

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2001 -414

(13) Druh dokumentu: **A3**

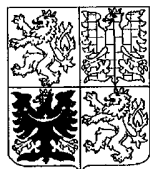
(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 29/80

B 01 J 29/40

C 10 G 47/16

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.07.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.08.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/98306162**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.09.2001**

(Věstník č. 9/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/05575**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/07724**

(71) Přihlašovatel:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V., Hague, NL;

(72) Původce:

Gosselink Johan Willem, Amsterdam, NL;
Van Veen Johannes Anthonius Robert, Amsterdam, NL;
Van Welsenens Arend Jan, Amsterdam, NL;

(74) Zástupce:

Zelený Pavel JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy katalyzátorové kompozice

(57) Anotace:

Způsob pro přípravu katalyzátorové kombinace, která obsahuje jako první krakovací složku zeolit β , druhou krakovací složku vybranou z: (I) krystalických molekulových sít s póry o průměru větším než 0,6 nm, (II) jílu, (III) amorfních krakovacích složek, přičemž tento způsob zahrnuje kroky: (a) přípravu směsi obsahující první krakovací složku a želatinovou hmotu za míchání, (b) mletí s druhou krakovací složkou a (c) vytlačení směsi z kroku (b) do výtlačků katalyzátoru a vypalování těchto výtlačků. Použití želatinové hmoty pro přípravu katalyzátorové kompozice.

CZ 2001 - 414 A3

Způsob přípravy katalyzátorové kompozice

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy katalyzátorové kompozice.

Dosavadní stav techniky

Z mnoha konversních způsobů známých v technice rafinování se v průběhu let přisuzovala velká důležitost hydrokrakování, jelikož nabízí přizpůsobivost rafinačního produktu spolu s kvalitou produktu.

Velké úsilí se věnovalo vývoji hydrokrakovacích katalyzátorů, které spojují vysokou krakovací aktivitu s malým sklonem k nadměrnému krakování směrem k lehkým produktům a zejména k méně hodnotným plynným vedlejším produktům obsahujícím 1 až 3 a 4 atomy uhlíku.

Letecký petrolej a plynový olej (střední destiláty) jsou často žádanými produkty hydrokrakovacího způsobu. Avšak hydrokrakovací katalyzátory s vysokou selektivitou směrem k středním destilátům mají sklon k nízké krakovací aktivitě. Takové katalyzátory jsou obvykle na bázi jediné aktivní krakovací složky, jako hlinitokřemičitanu, zvláště složky na bázi zeolitu Y.

Je známa, např. z mezinárodních (PCT) patentových spisů č. WO 91/17829, WO 92/09366 a WO 97/20016, tvorba kompozitů ze dvou odlišných krakovacích složek, např. hlinitokřemiči-

tanů zeolitu Y a zeolitu β pro použití v hydrokrakovacích nebo jiných hydro- nebo chemických konverzních způsobech. Takové kompozitní katalyzátory se běžně připravují běžnými způsoby spojení aktivní(ch) krakovací(ch) složky(složek) s pojivem nebo pojivo tvořící hmotou a poté vytlačováním směsi, sušením takto tvořených výtlačků a vypalováním. Zvláště se spojování hmot provádí společným mletím přísad v zařízení pro společné mletí obvykle s vodou a peptizačním činidlem.

Podstata vynálezu

Nyní se zjistilo, že se zlepšeným způsobem přípravy mohou získat kompozitní katalyzátory se zvýšenou hydrokrakovací aktivitou spojenou s dobrou selektivitou ke středním destilátům a významně sníženou úrovní nežádoucích vedlejších produktů (obsahujících 1 až 3 a 4 atomy uhlíku).

Tento vynález poskytuje způsob přípravy katalyzátorové kompozice, která obsahuje, jako první krakovací složku, zeolit β a druhou krakovací složku vybranou z (i) krystalických molekulových sít s póry o průměru větším než 0,6 nm, (ii) jílu, (iii) amorfni krakovací složky, přičemž tento způsob zahrnuje kroky: (a) přípravu směsi obsahující první krakovací složku a želatinovou hmotu a dokonalé smíchání, (b) mletí s druhou krakovací složkou a (c) vytlačení směsi z kroku (b) do výtlačků katalyzátoru a vypalování výtlačků.

Podrobný popis vynálezu

Základní složkou zlepšeného způsobu podle tohoto

vynálezu je použití želatinové hmoty před mletím s druhou krakovací složkou v přípravě kompositního katalyzátoru.

Želatina (často nazývaná gel) sama je pro použití výhodnou hmotou. Avšak rovnocenné organické nebo syntetické hmoty, které působí podobným způsobem, se do tohoto vynálezu zahrnují také.

