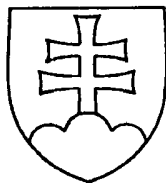


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1380-94

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 10 G 47/16,
B 01 J 29/10

- (22) Dátum podania: 19.11.93
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 888 543
(32) Dátum priority: 22.05.92
(33) Krajina priority: US
(43) Dátum zverejnenia: 10.05.95
(86) Číslo PCT: PCT/US93/03688, 19.11.93

(71) Prihlasovateľ: Union Oil Company of California, Los Angeles, CA, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Ward John W., Yorba Linda, CA, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Spôsob hydrokrakovania na selektívnu výrobu stredných destilátov

(57) Anotácia:
Opisuje sa spôsob hydrokrakovania na výrobu stredných destilátov, pri ktorom sa selektivita zvyšuje použitím katalyzátora obsahujúceho zeolit Y. Zeolit, ktorý bol podrobený výmene kationov, má veľkosť buniek menšiu ako 24, 45 Å a/alebo sorpčnú kapacitu vodnej pary nižšiu ako 10 % hmotnostných pri 25°C a relatívnej vlhkosti rovnej 0,1.

SPÔSOB HYDROKRAKOVANIA NA SELEKTÍVNU VÝROBU DESTILÁTOV SO STREDNOU TEPLOTOU VARU

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu hydrokrakovania na selektívnu výrobu destilátov so strednou teplotou varu. Vynález sa ďalej týka katalyzátora vysoko selektívneho pre použitie v spôsobe definovanom vyššie.

Doterajší stav techniky

Rafinérie ropy často vyrábajú žiadané výrobky ako je palivo pre spaľovacie turbíny, motorová nafta a iné kvapalné uhľovodíky známe ako destiláty so strednou teplotou varu, ako i kvapaliny s nižšou teplotou varu, ako je ťažký benzín a ľahký benzín, hydrokrakovaním uhľovodíkových surovín odvodených zo surového oleja. Suroviny najčastejšie spracované hydrokrakovaním sú plynové oleje a ťažké oleje získavané zo surového oleja destiláciou. Typický plynový olej obsahuje podstatný podiel uhľovodíkových zložiek majúcich teplotu varu nad 371°C , zvyčajne aspoň 80 % hmotnostných má teplotu varu nad 371°C . Typický ťažký plynový olej má teplotu varu medzi 315°C a 565°C .

Hydrokrakovanie sa zvyčajne vykonáva stykom vo vhodnej reakčnej nádobe, plynový olej alebo iná surovina sa spracováva s vhodným hydrokrakovacím katalyzátorom pri zvýšenej teplote a zvýšenom tlaku za prítomnosti vodíka, aby sa získal výrobok s nižšou strednou teplotou varu obsahujúcou rozdelenie uhľovodíkových frakcií požadované rafinárom. Hoci prevádzkové podmienky v hydrokrakovacom reaktore majú určitý vplyv na výťažok výrobku, hydrokrakovací katalyzátor je primárny činiteľ ovplyvňujúci výťažky. V súčasnej dobe nie sú v Spojených štátoch vysoké požiadavky na destiláty so strednou teplotou varu v porovnaní s požiadavkami na benzín, ale marketingový prieskum ukazuje, že budú zvýšené požiadavky na destiláty so strednou

teplotou varu okolo roku 2000. Z tohto dôvodu sa v minulosti rafinéri zamerali na hydrokrakovacie katalyzátory pre oblasti stredných teplôt varu, ktoré selektívne vyrábajú frakcie so strednou teplotou varu ako je palivo pre spaľovacie turbíny a motorová nafta, ktoré majú teplotu varu v rozsahu od 149 °C do 371 °C.

Tri hlavné vlastnosti, ktorými sa vyhodnocuje vhodnosť hydrokrakovacieho katalyzátora na výrobu destilátov so strednou teplotou varu sú aktivita, selektivita a stabilita.

Aktivita môže byť určená porovnaním teploty, pri ktorej rôzne katalyzátory musia byť použité za inak stálych podmienok hydrokrakovania s rovnakou surovinou na vyrobenie daného percentuálneho podielu, normálne asi 60 % hmotnostných výrobku s teplotou varu nižšou ako 371 °C. Čím nižšia je aktívna teplota pre daný katalyzátor, tým aktívnejší je takýto katalyzátor v porovnaní s katalyzátorom s vyššou aktívnou teplotou. Selektivita hydrokrakovacích katalyzátorov pre destiláty so strednou teplotou varu môže byť určená počas zmienenej skúšky aktivity a meria sa ako percentuálny podiel frakcie s teplotou varu 371 °C v žiadanom rozsahu napríklad od 149 °C do 371 °C pre motorovú naftu a od 149 °C pre palivo pre spaľovacie turbíny. Stabilita je miera udávajúca ako katalyzátor udržiava svoju aktivitu po dlhé časové obdobie pri spracovaní uhľovodíkovej suroviny pri podmienkach skúšky aktivity. Stabilita sa všeobecne meria v hodnotách zmeny teploty za deň na udržanie 60 % alebo inej danej hodnoty premeny.

Patentové spisy Spojených štátov amerických 4,062,829 a 4,419,271 popisujú dva odlišné typy vysoko účinných hydrokrakovacích katalyzátorov pre výrobu destilátov so strednou teplotou varu. Katalyzátor podľa patentového spisu Spojených štátov amerických 4,062,809 obsahuje molybdén a/alebo wolfrám a nikel a/alebo kobalt na podklade z oxidu kremičitého a oxidu hlinitého rozptýlených v gamma oxide hlinitom. Patentový spis Spojených štátov 4,419,271 uvádza, že katalyzátor podľa

patentového spisu 4,062,809 môže byť zlepšený pridaním hlinitokremičitého zeolitu k podkladu, čím sa vyrobí katalyzátor obsahujúci molybdén a/alebo wolfrám a nikel a/alebo kobalt nanesený na zmesi hlinitokremičitého zeolitu, s výhodou ultrahydrofóbného zeolitu známeho ako zeolit LZ-10 a disperziu oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici gamma oxidu hlinitého. Prítomnosť zeolitu v tomto katalyzátore zvyšuje aktivitu katalyzátora bez významného ovplyvnenia selektivity.

Hoci katalyzátory podľa vyššie uvedených patentových spisov sú vysoko aktívne hydrokrakovacie katalyzátory pre výrobu destilátov so strednou teplotou varu a bolo to dokázané v komerčnom prostredí, sú tu stále požiadavky na nové hydrokrakovacie katalyzátory s veľmi vysokou aktivitou, selektivitou a stabilitou pre hydrokrakovanie na výrobu destilátov so strednou teplotou varu.

Podstata vynálezu

Podľa prvej myšlienky vynálezu je vytvorený spôsob hydrokrakovania na selektívnu výrobu destilátov so strednou teplotou varu, ktorého podstata spočíva v tom, že zahrňuje styk uhľovodíkovej suroviny s hydrokrakovacím katalyzátorom za podmienok zvýšenej teploty a zvýšeného tlaku za prítomnosti vodíka na výrobu destilátov s nižšou strednou teplotou varu, pričom tento katalyzátor obsahuje: (a) jednu alebo niekoľko hydrogenačných zložiek a (b) zeolit Y zvolený zo skupiny zahrňujúcej zeolity Y majúce veľkosť bunky menšiu ako 24,45 angströmov a zeolity Y majúce sorpčnú kapacitu vodnej pary nižšiu ako 10 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 0,10, pričom tento zeolit bol podrobený výmene katiónov s katiónmi obsahujúcimi vzácne zeminy.

