



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 263 786 A5

4(51) C 10 G 47/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 10 G / 303 221 8	(22)	27.05.87	(44)	11.01.89
(31)	8613132	(32)	30.05.86	(33)	GB

(71)	siehe (73)
(72)	Hoek, Arend, NL; Huizinga, Tom, NL; Maxwell, Ian E., NZ
(73)	Shell Internationale Research Maatschappij B. V. Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, NL
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Materialzusammensetzung, die als Katalysator für Hydroprocessing geeignet ist, und Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen in Produkte mit niedrigerer mittlerer Molekularmasse

(55) Materialzusammensetzung, Katalysator, Hydroprocessing, kristalliner Aluminiumsilicatzeolith, Bindemittel, modifizierter Y-Zeolith, Elementarzellengröße, Kristallinitätsgrad, Wasseradsorptionskapazität, Porenvolumen, Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren

(57) Die Erfindung betrifft eine Materialzusammensetzung, die als Katalysator für Hydroprocessing geeignet ist, und ein Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen in Produkten mit niedrigerer mittlerer Molekularmasse. Die Materialzusammensetzung enthält einen kristallinen Aluminiumsilicatzeolith und ein Bindemittel, wobei das kristalline Aluminiumsilicat ein modifizierter Y-Zeolith ist, der eine Elementarzellengröße unterhalb 24,35 Å hat, einen Kristallinitätsgrad, der bei ansteigenden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnissen wenigstens beibehalten wird, eine Wasseradsorptionskapazität (bei 25°C und einem p/p_0 -Wert von 0,2) von wenigstens 8 Ma.-% des modifizierten Zeoliths und ein Porenvolumen von wenigstens 0,25 ml/g, wobei zwischen 10% und 60% des Gesamtvolumens aus Poren mit einem Durchmesser von wenigstens 8 nm besteht.

Patentansprüche:

