NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **306263** (13) B1

(51) Int Cl^6 C 10 G 65/04

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19921977	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	19.05.1992		
(24) Løpedag	19.05.1992	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	23.11.1992	(30) Prioritet	21.05.1991, FR, 9106140
(45) Meddelt dato	11.10.1999		

(73) Patenthaver Institut Français du Pétrole,
4, avenue de Bois Préau, F-92506 Rueil-Malmaison Cédex, FR

(72) Oppfinner Pierre-Henri Bigeard, Vienne, FR
Alain Billon, Le Vesinet, FR
Pierre Dufresne, Valence, FR
Samuel Mignard, Chatou, FR

(74) Fullmektig Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for hydroisomerisering av paraffiner fra Fischer-Tropsch-syntesen**

(56) Anførte publikasjoner FR 1457131, US 4738940, US 3647678

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for hydroisomerisering av satser som stammer fra Fischer-Tropsch-prosessen, hvor

(a) hydrogen reageres med satsen i kontakt med en katalysator (1) i en første reaksjonssone, idet katalysatoren (1) omfatter minst én aluminiumoksyd-basert matriks og minst én hydro-dehydrogeneringskomponent;

(b) avløpet fra den første reaksjonssone bringes i kontakt med en katalysator (2) i en andre reaksjonssone, idet katalysatoren (2) omfatter

- 20 - 97 vekt% av minst én matriks;
- 3 - 80 vekt% av minst én Y-zeolitt i hydrogenform, idet zeolitten er kjennetegnet ved et SiO_2/Al_2O_3-molforhold på over 4,5, et natriuminnhold på mindre enn 1 vekt%, bestemt på en zeolitt kalsinert ved 1100°C; en a_0-krystallparameter i elementgitteret på mindre enn 24,70 x 10^{-10} m, og et spesifikt overflateareale, bestemt ved hjelp av BET-metoden, på over 400 $m^2 \cdot g^{-1}$, og
- minst én hydro-dehydrogeneringskomponent.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for hydroisomerisering av paraffiner som stammer fra Fischer-Tropsch-prosessen. Det anvendes spesielt bifunksjonelle zeolittiske katalysatorer for hydroisomerisering av paraffiner som stammer fra Fischer-Tropsch-prosessen, noe som muliggjør at det kan oppnås produkter som kan oppgraderes i høy grad, så som kerosin, gassolje og spesielt basisoljer. Det henvises for øvrig til krav 1.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for omdannelse av paraffiner som stammer fra Fischer-Tropsch-prosessen under anvendelse av en bifunksjonell katalysator som inneholder en zeolitt av faujasitt-type, som kan være spesielt modifisert, dispergert i en matriks generelt basert på aluminiumoksyd, silisiumdioksyd, silisiumdioksyd-aluminiumoksyd, aluminiumoksyd-boroksyd, magnesiumoksyd, silisiumdioksyd-magnesiumoksyd, zirkoniumoksyd eller titanoksyd, eller basert på en kombinasjon av minst to av de forannevnte oksyder eller basert på en leire eller en kombinasjon av de forannevnte oksyder og leire. Matriksens funksjon er i første rekke å hjelpe til med tilformingen av zeolitten, med andre ord å fremstille den i form av agglomerater, sfærer, ekstrudater, pelleter, etc., som kan anbringes i en industriell reaktor. Andelen av matriks i katalysatoren er fra 20 til 97 vekt% og fortrinnsvis fra 50 til 97 vekt%.

I Fischer-Tropsch-prosessene omdannes syntesegass (CO + H_2) katalytisk til oksygenerte produkter og i hovedsak lineære hydrokarboner i gassformig, flytende eller fast tilstand. Disse produkter er generelt fri for forurensninger i form av heteroatomer, så som svovel, nitrogen eller metaller. Produktene kan imidlertid ikke anvendes som de er, hovedsakelig på grunn av at produktenes kuldemotstandsegenskaper er uforenlige med den normale anvendelse av petroleumsfraksjoner. Hellepunktet for et lineært hydrokarbon som inneholder 30 karbonatomer pr. molekyl (kokepunkt lik ca. 450°C, dvs. inkludert i oljefraksjonen) er f.eks. ca. +67°C, mens kundespesifikasjoner krever et hellepunkt under -9°C for kommersielle oljer. Disse hydrokarboner fra

Fischer-Tropsch-prosessen må så omdannes til mer oppgraderbare produkter, så som basisoljer, etter at de har gjennomgått katalytiske hydroisomeriseringsreaksjoner.

