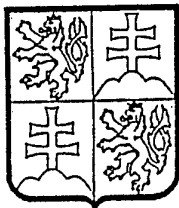


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 113

(21) Číslo přihlášky : 190-90.Z

(22) Přihlášeno : 15 01 90

(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 16 07 91

(47) Uděleno : 21 02 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 10 G 47/04

C 10 G 47/10

(73) Majitel patentu : UOP, DES PLAINES, ILLINOIS (US)

(72) Původce vynálezu : STEIGLEDER KARL Z., GLEN ELLYN, ILLINOIS
(US)

(54) Název vynálezu : Způsob hydrokrakování proudu uhlovodíkové
násady

(57) Anotace :

Způsob hydrokrakování proudu uhlovodíkové násady obsahující alespoň 50 % objemových složek vroucích nad 371 °C za účelem výroby středněvroucího uhlovodíkového destilátu s teplotou varu od 147 do 371 °C, při němž se proud násady uvádí do styku s katalyzátorem zahrnujícím hydrogenační složku zvolenou ze souboru zahrnujícího molybden, wolfram, nikl, kobalt, platinu, palladium a železo, anorganickou matici obsahující 45 až 90 % hmotnostních silica-aluminy a 5 až 45 % hmotnostních aluminy a zeolit typu Y ve vodíkové formě, jehož velikost elementární celky je 2,420 až 2,440 nm, kapacita iontové výměny vyšší než 0,07 a hodnota kyselosti NH₃-TPD nižší než 1,50.

Vynález se týká způsobu hydrokrakování proudu uhlovodíkové násady za účelem výroby středně vroucího uhlovodíkového destilátu, tzv. středního destilátu s rozmezím teploty varu 149 až 371 °C za použití modifikovaného katalyzátoru na bázi zeolitu Y s nízkou úrovní kyselosti.

Hydrokrakování je postup používaný při rafinaci ropy, při němž se molekuly uhlovodíkové látky z části rozkládají v přítomnosti vodíku, aby se získal potřebnější produkt s nižší molekulovou hmotností. V důsledku zvýšené poptávky po středněvroucích destilátech, jako jsou paliva pro proudové motory a paliva pro vznětové motory, roste zájem o hydrokrakování. Při hydrokrakování se totiž, ve srovnání s tepelným krakováním nebo s krakováním bez spotřeby vodíku, degraduje menší podíl násady na plyn a koks, a proto vzniká větší podíl kapalných produktů s rozmezím teploty varu odpovídajícím středně vroucímu destilátu.

Rozhodující prvek, uplatňující se při hydrokrakování, spočívá v použití speciálního katalyzátoru, který je vysoce aktivní jak při krakování, tak při hydrogenaci. Z dosavadního stavu techniky je známý velký počet těchto katalyzátorů se dvěma funkcemi. Krakovací účinnost, měřená konverzí násady na produkt bývá nejčastěji připisována pevným kyselým složkám přítomným v základu katalyzátoru. Hydrogenační účinnost bývá naproti tomu připisována různým kovům uloženým na základu katalyzátoru. Tyto kovy obvykle bývají voleny ze skupiny VIB a VIII periodické tabulky prvků.

Populární katalyzátory používané v průmyslu pro výrobu středního destilátu obsahují kov (kovy) a/nebo sloučeniny kovů zvolených ze skupiny VIB nebo VIII periodické tabulky nanesené na základové látce tvořené amorfním žáruvzdorným anorganickým oxidem, jako je směs oxidu křemičitého a hlinitého a oxid hlinitý. Nedávno bylo v průmyslovém výzkumu zaměřeno velké úsilí na vyvinutí hydrokrakovacích katalyzátorů obsahujících jako základ krystalické aluminosilikáty.

Aluminosilikáty zeolitického typu mají obvykle vyšší celkovou kyselost než amorfni oxidy, a proto vykazují vyšší krakovací aktivitu. Díky této vlastnosti jsou zeolity považovány za látky s vynikajícím katalytickým účinkem na konverzi uhlovodíků. Při výzkumu zaměřeném na vývoj zeolitických hydrokrakovacích katalyzátorů je věnována zvláštní pozornost zeolitům typu Y, které byly původně zveřejněny v US patentu č. 3 130 007. Mechanismus katalýzy zeolitu typu Y není zcela srozumitelný. Zjistilo se však, že hydrokrakovací katalyzátor obsahující zeolit Y vykazuje nejen zvýšenou aktivitu při tvorbě středně vroucího destilátu, nýbrž i lepší selektivitu ve prospěch požadovaného středně vroucího destilačního produktu.

Hydrokrakovací katalyzátory založené na zeolitech, popsané v dosavadním stavu techniky, obsahují zeolit Y nebo různé modifikace zeolitu Y v matici ze žáruvzdorného anorganického oxidu. Zeolit Y může být například modifikován zvýšením molárního poměru oxidu křemičitého k oxidu hlinitému a zmenšením velikosti elementární buňky.

V US patentu č. 4 419 271 (J. W. Ward) je popsán katalyzátor pro konverzi uhlovodíků, vhodný pro hydrokrakování, obsahující jednu nebo více hydrogenačních složek nanesených na základu obsahujícím krystalický aluminosilikátový zeolit, vykazující aktivitu pro krakování uhlovodíků a disperzi siliky-aluminy v aluminové matici. V tomto patentu se uvádí, že pro výrobu zeolitu s požadovanou krakovací aktivitou je nutno nahradit alkalické kovy, kovovými kationty vícemocných kovů, ionty vodíku nebo prekursory iontů vodíku, což se obvykle provádí výměnou iontů. Látka s dobrou krakovací aktivitou se získá snížením obsahu alkalického kovu na méně než 5 % hmotnostních a přednostně méně než 0,5 % hmotnostního (vztaženo na oxidy alkalických kovů). Jako nejvýhodnější zeolit, pro použití jako složky hydrokrakovacího katalyzátoru, je v tomto patentu uveden zeolit Y s poměrem silica/alumina přibližně v rozmezí od 3,5 do 6,0, specifickým povrchem přibližně v rozmezí 500 až 700 m²/g, velikostí elementární buňky přibližně v rozmezí 2,425 až 2,435 nm, adsorpční kapacitou pro vodu nižší než asi 8 % hmotnostních, vztaženo na zeolit (při par-

ciálním tlaku vodní páry 613,2 Pa a 25 °C) a kapacitu iontové výměny nižší než 20 % kapacity iontové výměny zeolitu Y v sodíkové formě se srovnatelným poměrem silika/alumina.