Termínem „želatinová hmota“, se proto rozumí přírodní nebo syntetická polymerní hmota, která působí podobně jako želatina, polymer, který bobtná v přítomnosti vody a stává se plně rozpustným ve vodě za teploty asi 35. °C. Hmoty, u kterých se předpokládá působení podobné želatině, zahrnují například komplexní organické polymerní hmoty, jako deriváty polypeptidů, např. kolagen a deriváty polysacharidů, např. agar. Většina průmyslových želatin obsahuje třídy molekul, které jsou složitými polypeptidovými molekulami, s molekulovou hmotností v rozmezí od 15 000 do 250 000 a pochází z živočišné (hovězí nebo vepřové) nebo rybí kůže.

Většina jakostí želatiny nebo rovnocenných hmot se může použít ve způsobu podle tohoto vynálezu, ať již jako hrubě zrnitý nebo jemný prach nebo ve formě kapalného přípravku nebo v přírodní nebo syntetické formě. Avšak, má se za to, že zesítované formy by ve způsobu podle tohoto vynálezu nebyly výhodné.

Tato želatinová hmota se tedy může použít ve způsobu podle tohoto vynálezu v suché formě nebo jako kapalný přípravek. V druhém případě se želatinová hmota může výhodně použít ve vodné suspensi nebo roztoku. Voda se obvykle

využívá jako základ suspence nebo jako rozpouštědlo. Mohou se použít jiné vodné hmoty, např. vodné vícemocné alkoholy, ale jsou méně výhodné. Jestliže se želatinová hmota použije v suché formě, pak by se mělo použít výhodné vodné médium také v kroku (a) tohoto způsobu. Výhodným vodným médiem pro použití s želatinovou hmotou je voda. Pokud se používá kapalný prostředek, je výhodně v rozmezí želatinové hmoty k vodnému mediu od 40:60 do 60:40, výhodně asi 50:50 želatinové hmoty k vodnému mediu, vztaženo na hmotnost. Zvláště výhodnou želatinovou hmotou pro použití podle tohoto vynálezu je kapalný prostředek želatiny ve vodě, zvláště želatinový prostředek s obsahem želatiny ve vodě v rozmezí od 40 do 60 % hmotnostních, jako želatinový prostředek prodávaný sdružením firem Sigma-Aldrich.

Množství použité želatinové hmoty se nepovažuje za rozhodující. Výhodný vodný prostředek se výhodně používá ve způsobu podle tohoto vynálezu v množství v rozmezí od 0,1:1 do 1:1 g/g želatinového prostředku k první krakovací složce, zvláště v hmotnostním poměru asi 1:2 vodného želatinového prostředku k první krakovací složce.

Želatinová hmota a první krakovací složka se dokonale nebo energicky mísí. Takové míchání se výhodně provádí za použití ultrazvukových způsobů, například při frekvenci v rozmezí od 10 do 30 kHz a výkonu 220 W v časovém úseku alespoň 30 minut a/nebo nanejvýše po dobu 2 hodin a velmi výhodně po dobu v rozmezí od asi 40 minut do asi 1 hodiny. Avšak kterýkoli způsob, při kterém se může dosáhnout míchání na téměř molekulární úrovni, je výhodný. Například kterýkoli způsob, který poskytuje hydrodynamickou kavitaci, jako

vysokorychlostní míchání s velikým stříhem je také výhodné. Vysokorychlostního míchání s velikým stříhem se může dosáhnout například použitím zařízení jako je zařízení „Ultra-turrax“, prodávané firmou Janke + Kunkel GmbH.

Další příprava kompozitního katalyzátoru podle tohoto vynálezu se provádí obvyklým způsobem pro začlenění zbývajících složek. Krok (b) se podle tohoto vynálezu může výhodně provádět mletím směsi z kroku (a) a druhé krakovací složky, případně spolu s pojivem, v přítomnosti vody a peptizačního činidla, např. kyseliny octové nebo kyseliny dusičné, za vzniku směsi, která se bezprostředně vytlačuje do výtlačků katalyzátoru v kroku (c) a poté se vypaluje.

Krok (c) podle tohoto vynálezu se může ovlivnit použitím kteréhokoli obvyklého, průmyslové dostupného extrudéru. Zejména se mohou použít extrudační stroje šnekového typu pro protlačení směsi otvory průvlakové desky pro získání výtlačků katalyzátoru v požadované formě, např. válcovém nebo trojlaločném tvaru. Prameny vytvořené vytlačováním se poté mohou sekat na vhodnou délku. Pokud se to vyžaduje, se mohou výtlačky katalyzátoru před vypalováním v kroku (c) sušit, např. při teplotě od 100 do 300 °C po dobu od 30 minut do 30 hodin.