Podľa ďalšej myšlienky predloženého vynálezu je vytvorený spôsob hydrokrakovania na selektívnu výrobu destilátov so strednou teplotou varu, ktorého podstata spočíva v tom, že zahrňuje styk uhľovodíkovej suroviny za podmienok hydrokrakovania

za prítomnosti vodíka s hydrokrakovacím katalyzátorom obsahujúcim jednu alebo niekoľko hydrogenačných zložiek a zeolit Y pripravený spôsobom, ktorý obsahuje kroky:

- a) čiastočnú výmenu katiónov amoniaku a sodného zeolitu Y,
- b) kalcináciu výsledného zeolitu za prítomnosti vodnej pary,
- c) druhé obdobie výmeny katiónov amoniaku a zeolitu Y,
- d) kalcináciu zeolitu z kroku (c) za prítomnosti vodnej pary a
- e) výmenu katiónov zeolitu z kroku (d) s katiónmi obsahujúcimi vzácne zeminy.

Podľa ďalšej myšlienky predloženého vynálezu sa vykonáva výroba katalyzátora popísaného vyššie.

V súlade s predloženým vynálezom bolo v súčasnosti s prekvapením zistené, že aktivita a selektivita katalyzátorov na výrobu destilátov so strednou teplotou varu obsahujúcich jednu alebo niekoľko hydrogenačných zložiek a zeolit Y majúci buď veľkosť bunky menšiu ako 24,45 angströmov alebo sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 10 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 rovnej 0,10, môže byť podstatne zlepšená výmenou katiónov zeolitu Y s katiónmi obsahujúcimi vzácne zeminy. Za typických podmienok hydrokrakovania zahrňujúcich zvýšenú teplotu a zvýšený tlak a prítomnosť vodíka sú takéto katalyzátory vysoko účinné pre premenu plynového oleja a iných uhľovodíkových surovín na výrobok s nižšou teplotou varu a nižšou strednou molekulárnou hmotnosťou, pričom tento výrobok obsahuje pomerne vysoký podiel zložiek majúcich strednú teplotu varu v rozmedzí od 149 °C do 371 °C.

Hydrokrakovací katalyzátor normálne obsahuje jednu alebo niekoľko hydrogenačných zložiek, ako jeden alebo niekoľko kovov zo skupiny VIB alebo VIII v kombinácii so zeolitom Y majúci katióny vymenené za katióny vzácnej zeminy a tiež zvyčajne obsahuje amorfný anorganický žiaruvzdorný oxid, ako je disperzia čiastočiek oxidu kremičitého a čiastočiek oxidu hlinitého v matrici oxidu hlinitého a porézne anorganické žiaruvzdorné oxidové spojivo, ako je oxid hlinitý. Výraz " p/p_0 " tu použitý znamená parciálny tlak vodnej pary, ktorému je zeolit

Y vystavený, delený parciálnym tlakom vodnej pary pri 25 °C.

Predchádzajúce skúšky jasne ukazujú, že katalyzátor podľa predloženého vynálezu, keď je použitý pri hydrokrakovaní na výrobu výrobkov so strednou teplotou varu ako je motorová nafta alebo palivo pre spaľovacie turbíny, má trocha vyššiu aktivitu a prekvapujúco vyššiu selektivitu ako iné hydrokrakovacie katalyzátory na výrobu destilátov so strednou teplotou varu a hydrokrakovacie katalyzátory na výrobu destilátov so strednou teplotu varu, ktoré sú dostupné na trhu. Tieto skúšky prekvapujúco ukazujú, že pri 60 %-nej premene vyššej ako 86 % objemových výrobok s teplotou varu 371 °C, typicky vyšší ako 88% objemových, má teplotu varu medzi 149 °C a 371 °C, zatiaľ čo viac ako 80 % objemových, často viac ako 83 % objemových má teplotu varu medzi 149 °C a 287 °C.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Spôsob hydrokrakovania podľa predloženého vynálezu je zameraný na vysoké výťažky destilátov so strednou teplotou varu ako je motorová nafta majúca teplotu varu od 149 °C do 371 °C a palivo pre spaľovacie turbíny, ktoré má teplotu varu od 149 °C do 2897 °C. Tieto vysoké výťažky sa získajú použitím katalyzátora obsahujúceho jednu alebo niekoľko hydrogenačných zložiek v kombinácii so zeolitom Y majúcim veľkosť bunky menšiu ako 24,45 angströmov a/alebo sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 1 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 0,10, pričom tento zeolit bol podrobený výmene katiónov s katiónmi obsahujúcimi vzácne zeminy. Zeolit Y má prednostne stredný molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému menší ako 6,0, zvyčajne od 4,5 do 5,6. Katalyzátor prednostne tiež obsahuje porézne anorganické žiaruvzdorné oxidové spojivo a tiež amorfné anorganické žiaruvzdorné oxidové riedidlo, ktoré môže, ale nemusí mať aktivitu katalyzátora.

Zeolit Y obsiahnutý v hydrokrakovacom katalyzátore na výrobu destilátov so strednou teplotou varu má buď (1) veľkosť buniek

menšiu ako asi 24,45 angströmov alebo (2) sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 10 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 rovnú 0,10 z menej ako 10 % hmotnostných, prednostne menej ako 5 % hmotnostných. Prednostne používané zeolity Y spĺňajú obidve vyššie uvedené požiadavky. Používaný výraz "zeolit Y" zahrňuje kryštalické zeolity majúce buď podstatný difrakčný rentgenogram v práškovom stave popísaný v patentovom spise Spojených štátov amerických 3,130,007 alebo modifikovaný zeolit Y majúci difrakčný rentgenogram v práškovom stave podobný tomu z uvedeného patentového spisu, ale s posunutými d-polohami následkom výmien katiónov a kalcinácií, čo bude odborníkovi školenému v odbore zrejmé, nutné na premenu zeolitu na katalytickú účinnú a stabilnú formu. Predložený vynález vyžaduje zeolit Y majúci niektorú alebo obidve z vyššie uvedených vlastností, takéto zeolity Y sú modifikované zeolity Y v porovnaní so zeolitmi Y podľa patentového spisu Spojených štátov amerických 3,130,007.

Zeolity Y používané v katalyzátore podľa predloženého vynálezu sú zeolity s veľkými pórmami majúce účinnú veľkosť pórov väčšiu ako 7,0 angströmov. Pretože niektoré póry zeolitov Y sú pomerne veľké, zeolity umožňujú molekulám pomerne voľný prístup k ich vnútornej štruktúre. Zeolity Y užitočné v zmesiach podľa predloženého vynálezu tiež majú všeobecne nízky index obmedzenia, typicky pod 1,0, prednostne pod 0,75 a zvyčajne pod 0,5.

Prednostne používaný zeolit Y pre hydrokrakovací katalyzátor podľa vynálezu je zeolit UHP-Y, ultrahydrofóbny zeolit, ktorý bol podrobený výmene katiónov s katiónmi obsahujúcimi vzácne zeminy. Zloženie a vlastnosti zeolitov UHP-Y sú popísané v patentovom spise Spojených štátov amerických 4,401,556. Pozri tiež britský patentový spis 2 014 970 B. Zeolity UHP-Y a podobné zeolity sa v podstate vyrábajú postupom zahrňujúcim štyri kroky, v ktorom zeolit Y vo forme alkalického kovu, zvyčajne sodíka a typicky majúce veľkosť buniek asi 24,65 angströmov, sa podrobia výmene katiónov za katióny amoniaku, kalcinuje sa za prítomnosti vodnej pary, prednostne za prítomnosti vodnej pary s tlakom aspoň 1,33 kPa, prednostne aspoň 6,66 kPa, výhodnejšie aspoň 66,6 kPa

najvýhodnejšie v atmosfére pozostávajúcej v podstate alebo z pary, aby bola získaná veľkosť buniek od 24,42 do 24,62 angströmov, potom sa ešte raz podrobí výmene katiónov za katióny amoniaku za prítomnosti dostatočného množstva vodnej pary v atmosfére pozostávajúcej v podstate alebo úplne z pary, na získanie veľkosti buniek medzi 24,40 a 24,64 angströmov, prednostne medzi 24,42 a 24,62 angströmov, potom sa vykoná ešte raz výmena katiónov s amoniakom a znova kalcinácia za prítomnosti dostatočného množstva vodnej pary, prednostne iba z pary, aby sa získala veľkosť buniek pod 24,40 angströmov, a prednostne nie väčšie ako 24,35 angströmov. Prvý krok výmeny katiónov s amoniakom typicky zníži obsah sodíka vo východiskovom sodnom zeolite Y z hodnoty zvyčajne vyššej ako 8,0 % hmotnostných, zvyčajne medzi 10 a 13 % hmotnostnými, vypočítané ako Na_2O , na hodnotu v rozmedzí 0,6 a 5 % hmotnostných, zatiaľ čo druhá výmena katiónov s amoniakom zníži obsah sodíka na menej ako 0,5 % hmotnostných, zvyčajne menej ako 0,3 % hmotnostných. Z vyššie popísaného výrobného postupu je zrejmé, že zeolity UHP-Y sa líšia od zeolitu Y popísaného v patentovom spise Spojených štátov amerických 3,929,672 pridaním konečného kroku kalcinácie s parou, pričom niektoré zeolity zo zmieneného patentového spisu sú známe pod značkami Y-82 alebo LZY-82 a Y-84 alebo LZY-84.