V US patentu č. 4 401 556 (R. D. Bezman a J. A. Rabo) je popsán katalyzátor pro konverzi uhlovodíků obsahující ultrahydrofobní zeolit Y (UHP-Y), který se vyznačuje tím, že má molární poměr silika/alumina v rozmezí od 4,5 do 35, práškový rentgenový difraktogram v podstatě odpovídající zeolitu Y, kapacitu iontové výměny nižší než 0,070, rozměry elementární buňky od 2,420 do 2,445 nm, specifický povrch alespoň 350 m²/g (DET), sorpční kapacitu pro vodní páru při 25 °C a hodnotě p/p^0 0,10 nižší než 5,00 % hmotnostních a hodnotu reziduálního butanového testu nižší než 0,40 % hmotnostních.

V US patentu č. 4 517 073 (J. W. Ward) je popsán hydrokrakovací katalyzátor obsahující aktivní hydrogenační složku na nosiči obsahujícím disperzi silika-aluminy v alumině typu Y s molárním poměrem silika/alumina nad asi 6,0. Zeolity používané v katalyzátorech hydrokrakování, popsané v tomto patentu, mají v podstatě krystalickou strukturu zeolitu Y, obsahují alkalické kovy v množství menším než 1,5 % hmotnostního (počítáno jako celkový obsah jednomocných oxidů kovů) a mají velikost elementární buňky obvykle 2,465 nm nebo nižší. Přednostní molární poměr silika/alumina bývá od asi 6 do asi 20 a pokud je tento molární poměr pod 20, mají mít podle patentu zeolity adsorpční kapacitu pro vodní páru při 25 °C a parciálním tlaku vodní páry 613,2 Pa přinejmenším 20 % hmotnostních, vztaženo na bezvodou hmotnost zeolitu, a přednostně kapacitu adsorpce kyslíku při 13,33 kPa a 183° alespoň 25 % hmotnostních.

Shora uvedené patenty jsou uvedeny pro ilustraci hydrokrakovacích katalyzátorů na bázi zeolitů typu Y podle dosavadního stavu techniky. Zeolity typu Y popisované v dosavadním stavu techniky pro použití při hydrokrakování jsou charakterizovány vlastnostmi, jako je molární poměr silika/alumina, rozměr elementární buňky, kapacita iontové výměny, specifický povrch a sorpční kapacita pro vodu. Bifunkční katalyzátory, tj. katalyzátory se dvěma funkcemi, kterých se používá při hydrokrakování, vykazují krakovací a hydrogenační aktivitu, a je dobře známo v tomto oboru, že kyselost katalytické složky má vliv na krakovací aktivitu katalyzátoru. Otázka kyselosti zeolitů a jejího vlivu je například diskutována v pracích Duvyer-a a Newsam-a, uvedených dále. Nicméně, přestože výzkumníci v oboru hydrokrakování vyvinuli obrovské úsilí v tomto směru, navrhovali pozornost vlivu koncentrace hydroxyskupin, která má přímý vztah ke kyselosti krakovací složky (jako je zeolit typu Y) na selektivitu.

Zmínka o dehydroxylaci je v literatuře obecně poskrovnu. Jednou z výjimek je série odkazů zahrnující US patent č. 4 790 920 (C. D. Chang a další). Tento odkaz se vztahuje ke zlepšování výkonosti zeolitu ZSM-5 a jiných zeolitů se střední velikostí pórů selektivní dehydroxylací. Když se výsledný zeolit zabuduje do katalyzátoru, má být údajně užitečný pro katalytické odvoskování ropných frakcí, jako je zbytek po atmosférické destilaci ropy nebo vakuový plynový olej. Dehydroxylace se provádí kalcinací při teplotě nad 60 °C v nepřítomnosti vody.

Diskuse vztahující se ke studiím zabývajícím se obsahem hydroxyskupin v zeolitech typu Y a vlivy kalcinace je uvedena na str. 140 až 147 American Chemical Society Monograph 171, red. Jule A. Rabo.

Použití katalyzátorů s nízkou kyselostí pro hydrokrakování je diskutováno v US patentu č. 4 263 129 (N. Y. Chen a další). Tato citace se však omezuje na používání zeolitů, jako je ZSM-5 s poměrem silika/alumina nad 12. Nízké kyselosti se přednostně dosahuje rozsáhlou výměnou iontů v zeolitu za použití sodíku nebo jiného alkalického kovu, která vede k vysokému obsahu sodíku, i když je zmiňováno i zpracování parou pro snížení kyselosti. Vynález se odlišuje od této citace tím, že se při něm používá zeolitů typu Y s nízkým obsahem sodíku a nízkým poměrem silika/alumina.

V US patentu č. 3 929 672 (J. W. Ward) je porovnáván vliv kalcinace v přítomnosti vodní páry a za sucha na zeolity Y. Uvádí se zde, že kalcinace za sucha vedou ke ztrátě

krystalinity.

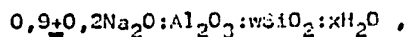
Předmětem vynálezu je způsob hydrokrakování proudu uhlovodíkové násady, obsahujícího alespoň 50 % objemových složek vroucích nad 371 °C za účelem výroby středněvroucího uhlovodíkového destilátu s teplotou varu od 147 do 371 °C, při němž se proud násady uvádí do styku s katalyzátorem zahrnujícím hydrogenační složku zvolenou ze souboru zahrnujícího molybden, wolfram, nikl, kobalt, platínu, palladium a železo, anorganickou matici obsahující 45 až 90 % hmotnostních silika-aluminy a 5 až 45 % hmotnostních aluminů a zeolit typu Y ve vodíkové formě, jehož velikost elementární celky je 2,420 až 2,440 nm, za hydrokrakovacích podmínek zahrnujících teplotu 204 až 649 °C, tlak 1379 až 20 685 kPa, prostorovou rychlost kapalné fáze 0,1 až 15 h⁻¹ a rychlost cirkulace vodíku 355 až 5 333 Nm³·h⁻¹, vyznačující se tím, že se použije katalyzátoru, jehož zeolitická složka má kapacitu iontové výměny vyšší než 0,07 a hodnotu kyselosti NH₃-TPD nižší než 1,50.

Následuje podrobný popis vynálezu. Jak již bylo konstatováno shora, týká se vynález zlepšeného způsobu hydrokrakování zaměřeného na výrobu středněvroucího uhlovodíkového destilátu a katalyzátoru vhodného pro tento postup, který vykazuje zvýšenou aktivitu a zvýšenou selektivitu na středněvroucí destilát.

Vynález se opírá o zjištění, že zeolit typu Y ve vodíkové formě, na jehož povrchu jsou vázány hydroxylové skupiny v nízké koncentraci představuje výborný hydrokrakovací katalyzátor. Tento katalyzátor, který je možno charakterizovat teplotně programovanou desorpcí amoniaku (NH₃-TPD), vykazuje zvýšenou selektivitu při výrobě středněvroucího uhlovodíkového destilátu hydrokrakováním.

Hydrokrakovací katalyzátor podle tohoto vynálezu obsahuje krystalický zeolit typu Y. Zeolit typu Y je obecně popsán v US patentu č. 3 130 007.