Vypalování se výhodně provádí na vzduchu při teplotě v rozmezí od 300 do 800 °C po dobu od 30 minut do 4 hodin. Výhodně se vypalování ovlivňuje za teploty překračující 450 °C, zvláště při teplotě v rozmezí od 500 do 600 °C.

První a druhá krakovací složka kompozitního katalyzátoru

může být kteroukoli takovou složkou, o níž je známo, že je vhodnou pro takové kompozitní katalyzátorové prostředky.

První krakovací složkou tedy může být libovolný katalyticky účinný zeolit β - krystalický zeolit popsany v US patentovém spisu č. Re 28 341 nebo známý z Atlasu typů zeolitových struktur (Atlas of Zeolite Structure Types), 3. vydání, vydáno v roce 1992 jménem Strukturní komise Mezinárodní zeolitové asociace. Zejména dobré výsledky se získaly se zeolitem β s malými krystaly. Výhodně má zeolit β molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému alespoň 20, výhodně alespoň 25. Zeolit β s vyšším molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu hlinitému, např. 60, 80, 100, 120 nebo 150 včetně, se také může použít, pokud se to vyžaduje. Zeolit β tedy může mít molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému 20 ku 60, 25 ku 60, 20 ku 80, 25 ku 80, 20 ku 100, 25 ku 100, 20 ku 120, 25 ku 120, 20 ku 150 nebo 25 ku 150. Krystaly zeolitu β jsou výhodně o velikosti menší než 100 nm, např. o velikosti až do 99 nm. Výhodněji jsou krystaly o velikosti v rozmezí od 20 do 95 nm, nejvýhodněji o velikosti 70 nm nebo menší, například 30, 40 nebo od 50 do 70 nm.

Vhodné hmoty na bázi zeolitu β jsou běžně obchodně dostupné, jako od firmy PQ Corporation.

Avšak nejvýhodnější je, že se zeolit β (první krakovací složka) používá ve formě koloidního roztoku (solu, tj. ve formě suspence krystalů zeolitu β o koloidní velikosti v kapalině), který se může výhodně připravit způsobem, který popsal Cambler a kol., „Progress in Zeolite and Microporous

Materials,, 105, str. 341 až 348, Elsevier (1997).

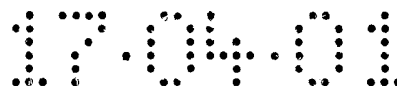
V popisu tohoto vynálezu je, pokud není uvedeno jinak, molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému v zeolitu molárním poměrem, stanoveným na základě celkového nebo veškerého množství hliníku a křemíku (rámová nebo nerámová konstrukce = „framework,, nebo „non-framework,,) přítomného v zeolitu.

Druhá krakovací složka, která se mísí se směsí z kroku (a) je vybrána z (i) krystalických molekulových sít s póry o průměru větším než 0,6 nm (např. stanovenými způsobem adsorpce dusíku), (ii) jílu a (iii) amorfních krakovacích složek.

V souvislosti s popisem tohoto vynálezu zahrnuje termín „molekulová síta,, také odpovídající ((hydrotermálně) stabilizované a hliníku zbavené deriváty a takové deriváty, které se mohou získat isomorfní substitucí a kationtovou výměnou. Způsoby kationtové výměny, (hydrotermální) stabilizace, zbavování hliníku a isomorfní substituce molekulových sít jsou v oboru dobře známé, a proto se dále v přítomném popisu neprobírají.

Druhá krakovací složka může být jedinou hmotou (i), (ii) nebo (iii) nebo kombinací dvou nebo více takových hmot.

Výhodně je druhá krakovací směs vybrána z (i) krystalických molekulových sít strukturního typu FAU, EMT, MOR, LTL, MAZ, MTW, OFF, BOG, AET, AFI, AFO, AFR, AFS, AFY, ATS, VFI a CLO, jak se popisují v „Atlas of Zeolite Structure Types,,



(ii) jílu nesloupcového smektitového typu, např. montmorillonity, hektority, saponity a beiddelity a (iii) amorfni směs oxidu křemičitého a oxidu hlinitého.

Nejvýhodněji jsou druhou krakovací složkou (i) krystalická molekulová síta strukturního typu FAU, např. ultrastabilní zeolit Y (USY) nebo velmi ultrastabilní zeolit Y (VUSY) o velikosti elementární buňky (a_0) menší než 2,440 nm, zejména menší než 2,435 nm, jaká jsou známa například z evropských patentových spisů č. 247 678 a 247 679.

Zatímco jsou USY a VUSY zeolity výhodnou formou druhé krakovací složky použité v tomto vynálezu, jiné formy zeolitu Y jsou pro použití také vhodné, například známé ultrahydrofobní zeolity Y.

