



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85660

C (15) Patenttiapöytäkirja
Patent meddelat 25 05 1993

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 01J 29/08 // C 10G 47/20

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	871678
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	15.04.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	15.04.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	16.10.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	14.02.92

(71) Hakija - Sökande

1. UOP Inc., 25 East Algonquin Road, Des Plaines, Ill., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Steigleder, Karl Z., 772 Western Avenue, Glen Ellyn, Ill., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Parannettu hydrokrakkauskatalyytti ja hydrokrakkausprosessi
Förbättrad hydrokrackningskatalysator och hydrokrackningsprocess

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 162733 (B 01J 29/08)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu parannettuun vetykrakkaavaan katalyyttiin keskitislejakeiden tuottamiseksi, joka katalyytti käsittää ensimmäistä muokattua Y-zeoliittikomponenttia ja toista muokattua Y-zeoliittikomponenttia sekoitetussa tulenkestävää epäorgaanista oksidia olevaan matriisiin ja hydraaviin metalleihin. Yksikkökoppien keskimääräinen koko ensimmäisessä ja toisessa muokatussa Y-zeoliitissa on noin 24,20 - 24,35 Å kuitenkin niin, että yksikkökoppien keskimääräisen koon välinen ero näissä zeoliiteissa on vähintään 0,1 Å.

Uppfinningen avser en hydrokrackningskatalysator för framställning av en medeldestillatfraktion, innefattande en första modifierad Y-zeolitkomponent och en andra modifierad Y-zeolitkomponent blandade med en eldfast matris av oorganisk oxid och hydrogeneringsmetaller. Den första och andra modifierade Y-zeolitens enhetsceller har storleken ca 24,20 - 24,35 Å och en skillnad mellan sina respektive enhetsceller om åtminstone 0,1 Å.

Parannettu hydrokrakkauskatalyytti ja hydrokrakkausprosessi

5 Tätä keksintöä voidaan soveltaa hiilivetyjen katalyytti-
seen konversioon. Keksintö kohdistuu uuteen katalyyttiin,
jota voidaan käyttää hydrokrakkaukseen tähtäävissä proses-
seissa. Keksintö kohdistuu erityisemmin parannettuun hydro-
krakkauskatalyyttiin, jolla todetaan odottamatonta ja poik-
keuksellista aktiivisuutta ja selektiivisyyttä sekä kykyä
10 vastustaa deaktivoitumista, kun sitä käytetään raskaista
kaasuöljyistä ja muista vastaavista keskitisleistä tuottavas-
sa hydrokrakkausprosessissa hydrokrakkausolosuhteissa.

15 Monet jalostamot tuottavat nykyään keskitisletuotteita,
kuten lentopetrolia ja dieselöljyä, hydrokrakkaamalla syöt-
tönä käytettyä raskasta kaasuöljyä. Tämän syötön kiehumis-
piste on tavallisesti suurin piirtein alueella 343-566°C.
Hydrokrakkauksen tuotteet saadaan saattamalla raskas öljy
kosketuksiin korotetussa lämpötilassa ja paineessa, vedyn
20 läsnäollessa, sopivan hydrokrakkaavan katalyytin kanssa.
Keskitisleenä saatavan jakeen kiehumispiste on noin
149-371°C. Nykyään jalostamojen pääasiallisen mielenkiinnon
kohteena on keskitisleiden tuotannon lisääminen hydrokrak-
kaavalla prosessilla. Keskitisleiden tuotantoa saadaan
25 lisätyksi parantamalla hydrokrakkaavassa prosessissa käyte-
tyn katalyytin katalyyttisiä ominaisuuksia.

Aktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus ovat ne kolme
tärkeintä katalyyttistä ominaisuutta, joiden perusteella
30 hydrokrakkaava katalyytti arvioidaan. Aktiivisuus määrite-
tään tavallisesti vertaamalla toisiinsa niitä lämpötiloja,
joissa erilaisia katalyyttejä on käytettävä hydrokrakkauk-
sessa vallitsevien muiden olosuhteiden pysyessä muuttumat-
tomina, kun prosessissa käytetään samaa syöttöä, ja kun
35 siinä pyritään tietyn lämpötilan alapuolella kiehuvien
tuotteiden samaan konversionopeuteen. Mitä alhaisempi on
se lämpötila, jossa tietty katalyytti on aktiivinen, sitä
aktiivisempi tämä katalyytti on tietyssä prosessissa. Hydro-

krakkaavan katalyytin selektiivisyys on mitta toivotun tuotteen saannosta. Stabiilisuus on mitta siitä, miten hyvin katalyytin aktiivisuus ja selektiivisyys säilyy pitkien ajanjaksojen ajan käsiteltäessä sillä tiettyä hiilivetysyöt-
5 töä. Stabiilisuus mitataan yleensä määrittämällä lämpötilan vuorokautinen muuttumisnopeus, joka on välttämätön tietyn konversionopeuden ylläpitämiseksi.

Hydrokrakkaavan katalyytin tavoitteena on saada aikaan katalyytti, jonka aktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus on mahdollisimman suuri. Hydrokrakkaavissa prosesseissa käytetyt katalyytit käsittävät tavallisesti ryhmään VIII kuuluvan metallikomponentin (joka on siis valittu ryhmän VIII ja platinaryhmän metalleista) yhdistettynä ryhmään
15 VIB kuuluvaan metallikomponenttiin (eli kromiin, molybdeenin tai volframiin), jotka molemmat on sekoitettu huolellisesti kantajamateriaaliin. Katalyyttien aktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus vaihtelevat huomattavasti erilaisia kantajia käytettäessä. Hydrokrakkauksen alalla
20 tunnetut kantajamateriaalit ovat huokoisia, tulenkestäviä epäorgaanisia oksidimateriaaleja, kuten amorfista silikaaluminiaa, aluminaa ja muita vastaavia, tai kiteisiä aluminosilikaattizeoliitteja, joista mainittakoon zeoliitti Y. Olenneaisesti tulenkestävistä oksideista muodostuvien kantajamateriaalien aktiivisuus on yleensä suhteellisen huono,
25 mutta niiden selektiivisyys on hyvä, kun taas zeoliiteista muodostuvien kantajamateriaalien aktiivisuus on yleensä hyvä ja selektiivisyys huono.

Näin ollen esillä olevan keksinnön pääasiallisena tavoitteena on saada aikaan hydrokrakkaava katalyytti, jonka katalyyttiset ominaisuudet hiilivetyjen hydrokrakkaamiseksi ovat erinomaiset. Keksinnön tavoitteena on erityisemmin saada aikaan katalyytti, jonka aktiivisuus, selektiivisyys
35 ja stabiilisuus hydrokrakkauksessa on parantunut alalla aikaisemmin käytettyihin katalyytteihin verrattuna. Keksinnön tavoitteena on lisäksi saada aikaan hydrokrakkaava katalyytti, jonka katalyyttiset ominaisuudet ovat erinomai-

- set ajatellen raskaiden kaasuöljyjen konvertoimista keskitisletuotteiksi. Edelleen, keksinnön tavoitteena on saada aikaan tuki- tai kantajamateriaali, jota voidaan käyttää hydrokrakkaavissa prosesseissa. Keksin-
nön tavoitteena on
5 myös saada aikaan parannettu hydrokrakkaava prosessi raskaiden kaasuöljyjen muuntamiseksi keskitisletuotteiksi. Keksin-
nön nämä ja muut tavoitteet ja edut ovat ilmeisiä keksinnön seuraavan kuvauksen perusteella.
- 10 Lukuisissa patenttijulkaisuissa kuvataan krakkaavia katalyyttejä, jotka käsittävät matriisina toimivaan epäorgaaniseen oksidiin dispergoitujen zeoliittien seoksia.
- US-patenttijulkaisussa 4 419 271 kuvataan hydrokrakkaava
15 katalyytti, jota voidaan käyttää keskitisleöljyjen tuottamiseen, ja joka käsittää yhden tai useamman hydraavan komponentin, jonka kantajana toimii kiteistä aluminosilikaattizeoliittia ja aluminamatriisiin dispergoitua silika-alumi-
naa sisältävä perustamateriaali. Tässä patenttijulkaisussa
20 esitetään, että yhdestä tai useammasta kiteisestä aluminosilikaatista, jolla on krakkaavaa aktiivisuutta, muodostuva seos voidaan dispergoida kaksoismatriisiin. Tässä julkaisussa ei kuitenkaan mainita ainoatakaan zeoliittien erityistä seosta.
- 25 US-patenttijulkaisussa 4 287 048 kuvataan hydrokrakkaava katalyytti, joka käsittää erittäin stabiilia Y-tyyppin zeoliittia ja kiteistä zeoliittia, jossa on pieniä huokosia, kuten mordeniittia, matriisina toimivassa epäorgaanisessa
30 oksidissa.
- US-patenttijulkaisussa 4 137 152 kuvataan krakkausprosessi, jossa käytetään faujasiitin ja mordeniitin seosta.
- 35 US-patenttijulkaisussa 3 894 934 kuvataan hiilivetyjen katalyyttinen krakkausprosessi, jossa käytetään suuria huokosia käsittävää zeoliittia ja pieniä huokosia käsittävää zeoliit-