Chemickou strukturu zeolitu Y vyjádřenou molárním poměrem oxidů lze charakterizovat vzorcem



kde

w představuje číslo s hodnotou od 3 do asi 6 a

x představuje číslo s hodnotou až do asi 9.

Klasická struktura zeolitu Y je tvořena trojrozměrnou mřížkou čtyřstěnnů SiO₄ a AlO₄ zesíťovanou sdílením atomů kyslíku. Elektrický náboj čtyřstěnnů obsahujících hliník je vyrovnán přítomností kationtů, jako kovových iontů, například iontů kovů vzácných zemin, iontů alkalických kovů, amonných iontů, aminových komplexů a vodíkových iontů. Prázdné prostory v mřížce mohou být zaplněny molekulami vody. Za normálních podmínek se krystalický zeolit vyskytuje nebo se připravuje ve formě s alkalickým kovem. Klasifikace látky jako zeolit Y se v podstatě opírá o zjištění, že látka vykazuje shora uvedený vzorec a má dobře známý rentgenový difraktogram. Zeolity Y mohou obsahovat ve své struktuře germanium, gallium, fosfor nebo bor, a to spolu s tradiční silikou a aluminou nebo místo nich.

Kyselost zeolitu se stala předmětem rozsáhlého výzkumu a dohadů. Tak například vliv kyselosti na katalytickou aktivitu a vztah mezi složením a kyselostí zeolitů jsou diskutovány v článku Johna Dwyera na str. 258 Chemistry and Industry, z 2. dubna 1984. V článku se konstatuje, že důkazy ukazují, že aktivní Bronstedova místa jsou tvořena hydroxylly v kanálcích zeolitu. Jsou zde popisovány dva typy hydroxylů: povrchové a terminální hydroxylly a můstkové hydroxylly ve větších pórech. Široká diskuze se týká kyselosti, složení, aktivity a selektivity katalyzátoru. Uvádí se, že selektivita produktu je určována

geometrií a velikostí pórů a jejich vlivem na omezení difuze k selektivním místům uvnitř struktury, spíše než kyselostí.

V článku J. M. Newsama v časopisu Science ze 7. března 1986 (sv. 231, str. 1093) se konstatuje, že většiny reakcí, které se uplatňují při katalytickém krakování se zúčastňují kyselá místa umístěná v zeolitu. Tato Bronstedova kyselost se připisuje hlavně můstkovým hydroxyskupinám. Kyselá místa se předpokládají na protonovaném tetraedrálním hliníku v zeolitové mřížce bohaté na siliku.

Jak je ilustrováno dále uvedenými daty, zjišťilo se, že selektivita zeolitu ve vodíkové formě pro tvorbu produktů odpovídajících středněvroucímu uhlovodíkovému destilátu je přímo korelována s kyselostí zeolitu, která je naopak určována koncentrací hydroxylových skupin na zeolitu. Jak katalyzátory na bázi takových zeolitů s nízkým obsahem hydroxyskupin, tak jejich použití při hydrokrakování, jsou považovány za nové.

Protože v současné době není možno přímo měřit koncentraci hydroxylových skupin, musí se tato měření provádět nepřímě. Zvolená analytická metoda spočívá v měření kyselosti zeolitu. Předpokládá se, že kyselost je korelována s koncentrací hydroxyskupin.

Teplotně programovaná desorpce amoniaku (NH_3 -TPD) je široce používaná a účinná metoda pro stanovení kyselosti zeolitů (viz Hidalgo C. V. a další, Measurement of the Acidity of Various Zeolites by Temperature-Programmed Desorption of Ammonia, J. Catalysis, sv. 85, č. 2, str. 362 až 369 (1984)). Amoniak představuje výborné zkušební molekuly pro TPD postup. Jeho molekuly mají malé rozměry, což jim umožňuje výborně pronikat do pórů a jsou silně zásadité, takže se ihned usazují na kyselých místech. TPD postupu se dává přednost, protože je poměrně jednoduchý, spotřebuje minimální čas a lze ho přesně reprodukovat.

Použitý postup NH_3 -TPD se provádí tak, že se vzorek zeolitů o hmotnosti $0,250 \pm 0,001$ g zahřívá nejprve na vzduchu při 500°C a průtoku 60 ml/min po dobu 75 minut a pak v heliu při 500°C a průtoku 60 ml/min po dobu 15 minut. Předběžně zpracovaný zeolit se pak ochladí na teplotu místnosti v průběhu asi 20 minut pod atmosférou helia. Aby se dosáhlo rovnováhy, sytí se vzorek zeolitu 5x vždy 10 ml alikvotem (za atmosférických podmínek) plynného amoniaku. Nasycený zeolit se pak proplachuje heliem při teplotě místnosti a průtoku 60 ml/min po dobu 35 minut. Ihned poté se proud plynu začne zavádět do plynového chromatografu, přičemž vzorek se zahřívá programovaným způsobem rychlostí $8,33^\circ\text{C/min}$ až na maximálně 650°C . Desorpce amoniaku se monitoruje na zapisovači v teplotním rozmezí od 25 do 500°C v průběhu 75 minut.

Plocha pod desorpční křivkou zaznamenanou zapisovačem plynového chromatografu koreluje s celkovým množstvím desorbovaného amoniaku. Analýza odcházejících plynů hmotnostní spektrometrií ukazuje, že dochází k zanedbatelné desorpci nečistot při teplotě v rozmezí od 25 do 500°C . Desorpční křivka se kalibruje zachycením desorbovaného amoniaku v 10% kyselině sírové a jeho kvantitativním stanovením způsobem známým v tomto oboru. Zjistí se, že množství amoniaku desorbované na jednotku plochy pod desorpční křivkou činí $0,038 \pm 0,004$ mmol/jednotka plochy.

Hodnota kyselosti NH_3 -TPD se stanoví integrací desorpční křivky v intervalu od 25 do 500°C . Zjištěná plocha pod křivkou se pak vynásobí faktorem $0,038$ mmol/jednotka plochy a vydělí hmotností vzorku ($0,250\text{ g}$). Tím se získá hodnota NH_3 -TPD kyselosti v jednotkách mmol/g. Tak například, jestliže se integrací od 25 do 500°C zjistí celková plocha odpovídající 10 jednotkám, hodnota kyselosti NH_3 -TPD se vypočítá takto: $10\text{ jednotek plochy} \times 0,038\text{ mmol NH}_3/\text{jednotka plochy}/0,250\text{ g vzorku} = 1,52\text{ mmol/g vzorku}$.

Všechny hodnoty kyselosti NH_3 -TPD uváděné v popisu tohoto vynálezu jsou vyjádřeny v mmol/g vzorku, i když pro jednoduchost se u těchto hodnot někdy jednotky vynechávají. Při reprodukci hodnot kyselosti NH_3 -TPD je třeba přesně dodržet klíčové experimentální podmínky, jako je rychlost zvyšování teploty, velikost vzorku, průtok a rovnovážná teplota. Porovnání hodnot kyselosti získaných různými technikami je často obtížné. V každém případě je však třeba chápat, že hodnoty kyselosti uvažované podle vynálezu nezahrnují jen hodnoty

stanovené NH_3 -TPD zkouškou popsanou shora, nýbrž i ekvivalentní hodnoty, které by byly naměřeny u stejného vzorku za použití alternativních technik.

