

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 950366 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **950366**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C10G 47/16
B01J 29/08
B01J 21/14**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.07.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **27.01.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.01.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **16.07.1993 PCT/US1993/006690**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

28.07.1992 US 920891

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Oil Company of California, 1201 West 5th Street Los Angeles, Cal. 90017, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Ward, John W., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Vetykrakkaus käyttämällä keskitisleitä tuottavaa katalyyttiä

Hydrokrackning under användning av mellandestillat producerande kataly t

Vetykrakkaus käyttämällä keskitisleidä tuottavaa katalyyttiä

Keksinnön tausta

5 Tämä keksintö koskee katalyyttistä vetykrakkausmenetelmää ja siinä käytettäväksi soveltuvaa katalyyttiä. Erityisesti keksintö koskee parannettua menetelmää keskitisletuotteiden valmistamiseksi käyttämällä katalyyttiä, joka antaa suurella selektiivisyydellä tulokseksi sellaisia tuotteita.

10 Öljynjalostajat tuottavat usein haluamiaan tuotteita, kuten turbiiniöljyä, dieselöljyä ja muita nestemäisiä hiilivetyjä, jotka tunnetaan keskitisleinä, samoin kuin alemmissa lämpötiloissa kiehuvia nesteitä, kuten teollisuusbensiniä ja bensiiniä, krakkaamalla raakaöljystä saatava hiilivetyisyöte vedyllä. Syötteitä, joita vedyllä useimmiten krakataan, ovat kaasuöljyt ja raskaat kaasuöljyt, joita eristetään raakaöljystä tislaamalla. Tyypillinen kaasuöljy sisältää huomattavan määrän, tavallisesti 15 vähintään noin 80 paino-%, hiilivetykomponentteja, jotka kiehuvat noin lämpötilan 370 °C (700 °F) yläpuolella. Tyypillisen raskaan kaasuöljyn kiehumislämpötila-alue on noin 20 320 - 570 (600 - 1 050 °F).

25 Vetykrakkaus tehdään yleensä saattamalla kaasuöljy tai muu sopiva syöte, joka on määrä käsitellä, tarkoituksenmukaisessa reaktioastiassa kosketuksiin sopivan vetykrakkauskatalyytin kanssa olosuhteissa, joissa lämpötila ja paine ovat korotettuja, vedyn ollessa läsnä sellaisen tuotteen aikaansaamiseksi, jolla kokonaisuudessaan on 30 alempi keskimääräinen kiehumislämpötila ja jossa hiilivetytuotteiden jakautuma on jalostajan haluama. Vaikka käyttöolosuhteilla vetykrakkausreaktorin sisällä on jonkin verran vaikutusta tuotteiden saantoon, vetykrakkauskatalyytti on tärkein saantoihin vaikuttava tekijä. Nykyisin 35 keskitisleidien kysyntä Yhdysvalloissa ei ole suurta ver-

rattuna bensiiniin; markkinatutkimukset viittaavat kuitenkin siihen, että keskitisleiden kysyntä kasvaa vuoden 2000 lähestyessä. Tästä syystä jalostajat ovat viime aikoina keskittyneet keskitislekatalyytteihin, jotka tuottavat selektiivisesti keskitislejakeita, kuten turbiiniöljyä ja dieselöljyä, jotka kiehuvat alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F).

Kolme tärkeintä katalyytin ominaisuutta, joiden perusteella keskitisleitä tuottavan vetykrakkauskatalyytin toimintaa arvioidaan, ovat aktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus. Aktiivisuus voidaan määrittää vertaamalla niitä lämpötiloja, joissa eri katalyyttejä täytyy käyttää muuten vakioissa vetykrakkausolosuhteissa syötteen ollessa sama, jotta saadaan aikaan määrätty prosenttiosuus, tavallisesti noin 60 %, lämpötilan 370 °C (700 °F) alapuolella kiehuvia tuotteita. Mitä alempi jollekin määrätylle katalyytille todettu aktiivisuuslämpötila on, sitä aktiivisempi kyseinen katalyytti on suhteessa katalyyttiin, jonka aktiivisuuslämpötila on korkeampi. Keskitisleitä tuottavien vetykrakkauskatalyyttien selektiivisyys voidaan määrittää edellä kuvatun aktiivisuustestin aikana, ja se mitataan halutun keskitisletuotteen alueella, esimerkiksi dieselöljyn tapauksessa alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F) ja turbiiniöljyn tapauksessa alueella 150 - 290 °C (300 - 550 °F), kiehuvan tuotteen prosenttiosuutena tuotteesta, joka kiehuu lämpötilan 370 °C (700 °F) alapuolella. Stabiilisuus on sen mitta, kuinka hyvin katalyytti säilyttää aktiivisuutensa pitkän ajanjakson kuluessa käsiteltäessä määrättyä hiilivetysyötettä aktiivisuustestin olosuhteissa. Stabiilisuus mitataan yleensä sinä lämpötilan muutoksena, joka vaaditaan vuorokautta kohden konversion säilyttämiseksi 60 til-%:na tai jossakin muussa sovitussa arvossa.

US-patenttijulkaisuissa 4 062 809 ja 4 419 271, joiden sisältö kokonaisuudessaan mainitaan täten viitteen-

nä, on esitetty kaksi erityyppistä, hyvin tehokasta, kes-
 kitisleitä tuottavaa vetykrakkauskatalyyttiä. US-patentti-
 julkaisun 4 062 809 mukainen katalyytti sisältää molybdee-
 nia ja/tai volframia ja nikkeliä ja/tai kobolttia piidiok-
 5 sidi-alumiinioksidikantajalla, joka on dispergoitu gamma-
 alumiinioksidiin. US-patenttijulkaisussa 4 419 271 on esi-
 tetty, että US-patenttijulkaisun 4 062 809 mukaista kata-
 lyyttiä voidaan parantaa lisäämällä kantajaan zeoliitti-
 alumiinisilikaattia, jolloin saadaan aikaan katalyytti,
 10 joka sisältää molybdeenia ja/tai volframia ja nikkeliä
 ja/tai kobolttia kantajalla, joka on zeoliittialumiinisi-
 likaatin, edullisesti ultrahydrofobisen zeoliitin, kuten
 zeoliitti LZ-10:n, ja gamma-alumiinimatriksiin dispergoi-
 tujen piidioksidi-alumiinioksidihiuukkasten seos. Zeoliitin
 15 mukanaolo kyseisessä katalyytissä lisää katalyytin aktii-
 visuutta vaikuttamatta merkittävästi selektiivisyyteen.

Vaikka edellä mainittujen patenttijulkaisujen mu-
 kaiset katalyytit ovat erittäin tehokkaita, keskitisleitä
 tuottavia vetykrakkauskatalyyttejä ja ovat osoittautuneet
 20 sopiviksi kaupallisissa olosuhteissa, aina on olemassa
 uusien vetykrakkauskatalyyttien tarve, joilla on parempi
 kokonaisaktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus vety-
 krakkauksessa keskitisleiden tuottamiseksi.

Yhteenveto keksinnöstä

25 Tämän keksinnön mukaisesti on nyt yllättäen havait-
 tu, että sellaisten keskitisleitä tuottavien vetykrakkaus-
 katalyyttien aktiivisuutta ja selektiivisyyttä, jotka si-
 sältävät yhtä tai useampaa hydrauskomponenttia sekä Y-zeo-
 liittia, jolla joko alkeiskopin koko on pienempi kuin noin
 30 2,445 nm (24,45 Å) tai sorptiokapasiteetti vesihöyryn suh-
 teen on pienempi kuin noin 10 paino-% lämpötilassa 25 °C
 ja p/p_0 -arvon ollessa 0,10, voidaan parantaa oleellisesti
 sisällyttämällä katalyyttiin amorfista piidioksidi-magne-
 siumoksidikomponenttia. Tyypillisissä vetykrakkausolosuh-
 35 teissa, joihin kuuluvat korotettu lämpötila ja paine sekä

vedyn läsnäolo, sellaiset katalyytit ovat erittäin tehokkaita kaasuoöljyjen ja muiden hiilivetysyötteiden muuntamisessa tuotteeksi, jonka keskimääräinen kiehumislämpötila on alempi ja keskimääräinen moolimassa on pienempi ja jossa keskitislealueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F) kiehuvien aineosien osuus on suhteellisen suuri. Vetykrakkaus-

5 katalyytti sisältää tavallisesti yhtä tai useampaa hydrauskomponenttia, kuten yhtä tai useampaa ryhmään VIB tai ryhmään VIII kuuluvaa metallia sisältävää komponenttia, yhdistettynä Y-zeoliittiin, amorfisen piidioksidi-magne-

10 siumoksidikomponentin ja huokoisen, epäorgaanisen, tulenkestävän oksidisideaineen, kuten alumiinioksidin, kanssa. Tässä käytettynä "p/p₀" tarkoittaa sitä vesihöyryn osapainetta, jolle Y-zeoliitti joutuu alttiiksi, jaettuna vesihöyryn osapaineella lämpötilassa 25 °C.

