



(19) Országkód

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**217 643 B**

(21) A bejelentés ügyszáma: P 96 03093

(22) A bejelentés napja: 1996. 11. 08.

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

**C 10 G 65/12**

C 10 G 47/20

B 01 J 29/40

(40) A közzététel napja: 1999. 03. 29.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 2000. 03. 28.

(72) Feltalálók:

Balai Mária, 9%, Százhalombatta (HU)  
Forstner János, 8%, Százhalombatta (HU)  
dr. Szirmai László, 8%, Érd (HU)  
dr. Beyer Hermann, 6%, Budapest (HU)  
Czágler István, 6%, Százhalombatta (HU)  
dr. Fehér Pál, 6%, Százhalombatta (HU)  
dr. Gergely János, 6%, Százhalombatta (HU)  
Lencse István, 6%, Százhalombatta (HU)  
dr. Szalmásné dr. Pécsvári Gabriella, 6%, Százhalombatta (HU)  
Zsida László, 5%, Százhalombatta (HU)  
dr. Borbély Gabriella, 4%, Budapest (HU)  
Kántor László, 4%, Százhalombatta (HU)  
dr. Perger József, 4%, Budapest (HU)  
Petró József, 4%, Százhalombatta (HU)  
Georgiádes Gábor, 3%, Százhalombatta (HU)

dr. Horváth József, 3%, Budapest (HU)  
dr. Jóvér Béla, 3%, Budapest (HU)  
Kovács Imre, 3%, Martonvásár (HU)  
dr. Rátosi Ernő, 3%, Budapest (HU)  
Szöllősi József, 3%, Budapest (HU)

(73) Szabadalmasok:

MOL Magyar Olaj- és Gázipari Rt., Budapest (HU)  
MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest (HU)

(74) Képviselő:

dr. Jalsovszky Györgyné és dr. Tóth-Urbán László, Budapest

(54)

### **Hidrokrakkolásnál alkalmazható katalizátor és eljárás gázolajok paraffinmentesítésére**

KIVONAT

A találmány tárgya katalizátor szénhidrogének hidrokrakkolásához, elsősorban gázolajok hidrokrakkolós paraffinmentesítéséhez, amely katalitikusan aktív komponensekként a lecserélhető hidrogénionok 10–100%-a helyén nikkelionokat tartalmazó ZSM-5 zeolitből (Ni-ZSM-5) és magadiitből, továbbá adott esetben egy vagy több szokásos kötő- és/vagy segédanyagból áll. A találmány szerinti katalizátor magadiitként hidrogén formá-

jú magadiitet (H-magadiit) tartalmaz 1 tömegrész Ni-ZSM-5-re vonatkoztatva 0,3–3 tömegrész mennyiségben.

A találmány szerinti katalizátort gázolajok hidrokrakkolós paraffinmentesítésében felhasználva rendkívül alacsony (–50 °C körüli) dermedéspontú, jó cetánszámú, és felhasználáskor kis motorzajszintet okozó gázolaj állítható elő.

A találmány szénhidrogének hidrokrakkolásánál alkalmazható új katalizátorra vonatkozik. Közelebbről, a találmány aktív komponensekként nikkellel ioncserélt ZSM-5 zeolitot és hidrogén formájú magadiitet tartalmazó katalizátorra (a továbbiakban: Ni-ZSM-5/H-magadiit katalizátorra) vonatkozik. Ez a katalizátor különösen előnyösen alkalmazható gázolaj hidrokrakkolós paraffinmentesítéséhez (hydrodewaxing), és nagy szelektivitással és hosszú élettartammal rendelkezik.

A találmány tárgya továbbá eljárás arktikus, azaz rendkívül alacsony dermedéspontú gázolaj előállítására gázolajnak a fenti katalizátor jelenlétében végrehajtott hidrokrakkolós paraffinmentesítésével.

