby mazacích olejov, **vyznačujúci sa tým**, že sa uvádza do styku za hydrokrakujúcich podmienok uhľovodíkový prísun s katalyzátorom, obsahujúcim zeolit, hydrogenačnú zložku a materiál povahy matrice z anorganického oxidu s tým, že katalyzátor má objem pórov v rozsahu medzi asi 0,25 a asi 0,60 cm^3/g so stredným priemerom pórov medzi asi 40 Å a asi 100 Å, pričom najmenej asi 5 % z objemu pórov sú póry, majúce priemer vyšší ako asi 200 Å.

2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že stredný priemer pórov je medzi asi 40 a asi 80 Å.

3. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že najmenej asi 10 % z objemu pórov je v póroch, majúcich priemer väčší ako asi 200 Å.

4. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že najmenej asi 15 % z objemu pórov je v póroch, majúcich priemer väčší ako asi 200 Å.

5. Spôsob podľa nároku 4, **vyznačujúci sa tým**, že najmenej asi 1 % z objemu pórov je v póroch, majúcich priemer väčší ako asi 1 000 Å.

6. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa zeolit zo skupiny, ktorú tvorí zeolit Y, zeolit Y zbavený hlinitých podielov a ultrastabilný zeolit Y.

7. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že katalyzátor obsahuje od asi 1 do asi 20 % hmotnostne zeolitu.

8. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa katalyzátor, obsahujúci od asi 1 do asi 10 % hmotnostne zeolitu.

9. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa zeolit s molárnym pomerom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému v rozmedzí od asi 5 do asi 100.

10. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa zeolit s molárnym pomerom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému v rozmedzí od asi 5 do asi 60.

11. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa katalyzátor s obsahom od asi 0,01 do asi 45 % hmotnostne hydrogenačnej zložky.

12. Spôsob podľa nároku 11, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa hydrogenačná zložka s obsahom od asi 5 % do asi 30 % hmotnostne, prepočítané na trioxid kovu, najmenej jeden kov zo skupiny VIB ako je wolfrám či molybdén alebo ich kombinácie.

13. Spôsob podľa nároku 12, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa hydrogenačná zložka s obsahom od asi 1 % do asi 15 % hmotnostne, prepočítané na monooxid kovu, najmenej jeden kov zo skupiny VIII zo skupiny, ktorú tvorí nikel, kobalt alebo ich kombinácie.

14. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa katalyzátor obsahujúci od asi 30 % do asi 90 % hmotnostne matrice ako materiálu povahy anorganických oxidov.

15. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa matrica ako materiál povahy anorganických oxidov zo skupiny, ktorú tvorí oxid hlinitý, oxid kremičitohlinitý a ich kombinácie.

16. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako uhľovodíkový prísun používa vákuový plynový olej s rozsahom b.v. od asi 150 °C do asi 590 °C.

17. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa používa ako uhľovodíkový prísun zvyšný olej, zbavený asfaltu s b.v. v rozsahu od asi 480 °C do 680 °C.

18. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa pracuje za podmienok hydrokrakovania za teploty v rozsahu od asi 204 °C do 510 °C a za tlaku v rozsahu od asi 500 do 3 500 psig (3 550 - 24 200 KPa abs.) s hodinovou rýchlosťou kvapaliny v rozmedzí 0,1 až 20,0 s celkovým prísunom vodíka 43 - 4 300 std na kg uhľovodíkového prísunu.

19. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že zaručuje konverziu od asi 10 do asi 80 hmotnostných %.

20. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že frakcia nad 343 °C mazacieho oleja sa ďalej spracuje zbavením vosku, hydrofinišovaním alebo kombináciou týchto uvedených postupov.

21. Spôsob podľa nároku 20, **vyznačujúci sa tým**, že sa zbavovanie vosku vykonáva katalytickým odvoskovaním alebo za podmienok zbavenia sa vosku rozpúšťadlom.

23. Spôsob výroby mazacieho oleja, **vyznačujúci sa tým**, že sa uvádza do styku za podmienok hydrokrakovania uhľovodíkový prísun s katalyzátorom, obsahujúcim

a) od asi 1 do asi 10 % hmotnostne zeolitu so štruktúrou faujasitu,

b) od asi 1 do asi 15 % hmotnostne, prepočítané na monooxid, kovu, najmenej jedného kovu zo skupiny VIII, ako je kobalt, nikel a ich zmesi a od asi 5 do asi 30 % hmotnostne, prepočítané na trioxid kovu, najmenej jedného kovu zo skupiny VIB, ako je wolfrám, molybdén a ich zmesi,

c) od asi 45 do asi 75 % hmotnostne amorfného materiálu povahy matrice na podklade oxidu kremičitého a hlinitého, a

d) dostatok nosného materiálu povahy oxidu hlinitého na doplnenie hmotnosti na 100 %.