Zeolity typu Y vhodné pro použití při způsobu podle vynálezu vykazují poměr silika k alumině (v mřížce) nižší než 6,0.

Zeolit typu Y použitelný podle tohoto vynálezu by měl mít velikost elementární buňky v rozmezí od 2,420 do 2,445 nm. Přednostní velikosti elementární buňky jsou v rozmezí od 2,420 do 2,440 nm a nejvýhodnější velikost je asi 2,430 nm. V dosavadním stavu techniky se sice tvrdilo, že hydrokrakovací katalyzátory obsahující zeolit mohou být citlivé na modifikaci velikosti elementární buňky zeolitu, hodnota kyselosti je však zřejmě na tomto parametru nezávislá. Pokles kyselosti a zmenšená velikost buňky jsou způsobeny snížením obsahu hliníku v zeolitu a tento jev nemá vztah k různým hodnotám kyselosti zeolitů, které mají stejný poměr siliky k alumině a/nebo stejné rozměry elementárních buněk.

Zeolity typu Y přicházející v úvahu podle vynálezu by měly mít hodnotu NH_3 -TPD kyselosti nižší než asi 2,00. Výhodné hodnoty kyselosti jsou nižší než asi 1,50 a nejvýhodnější jsou v rozmezí od asi 0,1 do asi 0,70.

Druh konkrétního postupu, jakým se dojde k zeolitu Y ve vodíkové formě se sníženou kyselostí není podle vynálezu pokládán za parametr rozhodující důležitosti. Vhodný hydrokrakovací katalyzátor je tedy možno připravovat z jakékoliv výchozí látky, která na práškový rentgenový difraktogram v podstatě odpovídající zeolitu Y, jak je charakterizován v US patentu č. 3 130 007. Výchozí látku je možno modifikovat jakoukoliv technikou snižování kyselosti známou v tomto oboru, která vede ke vzniku požadované vodíkové formy zeolitu. Může se tedy použít takových modifikačních přístupů, jako je hydrotermální zpracování při zvýšených teplotách, kalcinace, impregnace nebo reakce s látkami snižujícími kyselost, krystalizace a jakákoliv kombinace těchto metod.

Ani konkrétní způsoby modifikace zeolitů, ani konkrétní způsoby jejich výroby nejsou pro vynález důležité. Jako zeolitové složky se v hydrokrakovacím katalyzátoru podle vynálezu může použít jakékoliv vodíkové formy zeolitu Y, která má vhodně nízkou koncentraci hydroxylových skupin.

Jedním ze způsobů redukce kyselosti je hydrotermální zpracování prováděné při teplotě nad 500 °C po dobu alespoň 0,5 hodiny. Přednostním způsobem redukce kyselosti je kalcinace suchým vzduchem prováděná při teplotě nad 500 °C po dobu alespoň 0,5 hodiny. Jeden ze způsobů redukce kyselosti, kterému se dává vysoká přednost, spočívá v dehydroxylování zeolitu při teplotě nad alespoň 704 °C po dobu alespoň jedné hodiny, přičemž tato operace se provádí v podstatě v nepřítomnosti vody. Předpokládá se, že voba konkrétního modifikačního postupu není pro vynález kritická. Může se použít i dvou nebo většího počtu různých modifikačních technik.

Hydrokrakovací katalyzátor podle tohoto vynálezu by měl obsahovat 2 až 20 % hmotnostních, s výhodou 2 až 10 % hmotnostních zeolitu typu Y. Katalyzátor podle vynálezu obsahuje také matici z porézního žáruvzdorného anorganického oxidu, která může tvořit 2 až 98 a s výhodou 5 až 95 % hmotnostních nosiče výsledného katalyzátoru. Matrice může obsahovat jakýkoliv známý žáruvzdorný anorganický oxid, jako aluminu, magnésii, siliku, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, silika-aluminu atd. a jejich kombinace.

Přednostní matrice jsou ze silika-aluminy nebo aluminy. Nejvýhodnější matrice je tvořena směsí silika-aluminy a aluminy, v níž tvoří silika-alumina podíl 45 až 90 % hmotnostních. Je rovněž výhodné, když nosič obsahuje od asi 5 do asi 45 % hmotnostních aluminy.

Siliko-aluminová složka se může vyrobit kteroukoliv z četných technik, které jsou poměrně velmi dobře popsány v příslušném odvětví dosavadního stavu techniky. Tyto techniky zahrnují zpracovávání přírodních jílo nebo písků kyselinami, koprecipitací nebo postupné srážení z hydrosolů. Tyto techniky se často kombinují s jedním nebo více aktivačních postupy, jako je stárnutí v horkém oleji, paření, sušení, oxidace, redukce, kalcinace, atd.

Strukturu pórů nosiče, která bývá zpravidla definována hodnotami specifického povrchu, průměru pórů a objemu pórů, je možné vyvinout tak, aby dosahovala shora uvedených limitů, jakýmkoliv vhodným postupem, jako je stárnutí hydrosolu a/nebo hydrogelu za kontrolovaných kyselých nebo zásaditých podmínek při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě nebo želatinaci nosiče při kritické hodnotě pH nebo zpracováním nosiče pomocí různých anorganických nebo organických reakčních činidel.

Výsledný katalyzátor použitelný v hydrokrakovacím procesu by měl mít specifický povrch od asi 200 do 700 m²/g, průměr pórů od asi 2 do asi 30 nm, objem pórů od asi 0,10 do asi 0,80 ml/g, sytnou hmotnost v rozmezí od asi 0,50 do asi 0,90 g/cm³. Specifickému povrchu nad 350 m²/g se dává velká přednost.

Aluminovou složkou katalyzátoru může být jakýkoliv z různých hydratovaných oxidů hliníkových nebo gelů oxidu hliníkového, jako je monohydrát alfa-aluminy s boehmitovou strukturou, trihydrát alfa-aluminy a Gibbsitovou strukturou, trihydrát beta-aluminy a bayeritovou strukturou apod. Zvláště vhodným druhem aluminy je tzv. Zieglerova alumina, která je popsána v US patentech č. 3 852 190 a 4 012 313, jako vedlejší produkt vznikající při Zieglerově syntéze vyšších alkoholů popsané v Zieglerově US patentu č. 2 892 858. Přednostní druh aluminy je v současné době k dostání na trhu od firmy Conoco Chemical Division of Continental Oil Company pod obchodním označením "Catapal". Tato látka je tvořena vysoce čistým monohydrátem alfa-aluminy se strukturou boehmitu, který po vysokoteplotní kalcinaci poskytuje vysoce čistou gamma-aluminu.

