

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

956-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16. 12. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.11.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9603093**

(33) Země priority: **HU**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 10. 99**
(Věstník č. 10/99)

(86) PCT číslo: **PCT/HU96/00077**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/20970**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 29/46
C 10 G 47/20

(71) Přihlášovatel:

**MOL MAGYAR OLAJ-ÉS GÁZIPARI
RÉSZVÉNYTÁRSASÁG, Budapest, HU;**

(72) Původce:

Balai Mária, Százhalombatta, HU;
Beyer Herman, Budapest, HU;
Borbély Gabriella, Budapest, HU;
Czágler István, Százhalombatta, HU;
Féher Pál, Százhalombatta, HU;
Forstner János, Százhalombatta, HU;
Georgiádes Gábor, Százhalombatta, HU;
Gergely János, Százhalombatta, HU;
Horváth József, Budapest, HU;
Jóvér Béla, Budapest, HU;
Kántor László, Százhalombatta, HU;
Kovács Imre, Martonvásár, HU;
Lencse István, Százhalombatta, HU;
Perger József, Budapest, HU;
Petró József, Százhalombatta, HU;
Rátosi Ernő, Budapest, HU;
Szalmásné Pécsvári Gabriella,
Százhalombatta, HU;
Szirmai László, Érd, HU;
Szölösi József, Budapest, HU;
Zsida László, Százhalombatta, HU;

(74) Zástupce:

Guttmann Michal JUDr. Ing., Nad Štolou
12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalyzátor pro hydrokrakování a způsob
výroby plynového oleje s nízkou teplotou
tuhnutí**

(57) Anotace:

Katalyzátor obsahuje jako katalyticky aktivní složky : za a/ zeolit ZSM-5, v němž 10 až 100 % hmotnostních vyměnitelných vodíkových iontů bylo nahrazeno ionty niklu, a za b/

0,3 až 3 díly hmotnostní magadlitu ve vodíkové formě na 1 díl hmotnostní složky a/. Katalyzátor lze použít k hydrogenační deparafinaci plynového oleje a umožňuje výrobu plynového oleje s extrémně nízkou teplotou tuhnutí.

CZ 956-99 A3

18.03.99

Katalyzátor pro hydrokrakování a způsob výroby plynového oleje s nízkou teplotou tuhnutí

Oblast techniky

Vynález se týká nového katalyzátoru použitelného při hydrogenacním krakování uhlovodíků. Zvláště se týká katalyzátoru, který obsahuje jako aktivní složky jednak zeolit ZSM-5 po výměně iontů s niklem, jednak magadiit ve vodíkové formě (v dalším označovaný jako katalyzátor Ni-ZSM-5/H-magadiit). Tento katalyzátor má vysokou selektivitu a životnost a lze ho zvláště výhodně použít k hydrogenacnímu odparafinování plynového oleje.

Tento vynález se rovněž vztahuje ke způsobu výroby arktického plynového oleje (tj. plynového oleje s extrémně nízkou teplotou tuhnutí) jeho hydrogenacním odparafinováním v přítomnosti výše zmíněného katalyzátoru.

Dosavadní stav techniky

Je již dlouho známo, že se teplota tuhnutí plynového oleje může snížit omezením obsaženého podílu vyšších parafinických uhlovodíků s přímým řetězcem a málo rozvětvených - s jedinou methylovou skupinou v postranním řetězci - (v dalším n-parafiny). Jedním ze způsobů vhodných pro snížení podílu n-parafinů v plynových olejích je krakování v přítomnosti vodíku a katalyzátoru, to znamená katalytické hydrokrakování (hydrodeparafinace) plynových olejů. Pro tento účel jsou zvláště vhodné takové katalyzátory (tak zvané katalyzátory s tvarovou selektivitou), které katalyzují pouze štěpení vyšších n-parafinů určených k eliminaci, ale nekatalyzují krakování ostatních složek (jako jsou isoparafiny, nižší uhlovodíky atd.), nebo jen v malé míře. Takové katalyzátory s tvarovou selektivitou byly mimo jiné popsány v patentech US č. 3 700 585 a US č. 3 894 934. Široce používaným představitelem