1. Materialzusammensetzung, die als Katalysator(basis) für Hydroprocessing geeignet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen kristallinen Aluminiumsilicatzeolith enthält und ein Bindemittel, worin das kristalline Aluminiumsilicat einen modifizierten Y-Zeolith enthält, der eine Elementarzellengröße von unterhalb $24,35 \text{ \AA}$ aufweist, einen Kristallinitätsgrad, bei der steigenden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnissen wenigstens beibehalten wird, eine Wasseradsorptionskapazität (bei 25°C und einem p/p_0 -Wert von 0,2) von wenigstens 8 Ma.-% des modifizierten Zeoliths und ein Porenvolumen von wenigstens $0,25 \text{ ml/g}$, worin zwischen 10% und 60% des Gesamtporenvolumens aus Poren besteht, die einen Durchmesser von wenigstens 8 nm aufweisen.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen 10% und 40% des Gesamtporenvolumens des modifizierten Zeoliths aus Poren mit einem Durchmesser von wenigstens 8 nm bestehen.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der modifizierte Y-Zeolith eine Wasseradsorptionskapazität von wenigstens 10 Ma.-% des modifizierten Zeolith aufweist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der modifizierte Zeolith eine Wasseradsorptionskapazität zwischen 10 Ma.-% und 15 Ma.-% des modifizierten Zeoliths aufweist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung 5 bis 90 Ma.-% modifizierten Zeolith und 10 bis 95 Ma.-% Bindemittel enthält.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Zusammensetzung 50 bis 85 Ma.-% Bindemittel enthält.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel ein anorganisches Oxid oder ein Gemisch anorganischer Oxide ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Zirkoniumdioxid oder Siliciumdioxid-Boroxid ist.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der modifizierte Y-Zeolith ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis von 4 bis 25 aufweist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der modifizierte Y-Zeolith ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis von 8 bis 15 aufweist.
11. Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen in Produkte mit niedrigerer mittlerer Molekülmasse und niedrigerem mittlerem Siedepunkt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Kohlenwasserstofföl bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Anwesenheit von Wasserstoff mit einem Katalysator in Kontakt bringt, der aus einem modifizierten Y-Zeolith besteht, der eine Elementarzellengröße unterhalb $24,35 \text{ \AA}$ aufweist, einen Kristallinitätsgrad, der bei steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis wenigstens beibehalten wird, eine Wasseradsorptionskapazität (bei 25°C und einem p/p_0 -Wert von 0,2) von wenigstens 8 Ma.-% des modifizierten Zeoliths und ein Porenvolumen von wenigstens $0,25 \text{ ml/g}$, worin zwischen 10% und 60% des Gesamtporenvolumens aus Poren mit einem Durchmesser von wenigstens 8 nm besteht, sowie mit einem Bindemittel und wenigstens einer Hydrierungskomponente eines Metalles der Gruppe VI und/oder wenigstens einer Hydrierkomponente eines Metalles der Gruppe VIII.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Katalysator eingesetzt wird, der einen modifizierten Y-Zeolith enthält, worin zwischen 10% und 40% des Gesamtporenvolumens aus Poren mit einem Durchmesser von wenigstens 8 nm bestehen.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Katalysator eingesetzt wird, der einen modifizierten Y-Zeolith mit einer Wasseradsorptionskapazität von wenigstens 10 Ma.-% des modifizierten Zeoliths enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein modifizierter Zeolith eingesetzt wird, der eine Wasseradsorptionskapazität zwischen 10 Ma.-% und 15 Ma.-% des modifizierten Zeoliths aufweist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß der eingesetzte Katalysator 5 bis 90 Ma.-% an modifiziertem Y-Zeolith und 10 bis 95 Ma.-% Bindemittel enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß der eingesetzte Katalysator 50 bis 80 Ma.-% an modifiziertem Y-Zeolith und 15 bis 50 Ma.-% Bindemittel enthält.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Bindemittel eingesetzt wird, das ein anorganisches Oxid oder ein Gemisch anorganischer Oxide enthält.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Bindemittel Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Ton, Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid oder Siliciumdioxid-Boroxid eingesetzt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein modifizierter Y-Zeolith mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis von 4 bis 25 eingesetzt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein modifizierter Y-Zeolith mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis von 8 bis 15 eingesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine oder mehrere der Komponenten Nickel und/oder Kobalt und eine oder mehrere der Komponenten Molybdän und/oder Wolfram oder eine oder mehrere der Komponenten Platin und/oder Palladium enthält.
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Hydrierungskomponente eingesetzt wird, die zwischen 0,05 und 10 Ma.-% Nickel und zwischen 2 und 40 Ma.-% Wolfram enthält, berechnet als Metalle pro 100 Ma.-% Teile des Gesamtkatalysators.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß (eine) Hydrierungskomponente(n) der Gruppe VI in sulfidierter Form eingesetzt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bei einer Temperatur im Bereich von 250°C bis 500°C, einem Druck von bis zu 300 bar und einer Raumgeschwindigkeit zwischen 0,1 und 10 kg Ausgangsmaterial pro Liter Katalysator pro Stunde durchgeführt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bei einer Temperatur zwischen 300 und 450°C, einem Druck zwischen 25 bar und 200 bar und einer Raumgeschwindigkeit zwischen 0,2 und 5 kg Ausgangsgemisch pro Liter Katalysator pro Stunde durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Materialzusammensetzung, die als Katalysator für Hydroprocessing geeignet ist, und ein Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen in Produkte mit niedrigerer mittlerer Molekularmasse.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Von den vielen Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt geworden sind, hat das Hydrocracken zunehmende Bedeutung erlangt, da es Produktflexibilität mit Produktqualität verbindet. Da es auch möglich ist, sehr schwere Einsatzmaterialien dem Hydrocracken zu unterwerfen, ist es einleuchtend, daß mehr Aufmerksamkeit der Entwicklung von Hydrocrack-Katalysatoren geschenkt wurde.

Moderne Hydrocrack-Katalysatoren basieren im allgemeinen auf zeolithischen Materialien, die durch Techniken wie Ammonium-Ionenaustausch und verschiedene Formen der Kalzinierung angepaßt wurden, um die Leistung der auf solchen Zeolithen basierenden Hydrocrack-Katalysatoren zu verbessern.

Einer von den Zeolithen, die als gutes Ausgangsmaterial für die Herstellung der Hydrocrack-Katalysatoren angesehen werden können, ist der gut bekannte Zeolith Y, wie in der USA-A. 3 130 007 beschrieben. Für dieses Material ist über eine Anzahl von Modifikationen berichtet worden, zu denen unter anderem ultrastabiles Y gehört. (US-A-3 536 605) und ultrahydrophobes Y (GB-A-2 014 970). Im allgemeinen kann gesagt werden, daß die Modifizierungen einer Verkleinerung der Elementarzellengröße hervorruft, abhängig von der durchgeführten Behandlung.