15

Alustavat kokeet viittaavat siihen, että keksinnön mukaisella katalyytillä on, kun sitä käytetään vetykrakkauksessa keskitisletuotteiden, kuten dieselöljyn ja turbiiniöljyn, aikaansaamiseksi, yllättävän paljon suurempi

20 selektiivisyys kuin muilla keskitisleitä tuottavilla katalyyteillä, joita on nykyisin kaupallisesti tarjolla käytettäväksi keskitisleitä tuottavissa vetykrakkausprosesseissa. Mainitut kokeet osoittavat yllättävästi, että kon-

version ollessa 60 % suurempi osa kuin noin 86 til-%, tyy-

25 pillisesti suurempi osa kuin noin 88 til-%, lämpötilan 370 °C (700 °F) alapuolella kiehovasta tuotteesta kiehuu alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F), samalla kun suurempi osa kuin noin 75 til-%, usein suurempi osa kuin noin 77 til-%, siitä kiehuu alueella 150 - 290 °C (300 -

30 550 °F).

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Keksinnön mukaisen vetykrakkausmenetelmän päämääränä on tuottaa keskitisleitä, kuten dieselöljyä, joka (tässä määriteltynä) kiehuu lämpötila-alueella 150 - 370 °C

35 (300 - 700 °F), ja turbiiniöljyä, joka (tässä määriteltynä)

nä) kiehuu lämpötila-alueella 150 - 290 °C (300 - 550 °F), korkeilla saannoilla. Mainittuja korkeita saantoja saavutetaan käyttämällä hyväksi katalyyttiä, joka sisältää yhtä tai useampaa hydrauskomponenttia yhdistettynä amorfisen piidioksidi-magnesiumoksidikomponentin ja Y-zeoliitin kanssa, jolla viimeksi mainitulla alkeiskopin koko on pienempi kuin noin 2,445 nm (24,45 Å) ja/tai sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen on pienempi kuin noin 10 paino-% lämpötilassa 25 °C ja p/p₀-arvon ollessa 0,10. Piidioksidin ja alumiinioksidin kokonaismoolisuhde Y-zeoliitissa on edullisesti alle 6,0, tavallisesti noin 4,5 - 5,6. Katalyytti sisältää edullisesti myös huokoista, epäorgaanista, tulenkestävää oksidisideainetta.

Y-zeoliitilla, joka muodostaa keksinnön mukaisen keskitisleistä tuottavan katalyytin, joko (1) alkeiskopin koko on pienempi kuin noin 2,445 nm (24,45 Å) tai (2) sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen lämpötilassa 25 °C ja p/p₀-arvon ollessa 0,10 on pienempi kuin 10 paino-%, edullisesti alle 5 paino-%. Edulliset Y-zeoliitit täyttävät molemmat edellä mainitut vaatimukset. Termin "Y-zeoliitti" on, tässä käytettynä, tarkoitus kattaa sekä kaikki kiteiset zeoliitit, joilla on US-patenttijulkaisussa 3 130 007 esitetty perusröntgendiffraktiodiagrammi, että muunnettu Y-zeoliitti, jolla on samankaltainen röntgendiffraktiodiagrammi kuin US-patenttijulkaisussa 3 130 007 on esitetty, mutta jossa etäisyydet d ovat muuttuneet jonkin verran kationinvaihtojen, kalsinointien jne. johdosta (kuten ammattimiehet käsittävät), jotka yleensä ovat välttämättömiä zeoliitin muuntamiseksi katalyyttisesti aktiiviseen ja stabiiliin muotoon. Tämä keksintö edellyttää, että Y-zeoliitilla on jompikumpi tai molemmat edellä mainituista ominaisuuksista; sellaiset Y-zeoliitit ovat muunnettuja Y-zeoliitteja US-patenttijulkaisussa 3 130 007 kuvattuun Y-zeoliittiin verrattuina.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä käytettävät Y-zeoliitit ovat suurihuokoisia zeoliitteja, joiden tehollinen huokoskoko on suurempi kuin 0,70 nm (7,0 Å). Koska osa Y-zeoliittien huokosista on suhteellisen suuria, kyseiset zeoliitit mahdollistavat molekyylien pääsyn suhteellisen vapaasti niiden rakenteen sisään. Tämän keksinnön mukaisissa koostumuksissa käyttökelpoisilla Y-zeoliiteilla on siten yleensä alhainen rajoituskerroin (Constraint Index), tyypillisesti alle 1,0, edullisesti alle 0,75 ja tavallisesti pienempi kuin noin 0,5.

Edullinen Y-zeoliitti käytettäväksi keksinnön mukaisessa vetykrakkauskatalyytissä on UHP-Y-zeoliitti, ultrahydrofobinen Y-zeoliitti. UHP-Y-zeoliittien koostumus ja ominaisuudet on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 401 556, joka mainitaan tässä kokonaisuudessaan viitteenä. Tutustukaa myös GB-patenttijulkaisuun 2 014 970 B, joka myös mainitaan tässä kokonaisuudessaan viitteenä. UHP-Y-zeoliitteja sekä muita samankaltaisia zeoliitteja valmistetaan pohjimmiltaan nelivaiheisella menettelyllä, jossa alkalimetallimuodossa (tavallisesti natriummuodossa) olevalle Y-zeoliitille, jossa alkeiskopin koko on tyypillisesti noin 2,465 nm (24,65 Å), tehdään kationien vaihto ammoniumioneihin, se kalsinoidaan vesihöyryn ollessa läsnä [edullisesti sellaisen määrän vesihöyryä ollessa läsnä, että vesihöyryn paine on vähintään 1,4 kPa (abs.) (0,2 psia), edullisemmin vähintään 6,9 kPa (abs.) (1,0 psia) ja vielä edullisimmin vähintään 69 kPa (abs.) (10 psia), ja edullisimmin kaasukehän koostuessa pääasiallisesti tai kokonaan vesihöyrystä], jotta saavutetaan alkeiskoppikoko 2,440 - 2,464 nm (24,40 - 24,64 Å), edullisesti 2,442 - 2,462 nm (24,42 - 24,62 Å), sitten tehdään jälleen uusi ammoniumioninvaihto ja sen jälkeen taas kalsinointi riittävän määrän vesihöyryä ollessa läsnä (edullisesti kaasukehässä, joka koostuu pääasiallisesti ja edullisimmin kokonaan vesihöyrystä), jotta saavutetaan al-

keiskoppikoko, joka on alle 2,440 nm (24,40 Å) ja edullisimmin korkeintaan 2,435 nm (24,35 Å). Ensimmäinen ammoniumioninvaihtovaihe alentaa lähtömateriaalina käytettävän, natriummuodossa olevan Y-zeoliitin natriumpitoisuuden

5 tyypillisesti arvosta, joka (Na_2O :na laskettuna) on suurempi kuin noin 8 paino-%, tavallisesti 10 - 13 paino-%, suunnilleen arvoon 0,6 - 5 paino-%, kun taas toinen ammoniumioninvaihto alentaa natriumpitoisuuden edelleen arvoon, joka on pienempi kuin noin 0,5 paino-%, tavallisesti

10 alle 0,3 paino-%. Edellä kuvatusta valmistusmenettelystä voidaan havaita, että UHP-Y-zeoliitit erottaa US-patenttijulkaisussa 3 929 672 kuvatusta Y-zeoliitista loppuun lisätty vesihöyrykalsinoitivaihe; jotkut mainitun patenttijulkaisun mukaisista zeoliiteista tunnetaan nimillä Y-82

15 tai LZY-82 ja Y-84 tai LZY-84.