Přesné konkrétní charakteristiky nosiče, jako je tvar a specifický povrch nemají omezující vliv na rozsah tohoto vynálezu. Katalyzátor může být například ve formě pilulí, pelet, granulí, úlomků, kuliček nebo různých speciálních tvarů, jako jsou trilobiální extrudáty uspořádané v reakční zóně jako pevné lože. Alternativně se může katalyzátor vyrobit ve formě vhodné pro použití v reakčních zónách s pohyblivým ložem, v nichž se uhlovodíková ná sada a katalyzátor vedou buď protiproudově nebo souproudově nebo v reakčních zónách s fluidním ložem, v nichž se ná sada vede směrem vzhůru turbulentním ložem jemně rozděleného katalyzátoru nebo ve formě vhodné pro použití při postupech v suspenzi, při nichž se katalyzátor suspenduje v ná sadě a výsledná směs se odvádí do reakční zóny. Ná sada se může vést reaktorem nebo reaktory buď v kapalně, parní nebo směsné fázi, přičemž směr toku může být buď zdola nahoru nebo shora dolů.

Částice katalyzátoru se mohou vyrábět jakýmkoliv známým způsobem v tomto oboru, jako například dobře známými metodami kapáním do oleje a vytlačováním. Při výrobě kapáním do oleje se mohou částice katalyzátoru připravit takto: zvolený práškovitý zeolit se suspenduje ve vhodném solu. K solu se také mohou přidat účinné kovové složky. Solová směs se pak přikapává do olejové lázně, která se udržuje při zvýšené teplotě a kapky se ponechají v olejové lázni tak dlouho, dokud se z nich nevytvoří gelové kuličky. Kulovité částice se pak vyjmou z olejové lázně a nechají po vhodnou dobu stárnout ve vhodném suspenčním prostředí při zvýšené teplotě. Potom se kulovité částice usuší a kalcinují. Když má být matrice z aluminy nebo silika-aluminy, může se při způsobu výroby kapáním do oleje postupovat způsobem popsaným v US patentu č. 2 620 314 nebo 3 003 972.

Přednostním způsobem výroby katalyzátoru podle tohoto vynálezu je společně mletí zvoleného zeolitu jak s aluminou, tak s amorfni silika-aluminou. Před smísením se přidávají složky přednostně rozmělněné na práškovitou formu. V této době se ke směsi mohou také přidat aktivní kovové složky. Po mletí se směs vytlačuje hubicí obsahující vhodné otvory, například kruhovitěho tvaru nebo tvaru čtyřlístku za vzniku extrudátu požadovaného tvaru. Extrudát se může rozsekat na délku 12,7 až 6,3 mm a pak vysušit a kalcinovat při zvýšené teplotě za podmínek dobře známých v tomto oboru.

Hydrogenačně účinné složky se sice mohou přidat před výrobou katalyzátoru kapáním do oleje nebo před vytlačováním, ale přednostně se zavádějí do katalyzátoru napouštěním až po tváření zeolitu a žáruvzdorného anorganického oxidu, sušení a kalcinaci. Napouštění ko-

vové hydrogenační složky do částic se může provádět jakýmkoliv způsobem známým v tomto oboru, jako s použitím odpařování, máčení a vakuového napouštění. Obecně se postupuje tak, že se vysušené a kalcinované částice uvádějí do styku s jedním nebo více roztoky obsahujícími požadované hydrogenačně účinné složky v rozpustné formě. Po vhodné kontaktní době se kompozitní částice vysuší a kalcinují za vzniku částic výsledného katalyzátoru. Další údaje vztahující se k výrobě vhodných katalyzátorů ve vhodné formě je možno nalézt v četných odkazech, jako například v US patentech č. 4 588 496 a 4 600 498. Tyto odkazy se vztahují k přípravě a použití hydrogenačních katalyzátorů obsahujících zeolity Y.

Jako hydrogenační složky přicházejí v úvahu katalyticky aktivní složky zvolené ze souboru zahrnujícího kory ze skupiny VIB a VIII periodické tabulky a jejich sloučeniny. Množství hydrogenačních složek přítomných ve výsledném katalyzátoru bývá v porovnání k množství ostatních shora uvedených složek, které jsou s nimi smíseny, obvykle malé. Složka ze skupiny VIII tvoří obvykle asi 0,1 až asi 30 %, s výhodou asi 1 až asi 15 % hmotnostních výsledného katalytického kompozitu, vztaženo na prvky. Složka ze skupiny VIB tvoří asi 0,05 až asi 30 %, s výhodou asi 0,5 až asi 15 % hmotnostních výsledného katalytického kompozitu, vztaženo na prvky. Hydrogenační složky zahrnují jeden nebo více kovů zvolených ze souboru zahrnujícího molybden, wolfram, chrom, železo, kobalt, nikl, platinu, paladium, iridium, osmium, rhodium, ruthenium a jejich směsi.

Hydrogenační složky budou po kalcinaci na vzduchu nejpravděpodobněji přítomny v oxidické formě a je možno je popřípadě převést na sulfidickou formu tím, že se při vysoké teplotě uvedou do styku s redukční atmosférou obsahující sirovodík, merkaptan nebo jinou sloučeninu obsahující síru. Katalyzátor je možno sulfidovat in situ kontaktem se surovinou obsahující síru nebo před kontaktem se surovinou tím, že se ihned po kalcinaci vystaví redukční atmosféře obsahující sloučeninu síry.

Do katalyzátoru se může popřípadě zavést také sloučenina fosforu. Zavádění fosforu se může provádět buď tak, že se k látkám tvořícím nosič přidá sloučenina obsahující fosfor před tvářením částic nebo tak, že se do napouštěcího roztoku přidá kyselina fosforečná. Fosfor bývá obvykle v katalyzátoru přítomen v množství od 1 do 30 %, s výhodou od 3 do 15 % hmotnostních, počítáno jako P_2O_5 .

V katalytickém kompozitu může být dále přítomen bor. Bor se může zavádět do kompozitu buď v elementární formě nebo ve formě jakékoliv sloučeniny boru a kterýmkoliv ze shora popsanych způsobů. Může se tedy zavádět do katalyzátoru v průběhu stupně tvářením částic nebo se může přidávat ve formě sloučeniny, jako ve formě kyseliny borité, do napouštěcího roztoku. Bor se může také zavádět do krystalické mřížky zeolitů. V posledně uvedeném případě dojde k modifikaci zeolitu typu Y za vzniku silika-alumina-borového zeolitu.