Die ultrahydrophoben Y-Zeolithe, wie sie in GB-A-2 014 970 beschrieben sind, wurden auch in EP-B-28 938 und EP-B-70 824 als geeignete Komponenten für Hydrocrack-Katalysatoren genannt. Aus den genannten Veröffentlichungen kann entnommen werden, daß derartige Zeolithe eine niedrige Eigen-Wasseradsorptionskapazität aufweisen. Wasseradsorptionskapazitäten unter 5 Ma.-% (EP-B-28 938) respektive 8 Ma.-% (EP-B-70 824) des Zeoliths sind als maximal akzeptierbare Grenzen zu betrachten, und es wird in der EP-B-28 938 experimentell bestätigt, daß eine Wasserabsorptionskapazität von 8,5 Ma.-% bei Zeolith eine drastische Verringerung für die Selektivität hervorruft.

In der EP-A-162 733 sind Zeolith-Y-Komponenten für Hydrocrack-Katalysatoren beschrieben, die eine eher feste Porendurchmesserverteilung aufweisen, was im Wesen bedeutet, daß wenigstens 80% des gesamten Porenvolumens aus Poren besteht, die einen Durchmesser von weniger als 2 nm aufweisen und vorzugsweise wenigstens 85% des Gesamtporenvolumens aus Poren besteht, die einen Durchmesser von weniger als 2 nm haben.

In der GB-B-2 114 594 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mitteldestillaten offenbart, worin Katalysatoren verwendet werden, zu denen die sogenannten faujasitischen Zeolithen mit expandierten Poren gehören. Die Porenexpansion, so wird in dieser Patentschrift berichtet, ergab sich aus: Erstens, Bedampfen der faujasitischen Zeolithe bei einer Temperatur von wenigstens 538°C, insbesondere bei einer Temperatur oberhalb 760°C, gefolgt von Kontaktieren der bedampften faujasitischen Zeolithe mit einer Säure, vorzugsweise einer Säure mit einem pH-Wert kleiner als 2. Es sollte festgestellt werden, daß der Kristallinitätsgrad,

der in dem Zeolith mit expandierten Poren verkleibt, mit steigenden Säuremengen drastisch absinkt (siehe Fig. 3 der GB-B-2 114 594). Da das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis im wesentlichen linear ansteigt mit den eingesetzten Säuremengen (siehe Fig. 2), erscheint es so, daß die Kristallinität der nach dem in GB-B-2 114 594 beschriebenen Verfahren behandelten faujasitischen Zeolithen innen abfällt bei steigenden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnissen.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung sollen ein verbessertes Verfahren der vorgenannten Art und eine entsprechende verbesserte Katalysatorenzusammensetzung zur Verfügung gestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung bestimmter modifizierter Y-Zeolithe als Komponenten in Hydrocrackkatalysatoren eine unerwartet hohe Selektivität der/des gewünschten Produkte(s) ergibt zusammen mit einer signifikant geringeren Gasausbeute, verglichen mit Katalysatoren, die auf Y-Zeolith basieren. Darüber hinaus wurde gefunden, daß die Qualität der/des Produkte(s) sich verbesserte, abgesehen von einem geringeren Wasserstoffverbrauch. Diese Verbesserungen sind umso bemerkenswerter, da sie mit Katalysatoren erreicht werden können, eine größere Aktivität zeigen als sie mit Zeolithen des Y-Typs erreichbar ist.

Die Erfindung betrifft somit Materialzusammensetzungen, die als Katalysator (basis) beim Hydroprocessing geeignet sind und aus einem kristallinen Aluminiumsilicatzeolith und einem Bindemittel bestehen, worin das kristalline Aluminiumsilicat einen modifizierten Y-Zeolith darstellt mit einer Elementarzellengröße von unter $24,35\text{\AA}$, einem Kristallinitätsgrad, der bei steigendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnissen wenigstens aufrechterhalten bleibt, einer Wasserabsorptionskapazität (bei 25°C und einem p/p_0 -Wert von 0,2) von wenigstens 8 Ma.-% des modifizierten Zeoliths und einem Porenvolumen von wenigstens $0,25\text{ ml/g}$, wobei zwischen 10% und 60% des Gesamtporenvolumens aus Poren besteht, die einen Durchmesser von wenigstens 8 nm haben.