katalyzátorů s tvarovou selektivitou je komerční zeolitový katalyzátor ZSM-5 ve vodíkové formě (ZSM-5 nebo v přesnější terminologii H-ZSM-5). Při použití tohoto katalyzátoru se může teplota tuhnutí plynových olejů snížit v typickém případě na -5 až -25 °C v závislosti na teplotě tuhnutí nástřiku (výchozího plynového oleje). Vodíkový plyn přítomný při krakování se této reakce nezúčastňuje a jeho úkolem je pouze potlačovat další dehydrogenaci olefinů s jedinou nenasycenou vazbou, které jsou jedním z primárních produktů štěpení. K této další dehydrogenaci olefinů dochází v důsledku působení tepla a jejím následkem je zakoksování katalyzátoru, což snižuje (a v krajních případech anuluje) aktivitu katalyzátoru. Proto je zřejmé, že se další dehydrogenace olefinů s jedinou nenasycenou vazbou může potlačit jen v jisté míře, která závisí na reakční rovnováze za převažujících podmínek a zákonu působení hmotnosti.

Menší frakce olefinů s jedinou nenasycenou vazbou, jež je hlavním produktem hydrokrakování, sestává z nižších uhlovodíků, jež přecházejí do benzínu (vedlejšího produktu hydrokrakování). Tyto sloučeniny mají na kvalitu benzínu příznivý účinek. Situace je však odlišná v případě vyšších uhlovodíků s jedinou nenasycenou vazbou, které jsou obsaženy v plynovém oleji. Vodík v procesu přítomný pouze potlačuje tepelnou dehydrogenaci těchto olefinů, ale nezabraňuje jí. Část vzniklých olefinů s více nenasycenými vazbami adsorbuje na povrch katalyzátoru a změní se v koks, zatímco druhá část se stabilizuje cestou aromatizace. Výsledné aromatické uhlovodíky snižují cetanové číslo plynového oleje a vedou ke zvýšení hladiny hluku při použití v motorech.

Způsob potlačení tohoto nedostatku byl popsán v maďarském patentu HU č. 209 141. Podle tohoto způsobu se plynový olej podrobí hydrogenačnímu odparafinování v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího jako aktivní složku zeolit ZSM-5, který se podrobil výměně iontů s niklem a

magadiit, který rovněž podstoupil výměnu iontů s niklem (katalyzátor Ni-ZSM-5/Ni-magadiit). Tento katalyzátor je schopen potlačit vznik aromatických uhlovodíků z olefinů s více nenasycenými vazbami, přičemž se může značně potlačit pokles cetanového čísla a vzrůst hladiny hluku při použití v motoru, aniž by se však ovlivnil rozsah eliminace n-parafinů a tím i teplota tuhnutí výsledného plynového oleje.

S rozvojem motorizace však roste potřeba plynového oleje s extrémně nízkou teplotou tuhnutí, typicky kolem -50°C , jehož výroba dosud nebyla řešena.

Podstata vynálezu

Nyní jsme zjistili, že když se v jinak známém způsobu katalytické hydrogenační deparafinace plynového oleje použije katalyzátor obsahující jako aktivní složky zeolit ZSM-5, který byl podroben iontové výměně s niklem a magadiit ve vodíkové formě (to znamená katalyzátor Ni-ZSM-5/H-magadiit), získá se plynový olej s extrémně nízkou teplotou tuhnutí, kterého lze bezpečně použít i v arktických podmínkách, aniž by se však významně ovlivnilo cetanové číslo plynového oleje nebo hladina hluku při jeho použití v motoru.

Proto se vynález týká katalyzátoru vhodného pro hydrokrakování uhlovodíků, zvláště hydrogenační deparafinace plynových olejů. Katalyzátor podle vynálezu obsahuje jako aktivní složky

a) zeolit ZSM-5, který byl podroben iontové výměně s niklem (Ni-ZSM-5) a

b) magadiit ve vodíkové formě (H-magadiit).