Katalysatorer som for tiden anvendes for hydroisomerisering er alle av den bifunksjonelle type, og kombinerer en syrefunksjon og en hydrogeneringsfunksjon. Syrefunksjonen tilveiebringes av bærere med stort overflateareal (generelt 150 - 800 $m^2 \cdot g^{-1}$) som har overflatesurhet, så som halogenerte (spesielt klorerte eller fluorerte) aluminiumoksyder, kombinasjoner av oksyder av bor og aluminium, amorfe silisiumdioksyd-aluminiumoksyder og zeolitter. Den hydrogenerende funksjon tilveiebringes enten ved hjelp av ett eller flere metaller fra gruppe VIII i det periodiske system, så som jern, kobolt, nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium og platina, eller av en kombinasjon av minst ett metall fra gruppe VI, så som krom, molybden og wolfram, med minst ett metall fra gruppe VIII.

Likevekt mellom de to funksjoner, syre og hydrogenering, er den fundamentale parameter som styrer katalysatorens aktivitet og selektivitet. En svak syrefunksjon og en sterk hydrogeneringsfunksjon gir katalysatorer som er inaktive og selektive når det gjelder isomerisering, mens en sterk syrefunksjon og en svak hydrogeneringsfunksjon gir katalysatorer som er svært aktive og selektive for krakking. En tredje mulighet er å anvende en sterk syrefunksjon og en sterk hydrogeneringsfunksjon for å oppnå en katalysator som er svært aktiv, men som også er svært selektiv når det gjelder isomerisering. Det er således mulig å regulere egenskapene dobbelaktivitet/selektivitet for katalysatoren ved omhyggelig valg av funksjonene.

Sure bærere omfatter i rekkefølge med økende surhetsgrad aluminiumoksyder, halogenerte aluminiumoksyder, amorfe silisiumdioksyd-aluminiumoksyder og zeolitter.

EP-patent publ.nr. 323 092 beskriver en katalysator som omfatter fluor og platina på en aluminiumoksydbærer, og som anvendes for hydroisomerisering.

EP-patent publ.nr. 356 560 beskriver fremstilling av en svært spesifikk Y-zeolitt som kan anvendes i en katalysator for Fischer-Tropsch-syntetiseringsreaksjonen eller i en hydrokrakkingkatalysator.

Katalysatoren som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen inneholder en Y-zeolitt med faujasitt-struktur (Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use, D.W. Breck, J. Willey and Sons, 1973). Av zeolittene som kan anvendes er det foretrukket å anvende stabilisert Y-zeolitt, som for tiden beskrives som ultrastabil eller USY, enten i en form delvis utbyttet med kationer av sjeldne jordarter med atomnummer fra og med 57 til og med 71, slik at zeolittens innhold av sjeldne jordarter, uttrykt i vektprosent sjeldne jordart-oksyder, er mindre enn 10% og fortrinnsvis mindre enn 6%, eller i hydrogenform.

Det viktige forskningsarbeid vedrørende mange zeolitter, som vi har gjennomført, har ført til den overraskende oppdagelse at anvendelse av en katalysator omfattende en slik ultrastabilisert Y-zeolitt gjør det mulig å oppnå katalysatorer som er svært aktive, men som også er svært selektive ved isomerisering av satser som stammer fra Fischer-Tropsch-prosessen. Denne høye selektivitet oppnås ved å anvende en sterk hydrogeneringsfunksjon.

Zeolitten som inngår i katalysatoren som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er fortrinnsvis en sur HY-zeolitt med forskjellige spesifikasjoner: Et molforhold SiO_2/Al_2O_3 på over 4,5 og fortrinnsvis fra 8 til 70; et natriuminnhold mindre enn 1 vekt% og fortrinnsvis mindre enn 0,5 vekt%, bestemt på zeolitt kalsinert ved 1100°C; en a_0-krystallparameter for elementærgitteret mindre enn $24,70 \times 10^{-10}$ meter og fortrinnsvis fra $24,24 \times 10^{-10}$ til $24,55 \times 10^{-10}$ meter, og et spesifikt overflateareal, bestemt ved BET-metoden, på over 400 m^2/g og fortrinnsvis over 550 m^2/g.