Dem Vorzug werden Materialzusammensetzungen gegeben, bei denen zwischen 10% und 40% des Gesamtporenvolumens des modifizierten Y-Zeoliths aus Poren besteht, die einen Durchmesser von wenigstens 8 nm haben. Die Porendurchmesserverteilung wird mit Hilfe des Verfahrens bestimmt, das von E. P. Barrett, G. Joyner und P. P. Halenda (J. Am. Soc. 73, 373 (1951)) beschrieben wurde und beruht auf der numerischen Analyse der Stickstoffdesorptionsisotherme. Es sollte festgehalten werden, daß interkristalline Hohlräume ausgeschlossen sind und bei der Bestimmung des prozentualen Anteils des Gesamtporenvolumens, das von Poren ermittelt wurde, die einen Durchmesser von wenigstens 8 nm haben, wenn dieser prozentuale Anteil zwischen 10% und 40% liegt.

Es wurde gefunden, daß hinsichtlich Leistung und Aktivität sehr gute Ergebnisse erhalten werden können, wenn modifizierte Y-Zeolithe verwendet werden, die eine Wasseradsorptionskapazität von wenigstens 10 Ma.-% am Zeolith haben, insbesondere zwischen 10 Ma.-% und 15 Ma.-% des Zeoliths. Die Wasseradsorptionskapazität des modifizierten Zeoliths (Y), der in den Materialzusammensetzungen und/oder Katalysatoren entsprechend der Erfindung vorhanden ist, wird bei 25°C und einem p/p_0 -Wert von 0,2 gemessen. Um die Wasseradsorptionskapazität zu bestimmen, wird der modifizierte Y-Zeolith bei erhöhter Temperatur, zweckmäßig bei 400°C evakuiert und nachfolgend bei 25°C einem Wasserdruck unterworfen, der einem p/p_0 -Wert von 0,2 (Verhältnis des Partialwasserdrucks im Gerät und Sättigungsdruck des Wassers bei 25°C) entspricht.

Die Elementarzellengröße der in den Materialzusammensetzungen enthaltenen modifizierten Y-Zeolithe liegt unter $24,35\text{\AA}$ (bestimmt gemäß ASTM-D-3492) der Zeolith ist in seiner NH_4^+ -Form vorhanden. Es sollte festgehalten werden, daß die Elementarzellengröße nur einer der Parameter ist, der die Eignung der modifizierten Y-Zeolithe bestimmt. Es wurde gefunden, daß auch die Wasseradsorptionskapazität und die Porendurchmesserverteilung sowie die Kristallinität in Betracht gezogen worden ist, um die bemerkenswerten Leistungsverbesserungen, über die bereits berichtet worden ist, zu erreichen.

Im Hinblick auf die Kristallinität sollte festgehalten werden, daß die modifizierten Y-Zeolithe nach der vorliegenden Erfindung wenigstens ihre Kristallinität (im Verhältnis zu einem bestimmten Standard, z. B. Na-Y) beibehalten, wenn man im Vergleich die Kristallinität als eine abhängige Größe des steigenden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnisses ansieht. Im allgemeinen wird die Kristallinität leicht verbessert, beim Vergleich der Modifizierten Y-Zeolithe mit steigenden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnissen.

Die erfindungsgemäßen Materialzusammensetzungen enthalten zweckmäßig 5 bis 90 Ma.-% modifizierten Y-Zeolith und 10 bis 95 Ma.-% Bindemittel. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Materialzusammensetzungen größeren Mengen an modifiziertem Y-Zeolith; 50–85 Ma.-% modifizierten Y-Zeolith und 15–50 Ma.-% Bindemittel sind besonders bevorzugt.

Die in den Materialzusammensetzungen vorhandenen Bindemittel sind zweckmäßig anorganische Oxide oder Gemische anorganischer Oxide. Beispiele geeigneter Bindemittel sind Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Tone, Zirkondioxid, Siliciumdioxid-Zirkondioxid und Siliciumdioxid-Boroxid. Vorzugsweise wird als Bindemittel Aluminiumoxid eingesetzt.