Régóta ismert, hogy a gázolajokban lévő hosszabb szénláncú, egyenes láncú és enyhén elágazó láncú – azaz oldalláncban csak egy metilcsoportot tartalmazó – paraffinok (a továbbiakban: n-paraffinok) mennyiségének csökkentésével csökkenthető a gázolajok dermedéspontja. A n-paraffinok mennyiségének csökkentésére alkalmas egyik módszer a gázolajok katalizátor és hidrogén jelenlétében végzett krakkolása, azaz a gázolajok katalitikus hidrokrakkolása. Erre a célra különösen előnyösen alkalmazhatók azok a katalizátorok (úgynevezett alakszelektív katalizátorok), amelyek csak az eltávolítani kívánt hosszabb szénláncú n-paraffinok krakkolódását katalizálják, más komponensekét – például az izoparaffinok, rövid szénláncú szénhidrogének stb.) krakkolódását azonban nem vagy csak csekély mértékben. Ilyen alakszelektív katalizátorokat ismert például a 3 700 585 és a 3 894 934 számú amerikai egyesült államokbeli számú szabadalmi leírás. Az alakszelektív katalizátorok igen elterjedten alkalmazott képviselője a kereskedelemben is beszerezhető, hidrogén formájú ZSM-5 zeolit katalizátor (ZSM-5, illetve pontosabb írásmód szerint H-ZSM-5). Ilyen katalizátorok felhasználásával a gázolaj dermedéspontja – a kiindulási anyag dermedéspontjától függően – jellemzően  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  és  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  közötti értékre csökkenthető. A krakkolás során jelen lévő hidrogéngáz nem vesz részt a reakciófolyamatban, és szerepe csak az, hogy visszaszorítsa a krakkolás egyik elsődleges termékeként képződő, egyszerűen telítetlen olefinek termikus hatásra végbemenő további dehidrogéneződését, ami végső soron a katalizátor elkokszosodásához, és így a katalizátor aktivitásának csökkenéséhez (szélső esetben megszűnéséhez) vezethet. Nyilvánvaló azonban, hogy az egyszerűen telítetlen olefinek dehidrogéneződésének visszaszorítása csak az adott körülmények között fennálló reakcióegyensúlyok és a tömeghatás törvénye által megszabott határig lehetséges.

A hidrokrakkolás elsődleges termékeként képződő, egyszerűen telítetlen olefinek kisebb hányada kis szénatomszámú vegyület, ami a hidrokrakkoláskor ikertermékként képződő benzinben jelenik meg. Ezek a vegyületek kedvezően befolyásolják a benzin minőségét. Más a helyzet a gázolajban megjelenő, hosszabb szénláncú, egyszerűen telítetlen olefinek esetén. Ezek termikus dehidrogéneződését a jelen lévő hidrogén csak visszaszorítja, de nem akadályozza meg. Az így képződő, többszörösen telítetlen olefinek egy része a katalizá-

tor felületén adszorbeálódik, és ott elkokszosodik, más része pedig aromás vegyületek képződése közben stabilizálódik. Az így kialakuló aromás vegyületek rontják a gázolaj cetánszámát, és növelik a motorzajsztintet a gázolaj felhasználásakor.

5 Az utóbbi hátrányok visszaszorítására alkalmas megoldást ismert a 209 141 számú magyar szabadalmi leírás. Az ott közölt eljárás szerint a gázolajok hidrokrakkolós paraffinmentesítéséhez aktív komponensekként nikkellel ioncserélt MZS-5 zeolitot és nikkellel ioncserélt magadiitet tartalmazó katalizátort (Ni-MZS-5/Ni-magadiit katalizátort) használnak. Ilyen katalizátor jelenlétében visszaszorítható az aromás vegyületek képződése a többszörösen telítetlen olefinekből, következésképpen lényegesen csökkenthető a kiindulási gázolaj cetánszámának romlása és a gázolaj felhasználásakor fellépő motorzajsztint, anélkül azonban, hogy az n-paraffinok eltávolításának mértéke – és ezáltal a kapott gázolaj dermedéspontja – kedvezőtlenül változna.

10 A motorizáció elterjedésével azonban egyre szélesebb körben igénylik a rendkívül alacsony – jellemzően  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  körüli vagy az alatti – dermedéspontú gázolajokat, amelyek előállítására még nem ismertettek megoldást.

25 Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy ha a gázolajon önmagában ismert katalitikus hidrokrakkolós paraffinmentesítéséhez aktív komponensekként nikkellel ioncserélt ZSM-5 zeolitot és hidrogén formájú magadiitet tartalmazó katalizátort (azaz Ni-ZSM-S/H-magadiit katalizátort) használunk, rendkívül alacsony dermedéspontú, arktikus körülmények között is biztonságosan használható gázolajat alakíthatunk ki, anélkül azonban, hogy a gázolaj cetánszáma jelentősen csökkenne, és a gázolaj felhasználásakor romlana a motorzajsztintje.