Výhodné VUSY zeolity podle EP-A-247 678 nebo EP-A-247 679 se vyznačují velikostí elementární buňky menší než 2,445 nm nebo 2,435 nm, adsorpční kapacitou pro vodu (při 25 °C a hodnotě p/p_0 0,2) alespoň 8 % hmotnostních zeolitu a objemem pórů alespoň 0,25 ml.g⁻¹, přičemž od 10 % do 60 % celkového objemu pórů tvoří póry s průměrem alespoň 8 nm.

Amorfni krakovací složky jsou v oboru dobře známé. Obvykle jsou takové složky směsí oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, která může být obohacena oxidem křemičitým (například obsahuje od asi 50 do 95 % hmotnostních oxidu křemičitého), obohacená oxidem hlinitým nebo může mít stejné podíly oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Mohou se použít běžné homogenní amorfni hmoty na bázi směsi oxidu křemičitého

a oxidu hlinitého, jako se mohou použít heterogenní disperse jemně mleté směsi oxidu křemičitého a oxidu hlinitého v matrici na bázi oxidu hlinitého, jak se popisuje v US patentových spisech č. 4 097 365 a 4 419 271.

Kromě první a druhé krakovací složky se do katalyzátorové kompozice může ve způsobu podle tohoto vynálezu začlenit také porézní kyselé nebo nekyselé pojivo, zejména žáruvzdorné pojivo na bázi anorganického oxidu, tam, kde je to nezbytné, např. pro podporu vytlačování. Příklady vhodných pojiv zahrnují oxid hlinitý, oxid křemičitý, fosforečnan hlinitý, oxid hořečnatý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, směs oxidu hlinitého a oxidu křemičitého, oxidu křemičitého a oxidu zirkoničitého, oxidu křemičitého a oxidu boritého, a jejich směsi. Nejvýhodnějším pojivem je oxid hlinitý. Je také možné použít hmotu, která se přeměňuje na vhodnou pojivovou hmotu za podmínek vytlačování a vypalování způsobu podle tohoto vynálezu. Takové vhodné pojivotvorné hmoty zahrnují hydrogely oxidu hlinitého nebo směsné gely oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Pokud je přítomna, může, pokud je to nezbytné, amorfni krakovací složka také působit jako pojivo pro jinou krakovací složku(y).

První a druhé krakovací složky a případně pojivo se mísí v množstvích tak, že výsledné vypalované výtlačky katalyzátoru obsahují výhodně v rozmezí od 0,5 do 40 % hmotnostních zeolitu β (první krakovací složka), v rozmezí od 0,5 do 90 % hmotnostních druhé krakovací složky a v rozmezí od 0 do 99 % hmotnostních pojiva. V závislosti na použité krakovací složce se může lišit poměr první a druhé krakovací složky. Například pro VUSY hmotu jako druhou krakovací složku je typický

hmotnostní poměr zeolitu β k VUSY v rozsahu od 3:1 do 1:30, výhodně od 1:2 do 1:10 a nejvýhodněji od 1:4 do 1:5.

V takových případech může obvykle od 4 do 80 % hmotnostních katalyzátoru být zeolit (β a VUSY) a zbytek je pojivo, přičemž všechna % hmotnostní (% hmotn.) se počítají na základě spojené hmotnosti sušiny první krakovací složky, druhé krakovací složky a pojiva.

Katalyzátorová kompozice připravená způsobem podle tohoto vynálezu bude obvykle dále obsahovat alespoň jednu hydrogenační složku. Příklady hydrogenačních složek, které se mohou výhodně použít, zahrnují složky na bázi prvků VI. skupiny (jako molybdenu a wolframu) a složky na bázi prvků VIII. skupiny (jako kobaltu, niklu, platiny a palladia) Výhodně se používají alespoň dvě hydrogenační složky, např. složka na bázi molybdenu a/nebo wolframu ve spojení se složkou na bázi kobaltu a/nebo niklu nebo platina ve spojení s palladiem. Zejména výhodné kombinace jsou nikl/wolfram, nikl/molybden a platina/palladium.

Tato alespoň jedna hydrogenační složka se může začlenit v kterémkoli stupni během přípravy katalyzátorové kompozice, způsoby běžnými v oboru. Například se tato alespoň jedna hydrogenační složka může nanášet na jednu nebo obě krakovací složky pomocí známých postupů kationtové výměny nebo napouštění objemu pórů, např. před zpracováním první krakovací složky v kroku (a) podle tohoto způsobu nebo před použitím druhé krakovací složky v kroku (b). Případně se tato alespoň jedna hydrogenační složka může přidat během kroku (a), v kroku (b) a/nebo se může přidat do výtlačků kroku (c), buď před nebo po vypalování, obvykle jako jedna nebo více

vodných (napouště-cích) roztoků solí kovů VI. skupiny a/nebo kovů VIII. skupiny.