De forskjellige egenskaper måles ved hjelp av de nedenfor spesifiserte metoder:

* SiO_2/Al_2O_3-molforholdet måles ved hjelp av røntgenstråling. Dersom mengdene av aluminium blir små, f.eks. mindre enn 2%, er det egnet å anvende en bestemmelsesmetode så som atomadsorpsjons-spektrometri for større nøyaktighet.
* Gitterparameteren beregnes fra røntgenstråle-diffraksjonsdiagrammet, ved hjelp av metoden beskrevet i ASTM D3 942-80.
* Det spesifikke overflateareal bestemmes ved måling av nitrogenadsorpsjons-isotermen ved temperaturen i flytende nitrogen og beregnes ved hjelp av den klassiske BET-metode. Prøvene forvarmes til 500°C før de måles, under spyling med tørt nitrogen.

Denne zeolitt er kjent fra tidligere teknikk (fransk patent 2 561 946). NaY-zeolitten som generelt utgjør råmaterialet, inneholder over 5 vekt% natrium og har et molforhold SiO_2/Al_2O_3 fra 4 til 6. Den anvendes ikke som sådan, og må gjennomgå en serie stabiliseringsbehandlinger med det formål å øke dens surhetsgrad og varmemotstandsdyktighet.

Den kan stabiliseres ved hjelp av forskjellige metoder.

Stabilisering av Y-zeolitt gjennomføres vanligvis enten ved innføring av kationer av sjeldne jordarter eller kationer av gruppe IIA-metaller eller ved hydrotermisk behandling. Alle disse behandlinger er beskrevet i fransk patent FR 2 561 946.

Det finnes imidlertid andre stabiliseringsmetoder som er kjent fra tidligere teknikk. Ekstraksjonen av aluminium ved hjelp av chelateringsmidler, så som etylendiamin-tetraeddiksyre eller acetylaceton, bør nevnes. Det er også mulig å gjennomføre partielle substitusjoner av aluminiumatomer i krystallgitteret med atomer av eksogent silisium. Dette er det prinsipp som ligger til grunn for høytemperaturbehandling med silisiumtetraklorid, beskrevet i de følgende referanser: H.R. Beyer et al., Catalysis by Zeolites, red. B. Imelik et al., Elsevier, Amsterdam - 1980 - s. 203. Det er også det prinsipp som ligger til grunn for behandlinger gjennomført i flytende fase med fluorsilisiumsyre eller

salter av denne syre ved hjelp av en fremgangsmåte beskrevet i de følgende patenter: US 3 594 331, US 3 933 983, EP 0 002 211.

Etter alle disse stabiliseringsbehandlinger kan utbyttinger gjennomføres med kationer fra gruppe IIA-metaller, kationer av sjeldne jordarter eller kationer av krom og sink, eller med ethvert annet element som kan forbedre katalysatoren.

Den således oppnådde HY- eller NH_4Y-zeolitt eller enhver annen HY- eller NH_4Y-zeolitt med disse karakteristikker kan inkorporeres i den ovenfor beskrevne matriks i aluminiumoksyd-geltilstand i dette trinn. Den resulterende katalysator omfatter 20 - 97 vekt% matriks, 3 - 80 vekt% zeolitt og minst én hydro-dehydrogeneringskomponent. Én av fremgangsmåtene for inkorporering av zeolitt i matriksen, og som foretrekkes i oppfinnelsen, omfatter at zeolitten og gelen knas sammen; deretter føres den således oppnådde pasta gjennom en dyse for å danne ekstrudater med diameter fra 0,4 til 4 mm.