"UHP-Y"-zeoliitit määritellään tässä zeoliittialumiinisilikaateiksi, joissa piidioksidin ja alumiinioksidin kokonaismoolisuhde on suurempi kuin 4,5 ja joilla on Y-zeoliitin perusröntgendiffraktiodiagrammi, alkeiskopin

20 koko eli dimensio a_0 on pienempi kuin 2,445 nm (24,45 Å), pinta-ala on vähintään 300 m^2/g (BET), sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen lämpötilassa 25 °C ja p/p_0 -arvon ollessa 0,10 on alle 10 paino-% ja jäännösbutanolitestiarvo on korkeintaan 0,40 paino-%. Edullisilla UHP-Y-zeoliiteilla

25 on yksi tai useampia seuraavista ominaisuuksista: Piidioksidin ja alumiinioksidin kokonaismoolisuhde 4,5 - 35, pinta-ala vähintään 350 m^2/g ja sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen lämpötilassa 25 °C ja p/p_0 -arvon ollessa 0,10 pienempi kuin 5 paino-%. E erityisen edullisia ovat UHP-Y-zeoliitit, joissa piidioksidin ja alumiinioksidin kokonais-

30 moolisuhde on 4,5 - 9 ja/tai joiden sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen lämpötilassa 25 °C ja p/p_0 -arvon ollessa 0,10 on alle 4 paino-%. Vaikka UHP-Y-zeoliitit, joissa piidioksidin moolisuhde alumiinioksidiin on alle 6,0,

35 saattavat olla edullisimpia, voidaan myös käyttää UHP-Y-

zeoliitteja, jotka on käsitelty mineraalihakolla alumiinin poistamiseksi, jotta saadaan nostetuksi piidioksidin ja alumiinioksidin kokonaismoolisuhdetta. Sellaisia hapolla käsiteltyjä UHP-Y-zeoliitteja on käsitelty yksityiskohtaisesti US-patenttijulkaisussa 5 047 139, jonka sisältö kokonaisuudessaan mainitaan tässä viitteenä.

Sellaisissa UHP-Y-zeoliiteissa, jotka ovat edullisempia käytettäväksi tässä keksinnössä, alkeiskopin koko tai dimensio on pienempi kuin noin 2,440 nm (24,40 Å) ja vielä edullisemmin korkeintaan 2,435 nm (24,35 Å). Edullisin UHP-Y-zeoliitti on zeoliitti LZ-10, jota on saatavissa UOP:ltä. Zeoliitti LZ-10:llä alkeiskopin koko on 2,420 nm (24,20 Å) tai sitä suurempi, edullisesti 2,420 - 2,440 nm (24,20 - 24,40 Å) ja edullisimmin noin 2,425 - 2,435 nm (24,25 - 24,35 Å) ja sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen lämpötilassa 25 °C ja vesihöyryn osapaineen ollessa 4,6 mm on alle 8,0 paino-% zeoliitin massasta. Tutustukaa US-patenttijulkaisuun 4 419 271, joka on mainittu edellä kokonaisuudessaan viitteenä.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä käytettävät Y-zeoliitit valmistetaan, kuten edellä kuvattiin, tyypillisesti menetelmällä, joka sisältää kaksi ammoniumionin-vaihtovaihetta natriumin tai muun alkalimetallin pitoisuuden Y-zeoliittilähtömateriaalissa alentamiseksi arvoon, joka on alle 0,5 paino-%, tavallisesti pienempi kuin noin 0,3 paino-% (Na_2O :na laskettuna). Näillä zeoliiteilla, joiden natriumpitoisuutta on alennettu, on katalyyttistä krakkausaktiivisuutta ja niitä voidaan käyttää vetykrakkaus-katalyyttien komponentteina. Joissakin tapauksissa näitä Y-zeoliitteja sisältävien katalyyttien selektiivisyyttä keskitisleiden tuottamista ajatellen voidaan lisätä oleellisesti tekemällä Y-zeoliiteille, joiden natriumpitoisuutta on alennettu, ionien vaihto harvinaisia maametalleja sisältäviin kationeihin.

Mikäli sellainen ioninvaihto on toivottava, zeoliittiin voidaan viedä mikä tahansa harvinainen maametalli tai maametallien yhdistelmä, jolla/joilla alkuaineiden jaksollisen järjestelmän mukainen järjestysluku on 57 - 71. Ioninvaihtoon soveltuvia harvinaisia maametalleja ovat

5 lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium ja lutetium. Tavallisesti zeoliittiin viedään harvinaisten maametallien kationien seos, jossa

10 harvinaisten maametallien jakautuma usein on samanlainen kuin siinä harvinaisia maametalleja sisältävässä malmissa (esim. bastnasiitissa, monatsiitissa, ksenotiimissa tai vastaavassa), josta metallit ovat peräisin.

Tunnetaan monia menetelmiä, joilla harvinaisten maametallien kationeja voidaan vaihtaa kiteisessä Y-zeoliittialumiinisilikaatissa esiintyvien natriumionien ja muiden kationien, erityisesti vetyionien, tilalle. Tavallisin tapa on saattaa zeoliitti kosketuksiin vesiliuoksen kanssa, joka sisältää yhden tai useamman zeoliittiin vaihdettavan harvinaisen maametallin polyvalenttisia kationeja.

20 Useimmiten liuos sisältää enemmän kuin noin 20 grammaa harvinaisten maametallien kationeja (laskettuina RE_2O_3 :na, jossa RE on kaikkien kysymykseen tulevien harvinaisten maametallien summa riippumatta siitä, muodostaako yksi vai useampi kyseisistä metalleista tosiallisesti trioksidin, jolla on vastaava kaava) litraa kohden, ja kontakti toteutetaan tavallisesti upottamalla zeoliitti ioninvaihtoliuokseen ja sekoittamalla seosta ympäristön tai sitä korkeammassa lämpötilassa, tavallisesti korkeintaan noin

30 100 °C:ssa. Haluttaessa liuos voi sisältää myös ammoniumioneja sekä lisäksi mitä tahansa monista anioneista, jotka eivät häiritse kationinvaihtoa, esimerkiksi kloridi-, nitraatti- tai sulfaatti-ioneja jne.

Parhaiden tulosten saavuttamiseksi ioninvaihto tehdään siten, että zeoliitti, johon on vaihdettu harvinaisia

35

maametalleja, sisältää vähintään noin 1 paino-%, edullisesti vähintään 2 paino-% ja tavallisesti noin 4 - 6 paino-% harvinaisia maametalleja (laskettuina $\text{RE}_2\text{O}_3\text{:na}$). Vaikka pieni osa zeoliittiin vaihdettavista harvinaisista maametalleista korvaa osan zeoliitissa vaihtokohdissa jäljellä olevista natriumioneista, suurin osa niistä vaihtuu vetyionien ja/tai ammoniumionien tilalle, koska viimeksi mainittujen pitoisuus on suhteellisen suuri läsnä olevien natriumkationien pieneen pitoisuuteen verrattuna, joka viimeksi mainittu on tavallisesti alle 0,3 paino-% ($\text{Na}_2\text{O:na}$ laskettuna). Toisinaan zeoliitin upottaminen yhden ainoan kerran ioninvaihtoliuokseen on riittävää tarvittavan vaihdon toteuttamiseksi. Joissakin tapauksissa ioninvaihto on kuitenkin välttämätöntä tehdä upottamalla zeoliitti useaan kertaan harvinaisten maametallien kationeja sisältävään liuokseen tai upottamalla se perätysten liuoksiin, jotka sisältävät erilaisia harvinaisia maametalleja, tai muilla tunnetuilla menetelmillä, jotka soveltuvat harvinaisten maametallien kationien viemiseen zeoliittiin.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä käytettävä Y-zeoliitti yhdistetään, onpa siihen sitten vaihdettu harvinaisten maametallien kationeja tai ei, sideaineen kanssa kantajahiukkasten muodostamiseksi, jotka toimivat yhden tai useamman hydrauskomponentin kantajina. Edullisessa menetelmässä tämä toteutetaan yhdistämällä Y-zeoliitti (1) sellaisen aineen kanssa, josta syntyy kalsinoitaessa huokoinen, epäorgaaninen, tulenkestävä oksidisideaine, kuten alumiinioksidihydrogeelin tai peptisoidun alumiinioksidin kanssa, tai (2) aineen kanssa, joka on itsessään huokoinen, epäorgaaninen, tulenkestävä oksidisideaine, kuten alumiinioksidin, piidioksidi-alumiinioksidin, saven, kuten kaoliinin, tai sellaisten aineiden fysikaalisten tai kemiallisten yhdistelmien kanssa. Y-zeoliittia käytetään tavallisesti riittävä määrä, jotta kantaja sisältää noin 2 - 35 paino-%, edullisesti noin 3 - 20 paino-%, edullisemmin

noin 5 - 10 paino-%, Y-zeoliittia. Kätevin tapa zeoliitin ja sideaineen yhdistämiseksi fysikaalisesti on jauhaa huokoinen, epäorgaaninen, tulenkestävä oksidisideaine tai sen esiastemateriaali yhdessä zeoliitin kanssa ja sen jälkeen puristaa yhteisjauhettu materiaali suulakkeen läpi, jossa on pieniä aukkoja, joilla on haluttu poikkileikkauksen ala ja muoto (esim. ympyrä, kolmiliuskainen apilanlehti, neliliuskainen apilanlehti jne.), katkoa tai leikata ekstrudoitu materiaali paloiksi, joiden pituus on sopiva, esimerkiksi 1,6 - 19 mm (1/16 - 3/4 tuumaa), kuivata ekstrudaatit ja kalsinoida ne sitten lämpötilassa 430 - 650 °C (800 - 1 200 °F), jolloin saadaan aikaan materiaali, joka soveltuu käytettäväksi korkeissa lämpötiloissa toteutettavissa vetykrakkausreaktioissa. Tällä hetkellä on edullista valmistaa kantaja lieriömäisessä muodossa; mahdollisia ovat kuitenkin, niin kuin edellä todettiin, muutkin poikkileikkauksen muodot, kuten muodoltaan moniliuskaiset apilanlehdet, esimerkiksi kolmiliuskaiset tai neliliuskaiset muodot, jollaisia on esitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4 028 227 kuvioissa 8 ja 10, tässä järjestyksessä, joka julkaisu kokonaisuudessaan mainitaan tässä viitteenä.