Ve výhodném znaku tohoto vynálezu se alespoň jedna hydrogenační složka přidává následně do kroku (c), tj. po vypalování výtlačků. Tento vynález tedy dále poskytuje způsob přípravy katalyzátorové kompozice, ve kterém po kroku (c) následuje další krok (d), který zahrnuje (d) přidání alespoň jedné hydrogenační složky do vypálených výtlačků. Dále je výhodné, že se impregnované výtlačky poté znovu vypalují, jak se zde popisuje výše.

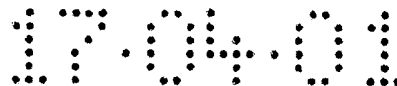
Katalyzátorová kompozice může obsahovat až do 50 dílů hmotnostních včetně hydrogenační složky, počítáno jako díly kovu na 100 dílů hmotnostních veškeré, suché katalyzátorové kompozice. Například může katalyzátorová kompozice obsahovat v rozsahu od 2 do 40, výhodněji od 5 do 30 a zvláště od 10 do 30 dílů hmotnostních kovu (kovů) VI. skupiny a/nebo v rozsahu od 0,05 do 10, výhodněji od 0,5 do 8 a výhodně od 1 do 6 dílů hmotnostních kovu (kovů) VIII. skupiny, počítáno na 100 dílů veškeré suché katalyzátorové kompozice.

Taková katalyzátorová kompozice obsahující hydrogenační složku se může výhodně použít ve způsobu převedení uhlovodíkové suroviny na níževroucí hmoty, který zahrnuje styk suroviny s vodíkem za zvýšené teploty a zvýšeného tlaku v přítomnosti katalyzátorové kompozice (hydrokrakovací způsob).

Jak je v oboru běžné, katalyzátory v oxidové formě, připravené způsobem podle tohoto vynálezu se před použitím

mohou převést na sulfidovou formu buď předsulfidováním mimo zařízení (ex-situ) nebo sulfidováním v zařízení (in-situ) zpracováním se sírou, sirovodíkem, nebo se síru obsahující surovinou za zvýšené teploty, obvykle v rozmezí od 140 do 370 °C a obvykle v přítomnosti vodíku.

Uhlovodíkové suroviny, které se mohou převádět výše uvedeným hydrokrakovacím způsobem zahrnují plynové oleje z destilace za atmosférického tlaku, koksárenské plynové oleje, vakuové plynové oleje, odasfaltované oleje, vosky získané ze syntézního způsobu podle Fischera-Tropsche, široké a úzké destilační zbytky, katalyticky krakované cyklické oleje, tepelně nebo katalyticky krakované plynové oleje a syncrudes, případně pocházející z asfaltového písku, olejů z břidlic, způsobů zušlechťení zbytků a biomasy. Mohou se také použít kombinace různých uhlovodíkových olejů. Surovina může obsahovat uhlovodíky s počáteční teplotou varu od alespoň 330 °C níže až k alespoň 50 °C. Rozmezí teplot varu (od počáteční do konečné teploty varu) může být v rozmezí od asi 50 do 800 °C, přičemž se dává přednost surovinám s rozmezím teplot varu od asi 60 do 700 °C. Tato surovina může mít obsah dusíku až do 10 000 ppm hmotnostních (ppmw = částí na milión částí, uvedeno hmotnostně) a obsah síry až do 6 % hmotnostních. Obvykle obsah dusíku je v rozmezí od 250 do 2000 ppm hmotnostních a obsah síry v rozmezí od 0,2 do 5 % hmotnostních. Avšak surovina může běžně mít nižší obsah dusíku a/nebo síry, kromě toho je možné a někdy se to může vyžadovat, podrobit část nebo veškerou surovinu předzpracování, například hydrodenitrogenaci, hydrodesulfuraci nebo hydrodemetalaci, způsobům, které jsou v oboru známé, takže surovina podrobená hydrokrakování má



mnohem menší obsah dusíku, síry a/nebo kovu. Velmi výhodné předzpracování se provádí za běžných podmínek za použití katalyzátoru, jako katalyzátoru obchodně dostupného od společnosti Criterion Catalyst Company pod označením C-424.

Hydrokrakovací způsob se může provádět za teploty reakce v rozmezí od 200 do 500 °C, výhodně v rozmezí od 200 do 450 °C.

Tento způsob se výhodně provádí při celkovém tlaku (na vstupu do reaktoru) v rozmezí od $3 \cdot 10^6$ do $3 \cdot 10^7$ Pa, výhodněji od $4 \cdot 10^6$ do $2,5 \cdot 10^7$ Pa, např. od $8 \cdot 10^6$ do $2 \cdot 10^7$ Pa.