Zeolity "UHP-Y" sú tu uvedené ako zeolitové hlinitokremičitany majúce celkový molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému vyšší ako 4,5, podstatný difrakčný rentgenogram v práškovom stave zeolitu Y, rozmer bunky menší ako 24,45 angströmov a merný povrch aspoň $300 \text{ m}^2/\text{g}$, sorpčnú kapacitu vodnej pary pri 25°C a hodnote p/p_0 0,10 z menej ako 10 % hmotnostných a hodnotu skúšky na zvyškový butanol najviac 40 % hmotnostných. Prednostne používané zeolity UHP-Y majú jednu alebo viac nasledujúcich vlastností: celkový molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému od 4,5 do 35, merný povrch aspoň $350 \text{ m}^2/\text{g}$, sorpčnú kapacitu vodnej pary pri 25°C a hodnote p/p_0 rovnú 0,10 z menej ako 5 % hmotnostných. Obzvlášť výhodné zeolity UHP-Y majú celkový molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému od 4,5 do 9 a/alebo sorpčnú kapacitu vodnej pary pri

25 °C a hodnote p/p_0 rovnaj 0,10 z menej ako 4 % hmotnostných. Hoci zeolity UHP-Y majúce molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému menší ako 6,0 sú najvýhodnejšie, zeolity UHP-Y, ktoré boli spracované minerálnou kyselinou kvôli odobraníu hliníka, a teda zvýšeniu molárneho pomeru oxidu kremičitého k oxidu hlinitému, môžu byť tiež použité. Takéto zeolity UHP-Y spracované kyselinou sú podrobne popísané v patentovom spise Spojených štátov amerických 5,047,139.

Najvýhodnejšie zeolity UHP-Y pre použitie v predloženom vynáleze majú veľkosť buniek menšiu ako 24,40 angströmov a prednostne najviac 24,35 angströmov. Zeolit LZ-10 je najvýhodnejší zeolit UHP-Y, zeolit LY-10 je dostupný od UOP. Zeolit LZ-10 má zvyčajne veľkosť buniek pri alebo nad 24,20 angströmov, prednostne medzi 24,20 a 24,40 angströmov a najvýhodnejšie medzi 24,25 a 24,35 angströmov a má sorpčnú kapacitu vodnej pary pri parciálnom tlaku vodnej pary 4,6 mm pri 25 °C z menej ako 8,0 % hmotnostných zeolitu. Pozri patentový spis Spojených štátov amerických 4,419,271.

Ako bolo uvedené vyššie, zeolity Y použité v katalyzátore podľa vynálezu sa typicky vyrábajú spôsobom, ktorý zahrňuje dvojakú výmenu katiónov s amoniakom pre zníženie obsahu sodíka alebo iného alkalického kovu vo východiskovom zeolite Y na hodnotu nižšiu ako 0,5 % hmotnostných sodíka, zvyčajne menej ako asi 0,3 % hmotnostných, vypočítané ako Na_2O . Tieto zeolity so zníženým obsahom sodíka majú katalytickú krakovaciu aktivitu a môžu byť použité ako zložky hydrokrakovacích katalyzátorov. V súlade s vynálezom bolo teraz zistené, že selektivita týchto zeolitov Y pre výrobu destilátov so strednou teplotou varu môže byť podstatne zvýšená výmenou katiónov zeolitov Y so zníženým obsahom sodíka za katióny obsahujúce vzácne zeminy.

Kovy vzácných zemín vybrané pre výmenu katiónov so zeolitmi môžu byť lantanidy alebo ich kombinácie majúce atómové čísla v periodickej tabuľke prvkov od 57 do 71. Kovy vhodné pre výmenu iónov sú teda lantán, céer, prazeodým, neodým, samárium, európium,

gadolinium, terbium, dysprozium, holmium, erbium, túlium, yterbium a lutécium. V najvýhodnejšom vyhotovení vynálezu sa zmes katiónov vzácnych zemín zavedie do zeolitu, a to zmes obsahujúca kovy vzácnych zemín v rozdelení podobnom rozdeleniu v rude vzácnych zemín, ako je bastnazit, monazit, xenotím a podobne, z ktorých boli kovy získané.

Je známych veľa spôsobov, ktorými môže byť vykonaná výmena katiónov vzácnych zemín za sodík a iné katióny, hlavne ióny vodíka, v kryštalickom hlinitokremičitom Y zeolite. Najbežnejší spôsob je styk zeolitu s vodným roztokom obsahujúcim viacmocné katióny prvku alebo prvkov vzácnych zemín, ktoré majú byť výmenou zavedené do zeolitu. Najčastejšie roztok obsahuje viac ako 20g na liter katiónov vzácnych zemín, vypočítané ako RE_2O_3 , kde RE je súčet všetkých uvažovaných kovov vzácnych zemín, bez ohľadu na to, či niektorý alebo niekoľko týchto kovov skutočne tvorí trioxid alebo zlúčeninu ekvivalentného vzorca, a styk sa zvyčajne vykonáva ponorením zeolitu do roztoku pre výmenu iónov a miešaním pri teplote miestnosti alebo nad ňou, ale nie vyššou ako 100 °C. Ak je to požadované, roztok môže tiež obsahovať ióny amoniaku a roztok môže ďalej obsahovať niektoré z aniónov, ktoré nerušia výmenu katiónov, napríklad chlorid, dusičnan, síran, atď.

Pre získanie čo možno najlepších výsledkov sa výmena iónov vykonáva tak, že zeolit s vymenenými iónmi vzácnych zemín obsahuje aspoň 1 %, prednostne 2 %, a zvyčajne 4 až 6 % hmotnostných kovov vzácnych zemín, vypočítané ako RE_2O_3 . Hoci malé množstvo kovov vzácnych zemín zavedených výmenou do zeolitu nahradí zvyškové ióny sodíka v miestach výmeny v zeolite, najväčší podiel bude vymenený za vodíkové ióny a/alebo ióny amoniaku s ohľadom na ich vysokú koncentráciu oproti nízkej koncentrácii, zvyčajne pod 0,3 % hmotnostných, vypočítané ako N_2O , prítomných katiónov sodíka. Niekedy bude jediné ponorenie zeolitu do výmenného roztoku dostatočné pre nutnú výmenu. Avšak v niektorých prípadoch sa môže ukázať nevyhnutné vykonávať výmenu niekoľkokrát ponorením do roztoku obsahujúceho katióny kovov vzácnych zemín, alebo postupné ponorenie do niekoľkých roztokov

s obsahom rôznych prvkov vzácnych zemín, alebo použité iné spôsoby na zavedenie katiónov kovov vzácnych zemín do zeolitu.