Edellä kuvatun suhteen tulee huomata, että huokoista, epäorgaanista, tulenkestävää oksidia käytetään sideaineena Y-zeoliittihiukkasten pitämiseksi kiinni toisissaan kantajassa. Yhteisjauhettuun seokseen sisällytetään tavallisesti myös muita aineita, joihin kuuluvat esimerkiksi amorfiset, epäorgaaniset, tulenkestävät oksidilaimenteet, joilla mahdollisesti on jonkintyyppistä katalyyttistä aktiivisuutta. Tämän keksinnön mukaisesti on nyt havaittu, että edellä kuvattuja Y-zeoliitteja sisältävien katalyyttien selektiivisyyttä voidaan parantaa odottamattoman paljon sisällyttämällä katalyytteihin amorfista piidioksidimagnesiumoksidikomponenttia. Kokeet osoittavat, että sellaisen amorfisen komponentin käyttö tuottaa tulokseksi pa-

remman selektiivisyyden turbiini- ja dieselöljyn tuottamista ajatellen kuin muut amorfiset komponentit, kuten alumiinioksidi, piidioksidi-alumiinioksidi sekä dispersiot, jotka sisältävät piidioksidi-alumiinioksidihiukkasia gamma-alumiinioksidissa.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä käytettävä piidioksidi-magnesiumoksidikomponentti voidaan valmistaa alalla yleisesti tunnetuin menetelmin. Yksi sellainen menetelmä käsittää ensin silikahydrogeelin muodostamisen saostamalla piidioksidi silikaattisuolan, kuten alkali- tai maaalkalimetallisilikaatin, tai piihapon vettä sisältävästä liuoksesta alentamalla liuoksen pH:ta, tavallisesti lisäämällä epäorgaanisia happoja, kuten suola-, typpi- tai rikkihappoa. Tuloksena oleva silikahydrogeeli pestään sen jälkeen ja sitä liotetaan sitten magnesiumsuolaliuoksessa suhteellisten osuuksien ollessa riittäviä, jotta magnesiumoksidin ja piidioksidin suhteelliset määrät lopullisessa piidioksidi-magnesiumoksidikoostumuksessa muodostuvat toivotuiksi. Esimerkkejä vesiliukoisista magnesiumsuoloista, joita voidaan käyttää magnesiumsuolaliuosten valmistamiseen, ovat magnesiumkloridi, magnesiumnitraatti, magnesiumsulfaatti, magnesiumasetaatti, magnesiumbromidi, magnesiumjodidi ja vastaavat. Sen jälkeen kun silikahydrogeeli on yhdistetty magnesiumsuolaliuoksen kanssa, magnesiumoksidi saostetaan *in situ* lisäämällä emästä, kuten ammoniakkia, ammoniumhydroksidia tai natriumhydroksidia, liuoksen pH:n nostamiseksi. Tuloksena oleva hydrogeeli pestään sitten vedellä liukoisten suolojen poistamiseksi, kuivataan ja aktivoidaan termisesti kalsinoimalla se lämpötilassa, joka on korkeampi kuin noin 320 °C (600 °F), aktiivisen piidioksidi-magnesiumoksidikomponentin muodostamiseksi.

Joissakin tapauksissa piidioksidi-magnesiumoksidikomponentti voidaan saada aikaan jauhamalla magnesiumoksidin kuivatun silikahydrogeelin kanssa. Jauhamista käytet-

täessä tehokkaampi piidioksidin ja magnesiumoksidin välinen vuorovaikutus saavutetaan, jos läsnä on riittävä määrä vettä koherentin tahnan muodostamiseksi. Tahna kuivataan sitten ja kalsinoidaan piidioksidi-magnesiumoksidikomponentin muodostamiseksi.

Piidioksidin ja magnesiumoksidin määrä piidioksidi-magnesiumoksidikomponentissa voi vaihdella huomattavasti, mutta tavallisesti magnesiumoksidia on läsnä vähintään 5 paino-% piidioksidin ja magnesiumoksidin yhteismäärästä laskettuna. Edullisesti piidioksidi-magnesiumoksidikomponentti sisältää noin 65 - 75 paino-% piidioksidia ja noin 25 - 35 paino-% magnesiumoksidia.

On huomattava, että katalyytin kantajan valmistaminen ekstrudaattien muodossa on, vaikkakin varmasti edullisin menetelmä, kuitenkin vain yksi mahdollisuus, joka ammattimiehillä on käytettävissään. Katalyytin kantaja voidaan valmistaa myös tabletteina, rakeina, helminä, pelletteinä, miten vain halutaan, millä tahansa tunnetulla menetelmällä, joka soveltuu zeoliittien yhdistämiseen huokoisten, epäorgaanisten, tulenkestävien oksidikomponenttien kanssa. Riippumatta siitä, miten kantajahiukkaset valmistetaan, ne sisältävät tyypillisesti noin 5 - 40 paino-%, edullisesti noin 10 - 25 paino-%, sideainetta ja noin 25 - 90 paino-%, tavallisesti noin 40 - 80 paino-%, amorfista piidioksidi-magnesiumoksidikomponenttia.

Valmistuksensa jälkeen katalyytin kantajahiukkaset muunnetaan katalyyttihiukkasiksi yhdistämällä ne, esimerkiksi impregnoimalla hiukkaset, ainakin yhden katalyyttisesti aktiivisen hydrausmetallikomponentin yhden tai useamman esiasteen kanssa. Impregnointi voidaan toteuttaa millä tahansa tunnetulla menetelmällä, joihin kuuluvat suihkuimpregnointi, jossa liuosta, joka sisältää hydrausmetallia sisältäviä esiasteita liuenneessa muodossa, suihkutetaan kantajahiukkasten päälle. Toinen menetelmä käsittää kantajahiukkasten liottamisen suuressa määrässä imp-

regnointiliuosta. Yksi menetelmä on vielä huokostilan- tai huokostenkyllästysmenettely, jossa kantajahiukkaset lisätään impregnointiliuokseen, jota on tilavuusmäärältään juuri ja juuri riittävästi täyttämään kantajan huokokset.

5 Joskus huokostenkyllästysmenettelyä voidaan muuntaa niin, että käytetään impregnointiliuosta, jonka tilavuus on enintään 10 % pienempi tai enintään 10 % suurempi kuin määrä, joka juuri ja juuri täyttäisi huokokset. Mikäli aktiivista metallia sisältävät esiasteet yhdistetään kanta-

10 jaan impregnoimalla, seuraava eli toinen kalsinointi, joka toteutetaan esimerkiksi lämpötilojen 370 °C (700 °F) ja 650 °C (1 200 °F) välillä, muuttaa metallit oksidiensa muotoon. Joissakin tapauksissa kalsinoiteja voidaan suorittaa kunkin eri aktiivisella metallilla tehtävän impreg-

15 noinnin jälkeen.

Vaihtoehtoisiin menetelmiin aktiivisten metallikomponenttien yhdistämiseksi katalyytin kantajaan kuuluvat (1) sopivan, metallikomponentteja sisältävän, kiinteän aineen tai nesteen sekoittaminen materiaalien kanssa, jotka

20 on määrä puristaa suulakkeen läpi, ja (2) materiaalien, jotka on määrä puristaa suulakkeen läpi, impregnointi halutuilla metallikomponenteilla ennen ekstruusion toteuttamista. Kyseiset menetelmät voivat osoittautua halvemmiksi ja kätevämmiksi kuin impregnointimenetelmät, joita käsiteltiin edellä, ja tuottavat myös tulokseksi aktiivisia

25 hydrauskomponentteja, jotka ovat sekoittuneet perinpohjaisesti kantajan komponenttien kanssa.