Hydro-dehydrogeneringskomponenten i katalysatoren som anvendes i oppfinnelsen kan f.eks. være minst én forbindelse (f.eks. et oksyd) av et metall fra gruppe VIII i det periodiske system (spesielt palladium eller platina), eller en kombinasjon av minst én forbindelse av et metall valgt fra gruppe VI (spesielt molybden eller wolfram) og minst én forbindelse av et metall fra gruppe VIII (spesielt kobolt eller nikkel).

Det skal forstås at mengden av hydro-dehydrogeneringskomponent er regnet på den resulterende katalysator. Nevnte komponent føres inn i katalysatoren etter at zeolitt og matriks er blitt blandet.

Konsentrasjonene av metallforbindelser, uttrykt som vekten av metallet i forhold til den endelige katalysator, er som følger: Fra 0,01 til 5 vekt% av gruppe VIII-metaller og fortrinnsvis fra 0,03 til 3 vekt% i tilfeller hvor det utelukkende dreier seg om edelmetaller av palladium- eller platinatype; fra 0,01 til 15 vekt% av gruppe VIII-metaller

og fortrinnsvis fra 0,05 til 10 vekt% i tilfeller hvor de er ikke-edle metaller fra gruppe VIII, f.eks. av nikkeltypen. Dersom minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppe VIII og minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppe VI anvendes samtidig, anvendes 5 - 40 vekt% og fortrinnsvis 12 - 30 vekt% av en kombinasjon av minst én forbindelse (spesielt et oksyd) av et metall fra gruppe VI (spesielt molybden eller wolfram) og minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppe VIII (spesielt kobolt eller nikkel), med et vektforhold (uttrykt som metalloksyder) mellom gruppe VIII- og VI-metaller på fra 0,05 til 0,8 : 1 og fortrinnsvis fra 0,13 til 0,5.

Katalysatoren kan med fordel inneholde fosfor; denne forbindelse er også kjent fra tidligere teknikk for å gi hydrobehandlings-katalysatorer to fordeler: Lett fremstilling, spesielt ved impregnering med nikkel- og molybdenløsninger, og forbedret hydrogeneringsaktivitet. Fosforinnholdet, uttrykt som konsentrasjonen av fosforoksyd, P_2O_5, vil være under 15 vekt% og fortrinnsvis under 10 vekt%.

Hydrogeneringsfunksjonen som definert ovenfor kan inkorporeres i katalysatoren under forskjellige trinn i fremstillingen og på forskjellige måter, som beskrevet i fransk patent FR 2 561 946.

Katalysatorer basert på NH_4Y- eller HY-zeolitt som beskrevet ovenfor, gjennomgår om nødvendig et sluttkalsineringstrinn for å gi en katalysator basert på Y-zeolitt i hydrogenform. Katalysatorene som således til slutt oppnås på denne måte, anvendes for å hydroisomerisere satser som stammer fra Fischer-Tropsch-prosessen ved følgende betingelser: Hydrogen omsettes med satsen i kontakt med en katalysator 1 som befinner seg i reaktoren R1 (eller i den første reaksjonssone R1), som har som funksjon å fjerne de umettede og oksygenerte hydrokarbonmolekyler produsert i Fischer-Tropsch-syntesen. Avløpet fra reaktoren R1 bringes i kontakt med en andre katalysator 2 som befinner seg i reaktoren R2 (eller i den andre reaksjonssone R2), hvis funksjon er å tilveiebringe hydroisomeriseringsreaksjonene. Avløpet fra

reaktoren 2 fraksjoneres til forskjellige konvensjonelle petroleumfraksjoner, så som gasser, petroleumtyper, mellomdestillater og "isomerisert rest"; idet fraksjonen betegnet som "isomerisert rest" representerer den tyngste fraksjon oppnådd ved fraksjonering, og oljefraksjonen ekstraheres fra denne. Ekstraksjonen av oljefraksjonen finner tradisjonelt sted under den operasjon som beskrives som avparaffinering. Valget av temperaturer under trinnet for fraksjonering av avløp fra reaktor 2 kan variere i svært høy grad, i henhold til raffineringsbedriftens spesifikke krav. Justering av reaksjonstemperaturen muliggjør at varierende utbytter kan oppnås av hver fraksjon.