Parciální tlak vodíku (na vstupu do reaktoru) je výhodně v rozmezí od $3 \cdot 10^6$ do $2,9 \cdot 10^7$ Pa, výhodněji od $4 \cdot 10^6$ do $2,4 \cdot 10^7$ Pa a ještě výhodněji od $8 \cdot 10^6$ do $1,9 \cdot 10^7$ Pa.

Výhodně se používá prostorová rychlost rozmezí od 0,1 do 10 kg suroviny na litr katalyzátoru za hodinu ($\text{kg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Výhodně je prostorová rychlost v rozmezí od 0,1 do 8, zejména od 0,2 do $5 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Poměr vodíkového plynu k surovině (celkový plynový poměr) používaný v tomto způsobu obvykle bude v rozmezí od 100 do 5000 $\text{Nl} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tedy litrů za běžných podmínek), ale výhodně je v rozmezí od 200 do 3000 $\text{Nl} \cdot \text{kg}^{-1}$ (litrů za běžných podmínek).

Tomuto vynálezu se dále porozumí z následujících příkladů, ve kterých se molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému v hlinitokřemičitanu (zeolitu) stanovilo na

základě celkového množství hliníku a křemíku (rámová nebo nerámová konstrukce) přítomného v zeolitu a velikost elementární buňky (a_0) hlinitokřemičitanu (zeolitu) se stanovila podle způsobu standardní zkoušky uvedeného v normě ASTM D 3942-80. Kromě toho se teploty varu a hustota uhlovodíkových surovin stanovila podle způsobu standardní zkoušky uvedeného v normě ASTM D 86 a ASTM D 1298.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

(i) Příprava koloidního roztoku zeolitu β

Koloidní roztok (sol) zeolitu β se připravil následovně, způsobem, který popsal Cambler a kol., „Progress in Zeolite and Microporous Materials“, 105, str. 341 až 348, Elsevier (1997).

Do vodného roztoku hydroxidu tetraethylamoniového (TEAH) prostého iontů alkalických kovů (225 g, koncentrace roztoku 40 % hmotnostních, od firmy Alfa) se přidal kovový hliník (2,93 g) a roztok se zahříval při 50 °C po dobu 5 hodin, což způsobilo rozpuštění veškerého kovového hliníku. Jakmile se veškerý kovový hliník rozpustil, přidal se roztok za stálého míchání do směsi vyrobené dispergováním 'Aerosilu 200' (ochranná známka) amorfního oxidu křemičitého (162,5 g, od firmy Degussa) ve vodném roztoku hydroxidu tetraethylamoniového (311,9 g TEAH, od firmy Alfa, ve 407 g vody), což vedlo k tvorbě gelu (atomový poměr Si/Al byl 25). Po 15 minutovém míchání se gel převedl do autoklávu provozovaného

při 140 °C a frekvenci otáček 300 min⁻¹ na dobu 240 hodin. Obsah autoklávu se poté přelil chladnou vodou a pevné látky se oddělily odstředěním. Promytí pevných podílů destilovanou vodou, přičemž pH promývací vody bylo nižší než 9, poskytlo požadovaný produkt, sol zeolitu beta (atomový poměr Si/Al byl 14, molární poměr oxidu křemičitého a oxidu hlinitého byl 28). Ohyb paprsků X a analýzy transmisní elektronovou mikroskopií prováděné se suchým koloidním roztokem potvrdily, že se jedná o čistý zeolit beta s průměrnou velikostí krystalů 70 nm.

(ii) Příprava katalyzátorové kompozice podle tohoto vynálezu

a) Katalyzátorová kompozice se připravila způsobem podle tohoto vynálezu spojením zeolitu β připraveného podle kroku (i) výše (21,2 g, ztráta žíháním (LOI) 52,8 %) se želatinou (0,5 g želatiny na g zeolitu β) a vodou (20 g) a ultrazvukově se míchala při frekvenci přibližně 20 kHz a výkonu 200 W po dobu 1 hodiny. Použitá želatina se získala od firmy Fluka, jedné z firem skupiny firem Sigma-Aldrich, jako „roztok želatiny z kůže ryb žijících v chladných vodách“, obsahující 45 % hmotnostních želatiny ve vodě, konzervovaný roztokem propyl-p-hydroxybenzoátu o koncentraci 0,15 % hmotnostních a roztokem methyl-p-hydroxybenzoátu o koncentraci 0,2 % hmotnostního.