In Abhängigkeit von der gewünschten Elementarzellengröße wird das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis des modifizierten Y-Zeoliths eingestellt. Es gibt viele in der Literatur beschriebene Verfahren, die man für die Einstellung der Elementarzellengröße einsetzen kann. Es wurde gefunden, daß die modifizierten Y-Zeolithe mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis zwischen 4 und 25 als geeignete Zeolithkomponente für die erfindungsgemäßen Materialzusammensetzungen angewandt werden können.

Modifizierten Y-Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zwischen 8 und 15 wird der Vorzug gegeben.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffölen in Produkte mit niedrigerer mittlerer Molekülmasse und niedrigerem mittlerem Siedepunkt, wobei ein Kohlenwasserstofföl bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Anwesenheit von Wasserstoff in Berührung gebracht wird mit einem Katalysator, der einen modifizierten Y-Zeolith enthält mit einer Elementarzellengröße unter $24,35\text{\AA}$, einer Wasseradsorptionskapazität (bei 25°C und einem p/p_0 -Wert von 0,2) von wenigstens 8 Ma.-% des modifizierten Zeoliths und einem Porenvolumen von wenigstens $0,25\text{ ml/g}$, worin zwischen 10% und 60% des gesamten Porenvolumens aus Poren besteht, die einen Durchmesser von wenigstens 8 nm haben, sowie einem Bindemittel und wenigstens einer Hydrierungskomponente eines Metalles der Gruppe VI und/oder wenigstens einer Hydrierungskomponente eines Metalles der Gruppe VIII.

Das umwandelnde Hydrierungsverfahren wird vorzugsweise unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt, die einen modifizierten Y-Zeolith enthalten, bei dem zwischen 10% und 40% des Gesamtporenvolumens (mit Ausnahme interkristalliner Hohlräume) aus Poren besteht, die einen Durchmesser von wenigstens 8 nm haben. Gute Ergebnisse werden erhalten, wenn man modifizierte Y-Zeolithe in den Katalysatorzusammensetzungen verwendet, worin die Wasseradsorptionskapazität wenigstens 10 Ma.-% des modifizierten Zeoliths betrug, insbesondere zwischen 10% und 15 Ma.-% des modifizierten Zeoliths. Das erfindungsgemäße Verfahren wird geeigneterweise unter Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung durchgeführt, die 5 bis 90 Ma.-% des modifizierten Y-Zeoliths enthält und 10 bis 95 Ma.-% Bindemittel, vorzugsweise 50–85 Ma.-% modifizierten Y-Zeolith und 15–50 Ma.-% Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind anorganische Oxide oder Gemische anorganischer Oxide. Beispiele für Bindemittel sind Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Ton, Siliciumdioxid-Zirkoniumoxid und Siliciumdioxid-Boroxid. Bevorzugt wird Aluminiumoxid als Bindemittel eingesetzt. Modifizierte Y-Zeolithe mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis zwischen 4 und 25, insbesondere zwischen 8 und 15, können vorteilhaft als Zeolithkomponenten in Katalysatorzusammensetzungen enthalten sein, die für den Kohlenwasserstoff-Umwandlungsprozeß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise durchgeführt durch Verwendung von Katalysatoren, die zusätzlich zur zeolithischen Komponente und dem Bindemittel eine oder mehrere Komponenten von Nickel und/oder Kobalt und eine oder mehrere Komponenten von Molybdän und/oder Wolfram oder eine oder mehrere Komponenten von Platin und/oder Palladium enthält. Insbesondere werden Hydrierungskomponenten eingesetzt, die zwischen 0,05 und 10 Ma.-% Nickel und zwischen 2 und 40 Ma.-% Wolfram enthalten, berechnet als Metalle pro 100 Ma.-% teile Gesamtkatalysator. Die Hydrierungskomponenten werden vorzugsweise in sulfidischer Form verwendet.

Erfindungsgemäße Gestaltungen von Kohlenwasserstoff-Umwandlungsprozessen sind solche, bei denen eine wesentliche Verringerung von durchschnittlicher Molekülmasse und Siedepunkt erreicht werden kann, indem das Ausgangsgemisch mit einer Katalysatorzusammensetzung in Kontakt gebracht wird, die einen hier bereits beschriebenen modifizierten Y-Zeolith und ein Bindemittel enthält.

Beispiele für derartige Verfahren sind das einstufige Hydrocracken, das Serien-Flow-Hydrocracken sowie das milde Hydrocracken.