30 A találmány tehát szénhidrogének hidrokrakkolására – elsősorban gázolajok hidrokrakkolós paraffinmentesítésére – alkalmas katalizátorra vonatkozik. A találmány szerinti katalizátor katalitikusan aktív komponensekként nikkellel ioncserélt ZSM-5 zeolitot (Ni-ZSM-S) és hidrogén formájú magadiitet (H-magadiit) tartalmaz.

45 A találmány szerinti katalizátor egyik katalitikusan aktív komponenseként felhasznált Ni-ZSM-5 zeolitban a hidrogén formájú ZSM-5 zeolit (H-ZSM-5) lecserélhető hidrogénionjainak 10–100%-át, előnyösen 30–100%-át, különösen előnyösen 50–100%-át, kiemelkedően előnyösen 80–100%-át helyettesíti nikkellel.

50 A találmány szerinti katalizátor 1 tömegrész Ni-ZSM-5-re vonatkoztatva, ahol a nikkelszubsztitúció mértéke a fenti – 0,3–3 tömegrész, előnyösen 0,5–2 tömegrész, különösen előnyösen 0,75–1,5 tömegrész H-magadiitet tartalmaz.

55 A találmány szerinti katalizátor adott esetben a katalizátor formázásához szükséges inert kötő- és/vagy segédanyagokat is tartalmazhat. Kötő- és/vagy segédanyagokként az erre a célra használatos anyagok bármelyikét alkalmazhatjuk, ezek közül példaként a vízűveget, a foszfátokat és a hidratált alumínium-oxidokat említjük meg. A kötő- és/vagy segédanyagok mennyi-

sége a katalizátor össztömegére vonatkoztatva 1–95 tömeg%, rendszerint 5–50 tömeg%, előnyösen 10–30 tömeg% lehet. Kötő- és/vagy segédanyagok alkalmazására azonban nincs feltétlenül szükség; a katalizátort porkeverék formájában vagy kötőanyag nélkül préselt formában is felhasználhatjuk.

Több szempontból is rendkívül meglepő az a felismerésünk, hogy a fentiek szerinti katalizátort felhasználva a szokásosnál lényegesen alacsonyabb dermedéspontú, de ugyanakkor jó cetánszámú és felhasználáskor kis motorzajsztintet okozó gázolajat állíthatunk elő. A 209 141 számú magyar szabadalmi leírásból – amely Ni-ZSM-5/Ni-magadiit katalizátor felhasználását ismerteti – ugyan következtethettünk arra, hogy a magadiit-komponens jelenléte visszaszorítja a többszörösen telítetlen olefin ciklizációját – és ezáltal a cetánszám romlását és a motorzajsztint emelkedését –, de semmiképpen nem számíthattunk arra, hogy a H-magadiit-komponens jelentősen növelni fogja a katalizátor n-paraffinokat krakkoló aktivitását, hiszen a 209 141 számú magyar szabadalmi leírás szerint eljárva alig változott a gázolajtermék n-paraffin-tartalma (és ezzel szorosan összefüggő dermedéspontja) a H-ZSM-5 katalizátort felhasználó eljárásához képest. A 209 141 számú magyar és a 3 700 585 és 3 894 934 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások egybevetéséből szakember inkább arra következtethetett, hogy a magadiit-komponens gátolja a többszörösen telítetlen olefin ciklizációját, anélkül azonban, hogy az n-paraffinok krakkolódására érdemi befolyása lenne. Arktikus körülmények között is felhasználható, –50 °C körüli dermedéspontú gázolaj képződésére tehát nem számíthattunk. Ugyanilyen meglepő az a tapasztalatunk is, hogy a találmány szerinti katalizátor élettartama hosszabb a 209 141 számú magyar szabadalmi leírás szerinti katalizátorénál. Figyelembe véve ugyanis, hogy a kokszosodást a többszörösen telítetlen olefin okozzák, amelyek részleges visszahidrogéneződését a Ni-ionok bevitelle elősegíti, arra számíthattunk, hogy a találmány szerinti – csak az egyik komponensben nikkelezett – katalizátor kevésbé lesz képes kiküszöbölni a kokszosodást okozó komponensek képződését. Gyakorlati tapasztalataink ezzel a várakozással teljesen ellentétesek. Anélkül, hogy találmányunk lényegét elméleti fejtegetésekhez kívánnánk kötni, feltételezzük, hogy a találmány szerinti katalizátor felhasználásakor észlelt kedvező hatások (az n-paraffinok krakkolódásának jelentős növekedése és a katalizátor élettartamának fokozódása) a H-magadiit savas centrumai által meghatározott speciális, kedvező szerkezeti jellemzőkre vezethetők vissza.