Výsledná směs má ztrátu žíháním (LOI) 53 %. Tato směs se poté vložila do mísícího kolového mlýnu s oxidem hlinitým (54,3 g, ztráta žíháním 26,3 % od firmy Criterion), velmi ultrastabilním zeolitem Y (VUSY) podle EP-A-247 678 a EP-A-247 679 (58,4 g, ztráta žíháním (LOI) 14,4 % od firmy

Zeolyst) s molárním poměrem křemíku k hliníku 9,9 a velikostí elementární buňky (a_0) 2,431 nm, vodou (53 g) a koncentrovanou kyselinou dusičnou (3 g) a výsledná směs (ztráta žíháním (LOI) 53 %) se mlela nebo hnětla po dobu 0,5 hodiny a poté se vytlačila, spolu s pomocným extrudačním činidlem, do výtlačků válcového tvaru. Výtlačky se poté sušily po dobu 2 hodin a vypalovaly se při 530 °C po dobu 2 hodin. Takto získané výtlačky mají povrchový průměr 1,6 mm, kulové zakončení, objem pórů pro vodu 0,66 ml.g⁻¹ a obsahují 10 % hmotnostních zeolitu β (první krakovací složka), 50 % hmotnostních VUSY zeolitu (druhá krakovací složka) a 40 % hmotnostních oxidu hlinitého (plnivo) v sušině.

e) 19,8 g dusičnanu nikelnatého ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (14,1 % hmotnostních niklu) a 27,8 g metawolframamonného se smíchalo a výsledná směs se zředila vodou (46,8 g) a poté se zhomogenizovala. Homogenizovanou směsí (46,8 ml) se napustily výtlačky (71 g), ponechaly se stát pro stárnutí po dobu 1 hodiny, sušily se při teplotě 120 °C po dobu 2 hodin a poté se vypalovaly po dobu 2 hodin při 535 °C. Takto připravená katalyzátorová kompozice obsahovala 4 % hmotnostní niklu a 19 % hmotnostních wolframu (hydrogenační složky), vztaženo na veškerou kompozici.

Srovnávací příklad A

Pro výrobu katalyzátorové kompozice mající 4 % hmotnostní niklu a 19 % hmotnostních wolframu (hydrogenační složky), vztaženo na veškerou kompozici, na nosiči obsahujícím 10 % hmotnostních zeolitu β , 50 % hmotnostních

VUSY zeolitu a 40 % oxidu hlinitého (vztaženo na sušinu veškerého nosiče) připravené směsným mletím se opakoval příklad 1 podle mezinárodní patentové přihlášky WO 97/20016.

Příklad 2

Posuzovala se hydrokrakovací účinnost katalyzátorové kompozice podle příkladu 1 (zde označované jako katalyzátor 1) v druhém stupni sériového průtokového simulačního testu. Zkoušky se prováděly jednorázovým mikroprůtokovým zařízením, do něhož bylo vneseno horní katalyzátorové lóže obsahující 1 ml katalyzátoru C-424 (obchodně dostupný od Criterion Catalyst Company) zředěného 1 ml částic SiC o velikosti 0,1 mm a spodní katalyzátorové lóže obsahující 10 ml katalyzátoru 1 zředěného částicemi SiC o velikosti 0,1 mm. Obě katalyzátorové lóže byla před zkouškou předsulfidována.

Zkouška zahrnovala postupný styk uhlovodíkové suroviny (těžkého plynového oleje) s vrchním katalyzátorovým lóžem a poté spodním katalyzátorovým lóžem při jednorázovém průchodu za následujících podmínek: prostorová rychlost těžkého plynového oleje 1,5 kg na litr katalyzátoru za hodinu ($\text{kg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$), poměr plynů vodík/těžký plynový olej 1450 Nl.kg^{-1} , parciální tlak sirovodíku $4,7.10^5$ Pa a celkový tlak 14.10^6 Pa.

Použitý těžký plynový olej měl následující vlastnosti:

Obsah uhlíku	:	86,44 % hmotnostních
Obsah vodíku	:	13,49 % hmotnostních
Obsah dusíku (N)	:	9 ppm hmotnostních

Přídavek n-decylaminu	:	12,3 g.kg ⁻¹ (ekvivalent 1100 ppm hmotnostních N)
Celkový obsah dusíku (N)	:	1109 ppm hmotnostních
Hustota (15/4 °C)	:	0,8742 g.ml ⁻¹
Hustota (70/4 °C)	:	0,8400 g.ml ⁻¹
Molární hmotnost	:	433 g
Počáteční teplota varu	:	351 °C
50 % hmotnostních - teplota varu	:	461 °C
Konečná teplota varu	:	599 °C
Frakce vroucí pod 370 °C	:	4,6 % hmotnostních
Frakce vroucí nad 540 °C	:	10,7 % hmotnostních

Hydrokrakovací prosazení se stanovilo jako úrovně převedení od 40 do 85 % hmotnostních čistého převedení složek suroviny vroucích nad 370 °C. Výsledky získané při 65% čistém převedení složek suroviny vroucích nad 370 °C jsou uvedeny v tabulce I dále.