Hydrauskomponentit, jotka soveltuvat yhdistettäväksi ekstrudoitujen katalyytin kantajahiukkasten kanssa, sisältävät alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmään VIII ja/tai ryhmään VIB kuuluvia metalleja. "Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä" tarkoittaa tässä käytettynä versiota, joka on esitetty teoksen Handbook of Chemistry and Physics 65. painoksen, jonka on julkaissut Chemical Rubber

30 Company, Cleveland, Ohio, vuonna 1984, etukannen sisäsi-

35

vulla. Edulliset hydrauskomponentit sisältävät jo(i)takin metalleista platina, palladium, koboltti, nikkeli, volframi, kromi ja molybdeeni. Edullisesti katalyytti käsittää ainakin yhden ryhmään VIII kuuluvaa metallia sisältävän komponentin ja ainakin yhden ryhmään VIB kuuluvaa metallia sisältävän komponentin koboltin tai nikkelin ja molybdeenin tai volframin ollessa edullisia aktiivisten komponenttien yhdistelmiä ja nikkelin ja volframin ollessa edullisin. Katalyytti sisältää tyypillisesti korkeintaan noin 15 paino-%, tavallisesti noin 1 - 10 paino-%, edullisesti 2 - 8 paino-%, jotakin epäjaloa ryhmän VIII metallia (monoksidina laskettuna) sekä korkeintaan 30 paino-%, tavallisesti noin 2 - 28 paino-% ja edullisesti noin 10 - 25 paino-% ryhmän VIB metallia (trioksidina laskettuna). Jos hydrauskomponentti sisältää jalometallia, kuten platinaa tai palladiumia, on yleensä toivottavaa, että katalyytti sisältää sitä noin 0,2 - 10 paino-%, edullisesti noin 0,30 - 2,0 paino-%, metallina laskettuna.

Edellä esitetyin tai niitä vastaavin menettelytavoim valmistetaan katalyyttejä, joissa hydrausmetallit ovat oksidien muodossa, hiukkasmaisina. Valmiiden vetykrakkauskatalyyttien BET-pinta-ala on tyypillisesti suunnilleen alueella 100 - 350 m²/g. Kun näitä katalyyttejä käytetään keskitisleiden tuottamiseen selektiivisesti, ne sisältävät tavallisesti (1) noin 2 - 25 paino-%, edullisesti noin 3 - 15 paino-% ja vielä edullisemmin noin 4 - 8 paino-% Y-zeoliittia, jolla alkeiskopin koko on pienempi kuin noin 2,445 nm (24,45 Å) ja/tai sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen on pienempi kuin noin 10 paino-% lämpötilassa 25 °C ja p/p₀-arvon ollessa 0,10, (2) noin 4 - 35 paino-%, edullisesti noin 7 - 18 paino-%, huokoista, epäorgaanista, tulenkestävää oksidisideainetta, (3) noin 15 - 65 paino-%, edullisesti noin 30 - 70 paino-% ja vielä edullisemmin noin 50 - 65 paino-% amorfista piidioksidi-
magnesiumoksidikomponenttia, (4) noin 2 - 28 paino-%,

edullisesti noin 10 - 25 paino-%, ryhmän VIB metalleja sisältävää hydrauskomponenttia ja (5) noin 0,2 - 15 paino-%, edullisesti 2 - 8 paino-%, ryhmän VIII metalleja sisältävää hydrauskomponenttia.

- 5 Edellä kuvatut, oksidimuodossa aikaansaadut katalyytit muunnetaan vetykrakkausta varten yleensä sulfidimuotoon, kun hydrauskomponentteina käytetään jalometalleja. Muunto voidaan toteuttaa esisulfidoimalla katalyytti ennen sen käyttämistä korotetussa lämpötilassa, esim. lämpötilassa 150 - 370 °C (300 - 700 °F), esimerkiksi seoksella, joka sisältää 10 til-% H₂S:a ja 90 til-% H₂:ä. Katalyytti voidaan esisulfidoida *ex situ* monilla eri sulfidointimenetelmillä; tutustukaa esimerkiksi J. H. Wilsonin ja G. Berrebin artikkeliin "Sulficat^R: Off-Site Presulfiding of Hydroprocessing Catalysts from Eurecat", Catalysis 10 87, Studies in Surface Science and Catalysts, vol. 38, Elsevier Science Publishers B. V. 1988, s. 393 - 398. 15 Vaihtoehtoisesti sulfidointi voidaan toteuttaa *in situ*, so. käyttämällä katalyyttiä oksidimuodossa rikkiyhdisteitä sisältävän hiilivetysyötteen pilkkomiseen vedyllä vetykrakkausolosuhteissa, joihin kuuluvat korotettu lämpötila ja paine sekä vedyn läsnäolo. 20

- Edellä kuvatut katalyytit ovat käyttökelpoisia monien erilaisten hiilivetysyötteiden muuntamisessa vedyllä 25 krakkaamalla arvokkaammiksi hiilivetytuotteiksi, joilla on alempi keskimääräinen kiehumislämpötila ja pienempi keskimääräinen moolimassa ja jotka tuotteet tyypillisesti kiehuvat suunnilleen alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F). Syötteisiin, jotka voidaan krakata vedyllä käyttämällä 30 tämän keksinnön mukaista menetelmää, kuuluvat mineraaliöljyt ja synteettiset öljyt, kuten liuskeöljy, öljyhiekoista peräisin oleva öljy, hiilineseet ja vastaavat. Esimerkkejä vetykrakkaukseen soveltuvista syötteistä ovat atmosfääriset kaasööljyt, alipaineakaasuöljyt ja katalyyttisen 35 krakkauslaitteen kierrätysöljyt. Edullisia syötteitä vety-

krakkaukseen ovat kaasuöljyt ja muut sellaiset hiilivetyjakeet, joiden aineosista vähintään 50 paino-% ja tavallisesti yli 70 paino-% kiehuu lämpötilan 370 °C (700 °F) yläpuolella. Raskaat hiilivetyöljyt, kuten raskas raakaöljy, pelkistetty raakaöljy, alipainetislausjäännökset ja muut samankaltaiset raskaat materiaalit, eivät tavallisesti ole sopivia syötteitä keksinnön mukaiseen menetelmään.

Edellä kuvatut syötteet käsitellään tavallisesti vedyllä, ennen kuin ne alistetaan tämän keksinnön mukaiseen vetykrakkausprosessiin. Vetykäsittely toteutetaan vetykrakkauksen kanssa yhdistettynä, tavallisesti menetelmällä, jota kutsutaan "integroiduksi prosessiksi". Tässä prosessissa hiilivetyä syöte johdetaan vyöhykkeeseen, jossa on määrä tehdä katalyyttinen vetykäsittely ja jossa syötteiden sisältämät orgaaniset, tyyppiä sisältävät aineosat ja orgaaniset, rikkiä sisältävät aineosat muunnetaan sopivissa olosuhteissa, joihin kuuluvat korotettu lämpötila [esim. 200 - 540 °C (400 - 1 000 °F)] ja korotettu paine [esim. mittaripaine 0,7 - 35 MPa (100 - 5 000 psig)], sopivan katalyytin läsnä ollessa ja käyttämällä vetyä reagoivana aineena ammoniakiksi ja vastaavasti vetysulfidiksi. Vetykäsittelyyn soveltuvia katalyyttejä ovat zeoliitteja ja molekyylliseuloja sisältämättömät hiukkasmaiset katalyytit, jotka käsittävät ryhmän VIII metallia sisältävän komponentin ja ryhmän VIB metallia sisältävän komponentin huokoisella, epäorgaanisella, tulenkestävällä oksidikantajalla, joka useimmiten koostuu alumiinioksidista. Vetykäsittelyvyöhykkeestä tuleva poiste kokonaisuudessaan käsitellään sen jälkeen vetykrakkausvyöhykkeessä, jossa pidetään yllä sopivia olosuhteita, sopiva korotettu lämpötilaa ja paine sekä sopiva vedyn osapaine, ja joka sisältää keksinnön mukaista vetykrakkaus-katalyyttiä. Integroidussa prosessissa vetykäsittelyvyöhyke ja vetykrakkausvyöhyke järjestetään eri reaktioastioihin, mutta joskus saat-
taa olla edullista käyttää yhtä ainoata reaktioastiaa,

jossa virtaus tapahtuu alaspäin, ja joka sisältää yhden tai useamman ylemmän, vetykäsittelykatalyyttihiukkasista koostuvan kerroksen ja yhden tai useamman ylemmän, vetykrakkauskatalyyttihiukkasista koostuvan kerroksen. Esi-

5 merkkejä integroidusta prosessista on löydettävissä US-patenttijulkaisuksista 3 159 564, 3 655 551, 4 040 944 ja 4 584 287, jotka kaikki mainitaan tässä kokonaisuudessaan viitteinä. Joissakin tapauksissa vetykrakkausvyöhykkeestä tulevalle poisteelle tehdään vetykäsittely edellä kuvatulla tavalla merkaptaanijäämien poistamiseksi tuotteesta.