Po vyššie popísanej výmene iónov sa zeolit Y obsahujúci vzácne zeminy usuší a potom sa vtesná do čiastočiek nosiča, ktoré slúžia na nesenie jednej alebo viac hydrogenačných zložiek. V prednostnom vyhotovení je to dosiahnuté kombináciou zeolitu s vymenenými iónmi vzácnych zemín (1) s materiálom ako je hydrogel oxidu hlinitého alebo peptizovaný Capatal oxid hlinitý, ktorý po kalcinácii dáva porézne anorganické žiaruvzdorné oxidové spojivo, alebo (2) s materiálom, ktorý je sám o sebe porézne anorganické žiaruvzdorné oxidové spojivo, napríklad oxid hlinitý, zmes oxidu kremičitého a oxidu hlinitého, zmes oxidu kremičitého a oxidu horečnatého, íl, ako kaolín, ako i kombinácia týchto materiálov. Dostatočné množstvo zeolitu Y sa normálne používa, aby nosič obsahoval od 1 do 50 % hmotnostných, prednostne od 5 do 20 % hmotnostných a najlepšie od 5 do 20 % hmotnostných zeolitu Y s vymenenými katiónmi vzácnych zemín. Najvýhodnejším spôsobom fyzickej integrácie zeolitu a porézneho anorganického žiaruvzdorného oxidového spojiva je miešanie porézneho anorganického žiaruvzdorného oxidového spojiva alebo materiálu prekursoru so zeolitom a nasledujúce pretlačenie miešaného materiálu matricou majúcou malé otvory žiadaného priečného prierezu a veľkosti, napríklad tvaru kruhu, ďatelinového trojlístka alebo štvorlístka atď., drvením alebo rezaním vytlačovaného materiálu na vhodnú dĺžku, napríklad od 1,5875 do 19,0 mm, usušením výtlačkov a nasledujúcou kalcináciou pri teplote od 426 °C do 649 °C na výrobu materiálu vhodného na použitie v hydrokrakovacích reakciách pri vysokej teplote. V súčasnosti sa prednostne žiada, aby podklad bol vo valcovom tvare. Avšak ako bolo uvedené vyššie, sú možné i iné tvary priečného prierezu, ako tvar ďatelinových trojlístkov alebo štvorlístkov, ako sú zobrazené na obr. 8, prípadne obr. 10, v patentovom spise Spojených štátov amerických 4,028,227.

Z predchádzajúceho popisu je zrejmé, že porézny anorganický žiaruvzdorný oxid je použitý ako spojivo na udržiavanie

častočiek zeolitu s kationmi vzácnych zemín v podklade a ak je to požadované, môžu byť v zmesi zmiešané i iné materiály, ako napríklad amorfné anorganické žiaruvzdorné oxidové riedidlá, ktoré môžu alebo nemusia mať určitý typ katalytickej aktivity. Príklady prednostne používaných riedidiel majúcej krakovacu aktivitu sú oxid hlinitý, zmes oxidu kremičitého a oxidu hlinitého a heterogénna disperzia jemne rozdelených častočiek zmesi oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v hliníkovej matrici, pričom táto disperzia je popísaná podrobne v patentových spisoch Spojených štátov amerických 4,062,809 a 4,419,271. Prídavne alebo alternatívne môžu byť v zmesi tiež zmiešané prekursor hydrogenuhnej zložky, ako bude podrobne vysvetlené ďalej.

Heterogénna disperzia jemne rozdelenej zmesi oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v hliníkovej matrici uvedená vyššie je prednostne používané riedidlo v katalyzátore a môže byť pripravená miešaním hydrogelu oxidu hlinitého s kogelom zmesi oxidu kremičitého a oxidu hlinitého vo vodnej alebo suchej forme. Alternatívne môže byť hydrogel oxidu hlinitého miešaný so "štiepeným kopolymérom" oxidu kremičitého a oxidu hlinitého, ktorý bol pripravený napríklad prvou impregnáciou hydrogelu oxidu kremičitého so soľou hliníka a potom zrážaním gelu oxidu hlinitého v póroch hydrogelu oxidu kremičitého stykom s hydroxidom amonným. V bežnom prípade je kogel alebo kopolymér zmiešaný s hydrogelom oxidu hlinitého, takže kogel alebo kopolymér obsahuje od 5 do 75 % hmotnostných, prednostne od 20 do 65 % hmotnostných zmesi. Celkový obsah oxidu kremičitého obsiahnutého vo výslednej disperzii na suchej báze je normálne od 5 do 75 % hmotnostných, prednostne od 15 do 45 % hmotnostných. Typicky je zmes oxidu kremičitého a oxidu hlinitého dispergovaná v matrici gamma oxidu hlinitého.

Ďalej je zrejmé, že výroba podkladu pre katalyzátor vo vytlačanej forme nie je jediný spôsob možný pre odborníkov školených v odbore. Podklad katalyzátora môže byť tiež vyrobený vo forme tabliet, zrn, guľčiek a peliet podľa požiadavky, niektorým známym spôsobom pre kombinovanie zeolitov so zložkami

poréznych anorganických žiaruvzdorných oxidov. Bez ohľadu na to, ako sa vyrábajú čiastočky podkladu, obsahujú typicky od 10 do 40, prednostne od 15 do 30 % hmotnostných spojiva a od 25 do 90 zvyčajne od 40 do 80 % hmotnostných amorfného riedidla.

Po vyrobení čiastočiek podkladu katalyzátora sa tieto premenia na čiastočky katalyzátora kompaundáciou, napríklad impregnáciou čiastočiek jedným alebo niekoľkými prekurzormi aspoň jedného katalyticky aktívneho hydrogenačného kovu. Impregnácia môže byť vykonávaná spôsobom v odbore známym, pri ktorom roztok obsahujúci prekurzory hydrogenačných kovov v rozpustenej forme sa nastrieka na čiastočky podkladu. Iný spôsob zahŕňa zmáčanie čiastočiek podkladov vo veľkom objeme impregnačného roztoku. Ďalší spôsob je technika saturácie pórov, pri ktorej sa čiastočky podkladu zavedú do impregnačného roztoku objemu práve dostatočného na vyplnenie pórov podkladu. Príležitostne môže byť saturačná technika modifikovaná tak, že sa použije impregnačný roztok majúci objem o 10 % menší alebo väčší ako objem, ktorý by práve vyplnil póry. Ak sa prekurzory aktívnych kovov zavádzajú impregnáciou, nasledujúca alebo druhá kalcinácia napríklad pri teplote od 371 °C do 649 °C premení kovy na ich oxidy. V niektorých prípadoch môžu kalcinácie nasledovať po každej impregnácii jednotlivými aktívnymi kovmi.

Alternatívne spôsoby zavádzania aktívnych kovov do podkladu katalyzátora zahŕňujú (1) zmiešanie vhodnej pevnej alebo kvapalnej látky obsahujúcej kovové zložky s materiálmi pred vytlačovaním. Tieto spôsoby môžu byť menej nákladné a výhodnejšie ako spôsoby impregnácie popísané vyššie a tiež poskytujú aktívne hydrogenačné zložky, ktoré sú dôkladne premiešané s podkladom.

Hydrogenačné zložky vhodné na zavedenie do pretláčaného podkladu katalyzátora obsahujú kovy zvolené zo skupiny VIII a/alebo skupiny VIB periodickej tabuľky prvkov. Používaný výraz "Periodická tabuľka prvkov" znamená verziu uverejnenú v publikácii Handbook of Chemistry and Physics, 65, vydanie vydané v roku 1984 spoločnosťou Chemical Rubber Company,

Cleveland, Ohio. Prednostné hydrogenačné zložky zahrňujú kovy zo skupiny, ktorú tvorí platina, paládium, kobalt, nikel, wolfrám, chróm a molybdén. Katalyzátor prednostne obsahuje aspoň jeden kov zo skupiny VIII a aspoň jeden kov zo skupiny VIB, pričom kobalt alebo nikel a molybdén alebo wolfrám sú prednostné kombinácie aktívnych zložiek a nikel a wolfrám sú najvhodnejšie. Katalyzátor typicky obsahuje až do 15 %, zvyčajne od 1 až 10 % hmotnostných, prednostne od 2 do 8 % hmotnostných nevzácného kovu zo skupiny VIII, vypočítané ako monooxid a až do 30 %, zvyčajne od 2 do 28 % hmotnostných, prednostne od 10 do 25 % hmotnostných kovu zo skupiny VIB, vypočítané ako trioxid. Ak hydrogenačná zložka obsahuje vzácny kov ako je platina alebo paládium, všeobecne sa žiada, aby katalyzátor obsahoval od 0,2 do 10 % hmotnostných, prednostne od 0,30 do 2,0 hmotnostných, vypočítané ako kov.