V Ni-ZSM-5, jedné z katalyticky aktivních složek katalyzátoru podle vynálezu, bylo 10 až 100 %, raději 30 až 100 %, ještě raději 50 až 100 % a nejraději 80 až 100 % vyměnitelných vodíkových iontů zeolitu ZSM-5 ve vodíkové formě (H-ZSM-5) nahrazeno ionty niklu.

Katalyzátor podle vynálezu obsahuje 1 hmotnostní díl Ni-ZSM-5 s výše uvedeným stupněm náhrady vodíku niklem a 0,3 až 3 hmotnostní díly, raději 0,5 až 2 hmotnostní díly a ještě raději 0,75 až 1,5 hmotnostní díly H-magadiitu.

Katalyzátor podle vynálezu může podle potřeby též obsahovat inertní pojidla a/nebo pomocná činidla potřebná pro přípravu tvarovaných (formovaných) katalyzátorů. Jako pojidla a/nebo pomocná činidla se může použít jakákoliv látka o níž je známo, že se hodí pro tento účel, jako příklady lze uvést vodní sklo, fosforečnany a hydratované oxidy hliníku. Množství pojidel a/nebo pomocných činidel může být 1 až 95 % hmotnostních, obvykle 5 až 50 % hmotnostních a výhodně 10 až 30 % hmotnostních z celkové hmotnosti katalyzátoru. Není však absolutně nutné použít nějakého pojidla nebo pomocného činidla, protože katalyzátor se může též použít jako prášková směs nebo v komprimované formě bez pojidla.

Zjistili jsme, že při použití uvedeného katalyzátoru se může vyrobit plynový olej s mnohem nižší teplotou tuhnutí než je obvyklé a zároveň s dobrým cetanovým číslem a s nízkou hladinou hluku při použití v motoru. Toto zjištění je velmi překvapující z mnoha ohledů. Třebaže z maďarského patentu HU č. 209 141, který popisuje použití katalyzátoru Ni-ZSM-5/Ni-magadiit, bylo možno usoudit, že přítomnost magadiitové složky sníží cyklizaci vícenásobně nenasycených olefinů a tím předejde snížení cetanového čísla a zvýšení hladiny hluku, v žádném případě nebylo možno očekávat, že H-magadiitová složka podstatně zvýší schopnost katalyzátoru štěpit n-parafiny, protože při realizaci způsobu popsaného maďarským patentem HU č. 209.141, obsah n-parafinů v produktovém plynovém oleji (a s ním těsně spojená teplota tuhnutí) se skoro nezmění ve srovnání se změnou, již lze dosáhnout způsobem používajícím samotný katalyzátor H-ZSM-5. Z kombinace závěrů maďarského patentu HU č. 209 141 a

patentů US č. 3 700 585 a US č. 3 894 934 by odborník spíše usoudil, že magadiitová složka omezí cyklizaci olefinů s více nenasycenými vazbami, aniž by však měla podstatný vliv na krakování n-parafinů. V důsledku toho by těžko někdo mohl očekávat, že vznikne plynový olej pro arktické podmínky s teplotou tuhnutí asi -50°C . Podobně neočekávané je zjištění, že katalyzátor podle vynálezu má delší životnost než katalyzátor popsáný v maďarském patentu č. 209 141. Vzhledem k tomu, že zakoksování katalyzátoru způsobují vícenásobně nenasycené uhlovodíky, a že introdukce iontů Ni pomáhá jejich částečné rehydrogenaci, by bylo možno očekávat, že katalyzátor podle vynálezu, v němž pouze jedna ze složek obsahuje ionty Ni, bude méně schopen čelit vzniku sloučenin vytvářejících koks. Naše praktické zkušenosti však jsou s těmito očekáváními v příkrém protikladu. Aniž bychom si přáli omezovat podstatu vynálezu teoretickými úvahami, předpokládáme, že příznivé účinky zjištěné u katalyzátoru podle vynálezu (značné zvýšení rozsahu štěpení n-parafinů, delší životnost katalyzátoru) lze vysvětlit příznivými strukturálními charakteristikami v podobě kyselých center v H-magadiitu.