10

Keksinnön mukaista katalyyttiä käytetään tavallisesti katalyyttiekstrudaateista koostuvana kiinteänä kerroksena vetykrakkausreaktorissa, johon vety ja syöte johdetaan ja jossa ne kulkevat alaspäin. Reaktioastiassa pidetään yllä sellaisia olosuhteita, että syöte saadaan muunnetuksi halutuksi tuotteeksi, joka tavallisesti on hiilivetytuote, jossa alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F) kiehuvien turbiiniöljy- ja dieselöljykomponenttien osuus on huomattava. Yleensä lämpötila reaktioastiassa pidetään

15 suunnilleen alueella 230 - 450 °C (450 - 850 °F), edullisesti noin arvojen 260 °C (500 °F) ja 430 °C (800 °F) välillä. Mittaripaine on tavallisesti alueella 5,2 - 24 MPa (750 - 3 500 psig), edullisesti noin 7 - 21 MPa (1 000 - 3 000 psig). Nesteen tuntivirtausnopeus katalyyttikerroksen läpi (LHSV) noin 0,3 - 5,0 h⁻¹, edullisesti noin 0,5 - 3,0 h⁻¹. Käytettävä vetykaasun suhde syötteeseen on tavallisesti noin 28 - 280 normi-m³ (1 000 - 10 000 scf) barre-

20 lia (0,159 m³) kohden, edullisesti noin 57 - 570 normi-m³ (2 000 - 8 000 scf) barreliä kohden, mitattuna lämpötilassa 60 °C ja 1 baarin paineessa.

25

30

Tyypillinen kaasuöljysyöte sisältää korkeintaan noin 35 til-%, tavallisesti alle 15 til-%, lämpötila-alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F) kiehuvia aineosia. Kun halutaan keskitisleitä, vetykrakkausolosuhteet valitaan sellaisiksi, että vähintään noin 80 til-%, edullises-

35

ti vähintään noin 86 til-% ja vielä edullisemmin vähintään noin 87 til-% lämpötilan 370 °C (700 °F) alapuolella kiehu-
 5 tuote sisältää tavallisesti enemmän kuin noin 76 til-%, edullisesti vähintään noin 78 til-% ja vielä edullisemmin enemmän kuin noin 79 til-% hiilivetyjä, jotka kiehuvat alueella 150 - 290 °C (300 - 550 °F).

Tällä hetkellä käytettävissä olevien tietojen pe-
 10 rusteella tämän keksinnön mukainen katalyytti antaa parempia tuloksia kuin erittäin menestyksellinen kaupallinen keskitisleitä tuottava vetykrakkauskatalyytti, joka sisältää amorfisen piidioksidi-magnesiumoksidikomponentin sijasta piidioksidi-alumiinioksidihiuksia dispergoituina
 15 gamma-alumiinioksidimatriksiin, kun sitä käytetään turbini- ja dieselöljyn tuottamiseen selektiivisesti. Erityisesti keksinnön mukainen katalyytti lisää merkittävästi alueella 150 - 290 °C (300 - 550 °F) ja alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F) kiehuvien hiilivetytislaiden saan-
 20 toa. Nämä saavutukset, ja muitakin, näytetään toteen seuraavassa esimerkissä, joka esitetään valaisuksi eikä patenttivaatimusten määrittämisen keksinnön rajoittamiseksi.

Esimerkki

Katalyytti 1

25 Katalyytti 1 (tämän keksinnön mukainen katalyytti) valmistettiin sekoittamalla keskenään 5 paino-% zeoliitti LZ-10:tä, 75 paino-% amorfista piidioksidi-magnesiumoksidia (piidioksidi-magnesiumoksidi SM-30, joka hankittiin
 30 W. R. Grace and Company -yhtiön Davison Chemical Divisionilta), joka sisälsi noin 70 paino-% piidioksidia ja noin 30 paino-% magnesiumoksidia, sekä 20 paino-% peptisoitua Catapal-alumiinioksidisideainetta. UOP:ltä hankitun zeoliitti LZ-10:n alkeiskopin koko oli noin 2,430 nm (24,30 Å) ja tehollinen huokoskoko suurempi kuin noin
 35 0,70 nm (7,0 Å), ja piidioksidin ja alumiinioksidin koko-

naismoolisuhde siinä oli noin 5,2. Kostutettu seos jauhet-
 tiin ja puristettiin sitten lieriömäisen 1,6 mm:n (1/16
 tuuman) suulakkeen läpi lieriömäisten ekstrudaattien muo-
 dostamiseksi, jotka leikattiin 3,2 - 12,7 mm (1/8 - 1/2
 5 tuumaa) pitkiksi paloiksi. Ekstrudaatit kuivattiin lämpö-
 tilassa 100 °C ja kalsinoitiin sitten lämpötilassa 480 °C
 (900 °F). Kuivatut ja kalsinoidut ekstrudaatit impregnoi-
 tiin sitten huokostenkyllästysmenetelmällä käyttämällä ve-
 siliuosta, joka sisälsi riittävästi nikkelinitraattia ja
 10 ammoniummetavolframaattia, jotta tulokseksi saadut kata-
 lyyttihiukkaset sisälsivät, sen jälkeen kuin impregnoidut
 ekstrudaatit oli kuivattu lämpötilassa 100 °C ja kalsinoi-
 tu lämpötilassa 480 °C (900 °F), noin 5 paino-% nikkeliä,
 laskettuna NiO:na, ja noin 22 paino-% volframia, laskettu-
 15 na WO₃:na, kantajalla, joka sisälsi 5 paino-% zeoliitti LZ-
 10:tä, 75 paino-% piidioksidi-magnesiumoksidia ja 20 pai-
 no-% alumiinioksidisideainetta.

Katalyytti 2

Katalyytti 2 (vertailukatalyytti) valmistettiin sa-
 20 malla tavalla kuin katalyytti 1, paitsi että amorfisen
 piidioksidi-magnesiumoksidin sijasta käytettiin amorfista
 gamma-alumiinioksidia. Valmis katalyytti sisälsi nikkeliä
 ja volframia edellä katalyytille 1 ilmoitetussa suhteessa
 kantajalla, joka sisälsi 5 paino-% zeoliitti LZ-10:tä,
 25 75 paino-% amorfista gamma-alumiinioksidia ja 20 paino-%
 alumiinioksidisideainetta.

Katalyytti 3

Katalyytti 3 (toinen vertailukatalyytti) valmis-
 tettiin samalla tavalla kuin katalyytti 1, paitsi että
 30 amorfisen piidioksidi-magnesiumoksidin sijasta käytettiin
 amorfista piidioksidi-alumiinioksidia, joka sisälsi noin
 75 paino-% piidioksidia ja noin 25 paino-% alumiinioksi-
 dia. Valmis katalyytti sisälsi nikkeliä ja volframia edel-
 lä katalyytille 1 ilmoitetussa suhteessa kantajalla, joka
 35 sisälsi 5 paino-% zeoliitti LZ-10:tä, 75 paino-% amorfista

piidioksidi-alumiinioksidia ja 20 paino-% alumiinioksidisideainetta.

Katalyytti 4

Katalyytti 4 (vielä yksi vertailukatalyytti) valmistettiin samalla tavalla kuin katalyytti 1, paitsi että amorfinen piidioksidi-magnesiumoksidi korvattiin dispersiolla, joka sisälsi piidioksidi-alumiinioksidihiuksia gamma-alumiinioksidimatriksissa (Aero 5545, joka hankittiin yhtiöltä Criterion Catalyst Company L.P.). Dispersio oli amorfinen ja sisälsi noin 55 paino-% alumiinioksidia ja noin 45 paino-% piidioksidia. Valmis katalyytti sisälsi nikkeliä ja volframia edellä katalyytille 1 ilmoitetussa suhteessa kantajalla, joka sisälsi 5 paino-% zeoliitti LZ-10:tä, 75 paino-% amorfista dispersiota, joka sisälsi piidioksidi-alumiinioksidihiuksia gamma-alumiinioksidissa, ja 20 paino-% alumiinioksidisideainetta.

Katalyytti 5

Katalyytti 5 on UOP:ltä hankittu näyte kaupallisesta keskitisleistä tuottavasta vetykrakkauskatalyytistä. Se valmistettiin samalla tavalla kuin katalyytti 4, paitsi että se sisälsi noin 7 paino-% nikkeliä, laskettuna NiO:na, 10 paino-% zeoliitti LZ-10:tä ja 70 paino-% katalyytissä 4 käytettyä amorfista dispersiota, joka sisälsi piidioksidi-alumiinioksidihiuksia gamma-alumiinioksidimatriksissa. Katalyytti sisälsi siten noin 7 paino-% nikkeliä, laskettuna NiO:na, ja noin 22 paino-% volframia, laskettuna WO₃:na, kantajalla, joka sisälsi 10 paino-% zeoliitti LZ-10:tä, 70 paino-% dispersiota, joka sisälsi piidioksidi-alumiinioksidihiuksia gamma-alumiinioksidimatriksissa, ja 20 paino-% alumiinioksidisideainetta.