Srovnávací příklad

Postup zkoušky podle příkladu 2 se opakoval s tím rozdílem, že se použilo spodní katalyzátorové lóže obsahující 10 ml katalyzátorové kompozice podle srovnávacího příkladu A (zde dále označené jako katalyzátor A) zředěného 10 ml částic SiC o velikosti 0,1 mm. Hydrokrakovací prosazení se stanovilo jako úrovně převedení od 40 do 85 % hmotnostních čistého převedení složek suroviny vroucích nad 370 °C. Výsledky získané při 65% čistém převedení složek suroviny vroucích nad 370 °C jsou uvedeny v tabulce I dále.

Tabulka I

	Katalyzátorový systém	
	C-424/kat. A	C-424/kat. 1
Teplota [°C] při čistém převedení	373	370
65 % hmotnostních		
Selektivity produktu (% hmotnostní suroviny)		
Plyn (C ₁ až C ₃)	1,2	0,9
(C ₄)	3,8	3,3
Nafta (od C ₅ do 150 °C)	35	36
Letecký petrolej (od 150 do 250 °C)	35	36
Plynový olej (od 250 do 370 °C)	25	24
Poměr iso/normálních butanů	2,5	2,7

Z tabulky I se zjistí, že katalyzátor 1 (připravený způsobem podle tohoto vynálezu) spojuje udržované dobré výtěžky střední destilační frakce s velmi sníženými úrovněmi plynných vedlejších produktů obsahujících 1 až 3 a 4 atomy uhlíku a to vše při nižší teplotě (370 °C) než katalyzátor A (373 °C). Katalyzátor 1 tedy vykazuje zvýšenou aktivitu a snížené nežádoucí plynné vedlejší produkty bez ztrát v selektivitě ke střední destilační frakci vzhledem ke katalyzátoru A.

Kromě toho je pro katalyzátor 1 zlepšená úroveň isomerizace iso/normální ve srovnání s katalyzátorem A. Čím vyšší je

poměr iso/normálních isomerů, tím lepší je kvalita produktu. Zatímco se uvádí poměr iso/normálních isomerů pouze pro butan - jenž je vyšší pro katalyzátor 1 než pro katalyzátor A - lze podobný výsledek očekávat pro jiné produkty.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy katalyzátorové kompozice, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje, jako první krakovací složku zeolit β a druhou krakovací složku vybranou z (i) krystalických molekulových sít s póry o průměru větším než 0,6 nm, (ii) jílu a (iii) amorfních krakovacích složek, přičemž tento způsob zahrnuje kroky:

(a) přípravu směsi obsahující první krakovací složku a želatinovou hmotu a dokonalé míchání,

(b) mletí s druhou krakovací složkou a

(f) vytlačení směsi z kroku (b) do výtlačků katalyzátoru a vypalování těchto výtlačků.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že želatinová hmota je prostředkem želatiny ve vodě.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že poměr želatinového přípravku k první krakovací složce je v rozmezí od 0,1:1 do 1:1 g.g⁻¹.

4. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se míchání v kroku (a) provádí za použití ultrazvukových nebo vysokorychlostních způsobů míchání s velkým stříhem.

5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se míchání v kroku (a) provádí za použití ultrazvukových nebo vysokorychlostních způsobů míchání s velkým stříhem.

č u j í c í s e t í m, že se výtlačky vypalují za teploty alespoň 450 °C.

6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, v y z n a-
č u j í c í s e t í m, že zeolit β je koloidním roztokem
zeolitu β .

7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, v y z n a-
č u j í c í s e t í m, že se do výtlačků z kroku (c) po
vypalování dodatečně přidává alespoň jedna hydrogenační
složka.

8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, v y z n a-
č u j í c í s e t í m, že druhá krakovací složka je vybrána
z

(i) krystalických molekulových sít strukturního typu
FAU,

(ii) jílu nesloupcového smektitového typu,

(iii) amorfni směsi oxidu křemičitého a oxidu hlinitého
nebo ze spojení dvou nebo více těchto látek.

9. Kompozitní katalyzátorová kompozice získatelná
způsobem podle kteréhokoli z předchozích nároků.

10. Použití katalyzátorové kompozice podle nároku 9 pro
způsob převedení uhlovodíkové suroviny na níževroucí hmoty.

11. Způsob převedení uhlovodíkové suroviny na níževroucí
hmoty, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje styk
této suroviny za zvýšené teploty v přítomnosti kompozitní

katalyzátorové kompozice připravené způsobem podle kteréhokoli z nároků 1 až 8.

12. Použití želatinové hmoty pro přípravu katalyzátorové kompozice podle nároku 1.