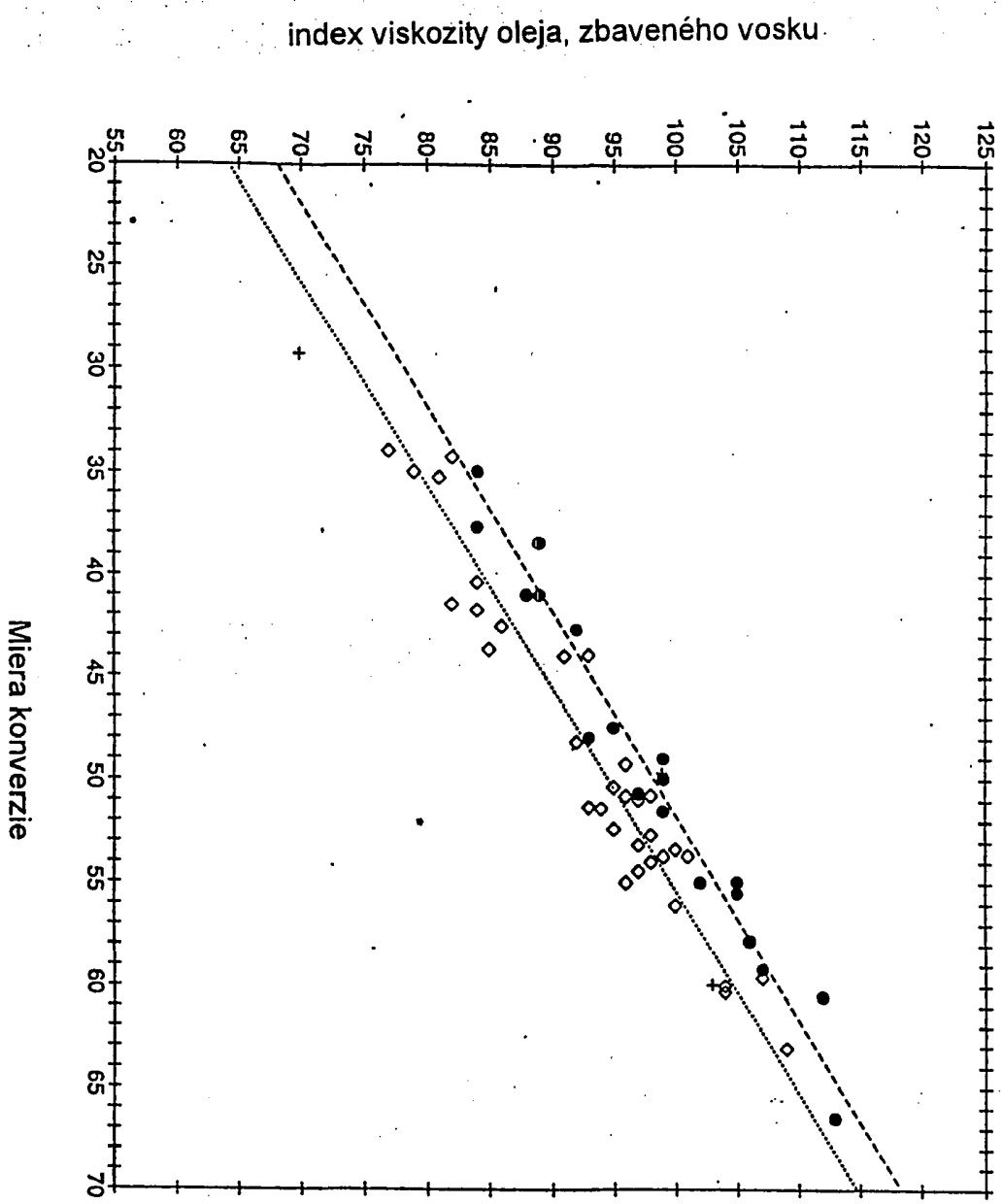
pričom katalyzátor má objem pórov v rozmedzí od asi 0,25 do asi 0,45 cm^3/g so stredným priemerom pórov medzi asi 40 Å a asi 100 Å s tým, že najmenej asi 5 % z objemu pórov sú póry s priemerom väčším ako asi 200 Å a s tým, že

uhľovodíkovým prísunom je vákuový plynový olej s b.v. v rozmedzí od asi 350 °C do 590 °C.

24. Spôsob výroby mazacieho oleja do zásoby, **vyznačujúci sa tým**, že sa

a) uvádza do styku za podmienok hydrokonverzie uhľovodíkový prísun s hydrokonverzným katalyzátorom za vzniku upraveného produktu s obsahom dusíka menej ako 100 ppm, a

b) takto upravený produkt sa za podmienok hydrokrakovania uvádza do styku s katalyzátorom, obsahujúcim zeolit so štruktúrou faujasitu, s hydrogenačnou zložkou a s materiálom povahy matrice na podklade oxidu kremičitého a hlinitého, pričom katalyzátor má objem pórov v rozsahu medzi asi 0,25 a asi 0,60 cm^3/g so stredným priemerom pórov medzi asi 40 Å a asi 100 Å, s tým, že najmenej asi 5 % objemu pórov sú póry, majúce priemer nad asi 200 Å.


index viskozity oleja, zbaveného vosku
Miera konverzie
• katalyzátor A
+ katalyzátor B
O katalyzátor C
* katalyzátor D

Obr.1