Det kan gjøres forskjellige modifikasjoner. Det er mulig å anvende bare reaktor 2 dersom innholdet av umettede produkter i satsen ikke fører til betydelig deaktivering av det katalytiske system. Det er også mulig å resirkulere til R1 eller R2 hele eller deler av ikke-olje-fraksjonen oppnådd i avparaffineringstrinnet for den "isomeriserte rest".

Anvendelsen av en slik prosess har mange karakteristiske trekk:

* Hovedformålet er å oppnå en stor mengde av produkter som resulterer fra hydroisomerisering av molekylene som er tilstede i den opprinnelige sats. Det er spesielt viktig å oppnå produkter som kan anvendes som komponenter for smøreprodukter.
* Partialtrykket av hydrogen er fra 5 til 200 bar og fortrinnsvis fra 30 til 200 bar.
* Driftsbetingelsene i sonen R2 er en volumhastighet pr. time (VVH) fra 0,2 til 10 og fortrinnsvis fra 0,5 til 5 m^3 av sats/m^3 av katalysator/time og en reaksjonstemperatur fra 150°C til 450°C og fortrinnsvis fra 170°C til 350°C. Driftsbetingelser som anvendes i sonen R1 kan i høy grad variere i henhold til satsen, idet formålet er å redusere konsentrasjoner av umettede og/eller heteroatom-forbindelser til passende nivåer. Ved disse driftsbetingelser varer cyklusen for det katalytiske system minst ett år og fortrinnsvis to år, og deaktivering av katalysatoren, dvs. den temperatur-

økning som det katalytiske system må underkastes for å oppnå konstant omdannelse, er mindre enn 5°C/måned og fortrinnsvis mindre enn 2,5°C/måned.

* Oljer oppnådd ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har svært gode karakteristiske trekk på grunn av den svært paraffiniske natur. Viskositetsindeksen(VI) for den oppnådde olje etter avparaffinering med MEK/toluen-løsemiddel av 380+-fraksjonen er minst 130 og fortrinnsvis over 135, og hellepunktet er ikke høyere enn -12°C. I tilfelle av en zeolittkatalysator er utbyttet i området 5 - 70% og fortrinnsvis fra 10 til 60 vekt%.

Katalysatoren som befinner seg i reaktoren R1 omfatter minst én forbindelse av et gruppe VI- eller VIII-metall, så som molybden, wolfram, nikkel og/eller kobolt, og en matriks som ikke inneholder noen zeolitt.

Katalysatoren 1 i det første trinn omfatter en matriks basert på aluminiumoksyd og uten noe innhold av zeolitt, og minst ett metall eller en metallforbindelse med en hydro-dehydrogeneringsfunksjon. Matriksen kan også inneholde silisiumdioksyd-aluminiumoksyd, boroksyd, magnesiumoksyd, zirkoniumoksyd, titanoksyd, leire eller en kombinasjon av disse oksyder. Hydro-dehydrogeneringsfunksjonen tilveiebringes ved hjelp av minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppe VIII, spesielt f.eks. nikkel og kobolt. En kombinasjon av minst ett metall eller metallforbindelse fra gruppe VI i det periodiske system (spesielt molybden eller wolfram) og minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppe VIII (spesielt kobolt og nikkel) kan anvendes. Katalysatoren kan med fordel inneholde fosfor; det er kjent fra tidligere teknikk at denne forbindelse gir to fordeler til hydrobehandlingskatalysatorer: Lett fremstilling, spesielt når det impregneres med nikkel- og molybdenløsninger, samt forbedret hydrogeneringsaktivitet. Den totale konsentrasjon av metaller fra gruppe VI og VIII, uttrykt som metalloksyder, er fra 5 til 40% og fortrinnsvis 7 - 30 vekt%, og vektforholdet, uttrykt som metalloksyd, metall (eller metaller) fra gruppe VI og metall (eller

metaller) fra gruppe VIII er fra 1,25 til 20 og fortrinnsvis fra 2 til 10. Konsentrasjonen av fosforoksyd, P_2O_5, vil være mindre enn 15 vekt%, fortrinnsvis mindre enn 10 vekt%.