Shora uvedené katalyzátory jsou zvláště vhodné pro hydrokrakování uhlovodíkové náklady na cennější produkt s nižší střední teplotou varu a nižší střední molekulovou hmotností. Katalyzátory jsou zvláště užitečné pro výrobu středně vroucích destilačních frakcí, tj. frakcí uhlovodíků s teplotou varu od 149 do 371 °C, při stanovení vhodným zkušebním postupem podle ASTM. Shora uvedené katalyzátory jsou kromě toho také užitečné pro hydrogenační reakce, jako hydrodenitrifikaci a hydrosulfuraci. Jako typické náklady je možno uvést v podstatě všechny těžké minerální a syntetické oleje a jejich frakce. Jako suroviny tedy přicházejí v úvahu plynové oleje z přímé destilace, vakuové plynové oleje, demetalizované oleje, zbytek z atmosférické destilace, odasfaltovaný zbytek z vakuové destilace, destiláty z koksování, destiláty z katalytického krakování, olej z břidlic, olej z dehtových písků, zkapalněné uhlí apod. Přednostními surovinami jsou plynové oleje, z nichž alespoň 50 % objemových složek má teplotu varu nad 371 °C. Hydrokrakovací náklady může obsahovat dusík, který bývá obvykle přítomen ve formě organických sloučenin dusíku v množství v rozmezí od 1 ppm do 1,0 % hmotnostního. Náklady obvykle obsahuje sloučeniny obsahující síru v množství odpovídajícím obsahu síry nad 0,15 % hmotnostních. Může také obsahovat jednojaderné a/nebo vícejaderné aromatické sloučeniny v množství 80 % objemových nebo v množství vyšším.

Při způsobu podle vynálezu se pracuje za analogických podmínek hydrokrakování, jako jsou podmínky obvykle používané v tomto oboru. Hydrokrakovací reakční teplota bývá v rozmezí od 204 do 649 °C, s výhodou od 316 do 510 °C. Reakční tlak bývá v rozmezí od tlaku atmosférického do přetlaku asi 24 MPa, s výhodou v rozmezí od 1 do 21 MPa. Kontaktní doba obvykle odpovídá hodinové prostorové rychlosti kapalně fáze (LHSV) od asi 0,1 do 15 h⁻¹, s výhodou od asi 0,2 do 3 h⁻¹. Rychlost cirkulace vodíku bývá v rozmezí od 170 do 8890, s výhodou od 355 do 5330 nm³/m³ násady.

Proud z reakční zony se obvykle odvádí z katalytického lože, parciálně se kondenzuje, oddělí se kapalina od páry a kapalný podíl se frakcionuje, aby se získaly různé jeho složky. Vodík a popřípadě část nekonvertovaných těžších látek nebo všechny tyto látky se recyklují do reaktoru.

Předmět vynálezu lze tedy charakterizovat jako způsob hydrokrakování selektivně zaměřený na výrobu středněvroucího destilátu, vyznačující se tím, že se proud uhlovodíkové násady obsahující alespoň 50 % objemových složek vroucích nad 371 °C uvádí do styku s katalyzátorem tvořeným směsí a) hydrogenační složky, b) matrice ze žáruvzdorného organického oxidu obsahující aluminu a c) krystalického aluminosilikátového zeolitu ve vodíkové formě, jehož základní rentgenový difraktogram odpovídá difraktogramu zeolitu Y, kapacita iontové výměny je vyšší než 0,07, velikost elementární cely je v rozmezí od 2,420 do 2,440 nm a hodnota kyselosti NH₃-TPD je nižší než 1,50, přičemž tento zeolit byl zpracován kontaktováním s vodní párou o teplotě 670 až 780 °C po dobu v rozmezí od 2 do 12 hodin, načež byl dehydroxylován kalcinací za sucha při teplotě alespoň 426 °C po dobu alespoň jedné hodiny; přičemž katalyzátor se udržuje za podmínek hydrokrakování a odvádí se proud produktu.

Příklady mají výhradně ilustrativní charakter a rozsah ochrany, který je vymezen pouze definicí předmětu vynálezu, v žádném ohledu neomezují.

Příklad I

V tomto příkladu jsou porovnány vlivy dvou různých technik redukce kyselosti zeolitu. Při postupu A se vychází zeolit zahřívá v přítomnosti vodní páry a pak se provádí kalcinace za sucha, zatímco při postupu B se vychází zeolit zahřívá suchým vzduchem. Kyselost zeolitu se stanovuje shora uvedeným testem NH₃-TPD. V krystalické mřížce výchozích zeolitů je obsažena silika a alumina ve vzájemném poměru od 5 : 1 do 8 : 1. Přednostní poměr siliky k alumině je asi 6 : 1. Tento poměr není ekvivalentní hrubému poměru siliky k alumině (bulk ratio), který bývá v odkazech někdy uváděn. Zeolity obsahují méně než 0,1 % hmotnostních sodíku.

Postup A

Použije se vzorků práškového zeolitu typu Y vyměňného amonnými ionty, který dříve prodávala firma Union Carbide Corporation a nyní ho prodává firma UOP (označovaného v literatuře jako LZ-Y82). Zeolit s počáteční hodnotou NH₃-TPD kyselosti 2,60 a velikostí elementární cely 2,456 nm se předloží do zahřívací trubice opatřené vnějším topným zařízením. V závislosti na požadované hodnotě kyselosti se zeolit uvádí do styku s čistou vodní párou, vytvořenou z demineralizované vody, za absolutního tlaku 0,1 MPa a při teplotě 670 až 780 °C po dobu 2 až 12 hodin. Po skončení zvolené zahřívací periody se tok páry zastaví a teplota vsázky se sníží na teplotu místnosti v proudě suchého vzduchu v průběhu více než 4 hodin. Během tohoto stupně se zeolit udržuje při teplotě alespoň 426 °C po dobu alespoň 1 hodiny.

Shora uvedeným způsobem se vyrobí pět vzorků zeolitu (A, B, C, D a F), přičemž použité teploty a doby jsou uvedeny v tabulce I. Analýza potvrzuje, že vzorky těchto produktů mají rentgenový difraktogram odpovídající zeolitu Y. Velikosti elementární cely a hodnoty NH₃-TPD kyselosti těchto vzorků jsou uvedeny v tabulce I.

Výsledky ukazují, že kyselost zeolitu je možno měnit (snížovat) na předem určenou hod-

notu, přičemž se dosahuje velikosti elementární cely v požadovaném rozmezí od 2,420 do 2,440 nm. Je tedy možno postupem A, který zahrnuje kalcinaci za sucha po zpracování parou, nastavit hodnotu NH_3 -TPD kyselosti.