Esimerkki 6

Katalyytti 6 valmistettiin samalla tavalla kuin katalyytti 1, paitsi että käytettiin 10 paino-% zeoliitti LZ-10:tä, 70 paino-% samaa piidioksidi-magnesiumoksidia. Valmis katalyytti sisälsi siten noin 5 paino-% nikkeliä,

laskettuna NiO:na, ja noin 22 paino-% volframia, laskettuna WO₃:na, kantajalla, joka sisälsi 10 paino-% zeoliitti LZ-10:tä, 70 paino-% piidioksidi-magnesiumoksidia ja 20 paino-% alumiinioksidisideainetta.

5 Kukin edellä kuvatuista kuudesta katalyytistä esisulfidoitiin johtamalla katalyyttikerroksen läpi, jonka lämpötila oli aluksi noin 150 °C (300 °F) ja nostettiin hitaasti arvoon 370 °C (700 °F) ja joka pidettiin mainitussa lämpötilassa noin tunnin ajan, kaasuvirta, joka sisälsi 10 til-% vetysulfidia ja josta loppuosa oli vetyä.

10 Kyseisten kuuden katalyytin aktiivisuus ja selektiivisyys keskitisleitä tuottavassa vetykrakkauksessa testattiin käyttämällä arabialaista alipaineakaasuöljyä, jonka API-ominaispaino oli 37° ja alkukiehumislämpötila 224 °C (436 °F), loppukiehumislämpötila 578 °C (1 073 °F) ja 50 %:n kohtaa vastaava kiehumislämpötila 434 °C (813 °F) ja josta noin 20 til-% kiehui noin lämpötilan 370 °C (698 °F) alapuolella ja 5 til-% lämpötilan 309 °C (588 °F) alapuolella, muunnetulla normin ASTM D1160 mukaisella tislauksella määritettynä. Alipaineakaasuöljy johdettiin ker-
20 taperiaatteella isotermissen reaktorin läpi, joka sisälsi noin 140 cm³ katalyyttiä, johon oli sekoitettu 95 cm³ kvartssia, jonka hienous oli 6 - 8 meshiä. Reaktoria käytettiin niin, että nesteen tuntivirtausnopeus katalyyttikerroksen läpi oli (LHSV) 1,0 h⁻¹, kokonaispaine (mittari-
25 paine) oli 14 MPa (2 000 psig) ja yhden kerran läpi johdetun vedyn virtausnopeus oli 280 normi-m³ (10 000 scf) barrelia kohden. Reaktorin lämpötila säädettiin sellaiseksi, että saavutettiin 60 til-%:n konversio lämpötilan 370 °C
30 (700 °F) alapuolella kiehuviksi aineiksi. Lisäksi reaktoriin lisättiin t-butyylimiinia ja tiofeenia määrät, jotka vastasivat niitä ammoniakki- ja vastaavasti vetysulfidimääriä, joita siinä kaasuöljyssä, josta syöte oli peräisin, vetykäsittelyn jälkeen olisi läsnä. Olosuhteet, joissa
35 katalyytit testattiin, jäljittelivät niitä olosuhteita,

jollaiset voisi odottaa vallitsevan vetykrakkausastiassa, jota käytetään integroidussa vetykäsittely-vetykrakkausprosessissa, jossa koko vetykäsittelylaitteesta tuleva poiste ja lisätty vety johdetaan vetykrakkauslaitteeseen edelleen jalostettavaksi, tässä tapauksessa muunnettavaksi pääasiallisesti keskitisletuotteeksi. Kyseisten testien tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa I.

Taulukko I

Katalyytin nro	Kantajan koostumus (paino %)	Aktiivisuus [$^{\circ}\text{C}$ ($^{\circ}\text{F}$)] 60-%:isen konversion 370 $^{\circ}\text{C}$:n alapuolella kiehuvaksi tuotteeksi edellyttämä reaktorin lämpötila	Selektiivisyys (370 $^{\circ}\text{C}$:n alapuolella kiehuvan tuotteen tilavuusprosenttiosuus)	
			Turbiiniöljy 150 - 290 $^{\circ}\text{C}$	Dieselöljy 150 - 370 $^{\circ}\text{C}$
10				
15	1 75 % amorfista piidi- oksidi-magnesiumoksidia 20 % sideainetta 5 % zeoliitti LZ-10:tä	387 (729)	79,4	89,8
20	2 75 % amorfista alumiinioksidia 20 % sideainetta 5 % zeoliitti LZ-10:tä	387 (729)	72,2	83,8
25	3 75 % amorfista piidi- oksidi-alumiinioksidia 20 % sideainetta 5 % zeoliitti LZ-10:tä	389 (732)	74,2	85,0
30	4 75 % alumiinioksidissa olevaa piidioksidia alumiinioksidia 20 % sideainetta 5 % zeoliitti LZ-10:tä	389 (732)	71,1	83,0
35	5 70 % alumiinioksidissa olevaa piidioksidia alumiinioksidia 20 % sideainetta 10 % zeoliitti LZ-10:tä	382 (719)	71,3	83,4
40	6 70 % amorfista piidi- oksidi-magnesiumoksidia 20 % sideainetta 10 % zeoliitti LZ-10:tä	382 (719)	70,3	82,1

Kuten taulukossa I esitetyistä tiedoista voidaan havaita, katalyyteillä 1 - 4, jotka poikkeavat toisistaan ainoastaan kantajiensa amorfisen komponentin suhteen, on

kaikilla suurin piirtein sama aktiivisuus, ts. 387 -
 389 °C (729 - 732 °F). Katalyytillä 1, joka on keksinnön
 mukainen katalyytti, on kuitenkin paljon suurempi ja odot-
 tamaton selektiivisyys turbiini- ja dieselöljyn tuotannon
 5 suhteen. Erot selektiivisyyksissä turbiiniöljyalueella
 vaihtelevat katalyyttien 1 ja 4 välisestä suuresta erosta,
 joka on 8,3 til-% (79,4 - 71,1), katalyyttien 1 ja 3 väli-
 seen pieneen eroon, joka on 5,2 til-% (79,4 - 74,2). Se-
 lektiivisyyserot dieselöljyalueella vaihtelevat katalyyt-
 10 tien 1 ja 4 välisestä suuresta erosta, joka on 6,8 til-%
 (89,8 - 83,0), katalyyttien 1 ja 3 väliseen pieneen eroon,
 joka on 4,8 til-% (89,8 - 85,0). Se tosiasia, että amorfi-
 senpiidioksidi-magnesiumoksidikomponentin läsnäolosta ka-
 talyytissä 1 oli seurauksena sellaisia merkittävästi suu-
 15 rempia selektiivisyyksiä sekä turbiini- että dieselöljyn
 tuotannon suhteen verrattuna samanlaisiin katalyytteihin,
 joissa amorfinen komponentti oli alumiinioksidi, piidiok-
 sidi-alumiinioksidi tai dispersio, joka sisälsi piidioksi-
 di-alumiinioksidihiuksia gamma-alumiinioksidissa, oli
 20 yllättävä ja odottamaton. Sellaiset selektiivisyyden kas-
 vut ovat äärimmäisen tärkeitä otettaessa huomioon se seik-
 ka, että 4,0 %:n kasvua pidetään kaupallisesti hyvin mer-
 kityksellisenä, koska oleellisesti suurempi osa syöttestä
 muuttuu halutuksi tuotteeksi ja pienempi osa vähempiarvoi-
 25 siksi tuotteiksi. Esimerkiksi kertavetykrakkausprosessis-
 sa, joka tuottaa 2 200 m³ (14 000 barrelia) dieselöljyä
 vuorokaudessa, katalyyttiin 1 liittyvä selektiivisyyden
 4,8 %:n kasvu katalyyttiin 4 verrattuna tuottaa vuorokau-
 dessa tulokseksi 107 m³ (672 barrelia) enemmän ja vuodessa
 30 noin 33 400 m³ (210 000 barrelia) enemmän haluttua tuotet-
 ta. Oletettaessa dieselöljyn hinnaksi 40 dollaria barre-
 lilta tämän selektiivisyyden lisääntymisen arvo jalosta-
 jalle on lähes 8,5 miljoonaa dollaria vuodessa - merkittä-
 vä rahamäärä.