Zeolit Ni-ZMS-5, který je jednou ze složek katalyzátoru podle vynálezu, se může připravit známým způsobem výměny iontů u komerčního zeolitu MZS-5 v H-formě. Výměnu iontů lze provést například způsobem popsáným v maďarském patentu č. 209 141.

H-magadiit, druhá aktivní složka katalyzátoru podle vynálezu, je komerčně dosažitelná látka, kterou lze také připravit známými způsoby (viz R.K.Iler: J.Colloid Sci., sv. 19, s. 648-657, r. 1964 a G.Lagaly a další: Proc. Int.Clay Conf. Madrid, s. 663-673, r. 1973). H-magadiit se může rovněž připravit z magadiitů s vyměnitelnými kationty jinými než vodík známými způsoby výměny iontů (působením kyselin).

Katalyzátor podle vynálezu se může připravit

jednoduchým přimíšením dvou uvedených aktivních složek. Když je však požadován tvarovaný katalyzátor s vhodnou deformační stabilitou, jsou přimíšeny dvě aktivní složky společně s konvenčními pojidly a/nebo pomocnými činidly, výsledná směs se granuluje a granule se v případě potřeby suší.

Když se jedná o hydrogenační deparafinaci plynového oleje, je výše uvedený katalyzátor nejprve známým způsobem kalcinován (například podle popisu v maďarském patentu č. 209 141) a potom je tepelně zpracován v prostředí vodíku nebo v plynné směsi obsahující vodík, jako je plyn z reformingu. Tato řada operací je zde označena jako "aktivace katalyzátoru". Kalcinace se typicky provádí 1 až 3 hodiny při 500 až 600 °C. Hydrogenace se provádí všeobecně při poněkud nižší teplotě (například 400 až 550 °C) 1 až 3 hodiny. Takto aktivovaným katalyzátorem je plynový olej hydrogenačně deparafinován za podmínek podrobně popsanych v literatuře. Tyto operační parametry mohou být například tyto:

Teplota v reaktoru:	300 až 500 °C
Objemová rychlost (LHSV):	1 až 2 h ⁻¹
Poměr plyn/kapalina:	500 až 1000 Nm ³ /m ³
Tlak:	3 až 5 MPa

Následující příklady, které nemají za cíl limitovat rozsah platnosti patentu, slouží pro ilustraci dalších detailů vynálezu:

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava katalyzátoru

Smíchalo se 4.300 g Ni-ZSM-5, v němž bylo 50 % vyměnitelných vodíkových iontů nahrazeno ionty niklu, 3.200

g H-magadiitu, 4,2 l ethylsilikátu (obsah SiO_2 31-32 %), 900 g 65% (hmot.) H_3PO_4 , 3 litre vody a 250 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, výsledná směs se granulovala a granule se sušily při 120 °C.

Příklad 2

Hydrogenační deparafinace plynového oleje s použitím katalyzátoru podle vynálezu

Před použitím se 100 ml katalyzátoru získaného v příkladu 1 kalcinovalo 2 hodiny v reaktoru při 550 °C a potom 12 hodin procházel ložem katalyzátoru plyn z reformingu s obsahem vodíku 80 % hmotnostních při tlaku 4 MPa rychlostí 100 l/hodinu. Potom začalo hydrogenační odparafinování plynového oleje (směs 1:1 obj. ruského těžkého plynového oleje a vakuového plynového oleje, jejíž charakteristiky jsou v tabulce 1) za následujících podmínek:

Teplota v reaktoru:	340 až 430 °C
Objemová rychlost:	1,5 h ⁻¹
Poměr plyn/kapalina:	700 Nm ³ /m ³
Tlak:	4 MPa
Obsah H ₂ v plynu z reformování:	80 % obj.

Výsledný produkt se destiloval pro oddělení benzinových frakcí a určily se vlastnosti výsledného plynového oleje. Výsledky jsou v tabulce 1.