Katalysatoren som befinner seg i reaktoren R2 er den som er beskrevet i hoveddelen av teksten. Den omfatter spesielt minst én HY-zeolitt, med et SiO_2/Al_2O_3-molforhold på over 4,5 og fortrinnsvis fra 8 til 70; et natriuminnhold mindre enn 1 vekt% og fortrinnsvis mindre enn 0,5 vekt%, bestemt på zeolitt kalsinert ved 1100°C; en a_0-krystallparameter for elementgitteret mindre enn 24,70 x 10^{-10} meter og fortrinnsvis fra 24,24 x 10^{-10} til 24,55 x 10^{-10} meter, og et spesifikt overflateareal, bestemt ved hjelp av BET-metoden, på over 400 $m^2 \cdot g^{-1}$ og fortrinnsvis over 550 $m^2 \cdot g^{-1}$.

De følgende eksempler illustrerer trekkene i oppfinnelsen.

Eksempel 1

Fremstilling av katalysator A (ikke ifølge oppfinnelsen)

Det anvendes et laboratoriefremstilt silisiumdioksyd-aluminiumoksyd, med et innhold av 25 vekt% SiO_2 og 75 vekt% Al_2O_3. 3 vekt% ren salpetersyre i forhold til den tørre vekt av silisiumdioksyd-aluminiumoksyd-pulver tilsettes for å oppnå peptisering av pulveret. Etter knaing ekstruderes den oppnådde deig gjennom en dyse med diameter 1,4 mm. Ekstrudatene kalsineres og impregneres deretter tørre med en løsning av et salt av platina-tetraminklorid, $Pt(NH_3)_4Cl_2$, og kalsineres til slutt i luft ved 550°C. Platinainnholdet i den endelige katalysator er 0,6 vekt%.

Eksempel 2

Fremstilling av katalysator B (ifølge oppfinnelsen)

En NaY-zeolitt gjennomgår to byttinger i løsninger av ammoniumklorid, slik at natriuminnholdet er 2,6 vekt%. Produktet føres så inn i en kald ovn og kalsineres i luft ved 400°C. Ved denne temperatur føres det inn i kalsineringsatmosfæren en mengde vann som etter fordamping tilsvarer et partialtrykk på 50,7 kPa. Temperaturen bringes så til 565°C

i løpet av 2 timer. Produktet gjennomgår så bytting med en løsning av ammoniumklorid, fulgt av svært forsiktig syrebehandling under følgende betingelser: Volum av 0,4N saltsyre, basert på vekten av fast stoff = 10, varighet 3 timer. Natriuminnholdet faller til 0,6 vekt% og SiO_2/Al_2O_3-forholdet er 7,2 : 1. Produktet gjennomgår så kraftig kalsinering i en statisk atmosfære ved 780°C i 3 timer, tas så igjen opp i sur løsning med 2N saltsyre og et volum av løsning på 10 i forhold til vekten av zeolitten. Krystallparameteren er 24,28 x 10^{-10} meter, det spesifikke overflateareal 825 m^2/g, vannabsorpsjonskapasiteten (gjentatt) 11,7 og natriumion-absorpsjonskapasiteten 1,0, uttrykt som vekt av natrium pr. 100 g dealuminert zeolitt.

Den resulterende zeolitt knas med aluminiumoksyd type SB3 levert av Condea. Den knadde pasta ekstruderes gjennom en dyse med diameter 1,4 mm. Ekstrudatene kalsineres og impregneres så i tørr tilstand med en løsning av et salt av platina-tetraminklorid, $Pt(NH_3)_4Cl_2$, og kalsineres til slutt i luft ved 550°C. Platinainnholdet i den ferdige katalysator er 0,6 vekt%.

Eksempel 3

Undersøkelse av katalysatorer A og B i et forsøk gjennomført ved hydroisomeriseringsbetingelser uten resirkulering av "rest"-fraksjonen

Katalysatorer fremstilt som beskrevet i de foregående eksempler anvendes under hydroisomeriseringsbetingelser på en sats av paraffiner som stammer fra Fischer-Tropsch-syntese, idet hovedkarakteristikkene for disse paraffiner er som følger:

begynnelseskokepunkt	114°C
10%-punkt	285°C
50%-punkt	473°C
90%-punkt	534°C
sluttkokepunkt	602°C
hellepunkt	+67°C
densitet (20/4)	0,825

Den katalytiske testenhet omfatter en reaktor med fast skikt med oppstrøm, hvor det anbringes 80 ml katalysator. Katalysatoren utsettes for en atmosfære av rent hydrogen ved et trykk på 50 MPa for å redusere platinaoksydet til metallisk platina, og til slutt injiseres satsen. Det totale trykk er 5 MPa, strømningshastigheten for hydrogen er 1000 liter hydrogengass pr. liter injisert sats, og volumhastigheten pr. time er 0,5.