tia, kuten zeoliittia ZSM-5, jotka on dispergoitu yhteiseen matriisiin.

5 US-patenttijulkaisussa 3 702 886 kuvataan ZSM-5-zeoliitin käyttö joko yksin tai yhdistettynä muihin materiaaleihin, kuten zeoliitteihin tai inertteihin materiaaleihin, hiilivetyjen katalyyttiseksi krakkaamiseksi.

10 US-patenttijulkaisussa 3 804 747 kuvataan hiilivetyjen konversioprosessi, jossa käytetään zeoliittien X ja Y seosta.

15 US-patenttijulkaisussa 3 758 403 kuvataan krakkaava katalyyttiyhdistelmä, joka käsittää suuria huokosia sisältävää zeoliittia, kuten zeoliittia Y, sekä pieniä huokosia sisältävää zeoliittia, kuten zeoliittia ZSM-5, silikamatriisissa. Matriisi voi olla aktiivista tai inaktiivista, kuten silika-aluminaa tai aluminaa. ZSM-5-tyyppisen zeoliitin käyttö johtaa siihen, että prosessista saadaan polttoainetta, jonka oktaaniluku on suurentunut.

20 US-patenttijulkaisussa 3 769 202 kuvataan kahden erilaisen zeoliitin seosta käsittävä yhdistelmä-katalyytti, jossa toisen zeoliitin huokoskoko on suurempi kuin 0,8 nm, ja toisen zeoliitin huokoskoko on pienempi kuin 0,7 nm. Zeoliitit on sekoitettu matriisina toimivaan epäorgaaniseen oksidiin, kuten silika-aluminaan. Katalyyttiä voidaan käyttää hiilivetyjen krakkaamiseen ja hydrokrakkaamiseen.

30 US-patenttijulkaisussa 3 925 195 kuvataan krakkausprosessi, jossa käytetty katalyytti käsittää seoksen, joka muodostuu harvinaista maametallia ja vetyä sisältävästä Y-tyypin zeoliitista ja vedyllä tai siirtymämetallilla vaihdetusta mordeniitista, kalsiumvaihdetusta tyypin A zeoliitista tai vetyvaihdetusta erioniitista ja amorfisesta matriisista.

35 US-patenttijulkaisussa 3 764 520 kuvataan kahden erilaisen zeoliitin seoksen käsittävä katalyytti, jossa toisen zeoliitin huokoskoko on 0,6-1,5 nm ja toisen huokoskoko on alle

0,6 nm, ja jossa tämä seos on yhdistetty epäorgaanista oksidia olevaan kantajaan. Katalyyttiä voidaan käyttää hiilivetyjen konversioprosesseissa parantamaan selektiivisyyttä.

5

US-patenttijulkaisussa 4 477 336 kuvataan krakkaava katalyyttiyhdistelmä, jonka käsittämä seos muodostuu Y-zeoliitista, jota ei ole dealuminoitu, ja jossa yksikkökopin koko on $2,46 \pm 0,01$ nm, sekä dealuminoidusta Y-zeoliitista, jossa yksikkökopin koko on vähemmän kuin 2,44 nm.