Katalyytin 1 vertaaminen katalyyttiin 5, kaupalliseen katalyyttiin, joka eroaa katalyytistä 1 siinä suhteessa, että se sisältää 5 paino-% enemmän zeoliitti LZ-10:tä ja 75 paino-%:n sijasta piidioksidi-magnesiumoksidia

5 70 paino-% dispersiota, joka sisältää piidioksidi-alumiinioksidihiuksia alumiinioksidissa, osoittaa, että katalyytin 1 aktiivisuus on 5 °C (10 °F) pienempi [387 °C - 382 °C (729 °F - 719 °F)] kuin katalyytin 5. Tämä pienempi aktiivisuus on odotettua, koska katalyytti 1 sisältää vähemmän zeoliittia kuin katalyytti 5. Katalyytti 1 on kuitenkin paljon selektiivisempi. Tietojen mukaan katalyytti 1 tuottaa 8,1 til-% (79,4 - 71,3) enemmän turbiiniöljyä, joka kiehuu lämpötila-alueella 150 - 290 °C (300 - 550 °F), ja 6,4 til-% (89,8 - 83,4) enemmän dieselöljyä,

15 joka kiehuu alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F). Nämä selektiivisuserot ovat kaupallisesti hyvin merkityksellisiä. Jos tehdään samanlainen analyysi kuin se, joka esitettiin edellä katalyyttien 1 ja 3 väliselle selektiivisyyserolle dieselöljyn tuottamisessa, katalyytin 1 käyttämistä kaupallisen katalyytin, so. katalyytin 5, sijasta

20 seuraa noin 11,3 miljoonaa dollaria suuremmat tulot jalostajalle vuodessa.

Katalyytin 1 vertaaminen katalyyttiin 6, joka eroaa katalyytistä 1 siinä suhteessa, että se sisältää 5 paino-% enemmän zeoliitti LZ-10:tä ja 5 paino-% vähemmän piidioksidi-magnesiumoksidia, osoittaa, että katalyytin 1 aktiivisuus on 5 °C (10 °F) pienempi [387 °C - 382 °C (729 °F - 719 °F)]. Molempien katalyyttien selektiivisyyksien vertailu osoittaa, että katalyytti 1 on paljon selektiivisempi

25 sekä turbiiniöljyn suhteen (79,4 til-% 70,3 til-%:a vastaan) että dieselöljyn suhteen (89,8 til-% 82,1 til-%:a vastaan). Koska ainoat erot näiden kahden katalyytin välillä ovat niissä esiintyvät zeoliittimäärät ja amorfisen piidioksidi-magnesiumoksidin määrät, nämä tiedot viittaavat siihen, että suurien selektiivisyyksien säilyttämisek-

30

35

si on edullista pitää kantajan zeoliittipitoisuus pienempänä kuin noin 10 paino-% ja piidioksi-magnesiumoksidipitoisuus suurempana kuin noin 70 paino-%. Vaikuttaa siis siltä, että edulliset keksinnön mukaiset katalyytit sisältävät kantajia, jotka sisältävät noin 2 - 9 paino-%, edullisesti 3 - 8 paino-%, Y-zeoliittia ja 70 - 90 paino-%, edullisesti 75 - 85 paino-%, piidioksidi-magnesiumoksidia.

Vaikka keksintöä on kuvattu pääasiallisesti esimerkiksi yhteydessä ja käsitellen sen suoritusmuotoja, on ilmeistä, että monet vaihtoehdot, muunnokset ja variaatiot on selviä ammattimiehille edellä esitetyn kuvauksen perusteella. Niinpä tarkoitus on sisällyttää keksinnön piiriin kaikki sellaiset vaihtoehdot, muunnokset ja variaatiot, jotka ovat oheisten patenttivaatimusten hengen mukaisia ja kuuluvat niiden piiriin.

Patenttivaatimukset

1. Vetykrakkausmenetelmä keskitisletuotteiden valmistamiseksi selektiivisesti, joka menetelmä käsittää hiilivetysyötteen saattamisen kosketuksiin vetykrakkauskatalyytin kanssa olosuhteissa, joissa lämpötila ja paine ovat korotettuja, vedyn ollessa läsnä, jotta saadaan aikaan tuote, jolla on alempi keskimääräinen kiehumislämpötila, joka katalyytti sisältää

- 10 (a) yhtä tai useampaa hydrauskomponenttia;
(b) Y-zeoliittia, jona tulevat kysymykseen Y-zeoliitit, joissa alkeiskopin koko on pienempi kuin noin 2,445 nm (24,45 Å), ja Y-zeoliitit, joiden sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen on pienempi kuin noin 10 paino-%
15 lämpötilassa 25 °C ja p/p_0 -arvon ollessa 0,10; ja
(c) amorfista piidioksidi-magnesiumoksidikomponenttia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyytti
20 sisältää lisäksi epäorgaanista tulenkestävää oksidisideainetta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu epäorgaaninen tulenkestävä oksidisideaine sisältää alumiinioksidia.

25 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu tuote, jolla on alempi keskimääräinen kiehumislämpötila, sisältää aineosia, jotka kiehuvat lämpötilan 370 °C (700 °F) alapuolella, ja suurempi osa kuin noin 86 til-% mainituista aineosista kiehuu alueella 150 - 370 °C (300 - 700 °F).
30

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitulle Y-zeoliitille on tehty ionien vaihto harvinaisia maametalleja sisältäviin kationeihin.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu Y-zeoliitti sisältää vähintään noin 2 paino-% harvinaisia maametalleja, laskettuina RE_2O_3 :na.

5 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että piidioksidin ja alumiinioksidin kokonaismoolisuhde mainitussa Y-zeoliitissa on alle 6,0.

10 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu Y-zeoliitti valmistetaan menetelmällä, joka käsittää

(a) natrium-Y-zeoliitin ionien osittaisen vaihtamisen ammoniumioneihin;

15 (b) tulokseksi saatavan zeoliitin kalsinoinnin vesihöyryn ollessa läsnä;

(c) vaihdon ammoniumioneihin tekemisen toisen kerran; ja

(d) vaiheessa (c) saatavan zeoliitin kalsinoinnin vesihöyryn ollessa läsnä.

20 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu Y-zeoliitti valmistetaan siten, että vaiheessa (a) natrium-Y-zeoliitin natriumpitoisuus alennetaan suunnilleen arvoon 0,6 - 5 paino-%, Na_2O :na laskettuna, vaiheessa (b) käytetään vesihöyryatmosfääriä ja zeoliitin alkeiskopin koko pienennetään suunnilleen arvoon 2,440 - 2,464 nm (24,40 - 24,64 Å), vaiheessa (c) ammoniumioninvaihto alentaa natriumpitoisuuden arvoon, joka on pienempi kuin noin 0,5 paino-%, Na_2O :na laskettuna, ja vaiheessa (d) kalsinointi toteutetaan vesihöyryn ollessa läsnä ja zeoliitin alkeiskopin koko on kalsinoinnin jälkeen pienempi kuin noin 2,440 nm (24,40 Å).

30 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että zeoliitilla lopul-

linen alkeiskopin koko vaiheessa (d) on noin 2,420 - 2,435 nm (24,20 - 24,35 Å).

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyytti
5 sisältää ryhmään VIII kuuluvaa metallia sisältävän hydrauskomponentin, jona tulevat kysymykseen nikkeli ja koboltti sekä niiden oksidit ja sulfidit, ja ryhmään VIB kuuluvaa metallia sisältävän hydrauskomponentin, jona tulevat kysymykseen molybdeeni ja volframi sekä niiden oksidit ja sulfidit.
10

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyytti sisältää noin 4 - 8 paino-% Y-zeoliittia.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyytti
15 sisältää noin 50 - 65 paino-% piidioksidi-magnesiumoksidikomponenttia.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vetykrakkausmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitut hydrauskomponentit sisältävät aineosia, joina tulevat kysymykseen
20 ryhmän VIB ja ryhmän VIII metallit sekä niiden yhdisteet.

15. Vetykrakkauskatalyytti, joka sisältää

(a) yhtä tai useampaa hydrauskomponenttia;

(b) Y-zeoliittia, jona tulevat kysymykseen Y-zeoliitit, joissa alkeiskopin koko on pienempi kuin noin
25 2,445 nm (24,45 Å), ja Y-zeoliitit, joiden sorptiokapasiteetti vesihöyryn suhteen on pienempi kuin noin 10 paino-% lämpötilassa 25 °C ja p/p₀-arvon ollessa 0,10; ja

(c) amorfista piidioksidi-magnesiumoksidikomponenttia.
30

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

TUTKIMUSRAPORTTI

Patentti- ja innovaatiolinja

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
950366	
	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US:
☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	
3.3.97	PRH	