Når reaksjonstemperaturen øker, viser det seg at den totale omvandling av satsen og utbyttet fra avparaffineringen av fraksjonen beskrevet som den "isomeriserte rest" øker i alle tilfeller. Katalysatorytelsen oppnådd med de to katalysatorer A og B er angitt i tabellen nedenfor. Oljen som i alle tilfeller ble oppnådd, hadde en VI over 150 og et hellepunkt under -12°C. Verdiene for oljeutbytte/sats er avrundet opp til det neste tall.

	Katalysator A		Katalysator B	
Vekt% zeolitt/bærer	0		20	
Reaksjonstemperatur (°C)	320	340	230	260
Vekt% 400^-avløp	24,5	39,8	24,4	43,6
Vekt% 400^+avløp	75,5	60,2	75,6	56,4
Utbytte fra avparaffinering	28	74	28	73
Vekt% olje/sats	25	45	24	41

Vekt%-utbyttene olje/sats synes å være i hovedsak identiske. På den andre side bringer anvendelsen av zeolitt vesentlig økning i aktiviteten, ettersom det iakttas en temperatur-forbedring på 80 - 90°C med det samme oppnådde avparaffineringsutbytte.

Eksempel 4

Undersøkelse av katalysatorer B i en test gjennomført ved hydroisomeriseringsbetingelser uten resirkulering av "rest"-fraksjonen og i en test gjennomført ved hydroisomeriseringsbetingelser med resirkulering av ikke-olje-fraksjonen oppnådd etter at "rest"-fraksjonen var blitt avparaffinert ved inngangen til reaktor 2, angitt som R2

Katalysatoren fremstilt som beskrevet i eksempel 2 anvendes under hydroisomeriseringbetingelser på en sats av

paraffiner som stammer fra Fischer-Tropsch-syntese, idet hovedkarakteristikkene er som følger:

begynnelseskokepunkt	114°C
10%-punkt	285°C
50%-punkt	473°C
90%-punkt	534°C
sluttkokepunkt	602°C
hellepunkt	+67°C
densitet (20/4)	0,825

Den katalytiske testenhet omfatter en reaktor med fast skikt med oppstrøm, hvor det anbringes 80 ml katalysator. Katalysatoren utsettes for en atmosfære av rent hydrogen ved et trykk på 50 MPa for å redusere platinaoksydet til metallisk platina, og til slutt injiseres satsen. Det totale trykk er 5 MPa, strømningshastigheten for hydrogen er 1000 liter hydrogengass pr. liter injisert sats, og volum-hastigheten pr. time er 0,5.

I ett tilfelle gjennomføres reaksjonen uten, og i det andre tilfelle med resirkulering av ikke-olje-fraksjonen oppnådd etter at restfraksjonen er blitt avparaffinert: Ikke-oljefraksjonen oppnådd etter avparaffinering er beskrevet som "avparaffineringskake". Driftsbetingelsene reguleres slik at det oppnås samme nettoomvandling av resten (dvs. av 400^+-fraksjonen).

Den katalytiske ytelse oppnådd med katalysator B med og uten resirkulering av "avparaffineringskaken" er angitt i tabellen nedenfor. Verdiene for avparaffineringsutbyttene og olje/sats er avrundet opp til neste tall.