Příklad 3

Hydrogenační deparafinace plynového oleje srovnávacím katalyzátorem

Za účelem srovnání byl způsob popsáný v příkladu 2 opakován s použitím katalyzátoru Ni-ZSM-5/Ni-magadiitu připraveného podle příkladu 1 maďarského patentu č. 209 141. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Vlastnosti použitého nástřiku a hydrogenačně deparafinovaných plynových olejů

Vlastnosti	Použitý nástřik	Produktový plynový olej hydrogenačně odparafinovaný	
		Příkl. 2	Příkl. 3
Hustota, kg/m ³	867	887	877
Obsah síry, ‰	0,905	1,05	0,98
Obsah dusíku, ppm	230	235	233
Obsah bazického dusíku, ppm	129	138	134
Viskozita při 20 °C, cSt	10,66	13,74	13,16
Bod tuhnutí, °C, (ASTM D 2500)	0	-52	-18
Cetanový index	56	52	52
Teplota vzplanutí, °C	88	96	96
Nasycené sloučeniny, % hmot.	63,4	56,3	53,42
z toho n-parafiny, % hmot.	27	8,47	12,42
Aromatické uhlovodíky, % hmot.	36,60	43,70	46,60

Z údajů v tabulce 1 vyplývá, že při použití katalyzátoru podle vynálezu se může získat plynový olej s extrémně nízkou teplotou tuhnutí (-52 °C), použitelný i v arktických podmínkách, zatímco teplota tuhnutí produktu, který lze získat pomocí nejpříbuznějšího známého katalyzátoru je jen -18 °C. Zároveň však produkt získaný pomocí katalyzátoru podle vynálezu si zachovává příznivé vlastnosti produktu získaného pomocí nejpodobnějšího známého katalyzátoru: jeho obsah aromatických uhlovodíků a cetanový index je v podstatě tentýž jako u produktu získaného ve srovnávacím příkladu.

Při použití popsaném v příkladu 3 aktivita katalyzátoru

poklesla po 840 hodinách provozu natolik, že jej bylo potřeba reaktivovat (avšak ještě nebylo potřeba katalyzátor regenerovat). Reaktivace se prováděla průchodem plynu z reformingu ložem katalyzátoru při 500 °C po dobu 12 hodin. Naopak pro katalyzátor podle vynálezu nebylo třeba provádět reaktivaci během celé operační doby (1100 hodin); na konci této periody 1100 hodin zůstala aktivita katalyzátoru prakticky nezměněna. Po 1100 hodinách provozu se reakce podle příkladu 2 zastavila, katalyzátor se odebral z reaktoru a stanovil se jeho obsah koksu. Úsady na katalyzátoru dosáhly hodnoty 4,4 % hmot. Pro informaci uvádíme, že v podobných reakcích katalyzátory běžně vyžadují regeneraci až když úroveň zakoksování dosáhne 12 až 14 % hmot.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátor pro hydrokrakování uhlovodíků, zvláště pro hydrogenační deparafinaci plynového oleje, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako katalyticky aktivní složky obsahuje

a) zeolit ZSM-5 v němž 10 až 100 % vyměnitelných vodíkových iontů bylo nahrazeno ionty niklu (Ni-ZSM-5) a

b) 0,3 až 3 hmotnostní díly magadiitu ve vodíkové formě (H-magadiit) na jeden díl hmotnostní Ni-ZSM-5.

2. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako složku a) obsahuje zeolit ZSM-5, v němž 50 až 100 % vyměnitelných vodíkových iontů bylo nahrazeno ionty niklu.

3. Katalyzátor podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 0,5 až 2 díly hmotnostní H-magadiitu na 1 díl hmotnostní Ni-ZSM-5.

4. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 0,75 až 1,5 díly hmotnostní H-magadiitu na 1 díl hmotnostní Ni-ZSM-5.

5. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že kromě katalyticky aktivních složek též obsahuje jedno nebo více běžných pojidel a/nebo pomocných činidel v množství 1 až 95 % hmotnostních z celkové hmotnosti katalyzátoru.

6. Katalyzátor podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje pojídlo (pojídla) a/nebo pomocné činidlo (pomocná činidla) v množství 5 až 50 % hmotnostních z celkové hmotnosti katalyzátoru.

18.03.99

7. Způsob katalytického hydrogenačního odparafinování plynového oleje, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se provádí v přítomnosti katalyzátoru podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6.