Vyššie uvedenými spôsobmi alebo im ekvivalentnými, sa katalyzátory s hydrogenačnými kovmi prítomnými vo forme oxidov pripravujú ako čiastočky. Dokončené hydrokrakovacie katalyzátory majú typicky merný povrch od 100 do 300 m²/g. Pri použití na výrobu destilátov so strednou teplotou varu katalyzátory zvyčajne obsahujú (1) od 1 do 40 % hmotnostných, prednostne od 3 do 20 % hmotnostných zeolitu Y obsahujúceho vzácne zeminy a majúceho veľkosť buniek menšiu ako asi 24,45 angströmov a/alebo sorpčnú kapacitu vody menšiu ako 10 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 rovnjej 0,1, (2) od 5 do 40 % hmotnostných porézneho žiaruvzdorného oxidového spojiva, prednostne od 10 do 25 % hmotnostných, (3) od 20 do 90 % hmotnostných amorfného žiaruvzdorného oxidového riedidla, napríklad disperzia zmesi oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici gamma oxidu hlinitého, prednostne od 30 do 80 % hmotnostných, (4) od 2 do 28 % hmotnostných hydrogenačného kovu zo skupiny VIB a (5) od 0,2 do 15 % hmotnostných hydrogenačného kovu zo skupiny VIII, prednostne od 2 do 8 % hmotnostných.

Katalyzátory pripravené vo forme oxidu, ako bolo popísané vyššie, sa zvyčajne prevádzajú pre účely hydrokrakovania do formy sírnik. To môže byť vykonané premenou katalyzátora na sírnik

pred použitím pri vysokej teplote, napríklad od 149 °C do 371 °C, zmesou pozostávajúcej napríklad z 10 % objemových H_2S a 90 % objemových vodíka. Katalyzátor môže byť premenený na sírník ex situ rôznymi spôsobmi. Ako príklad môže byť uvedené pojednanie "Sulficat R: Off-Site Presulfiding of Hydroprocessing Catalysts from Eurecat", ktorého autori sú J. H. Wilson a G. Berrebi, Catalysis 87, Studies in Surface Science and Catalysts, Elsevier Science Publishers B.V., 1988, str. 393 - 398. Alternatívne sa premena na sírník vykonáva in situ napríklad použitím katalyzátora vo forme oxidu pre hydrokrakovanie uhľovodíkovej suroviny obsahujúcej zlúčeniny síry za podmienok hydrokrakovaní zahrňujúcich zvýšenú teplotu a tlak a prítomnosť vodíka.

Vyššie popísané katalyzátory sú užitočné pri premene veľkého sortimentu uhľovodíkových surovín hydrokrakovaním na hodnotnejšie uhľovodíkové výrobky s nižšou teplotou varu a s nižšou strednou molekulárnou hmotnosťou, pričom tieto výrobky majú typickú teplotu varu od 149 °C do 371 °C. Suroviny, ktoré majú byť podrobené hydrokrakovaniu spôsobom podľa vynálezu, sú minerálne oleje a syntetické oleje ako je olej z bridlíc, olej získaný z dechtových pieskov, skvapalnené uhlie a podobne. Príklady vhodných surovín pre hydrokrakovanie sú plynové oleje a iné uhľovodíkové frakcie majúce aspoň 50 % hmotnostných zložiek majúcich teplotu varu nad 371 °C. Takéto suroviny typicky obsahujú jednotlivé koncentrácie niklu, vanádu, železa a medi nižšie ako 8,0 milióntin hmotnostných, prednostne nižšie ako 5,0 milióntin hmotnostných a najvýhodnejšie nižšie ako 1,0 milióntinu hmotnostnú. Normálne nie sú ťažké uhľovodíkové oleje ako ťažký surový olej, redukovaný surový olej, zvyšky vákuovej destilácie a podobné ťažké materiály vhodné suroviny pre spôsob podľa vynálezu.

Zvyčajne sú vyššie uvedené suroviny spracované vodíkom pred tým, ako boli podrobené spôsobu hydrokrakovania podľa vynálezu. Spracovanie vodíkom sa vykonáva v spojení s hydrokrakovaním zvyčajne spôsobom označeným ako "integrálna operácia". Pri tomto spôsobe sa uhľovodíková surovina zavedie do katalytického pásma

spracovania vodíkom, kde za prítomnosti vhodného katalyzátora a za vhodných podmienok, t.j. pri zvýšenej teplote, napríklad od 0,66 do 33,33 MPa a s vodíkom ako reagenciou sa organodusíkové zložky a organosírové zložky obsiahnuté v surovine premenia na amoniak a sírovodík. Vhodné katalyzátory pre spracovania vodíkom zahŕňujú zeolity alebo nepreosiate zrnité katalyzátory obsahujúce kovy skupiny VIII a kovy skupiny VIB na poréznom anorganickom žiaruvzdornom podklade najčastejšie z oxidu hlinitého. Celá výstupná látka odvedená z pásma spracovania vodíkom sa potom spracuje v hydrokrakovacom pásme udržiavanom vo vhodných podmienkach pri zvýšenej teplote, tlaku a parciálnom tlaku vodíka a obsahujúcom hydrokrakovací katalyzátor podľa vynálezu. Zvyčajne sú pásmo spracovania vodíkom a hydrokrakovacie pásmo v integrálnej operácii udržiavané v oddelených reakčných nádobách, alebo môže byť výhodné použiť jedinú reakčnú nádobu s prietokom smerom dole obsahujúcu jedno alebo viac horných lôžok čiastočiek katalyzátora pre spracovanie vodíkom a jedno alebo viac spodných lôžok čiastočiek hydrokrakovacieho katalyzátora. Príklady integrálnej operácie sú popísané v patentových spisoch Spojených štátov amerických 3,159,564; 3,655,551; 4,040,944 a 4,584,287. V niektorých prípadoch je výstupná kvapalina z hydrokrakovacieho pásma podrobená spracovaniu vodíkom spôsobom podobným spôsobu popísanému vyššie za účelom odstránenia merkaptánov z výrobku.

Katalyzátor podľa vynálezu sa zvyčajne používa ako pevné lôžko výtlakov katalyzátoru v hydrokrakovacom reaktore, do ktorého sa vodík a surovina privádzajú a prúdi ním smerom dole. Nádoba reaktora sa udržiava pri podmienkach pre premenu suroviny na žiadaný výrobok, čo je normálne uhľovodíkový výrobok obsahujúci podstatný podiel paliva pre spaľovacie turbíny a motorové nafty majúce teplotu varu medzi 149 °C a 371 °C. Všeobecne sa teplota reakčnej nádoby udržiava medzi 232 °C a 454 °C, prednostne medzi 260 °C a 426 °C. Tlak je normálne medzi 5 MPa a asi 23,33 MPa, prednostne medzi 6,66 MPa a 20 MPa. Hodinová priestorová rýchlosť kvapaliny je od 0,3 do 5,0, prednostne od 0,5 do 3,0 h⁻¹. Pomer plynného vodíka k použitej

surovine je zvyčajne od 28,31 m³ do 283,1 m³ na barel, prednostne od 56,63 m³ do 226,5 m³ na barel, merané pri 60 °C a tlaku 0,1 MPa.