Tabulka I

vzorek zeolitu	podmínky při zpracování parou		velikost elementární buňky (nm)	kyselost (mol NH_3/g)
	dobu (h)	teplota ($^{\circ}\text{C}$)		
A	2	676	2,436	1,50
B	2	732	2,435	1,13
C	2	788	2,429	0,65
D	12	788	2,425	0,14
E	-	-	2,436	1,30
F	6	676	2,435	1,25

Postup B

Použije se vzorků práškového zeolitu typu Y vyměňného amonnými ionty, který dříve prodávala firma Union Carbide Corporation a nyní ho prodává firma UOP (označovaného v literatuře jako LZ-20). Zeolit s počáteční hodnotou NH_3 -TPD kyselosti 2,18 a velikostí elementární cely 2,437 nm se předloží do muflové pece (při tomto postupu není přítomna žádná vodní pára). Východí látka představuje reprezentativní látku z třídy známých zeolitů používaných po zpracování parou pro selektivní katalyzátory určené pro výrobu středněvroucích uhlovodíkových destilátů, viz například US patent č. 4 419 271. Zeolit se zahřeje na teplotu 704°C , při této teplotě se udržuje po dobu 1 hodiny a potom se nechá zchladnout na teplotu místnosti. Analýzou se zjistí, že produkt vykazuje typický práškový rentgenový difraktogram zeolitu Y, má velikost elementární buňky 2,436 nm a hodnotu NH_3 -TPD kyselosti 1,30. V tabulce I je tento zeolit označen písmenem E.

Výsledky ukazují, že kalcinaci za sucha se snížila kyselost NH_3 -TPD zeolitu E bez významného vlivu na velikost elementární cely.

V této souvislosti je vhodné si povšimnout, že při postupu A se změnila jak velikost elementární cely, tak NH_3 -TPD kyselost východího zeolitu. Při postupu B se však snížila jen hodnota kyselosti NH_3 -TPD, zatímco velikost elementární cely východího zeolitu zůstala v podstatě zachována (z 2,437 nm se změnila na 2,436 nm).

Zahřívání či kalcinace zeolitu při vysoké teplotě v poměrně suchém prostředí, například v proudu plynu obsahujícího dusík, v nepřítomnosti vodní páry, tedy představuje účinný způsob, kterým je možno snížit koncentraci hydroxyskupin v zeolitu. Tuto techniku je tedy možno zahrnout do obecných postupů přípravy katalyzátorů všude tam, kde se má dosáhnout takové nízké kyselosti nebo nízké koncentrace hydroxylových skupin.

Aniž bychom chtěli být vázáni nějakou teorií, domníváme se, že kyselost je nezávislá na velikosti elementární cely a je možno ji nastavit "na míru" různými kombinacemi zahřívání v přítomnosti páry a suchého vzduchu. Přesný účinek zahřívání s párou a bez ní na kyselost zeolitu však není znám.

Při přednostním postupu se vyrábí vodíková forma zeolitu, která má v podstatě nezměněnou velikost elementární cely vzhledem k neupravenému zeolitu. Shora uvedené kalcinace za sucha se přednostně používá jako jediného prostředku pro snižování kyselosti a koncentrace hydroxyskupin v zeolitu. Pokud se používá jiných metod, jako dealuminace nebo iontové výměny, přednostně se tyto postupy aplikují před tepelným zpracováním za sucha. Dehydro-

xylace se přednostně provádí před zaváděním upraveného zeolitu do tvářených částic katalyzátoru.

Předpokládá se, že při hydrotermálním zpracování má pára tendenci bránit dehydroxylaci zeolitu. Použití páry je zjevně na místě tehdy, má-li se při zpracování dosáhnout změny velikosti elementární cely zeolitu. Při způsobu podle vynálezu se tedy používá zeolitů se sníženou koncentrací hydroxyskupin a nikoliv prostě zeolitů zpracovaných párou.

Mnohé zeolity používané v katalyzátorech podle dosavadního stavu techniky bývají charakterizovány adsorpční kapacitou pro vodu. Tato vlastnost a způsob jejího stanovení jsou například popsány v již dříve citovaném US patentu č. 4 401 556. Zeolity jsou charakterizovány hodnotou adsorpční kapacity pro vodní páru při 25 °C a p/p₀ 0,10 pod 5,00 % hmotnostních. Měření těchto hodnot nebylo u látek zkoušených v těchto příkladech prováděno. Později však byly tomuto zkoušení podrobeny látky zpracované podobným způsobem a pocházející ze stejných zdrojů. Látka odpovídající zeolitu C a zpracovaná stejným hydrotermálním postupem (použitá v dále uvedeném katalyzátoru 3) měla adsorpční kapacitu pro vodu asi 2,5 % hmotnostních. Neupravená výchozí látka pro postup A (katalyzátor č. 7) měla adsorpční kapacitu pro vodu přibližně 18 % hmotnostních. Hodnota výchozí látky pro postup B nebyla zjišťována. Adsorpční kapacita pro vodu zřejmě úměrně klesá s intenzitou hydrotermálního zpracování.

Příklad II

Úkolem tohoto příkladu je zjistit vliv velikosti elementární cely a NH₃-TPD kyselosti na selektivitu a aktivitu výsledných katalyzátorů.

Katalyzátory se připraví smísením práškového zeolitu s matricí ze žáruvzdorného oxidu, složenou z aluminu a silika-aluminu v množstvích zvolených tak, aby se získal katalyzátor obsahující 5 % hmotnostních těkavého volného zeolitu a 95 % hmotnostních oxidové matrice. Výsledná směs se vytlačí na válcovitá tělíska o rozměrech 0,16 x 1,27 cm. Vytlačená látka se vysuší a potom dvě hodiny kalcinuje na vzduchu při teplotě 343 °C. Kalcinované částice se pak odpařovací nanášením ko-impregnují vodným roztokem metawolframu amonného a dusičnanu nikelnatého (Ni(NO₃)₂·6H₂O), které jsou přítomny v množstvích postačujících pro získání katalyzátoru obsahujícího 1,0 % hmotnostního elementárního niklu a 10,0 % hmotnostních elementárního wolframu. Napuštěný katalyzátor se pak 45 minut kalcinuje při 343 °C a potom 90 minut při 593 °C. Shora uvedeným postupem se připraví šest katalytických kompozic, z nichž každá obsahuje jeden ze zeolitů Y připravených podle příkladu I. V tabulce II jsou uvedeny vlastnosti katalyzátorů 1 až 6 odpovídajících zeolitům A až F.