Es wird eingeschätzt, daß die erfindungsgemäßen Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren auch bei Arbeitsweisen des Bunker-Typs geeignet sind, d. h. bei Einsatz von Reaktionsgefäßen mit periodischer oder intermittierender Katalysatorenentfernung und -ersatz. Dabei können verschiedene Bunker-Techniken angewendet werden, die im Stand der Technik beschrieben sind.

Als Ausgangsgemische, die zweckmäßig in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, dienen Gasöle, Vakuumgasöle, entasphaltierte Öle, Langreste, katalytisch geackte Kreislauföle, Koksgasöle und andere thermisch geackte Gasöle und synthetische Rohöle, gegebenenfalls aus Teersanden, aus Schieferölen, aus qualitätsverbessernden Verfahren oder Biomasse herrührend. Es können auch Kombinationen verschiedener Ausgangsprodukte eingesetzt werden.

Es kann wünschenswert sein, das Ausgangsgemisch teilweise oder vollständig einem oder mehreren (Hydro)Behandlungsschritten vor dessen Einsatz im erfindungsgemäßen Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren zu unterziehen. Es ist oft als angenehm empfunden worden, das Ausgangsgemisch einer (partiellen) Hydrobehandlung zu unterwerfen. Wenn sehr schwere Ausgangsgemische zu verarbeiten sind, kann es vorteilhaft sein, solche Ausgangsgemische einer (Hydro)-Entmetallisierungsbehandlung auszusetzen.

Geeignete Verfahrensbedingungen sind Temperaturen im Bereich von 250°C bis 500°C, Drücke bis zu 300 bar und Raumgeschwindigkeiten zwischen 0,1 und 10 kg Ausgangsmaterial pro Liter Katalysator pro Stunde ($\text{kg/l} \cdot \text{h}$). Gas/Ausgangsmaterial-Verhältnisse zwischen 100 und 5000 NI/kg Ausgangsmaterial sind zweckmäßig.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren bei einer Temperatur von zwischen 300°C und 450°C, einem Druck zwischen 25 und 200 bar und einer Raumgeschwindigkeit zwischen 0,2 und 5 kg Ausgangsmaterial pro Liter Katalysator pro Stunde durchgeführt. Bevorzugte Gas/Ausgangsmaterial-Verhältnisse liegen zwischen 250 und 2000.

Die im erfindungsgemäßen Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren und insbesondere im Hydrocrackverfahren einzusetzenden Katalysatoren erscheinen als sehr flexibel, da sie in der Lage sind, wegen der ihnen innewohnenden Eigenschaft des begrenzten Übercrackens, Produktfraktionen mit sehr engen Siedegrenzen zu bilden. Daher können sie vorteilhaft bei unterschiedlichen Verfahrensvarianten in Abhängigkeit von der gewünschten Produktliste eingesetzt werden.

Somit ist es möglich, als Ausgangsmaterial eine Kohlenwasserstoffölfraktion zu verwenden, deren Siedebereich leicht über dem Siedebereich des herzustellenden Verfahrensproduktes liegt. Es können allerdings auch wesentlich höher siedende Ausgangsmaterialien eingesetzt werden, um Materialien mit ähnlichem Produkt-Siedebereich herzustellen. Beispielsweise erscheint ein Vakuumgasöl als ausgezeichnetes Ausgangsmaterial, um Mitteldestillate unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators herzustellen — es kann aber auch Schwerbenzin in hohen Ausbeuten hergestellt werden. Bei der Einstellung von beispielsweise der Arbeitstemperatur und/oder dem Rückführungs-Schnittpunkt (bei Arbeitsweise mit Rückführung) erhält man entweder Mitteldestillat oder Schwerbenzin als Hauptprodukt bei gleichzeitig hoher Selektivität im Hinblick auf das gewünschte Produkt.

Ausführungsbeispiel

Die vorliegende Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

a) Herstellung einer modifizierten Y-Zeolith/Bindemittel-Zusammensetzung

Ein handelsüblicher Ammonium-ultrastabiler Zeolith Y mit einer Elementarzellengröße von 24,57 Å, einem Natriumoxidgehalt von 0,12 Ma.-% und einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis von etwa 6 wurde einer Ionenaustauscherbehandlung mit 0,2 M Aluminiumsulfat über eine Stunde unter Rückflußbedingungen unterzogen. Danach wurde das auf diese Weise behandelte Material in Anwesenheit von Dampf über eine Zeit von einer Stunde bei 700°C kalziniert. Das erhaltene kalzinierte Material hatte eine Elementarzellengröße von 24,30 Å und ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis von 6,85.