Typická surovina, plynový olej, neobsahuje viac ako 15 % objemových zložiek majúcich teplotu varu medzi 149 °C a 371 °C. Ak sa požadujú destiláty so strednou teplotou varu, volia sa podmienky hydrokrakovania tak, aby aspoň 80 % objemových, prednostne 86 % objemových, najvýhodnejšie 88 % objemových výrobku s teplotou varu do 371 °C malo teplotu varu medzi 149 °C a 371 °C. Zvyčajne výrobok majúci teplotu varu do 371 °C obsahuje viac ako 75 % objemových, prednostne aspoň 80 % objemových, najvýhodnejšie 83 % objemových uhľovodíkov majúcich teplotu varu od 149 °C do 287 °C.

Na základe údajov prístupných v súčasnosti, katalyzátor podľa vynálezu v porovnaní s komerčným katalyzátorom pre hydrokrakovanie na výrobu destilátov so strednou teplotou varu obsahujúcou zeolit LZ-10 bez vzácnych zemín z výmeny katiónov a majúci veľkosť buniek 24,30 angströmov, vytvára zlepšené výsledky pri použití na selektívnu výrobu paliva pre spaľovacie turbíny a motorové nafty. Katalyzátor podľa vynálezu hlavne má vyššiu aktivitu a významne zvyšuje výťažok uhľovodíkových destilátov majúcich teplotu varu od 149 °C do 287 °C a od 149 °C do 371 °C. Dosiahnuté výsledky a iné skutočnosti sú preukázané v nasledujúcom príklade, ktorý slúži na vysvetlenie a nijako neobmedzuje rozsah vynálezu definovaného v patentových nárokoch.

Príklad

Katalyzátor 1

Katalyzátor 1 je katalyzátor podľa vynálezu a bol pripravený zmiešaním 10 % hmotnostných zeolitu LZ-10, ktorý obsahuje vzácne zeminy po výmene katiónov, 70 % hmotnostných disperzie čiastočiek zmesi oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici gamma oxidu hlinitého (Aero 5545 spoločnosti Criterion Catalyst Company

L.P.), pričom táto disperzia obsahuje asi 55 % hmotnostných oxidu hlinitého a asi 45 % hmotnostných oxidu kremičitého a asi 20 % hmotnostných peptizovaného spojiva Catapal z oxidu hlinitého. Zmes bola miešaná a potom vytlačená valcovou matricou s priemerom 1,5875 mm na vytvorenie valcových výtlakov, ktoré boli rozrezané na dĺžku od 3,175 mm do 12,7 mm. Výtlacky boli usušené pri teplote 100 °C a potom kalcinované pri teplote 482 °C. Usušené a kalcinované výtlacky boli potom impregnované metódou saturácie pórov vodným roztokom obsahujúcim dusičnan nikelnatý a wolframan amonný v dostatočných množstvách, takže po usušení pri 100 °C a kalcinácii pri 482 °C výsledné čiastočky katalyzátory obsahovali asi 5 % hmotnostných niklu, vypočítané z NiO, a asi 22 % hmotnostných wolfrámu vypočítané ako WO₃, na podklade pozostávajúcom z 10 % hmotnostných zeolitu LY-10 s kationmi vzácnych zemín získaných výmenou kationov, 70 % hmotnostných disperzie a 20 % hmotnostných spojiva z oxidu hlinitého.

Zeolit LZ-10 použitý na výrobu katalyzátora 1 mal veľkosť buniek 24,30 angströmov a celkový molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému asi 5,2. Zeolit LZ-10, ktorý bol získaný z UOP, bol podrobený výmene kationov za kationy vzácnych zemín vytvorením kaše zeolitu v roztoku zmiešaných chloridov vzácnych zemín. 1 000 g zeolitu LZ-10 bolo miešaných pri teplote miestnosti jednu hodinu s roztokom obsahujúcim 100 g chloridov vzácnych zemín v 2 500 ml vody. Kaša bola prefiltrovaná a výsledné pevné látky boli premyté 5 litrami vody. Postup bol potom opakovaný a pevný výrobok bol usušený cez noc pri 110 °C. Roztok chloridov vzácnych zemín obsahoval zmes prvkov vzácnych zemín v nasledujúcich podieloch vypočítaných ako oxidy. 50 % hmotnostných CeO₂, 33 % hmotnostných La₂O₃, 12 % hmotnostných Nd₂O₃, 4 % hmotnostné Pr₆O₁₁ a 1 % hmotnostné prvkov vzácnych zemín, vypočítané ako RE₂O₃. Po skončení výmeny kationov vzácnych zemín zeolit LZ-10 obsahoval asi 5,1 % hmotnostných vzácnych zemín, vypočítané ako RE₂O₃.

Katalyzátor 2

Katalyzátor 2, porovnávací katalyzátor, bol pripravený podobne ako katalyzátor 1, až na to, že pred zmiešaním zeolitu LZ-10 s inými zložkami katalyzátora bol zeolit podrobený výmene katiónov za katióny hliníka namiesto za katióny vzácnych zemín. Výmena katiónov za katióny hliníka bola vykonaná prípravou kaše z 1 000 g zeolitu LZ-10 s roztokom pripraveným rozpustením 100 g síranu hlinitoamonného v 2 000 ml vody. Kaša bola miešaná pri teplote miestnosti po jednu hodinu, načo bola prefiltrovaná a premytá a postup bol opakovaný. Pevný produkt bol potom usušený cez noc pri 110 °C. Dokončený katalyzátor obsahoval nikel a wolfrám v podieloch uvedených vyššie pre katalyzátor 1 na podklade pozostávajúcom z 10 % hmotnostných zeolitu LZ-10 s iónmi vymenenými s hliníkom, 70 % hmotnostných disperzie čiaŕtočiek zmesi oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici gamma oxidu hlinitého a 20 % hmotnostných spojiva z oxidu hlinitého. Po výmene katiónov hliníka zeolit LZ-10 obsahoval asi o 3,1 % hmotnostných viac hliníka, vypočítané ako Al_2O_3 ako pred výmenou katiónov hliníka.

Katalyzátor 3

Katalyzátor 3 je komerčný katalyzátor vhodný pre hydrokrakovanie na výrobu destilátov so strednou teplotou varu získaný od UOP. Bol pripravený podobne ako katalyzátory 1 a 2, až na to, že zeolit LZ-10 nebol podrobený výmene katiónov za katióny vzácnych zemín alebo hliníka a neobsahoval ŕiadne katióny vzácnych zemín alebo hliníka v miestach výmeny. Katalyzátor obsahoval asi 5 % hmotnostných niklu, vypočítané ako NiO , a asi 22 % hmotnostných wolfrámu vypočítané ako WO_3 na podklade pozostávajúcom z 10 % hmotnostných zeolitu LZ-10, 70 % hmotnostných disperzie čiaŕtočiek oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici gamma oxidu hlinitého a 20 % hmotnostných spojiva z oxidu hlinitého.

Každý z vyššie popísaných katalyzátorov bol predbežne

spracovaný prietokom prúdu plynov obsahujúceho 10 % hmotnostných sírovodíka a zvyšok vodíka lôžkom katalyzátora pri počiatočnej teplote 149 °C pomaly zvyšovanej až na 371 °C a potom udržiavané počas 1 hodiny.