Shora uvedeným způsobem se připraví katalyzátory za použití zeolitů, kterých bylo použito jako výchozích látek při postupech A a B v příkladu I. Katalyzátor č. 7 se připraví za použití výchozího zeolitu pro postup A (velikost elementární cely 2,456 nm, NH₃-TPD = 2,60) a katalyzátor č. 8 se připraví za použití výchozího zeolitu pro postup B (velikost elementární cely = 2,437 nm, NH₃-TPD = 2,18). Vlastnosti katalyzátorů č. 7 a 8 jsou také uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

katalyzátor č.	zeolit	velikost elementární cely (nm)	hodnota NH ₃ -TPD
1	A	2,436	1,50
2	B	2,435	1,13
3	C	2,429	0,65

pokračování tabulky II

katalyzátor č.	zeolit	velikost elementární cely (nm)	hodnota NH ₃ -TPD
4	D	2,425	0,14
5	E	2,436	1,30
6	F	2,435	1,25
7	výchozí látka pro postup A	2,456	2,60
8	výchozí látka pro postup B	2,437	2,18

Všechny shora uvedené katalyzátory se zkoušejí na aktivitu a selektivitu následujícím způsobem. Předehřátý plynový olej, který má chemické a fyzikální vlastnosti uvedené v tabulce III, se vede isothermickým reaktorem (jeden průchod) obsahujícím 75 ml částic katalyzátoru smísených s asi 29 ml oxidu křemičitého o zrnění 60 až 80 mesh (180 až 250 μm). Pracuje se za těchto provozních podmínek: tlak 13,79 MPa, hodinová prostorová rychlost kapalně fáze 1,0 h⁻¹, průtok recyklovaného vodíku 1778 Nm³/m³ při čistotě 90 až 95 % a délka pokusu přibližně 4 dny. Teplota v reaktoru se nastaví tak, aby se dosáhlo 85 % (hmotnostně) konverze na produkty s teplotou varu pod 371 °C. Konverze v % se vypočítá na základě analýzy rozmezí teploty varu produktu kapalinovou chromatografií.

Tabulka III

Vlastnosti vakuového plynového oleje

hustota při 15,6 °C (g/cm ³)	0,9248	destilace	(°C)
hustota °API při 15,6 °C	21,5	počátek	280
teplota tečení (°C)	26,7	5/10 %	340/372
anilinový bod (°C)	75,0	20/30	398/419
síra (LECO), (% hmotnostní)	2,24	40/50	439/455
dusík (Kjeldahl), (ppm)	1100	60/70	473/490
uhlík (% hmotnostní)	85,82	80/90	514/544
vodík (% hmotnostní)	11,64	konec	582
bromové číslo	5,0	% předestilovaného produktu	99,0
viskozita při 98,9 °C (m ² /s)	6,954.10 ⁻⁶		
uhlík (Conradson) (% hmotnost.)	0,42		

Výsledky shora uvedené zkoušky jsou uvedeny v tabulce IV. Katalyzátory 1 až 4 a 6 jsou připraveny z látky z postupu A příkladu I. Data zjištěná u těchto pěti katalyzátorů ukazují, že při nižších velikostech elementární cely zeolitu 1) klesá aktivita katalyzátoru a 2) stoupá selektivita.

Tabulka IV

katalyzátor č.	Aktivita, ($^{\circ}\text{C}$) (teplota v reaktoru potřebná pro dosažení 85% konverze)	Selektivita (podíl produktu v % hmot- nostních o teplotě varu 149 až 371 $^{\circ}\text{C}$ při 85% konverzi)	hodnota NH_3 -TPD
1	412	59	1,50
2	414	59	1,13
3	419	61	0,65
4	425	63	0,14
5	417	60	1,30
6	417	59	1,25
7	405	55	2,60
8	417	56	2,18

Data rovněž ukazují, že katalyzátory z příkladu I až IV podle tohoto vynálezu jsou podstatně lepší, pokud se týče kombinace aktivity a selektivity než katalyzátory z příkladů 7 a 8, které obsahují neupravený vysoce kyselý katalyzátor. Z porovnání katalyzátorů 1 až 6 a 7 a 8 ukazuje, že lepší katalyzátor se získá, když je hodnota NH_3 -TPD kyselosti zeolitické složky nižší než asi 2,0. Konkrétně, přestože katalyzátor č. 7 vykazuje poměrně vysokou aktivitu (405 $^{\circ}\text{C}$), jeho selektivita je nepřijatelná (55 % hmotnostních). Je však třeba uvést, že velikost elementární buňky zeolitu obsaženého v katalyzátoru č. 7 je 2,456 nm, což je hodnota ležící mimo přednostního rozmezí 2,420 až 2,445 nm uvedeného v již dříve citovaném US patentu č. 4 401 556.

Katalyzátor č. 8, obsahující zeolit, jehož velikost elementární buňky leží ve shora uvedeném rozmezí (2,437 nm), však vykazuje srovnatelnou aktivitu (417 $^{\circ}\text{C}$), ale špatnou selektivitu (56 % hmotnostních). Ze shora uvedených příkladů je zřejmé, že hodnota kyselosti NH_3 -TPD zeolitové složky ovlivňuje celkovou výkonnost hydrokrakovacího katalyzátoru.

Výchozí zeolitická látka z postupu 8, charakterizovaná shora, vykazuje zřejmě řadu přednostních vlastností popsaných v odkazu na dosavadní stav techniky US patentu č. 4 401 556 (Bezman a další). Jedná se o obchodně dostupnou látku s velikostí elementární cely 2,437 nm, která byla podrobena hydrotermálnímu zpracování. Jednou výjimkou vzhledem k zeolitu podle tohoto vynálezu, pokud se týče přednostních vlastností citovaných v tomto odkazu, je její hodnota kapacity iontové výměny, stanovená podle Bezmana a dalších (0,171). Této látky se používá v příkladu č. 8. Bezmanův odkaz uvádí, že kapacita iontové výměny by neměla být vyšší než 0,07.

Kalcinací za sucha se látka použitá v katalyzátoru 8 převede na látku použitou pro přípravu katalyzátoru 5. Katalyzátor 5 má lepší selektivitu při stejné aktivitě a je výborným katalyzátorem. Rozdíl ve velikosti elementární cely mezi zeolity v katalyzátorech 5 a 8 je prakticky nevýznamný. Je tedy zřejmé, že popsáním způsobem lze zlepšit selektivitu katalyzátoru řádově podstatně více než by odpovídalo změně velikosti elementární buňky. Zeolit E použitý ve vynikajícím katalyzátoru 5 má kapacitu iontové výměny 0,091. To je hodnota, která převyšuje horní hranici uváděnou ve shora citovaném odkazu Bezmana a dalších o 28 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

Způsob hydrokrakování proudu uhlovodíkové násady obsahujícího alespoň 50 % objemových složek vroucích nad 371 °C za účelem výroby středněvroucího uhlovodíkového destilátu s teplotou varu od 147 do 371 °C, při němž se proud násady uvádí do styku s katalyzátorem zahrnujícím hydrogenační složku zvolenou ze souboru zahrnujícího molybden, wolfram, nikl, kobalt, platinu, palladium a železo, anorganickou matici obsahující 45 až 90 % hmotnostních silika-aluminy a 5 až 45 % hmotnostních aluminy a zeolit typu Y ve vodíkové formě, jehož velikost elementární cely je 2,420 až 2,440 nm za hydrokrakovacích podmínek zahrnujících teplotu 204 až 649 °C, tlak 1379 až 20685 kPa, prostorovou rychlost kapalné fáze 0,1 až 15 h⁻¹ a rychlost cirkulace vodíku 355 až 5 333 Nm³.h⁻¹, vyznačující se tím, že se použije katalyzátoru, jehož zeolitická složka má kapacitu iontové výměny vyšší než 0,07 a hodnotu kyselosti NH₃-TPD nižší než 1,50.