	Katalysator A uten resirkulering	Katalysator B med resirkulering
Vekt% 400^-avløp	40	37
Vekt% 400^+avløp	60	63
Utbytte fra avparaffinering	74	74
Vekt% olje/sats	44	56

De oppnådde oljer hadde en viskositetsindeks (VI) over 150 og et hellepunkt under -12°C i alle tilfeller. Olje/sats-utbyttet (vekt) viste seg å bli forbedret i betydelig grad ved anvendelse av resirkulering.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for hydroisomerisering av satser som stammer fra Fischer-Tropsch-prosessen, for oppnåelse av basisoljer,
karakterisert ved at
(a) hydrogen omsettes med satsen i kontakt med en katalysator (1) i en første reaksjonssone for å redusere konsentrasjoner av umettede og/eller hetero-atom-forbindelser, idet katalysatoren (1) omfatter minst én aluminiumoksyd-basert matriks og minst én hydro-dehydrogeneringskomponent og inneholder ikke zeolitt;
(b) avløpet fra den første reaksjonssone bringes i kontakt med en katalysator (2) i en andre reaksjonssone ved en temperatur på 170-350°C, et partialtrykk av hydrogen på 5-200 bar og en VVH på 0,2-10h^{-1}, idet katalysatoren (2) omfatter
- 20 - 97 vekt% av minst én matriks,
- 3 - 80 vekt% av minst én Y-zeolitt i hydrogenform, idet zeolitten har et SiO_2/Al_2O_3-molforhold på over 4,5, et natriuminnhold på mindre enn 1 vekt%, bestemt på en zeolitt kalsinert ved 1100°C; en a_0-krystallparameter for elementgitteret på mindre enn 24,70 x 10^{-10} m, og et spesifikt overflateareal, bestemt ved hjelp av BET-metoden, på over 400 $m^2 \cdot g^{-1}$, og
- minst én hydro-dehydrogeneringskomponent; og
(c) avløpet fra den andre reaskjonssone fraksjoneres, og den tyngste fraksjon, kalt isomerisert rest, avparaffineres for tilveiebringelse av en oljefraksjon og en ikke-oljefraksjon.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at Y-zeolitten har et SiO_2/Al_2O_3-molforhold på 8 til 70; et natriuminnhold på mindre enn 0,5 vekt%, bestemt på en zeolitt kalsinert ved 1100°C; en a_0-krystallparameter for elementgitteret på 24,24 x 10^{-10} til 24,55 x 10^{-10} m, og et spesifikt overflateareal, bestemt ved BET-metoden, på over 550 $m^2 \cdot g^{-1}$.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydro-dehydrogeneringskomponenten er en kombinasjon av minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppe VIII i elementenes periodiske system og minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppe VI.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det når det gjelder bestanddelen i trinn (b) anvendes fra 5 til 40 vekt% av metallforbindelser (i forhold til den ferdige katalysator), idet vektforholdet (uttrykt som metalloksyder) mellom gruppe VIII-metaller og gruppe VI-metaller er fra 0,05 til 0,8 : 1, og når det gjelder bestanddelen i trinn (a) anvendes 5 - 40 vekt% av metallforbindelser (i forhold til den ferdige katalysator), idet vektforholdet (uttrykt som metalloksyder) mellom gruppe VIII-metaller og gruppe VI-metaller er fra 1,25 til 20.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som hydro-dehydrogeneringskomponent anvendes minst ett metall eller én metallforbindelse fra gruppe VIII i det periodiske system.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydro-dehydrogeneringskomponenten som anvendes er minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppen som utgjøres av platina og palladium.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 5 eller 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at når det gjelder bestanddelen i trinn (b) er konsentrasjonen av gruppe VIII-metall som anvendes, uttrykt som vekt i forhold til den ferdige katalysator, fra 0,01 til 5% når det gjelder et edelt metall og fra 0,01 til 15% når det gjelder et ikke-edelt metall.

8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at hydro-dehydrogeneringskomponenten videre omfatter fosfor.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fosforinnholdet, uttrykt som vekten av fosforoksyd, P_2O_5, i forhold til den ferdige katalysator, er under 15%.

10. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en del av ikke-olje-fraksjonen, oppnådd etter avparaffinering av den tyngste fraksjon oppnådd ved fraksjoneringen av avløpet fra den andre reaksjonssone, resirkuleres, idet resirkuleringen gjennomføres til inngangen i én av reaksjonssonene.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at resirkulering gjennomføres til inngangen av den andre reaksjonssone.