Tri uvedené katalyzátory boli potom skúšané na aktivitu a selektivitu pri hydrokrakovaní na výrobu destilátov so strednou teplotou varu s použitím nehydrogénovaného ľahkého arabského vákuového plynového oleja majúceho API váhu 23° a počiatočnú teplotu varu 256 °C, konečnú teplotu varu a 50%-nú teplotu varu 451 °C pri asi 20 % objemových majúcich teplotu varu pod 418 °C a 5 % objemových majúcich teplotu varu pod 393 °C, určené modifikovanou destiláciou podľa ASTM D1160. Plynový olej, ktorý obsahoval asi 0,085 % hmotnostných dusíka vypočítané ako prvok, bol prehnaný raz izotermickým reaktorom obsahujúcim asi 140 ml katalyzátora zmiešaného s kremeňom s veľkosťou čiaštočiek od 6 do 8 mesh. Reaktor bol prevádzkovaný pri hodinovej priestorovej rýchlosti kvapaliny $1,0 \text{ h}^{-1}$, celkovom tlaku 13,33 MPa a raz prietokom vodíka v množstve $283,1 \text{ m}^3$ na barel. Teplota reaktora bola nastavená na zaistenie premeny 60 % objemových na materiály majúce teplotu varu nižšiu ako 371 °C. Výsledky skúšok sú v tabuľke 1:

Tabuľka 1

Číslo kat.	Zloženie podklad	Aktivita (°C)	Selektivita	
		Teplota reaktora pre premenu 60 % produktu do 371 °C	Obj.% prod.do 371 °C Turbína 149-287°C	Diesel 149-371°C
1	70 % oxidu Si-Al v oxide Al 20 % spojiva 10 % zeolitu LZ-10 s vym. iónmi vzác.zemín	397	85,1	89,8
2	70 % oxidu Si-Al v oxide Al 20 % spojiva 10 % zeolitu LZ-10 s vym. iónmi hliníka	394	76,7	84,1
3	70 % oxidu Si-Al v oxide Al 20 % spojiva 10 % zeolitu LZ-10	754	79,5	85,6

Ako je zrejmé z údajov v tabuľke 1, katalyzátor podľa vynálezu, t.j. katalyzátor 1, je o 3 °C (397 °C - 394 °C) aktívnejší ako komerčný katalyzátor, t.j. katalyzátor 3. Z kinetických úvah je známe, že rozdiel aktivity 16 °C jedného katalyzátora oproti inému približne zdvojnásobí katalytickú aktivitu. Rozdiel 3 °C medzi katalyzátorom 1 a katalyzátorom 3 tiež predstavuje zvýšenie aktivity asi o 20 % pre katalyzátor 1 a znamená to, že tento katalyzátor môže byť použitý pre hydrokrakovanie danej suroviny pri rovnakých prevádzkových podmienkach ako komerčný katalyzátor pri rýchlosti privádzania suroviny o 20 % vyššej. Alternatívne by katalyzátor podľa vynálezu mohol byť použitý pre výrobu rovnakej konverzie ako komerčný katalyzátor pri rovnakej rýchlosti privádzania suroviny, ale pri počiatočnej teplote o 3 °C nižšej. Okrem vyššej aktivity oproti komerčnému katalyzátoru je katalyzátor 1 tiež o 5,6 % objemových (85,0 - 79,5) selektívnejšia pre palivo pre spaľovacie turbíny majúce teplotu varu medzi 149 °C a 287 °C a o 4,2 % objemových (89,8 - 85,6) selektívnejšia pre motorovú naftu majúcu

teplotu varu od 149 °C do 371 °C. Takéto zvýšenie selektivity je krajne významné s ohľadom na skutočnosť, že zvýšenie o 4,0 % sa považuje komerčne za významné, pretože je podstatne viac suroviny premenenej na žiadaný výrobok pri menšom množstve menej hodnotných výrobkov. Napríklad pri jednorazovom spôsobe hydrokrakovania, ktorý dáva 14 000 barelov denne motorovej nafty zvýšenie selektivity o 4,2 % spojenej s katalyzátorom 1 dá 588 barelov navyše denne a asi 185 000 barelov navyše ročne žiadaného výrobku. Ak sa predpokladá cena jedného barelu 40 dolárov, toto zvýšenie selektivity má cenu 7,5 miliónov dolárov ročne pre rafinéra, čo je veľké množstvo peňazí.

Porovnanie katalyzátora 1 s katalyzátorom 2, ktorý sa líši od katalyzátora 1 v tom, že zeolit LY-10 je podrobený výmene katiónov za katióny hliníka namiesto za katióny vzácnych zemín ukazuje, že katalyzátor 2 je o 3 °C (397 °C - 394 °C) aktívnejší ako katalyzátor 1. Avšak katalyzátor 1 je prekvapujúco a neočakávane selektívnejší. Podľa údajov katalyzátor 1 dáva o 8,4 % objemových (85,1 - 76,7) viac paliva pre spaľovacie turbíny majúceho teplotu varu od 149 °C do 287 °C a o 5,7 % objemových (89,8 - 84,1) viac motorovej nafty majúcej teplotu varu od 149 °C do 371 °C. Tieto rozdiely selektivity sú podstatne väčšie ako rozdiely pozorované medzi katalyzátorom 1 a komerčným katalyzátorom a jasne ukazujú, že rozdiely selektivity medzi katalyzátorom 1 a katalyzátorom 2 sú z hľadiska komerčného veľmi významné. Ak sa vykoná analýza podobná vyššie vykonanej pre rozdiely medzi katalyzátorom 1 a komerčným katalyzátorom, t.j. katalyzátorom 3, použitie katalyzátora 1 namiesto katalyzátora 2 má za následok príjem asi o 10 miliónov dolárov ročne vyšší pre rafinéra. Skutočnosť, že prítomnosť katiónov vzácnych zemín v zeolite LZ-10 katalyzátora 1 dáva takéto významné a prekvapujúce zvýšenie selektivity pre palivo pre spaľovacie turbíny i pre motorovú naftu v porovnaní s podobným katalyzátorom, v ktorom je zeolit LZ-10 podrobený výmene iónov s katiónmi viacmocného hliníka, je neočakávané.

Hoci bol vynález pôvodne popísaný v spojení s jedným

príkladom a s odkazmi na jeho vyhotovenie, je zrejmé, že možno vykonať rad obmien a variácií, ktoré budú odborníkovi školenému v odbore zrejmé bez toho, aby sa vybočilo z rámca myšlienky vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob hydrokrakovania na selektívnu výrobu destilátov so strednou teplotou varu zahrňujúcou styk uhľovodíkovej suroviny s hydrokrakovacím katalyzátorom za podmienok zvýšenej teploty a tlaku za prítomnosti vodíka na výrobu výrobku s nižšou strednou teplotou varu, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor obsahuje (a) jednu alebo viac hydrogenačných zložiek a (b) zeolit Y zvolený zo skupiny zahrňujúcej zeolity Y majúce veľkosť bunky menšiu ako 24,25 angströmov a zeolity Y majúce sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 10 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 0,1, pričom zmienený zeolit Y bol podrobený výmene iónov s kationmi obsahujúcimi vzácne zeminy.

2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y má veľkosť buniek menšiu ako 24,45 angströmov.

3. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y má sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 10 % hmotnostných pri 25°C a hodnote p/p_0 rovnej 0,10.

4. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y má veľkosť buniek menšiu ako 24,45 angströmov a sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 10 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 rovnej 0,10.

5. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor ďalej obsahuje amorfný anorganický žiaruvzdorný oxid.

6. Spôsob podľa nároku 5, vyznačujúci sa tým, že amorfný anorganický žiaruvzdorný oxid obsahuje disperziu čiaštočiek oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici oxidu hlinitého.

7. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že destilát so strednou teplotou varu obsahuje zložky s teplotou varu nižšou ako 371 °C a viac ako 86 % objemových týchto zložiek má teplotu varu medzi 149 °C a 371 °C.

8. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y je zeolit UHP-Y.

9. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y obsahuje aspoň 2 % hmotnostné kovov vzácnych zemín, vypočítané ako RE_2O_3 .

10. Spôsob podľa nároku 9, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y pred výmenou iónov s kationmi obsahujúcimi vzácne zeminy obsahuje menej ako 0,5 % hmotnostných sodíka, vypočítané ako Na_2O .

11. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že destilát so strednou teplotou varu obsahuje zložky s teplotou varu nižšou ako 371 °C a viac ako 80 % objemových týchto zložiek má teplotu varu medzi 149 °C a 287 °C.

12. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y má celkový molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému menší ako 6,0.

13. Spôsob podľa nároku 6, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor ďalej obsahuje spojivo z oxidu hlinitého a hydrogenačnú zložku niklu a hydrogenačnú zložku wolfrámu a zeolit je zeolit LZ-10 a viac ako 85 % objemových uhľovodíkov frakcie s teplotou varu do 371 °C má teplotu varu medzi 149 °C a 371 °C.

14. Spôsob hydrokrakovania na selektívnu výrobu destilátov so strednou teplotou varu zahrňujúci styk uhľovodíkovej suroviny za podmienok hydrokrakovania za prítomnosti vodíka s hydrokrakovacím katalyzátorom obsahujúcim jednu alebo viac

hydrogenačných zložiek a zeolit Y pripravený spôsobom zahrňujúcim:

- a) čiastočnú výmenu katiónov medzi čpavkom a sodným zeolitom Y,
- b) kalcináciu výsledného zeolitu za prítomnosti vodnej pary,
- c) druhú výmenu katiónov medzi čpavkom a zeolitom,
- d) kalcináciu zeolitu z kroku (c) za prítomnosti vodnej pary a
- e) výmenu katiónov zeolitu z kroku (d) s katiónmi obsahujúcimi vzácne zeminy.

15. Spôsob podľa nároku 14, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y sa pripraví tak, že v kroku (a) sa sodný zeolit Y redukuje na obsah sodíka od 0,6 do 5 % hmotnostných, vypočítané ako Na_2O , v kroku (b) sa použije atmosféra pozostávajúca z pary a veľkosť buniek zeolitu sa zníži na hodnotu medzi 24,40 a 24,64 angströmov, v kroku (c) výmena iónov s amoniakom zníži obsah sodíka na hodnotu pod 0,5 % hmotnostných, vypočítané ako Na_2O a v kroku (d) sa vykoná kalcinácia za prítomnosti pary a veľkosť buniek zeolitu po kalcinácii je menšia ako 24,40 angströmov.

16. Spôsob podľa nároku 15, vyznačujúci sa tým, že zeolit v kroku (d) má konečnú veľkosť buniek menšiu ako 24,35 angströmov.

17. Spôsob podľa nároku 15, vyznačujúci sa tým, že zeolit má v kroku (d) konečnú veľkosť buniek medzi 24,20 a 24,35 angströmov.

18. Spôsob podľa nároku 17, vyznačujúci sa tým, že hydrokrakovací katalyzátor ďalej obsahuje disperziu čiastočiek oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici gamma oxidu hlinitého.

19. Spôsob podľa nároku 18, vyznačujúci sa tým, že aspoň 80% objemových zložiek uhľovodíkovej suroviny má teplotu varu nad 371 °C a spôsob sa vykonáva za podmienok takých, že vyrábaný destilát, ktorý má teplotu varu nižšiu ako 371 °C, obsahuje aspoň 86 % objemových zložiek majúcich teplotu varu medzi 149 °C

a 371°C.

20. Spôsob podľa nároku 19, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor obsahuje hydrogenačnú zložku z kovu skupiny VIII zahrňujúcej nikel, kobalt a ich oxidy a sírniky a hydrogenačnú zložku z kovu skupiny VIB zvoleného zo skupiny zahrňujúcej molybdén, wolfrám a ich oxidy a sírniky.

21. Spôsob podľa nároku 15, vyznačujúci sa tým, že krok (c) sa vykoná tak, že zmes katiónov vzácnych zemín obsahujúca céer, lantán, prazeodým a neodým sa zavedie do zeolitu.

22. Spôsob hydrokrakovania, ktorý zahrňuje styk uhľovodíkovej suroviny s katalyzátorom za podmienok zvýšenej teploty a tlaku a za prítomnosti vodíka na výrobu destilátu s nižšou strednou teplotou varu, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor obsahuje (a) jednu alebo viac hydrogenačných zložiek, (b) porézne anorganické žiaruvzdorné oxidové spojivo a (c) zeolit Y majúci celkový molárny pomer oxidu kremičitého k oxidu hlinitému menší ako 6,0, veľkosť buniek medzi 24,20 a 24,35 angströmov a sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 10 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 0,10, pričom zeolit Y bol podrobený výmene iónov s katiónmi obsahujúcimi vzácne zeminy.

23. Spôsob podľa nároku 22, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y má sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 5 % hmotnostných zeolitu pri 25 °C a hodnote p/p_0 rovnej 0,10.

24. Spôsob podľa nároku 23, vyznačujúci sa tým, že hydrogenačná zložka obsahuje zložky zvolené zo skupiny zahrňujúcej kovy a zlúčeniny kovov zo skupiny VIB a VIII:

25. Spôsob podľa nároku 24, vyznačujúci sa tým, že hydrogenačná zložka z kovu skupiny VIB je zvolená zo skupiny zahrňujúcej molybdén, wolfrám a ich oxidy a sírniky a hydrogenačná zložka z kovu skupiny VIII je zvolená zo skupiny zahrňujúcej nikel, kobalt a ich oxidy a sírniky.

26. Spôsob podľa nároku 22, vyznačujúci sa tým, že destilát s nižšou strednou teplotou varu obsahuje zložky s teplotou varu nižšou ako 371 °C a viac ako 88 % objemových týchto zložiek má teplotu varu medzi 149 °C a 371 °C.

27. Spôsob podľa nároku 23, vyznačujúci sa tým, že ďalej obsahuje amorfný anorganický žiaruvzdorný oxid.

28. Spôsob podľa nároku 27, vyznačujúci sa tým, že amorfný anorganický žiaruvzdorný oxid obsahuje disperziu čiastočiek oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici gamma oxidu hlinitého.

29. Spôsob podľa nároku 28, vyznačujúci sa tým, že spojivo z porézneho anorganického žiaruvzdorného oxidu obsahuje oxid hlinitý.

30. Spôsob podľa nároku 29, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor obsahuje jednu alebo viac hydrogenačných zložiek z niklu a jednu alebo viac hydrogenačných zložiek z wolfrámu.

31. Spôsob podľa nároku 30, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y je zeolit LZ-10.

32. Spôsob podľa nároku 27, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor obsahuje od 3 do 20 % hmotnostných zeolitu Y a od 30 do 80 % hmotnostných amorfného anorganického žiaruvzdorného oxidu.

33. Spôsob podľa nároku 23, vyznačujúci sa tým, že zeolit Y obsahuje aspoň 4 % hmotnostné kovov vzácnych zemín, vypočítané ako RE_2O_3 .

34. Spôsob podľa nároku 22, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor je odvodený od stĺpcových ílov a vrstvených kremičitanov horečnatých.

35. Spôsob podľa nároku 31, vyznačujúci sa tým, že destilát s nižšou strednou teplotou varu obsahuje zložky s teplotou varu nižšou ako 371 °C a viac ako 80 % objemových týchto zložiek má teplotu varu od 149 °C do 287 °C.

36. Spôsob podľa nároku 22, vyznačujúci sa tým, že uhľovodíková surovina sa hydrogenuje pred stykom s katalyzátorom.

37. Hydrokrakovací katalyzátor vyznačujúci sa tým, že obsahuje (a) jednu alebo viac hydrogenačných zložiek a (b) zeolit Y zvolený zo skupiny zahrňujúcej zeolity Y majúci veľkosť buniek menšiu ako 24,45 angströmov a zeolity Y majúce sorpčnú kapacitu vodnej pary menšiu ako 10 % hmotnostných pri 25 °C a hodnote p/p_0 0,10, pričom zeolit Y bol podrobený výmene iónov s kationmi obsahujúcimi vzácne zeminy.

38. Hydrokrakovací katalyzátor podľa nároku 37, vyznačujúci sa tým, že obsahuje porézne, anorganické žiaruvzdorné oxidové spojivo a disperziu čiaštočiek oxidu kremičitého a oxidu hlinitého v matrici gamma oxidu hlinitého.