Das erhaltene Material wurde anschließend einer Ionenaustauschbehandlung mit 0,66 M Aluminiumsulfat für eine Stunde unter Rückflußbedingungen unterzogen, gefolgt von einer Behandlung mit 1 M Ammoniumnitrat unter den gleichen Bedingungen. Diese Behandlung wurde einmal wiederholt.

Der erhaltene modifizierte Y-Zeolith hatte eine Elementarzellengröße von 24,33 Å und ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis von 9,85. 466 g modifizierter Zeolith Y mit einer Elementarzellengröße von 24,33 Å, einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molarverhältnis von 9,85, einer Wasseradsorptionskapazität (bei 25°C und einem p/p_0 -Wert von 0,2) von 11,3 Ma.-%, einem Stickstoffporenvolumen von 0,40 ml/g, worin 18% des gesamten Porenvolumens aus Poren bestand, die einen Durchmesser größer als 8 nm hatten und einen Glühverlust (550°C) von 14,1 Ma.-%, wurden mit 135 g hydriertem Aluminiumoxid (Boehmit, aus Condea) mit einem Glühverlust von 25,8 Ma.-% vermischt.

Danach wurde eine Lösung von 5 g Essigsäure und 332,6 g Wasser zu dem pulverförmigen Gemisch gegeben. Nach dem Mahlen des erhaltenen Gemisches wurde es in einem Bonnot-Extruder extrudiert, der mit einer Mundstückplatte versehen war und 1,5 mm Extrudate ergab. Die erhaltenen Extrudate wurden 2 Stunden bei 120°C getrocknet und dann 2 Stunden bei 500°C kalzinert. Die erhaltenen Extrudate hatten ein Wasserporenvolumen von 0,66 ml/g.

b) Herstellung der Katalysatorzusammensetzung

50 g der nach dem im Beispiel 1 a) beschriebenen Verfahren hergestellten Extrudate wurden bei 450°C für eine Stunde getrocknet, bevor sie mit 33 ml einer Lösung imprägniert wurden, die aus 25 g einer Lösung, hergestellt durch Vermischen von 214,3 g einer Nickelnitratlösung (14 Ma.-% Ni), 150 g Wasser und 137 g Ammoniummetawolframat (69,5 Ma.-% W), und 8 g Wasser bestand. Die imprägnierten Extrudate wurden eine Stunde unter Verwendung einer Umwälzvorrichtung homogenisiert. Schließlich wurden die metallhaltigen Extrudate zwei Stunden bei 120°C getrocknet und bei 500°C eine Stunde kalzinert. Der erhaltene Katalysator enthielt 2,6 Ma.-% Nickel und 8,2 Ma.-% Wolfram. Der fertige Katalysator enthielt 77,5 Ma.-% modifizierten Y-Zeolith und 22,5 Ma.-% Bindemittel (basierend auf der Gesamtmenge Zeolith und Bindemittel auf Trockenbasis).

c) Hydrocrackversuche

Der in Beispiel 1 b) beschriebene Katalysator wurde einem Hydrocrack-Leistungstest unterzogen unter Einsatz eines Vakuumgasöls mit niedrigem Schwefel- und niedrigem Stickstoffgehalt, das die folgenden Eigenschaften aufwies:

C (Ma.-%) :	86,2
H (Ma.-%) :	13,8
d(70/4) :	0,826
Viskosität (100°C) :	4,87 cS (ASTM-D-445)
Viskosität (60°C) :	12,43 cS (ASTM-D-445)
RCT (Ma.-%) :	0,05 (ASTM-D-542)
Anfangssiedepunkt :	205°C
10/20 :	332/370
30/40 :	392/410
50/60 :	428/448
70/80 :	467/492
90 :	525
Endsiedepunkt :	598

Der Katalysator wurde zuerst einer prä-sulfidierenden Behandlung durch langsames Erwärmen in einer 10 Vol.-% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ -Atmosphäre auf eine Temperatur von 370°C unterzogen. Der Katalysator wurde in einer 1:1 Verdünnung mit 0,2 mm SiC-Äpfeln unter den folgenden Bedingungen getestet: WHSV $1,1 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, H_2S -Partialdruck 1,4 bar, Gesamtdruck 130 bar und Gas/Ausgangsmaterialverhältnis 1000 Nl kg^{-1} . Der Versuch wurde in durchgängiger Verfahrensweise durchgeführt.