A találmány szerinti katalizátor egyik aktív komponensét – a Ni-ZSM-5 zeolitot – ismert ioncserés eljárással állíthatjuk elő a kereskedelemben kapható (H formájú) ZSM-5 zeolitból. Az ioncserét például a 209 141 számú magyar szabadalmi leírásban közölt módon végezhetjük.

A találmány szerinti katalizátor másik aktív komponenseként szereplő H-magadiit kereskedelemben beszerezhető anyag, amely ismert módon elő is állítható [lásd R. K. Iler: J. Colloid Sci. 19, 648–657 (1964),

G. Lagaly et al.: Proc. Int. Clay Conf. Madrid, 1973, 663–673]. A hidrogéniontól eltérő lecserélhető kationt tartalmazó magadiitfélésegekből ismert ioncserés eljárással (savas kezeléssel) alakítható ki a H-magadiit.

5 A találmány szerinti katalizátort a két komponens összekeverésével is előállíthatjuk. Ha megfelelően alakított formázott katalizátorra van szükségünk, a két katalitikusan aktív komponenshez szokásos kötőanyagokat és/vagy segédanyagokat keverünk, majd ezt a keveréket granuláljuk, és szükség esetén a granulátumot szárítjuk.

10 Gázolajok hidrokrakkolósos paraffinmentesítéséhez a fentiek szerinti katalizátort előzetesen ismert módon (például a 209 141 számú magyar szabadalmi leírásban közöltek szerint) izzítjuk, majd hidrogéngázban vagy hidrogéntartalmú gázelegyben (például reforminggázban) hőkezeljük. Ezt a műveletsort együttesen a katalizátor aktiválásának nevezzük. A kiizzítás hőmérséklete rendszerint 500–600 °C, időtartama jellemzően 1–3 óra lehet. A hidrogénes kezelést rendszerint ennél valamivel kisebb hőmérsékleten (például 400–550 °C-on) vég-  
15 zük 1–3 órán át. Az így aktivált katalizátorral a szakirodalomban részletesen ismertetett körülmények között végezzük el a gázolaj hidrokrakkoló paraffinmentesítését. A műveleti körülmények például a következők lehetnek:

20 reaktorhőfok: 300–500 °C  
térsebesség: 1–2 h<sup>-1</sup>  
gáz/folyadék arány: 500–1000 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>  
25 nyomás: 30–50 bar

A találmány szemléltetésére a következő példákat közöljük:

#### 1. példa

##### 35 Katalizátor előállítása

4300 g Ni-ZSM-5-öt, amelyben a lecserélhető hidrogénionok 50%-át helyettesíti nikkellion, 3200 g H-magadiitet, 4,2 liter etil-szilikátot (SiO<sub>2</sub>-tartalma: 31–32%), 900 g 65 tömeg%-os H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-at, 3 liter vizet és 250 g Al(OH)<sub>3</sub>-ot összekevertünk, az így kapott masszát granuláltuk, és a granulátumot 120 °C-on szárítottuk.

#### 2. példa

##### 45 Gázolaj hidrokrakkolósos paraffinmentesítése a találmány szerinti katalizátorral

100 ml, az 1. példa szerint kapott katalizátort felhasználás előtt a reaktorban 2 órán át 550 °C-on kiizzítottunk, majd a katalizátoron 12 órán át 40 bar nyomáson 100 liter/óra sebességgel 80 térfogat% hidrogént tartalmazó reforminggázt vezettünk át. Ezután meg-  
50 kezdtük az 1. táblázatban ismertetett jellemzőkkel rendelkező gázolaj (orosz nehézgázolaj és vákuum-gázolaj 1:1 térfogatarányú keveréke) paraffinmentesítő hidrokrakkolását a következő körülmények között:

55 reaktorhőfok: 340–430 °C  
térsebesség: 1,5 h<sup>-1</sup>  
gáz/folyadék arány: 700 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>  
nyomás: 40 bar  
60 a reforminggáz H<sub>2</sub>-tartalma: 80 v/v%

A kapott termékből lepároltuk a benzin forráspontú komponenseket, majd meghatároztuk a gázolaj jellemzőit. Az észlelt értékeket az 1. táblázatban közöljük.