Bei einer Hydrocrack-Arbeitsweise in der Kerosin-Version des Verfahrens wurde die Katalysatorleistung bei 70 Ma.-% Umwandlung von 300°C⁺-Siedepunktmaterial in Ausgangsmaterial ausgedrückt, nachdem sich der Katalysator stabilisiert hatte.

Man erhielt die folgenden Ergebnisse:

erforderliche Temperatur (70% Umwandl. von 300°C⁺): 318°C
Verteilung von 300°C⁺-Produkt (in Ma.-%)

C_1 - C_4 :	7
C_5 -130°C:	46
130°C-300°C:	47

Der chemische Wasserstoffverbrauch betrug bis zu 1,2 Ma.-%.

Beispiel 2

Der Hydrocrackversuch, wie er im Beispiel 1 c) beschrieben worden ist, wurde in der Schwerbenzin-Version des Verfahrens wiederholt, d. h. der Katalysator, wie er im Beispiel 1 b) beschrieben wurde, wurde prä-sulfidiert, während Ausgangsmaterial und Arbeitsweise dem Beispiel 1 c) entsprachen. In diesem Falle wurde die Leistung bei 70 Ma.-% Umwandlung von 180°C⁺-Siedepunktmaterial in Ausgangsmaterial ausgedrückt. Man erhielt die folgenden Ergebnisse:

erforderliche Temperatur (70% Umwandl. von 180°C⁺): 321°C
Verteilung des 180°C⁺-Produktes (in Ma.-%)

C_1 - C_4 :	11
C_5 -65°C:	21
65°C-180°C:	68

Der chemische Wasserstoffverbrauch betrug bis zu 1,3 Ma.-%.

Vergleichsbeispiel

Ein handelsüblicher ultrastabiler Y-Zeolith mit einer Elementarzellengröße von 24,56 Å, einer Wasseradsorptionskapazität von 24 Ma.-% (bei 25°C und einem p/p_0 -Wert von 0,2) und einem Stickstoffporenvolumen von 0,38 ml/g, worin 8% des Gesamtporenvolumens aus Poren mit einem Durchmesser von größer als 8 nm bestand, wurde mit hydratisiertem Aluminiumoxid und einer Lösung aus Nickelnitrat und Ammoniummeta-Wolfram behandelt, so daß ein Katalysator erhalten wurde, der 2,6 Ma.-% Nickel und 8,2 Ma.-% Wolfram enthielt.

Der Vergleichskatalysator wurde wie im Beispiel 1 c) prä-sulfidiert und beim gleichen Ausgangsmaterial eingesetzt. Beim Arbeiten nach der Kerosin-Variante (d. i. Ausdrücken der Katalysatorleistung bei 70 Ma.-% Umwandlung von 300°C⁺-Siedepunktmaterial im Ausgangsstoff) und nach Stabilisierung des Katalysators erhielt man die folgenden Ergebnisse:

Temperaturerfordernis (70% Umwandlung von 300°C⁺): 325°C

Verteilung von 300°C⁻-Produkt (in Ma.-%):

C₁-C₄: 13
C₅-130°C: 57
130°C-300°C: 30

Der chemische Wasserstoffverbrauch betrug bis 1,5 Ma.-%.

Der Vergleichskatalysator wurde auch einem Versuch, wie er im Beispiel 2 beschrieben wurde, unterzogen, d. h. der Schwerbenzin-Version des Verfahrens. Man erhielt die folgenden Ergebnisse:

Temperaturerfordernis: 325°C

Verteilung von 180°C⁻-Produkt (in Ma.-%):

C₁-C₄: 16
C₅-65°C: 26
65°C-180°C: 58

Der chemische Wasserstoffverbrauch betrug 1,5 Ma.-%.

Es ist ersichtlich, daß der Katalysator aktiver und selektiver ist als Katalysatoren auf Basis bekannter ultrastabiler Y-Zeolithe. Auch der chemische Wasserstoffverbrauch ist leicht reduziert.