### 3. példa

#### Gázolaj hidrokrakkolós paraffinmentesítése összehasonlító katalizátorral

Összehasonlítás céljából megismételtük a 2. példában leírt eljárást úgy, hogy a 209 141 számú magyar szabadalmi leírás 1. példája szerint előállított Ni-ZSM-5/Ni-magadiit katalizátort használtuk. Az eredményeket az 1. táblázatban közöljük.

#### 1. táblázat

Az alapanyag és a paraffinmentesített gázolajtermék jellemzői

Jellemzők	Alapanyag	Paraffinmentesített gázolajtermék	
		2. példa	3. példa
Sűrűség, kg/m <sup>3</sup>	867	887	877
Kéntartalom, tömeg%	0,905	1,05	0,98
Nitrogéntartalom, ppm	230	235	233
Bázikus nitrogéntartalom, ppm	129	138	134
Viszkozitás 20 °C-on m <sup>2</sup> × 10 <sup>-5</sup>	42,64	54,96	52,64
Dermedéspont, °C (ASTM D 2500)	0	-52	-18
Cetánindex	56	52	52
Lobbanáspont, °C	88	96	96
Telítettvegyület-tartalom, tömeg%	63,4	56,3	53,42
ebből n-paraffin, tömeg%	27	8,47	12,42
Aromás tartalom, tömeg%	36,60	43,70	46,60

Az 1. táblázat adataiból megállapítható, hogy a találmány szerinti katalizátort felhasználva rendkívül alacsony dermedéspontú (-52 °C), arktikus körülmények között is felhasználható gázolaj állítható elő, míg a legközelebb álló ismert katalizátorral kapott termék dermedéspontja csak -18 °C. Ugyanakkor a termék megőrzi a legközelebb álló ismert megoldással előállított termék kedvező jellemzőit is: aromás tartalma és cetánindexe lényegében megegyezik az összehasonlító példa szerint előállított termékével.

A 3. példa szerinti eljárás során 840 órás üzemelés után a katalizátor aktivitása már oly mértékben csökkent, hogy szükség volt a katalizátor felfrissítésére (regenerálásra még nem volt szükség). A frissítést úgy végeztük, hogy a katalizátoron 12 órán át 500 °C-on reforminggázt bocsátottunk át. Ezzel szemben a találmány szerinti katalizátor frissítésére az elvégzett 1100 órás üzemelés alatt nem volt szükség, a katalizátor aktivitása az 1100 üzemóra végén is lényegében változatlan maradt. 1100 órás üzemelés után a 2. példa szerinti reakciót leállítottuk, és meghatároztuk a reaktorból kiemelt katalizátor koksztartalmát. A katalizátoron 4,4 tömeg% kokszt rakódott le. Tájékoztatásként közöljük, hogy ilyen reakciókban a katalizátor regenerálására általában 12–14 tömeg% kokszt lerakódása után van szükség.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

20

1. Katalizátor szénhidrogének hidrokrakkolásához, elsősorban gázolajok hidrokrakkolós paraffinmentesítéséhez, amely katalitikusan aktív komponensekként a lecserélhető hidrogénionok 10–100%-a helyén nikkellionokat tartalmazó ZSM-5 zeolitből (Ni-ZSM-S) és magadiitből, továbbá adott esetben egy vagy több szokásos kötő- és/vagy segédanyagból áll, *azzal jellemezve*, hogy magadiitként hidrogén formájú magadiitet (H-magadiit) tartalmaz 1 tömegrész Ni-ZSM-5-re vonatkoztatva 0,3–3 tömegrészmennyiségben.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a lecserélhető hidrogénionok 50–100%-a helyén nikkellionokat tartalmazó Ni-ZSM-5-öt tartalmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy 1 tömegrész Ni-ZSM-5-re vonatkoztatva 0,5–2 tömegrész H-magadiitet tartalmaz.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy 1 tömegrész Ni-ZSM-5-re vonatkoztatva 0,75–1,5 tömegrész H-magadiitet tartalmaz.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a katalitikusan aktív komponensek mellett egy vagy több szokásos kötő- és/vagy segédanyagokat a katalizátor össztömegére vonatkoztatva 1–95 tömeg% mennyiségben tartalmazza.

6. Az 5. igénypont szerinti katalizátor, *azzal jellemezve*, hogy a kötő- és/vagy segédanyag(oka)t a katalizátor össztömegére vonatkoztatva 5–50 tömeg% mennyiségben tartalmazza.

7. Eljárás gázolajok paraffinmentesítésére katalitikus hidrokrakkolással, *azzal jellemezve*, hogy az eljárást az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor jelenlétében végezzük.