10

Keksinnön mukaisesti sen puitteissa saadaan aikaan katalyyttiseos, joka käsittää vähintään ensimmäisen Y-tyyppisen kiteisen, aluminosilikaatista muodostuvan zeoliittikomponentin ja toisen Y-tyyppisen kiteisen, aluminosilikaatista muodostuvan zeoliittikomponentin yhdistelmän sekoitettuna huolellisesti tulenkestävää epäorgaanista oksidia olevaan matriisiin, jossa katalyyttiseoksessa mainitun ensimmäisen ja toisen zeoliitin muodostavien yksikkökoppien keskimääräinen koko on suurin piirtein alueella 2,420-2,435 nm, ja jossa mainitun ensimmäisen ja toisen zeoliitin muodostavien yksikkökoppien keskimääräisen koon välinen ero on vähintään 0,01 nm.

20

Keksinnön toisessa suoritussuorituksessa saadaan aikaan hydrokrakkaava katalyyttiseos, joka käsittää hydraavan komponentin, vähintään ensimmäisen Y-tyypin kiteisen, aluminosilikaattia olevan komponentin ja toisen Y-tyypin kiteisen, aluminosilikaattia olevan komponentin yhdistelmän sekoitettuna huolellisesti tulenkestävää epäorgaanista oksidia olevaan matriisiin, jossa katalyyttiseoksessa mainitun ensimmäisen ja toisen zeoliitin muodostavien yksikkökoppien keskimääräinen koko on suurin piirtein alueella 2,420-2,435 nm, ja jossa mainitun ensimmäisen ja toisen zeoliitin muodostavien yksikkökoppien keskimääräisen koon välinen ero on vähintään 0,01 nm.

25

30

35

Tämän lisäksi keksinnössä saadaan aikaan katalyyttinen hydrokrakkaava prosessi alle 371°C:n lämpötilassa kiehuvi-
en keskitisleöljyjen tuottamiseksi käyttäen jompaa kumpaa
edellä mainittua katalyyttiseosta.

5

Esillä olevan keksinnön mukainen katalyytti käsittää vähin-
tään kaksi Y-tyypin zeoliittikomponenttia yhdistettynä
epäorgaaniseen matriisiin.

- 10 Alalla on jo aikaisemmin todettu, että zeoliittikatalyyttejä
voidaan valmistaa joko luonnollisista tai synteettisistä
zeoliiteista, ja niitä voidaan käyttää hiilivetyjen kon-
versioon. Tunnettuja zeoliitteja ovat esimerkiksi luonnolli-
set zeoliitit, kuten faujasiitti, mordeniitti, erioniitti
15 ja tsabasiitti, sekä synteettiset zeoliitit A, L, S, T, X
ja Y. Zeoliitit ovat yleisesti ottaen metallia sisältäviä
aluminosilikaatteja, joiden kiderakenne on sellainen, että
kunkin kiteen sisällä on käytettävissä suhteellisen suuri
adsorptiopinta. Zeoliitit koostuvat pääasiallisesti SiO_4 -
20 ja AlO_4 -tetraedrien muodostamista kolmiulotteisista kehys-
rakenteista, jossa tetraedrit ovat ristikittoutuneet yhtei-
sen happiatomin välityksellä. Alumiinia sisältävän tetra-
edrin elektrovalenssia tasapainottavat kiteen sisään sulkeu-
tuneet kationit, esimerkiksi metalli-ionit, ammoniumionit,
25 amiinikompleksit tai vetyionit. Huokostilat ovat voineet
täyttyä vedellä tai muilla adsorboituneilla molekyyleillä.
Kiteiset zeoliitit esiintyvät normaalisti alkalimetallimuo-
dossa tai ne valmistetaan tähän muotoon, joka on yleensä
inaktiivinen ajatellen hiilivetyjen katalyyttistä krakkaa-
30 mista.

- Esillä olevassa keksinnössä tarkastellaan zeoliittikompo-
nentteja, joilla on krakkaavaa aktiivisuutta. Zeoliittien,
joilla on krakkaavaa aktiivisuutta, tuottamiseksi mainitut
35 alkalimetallit korvataan tavallisesti moniarvoisilla, metal-
lia sisältävillä kationeilla, vetyioneilla tai vetyionien
esiasteilla (esimerkiksi ammoniumionilla). Tämä kationien
korvaaminen toteutetaan yleensä ionivaihdolla, joka on

alalla hyvin tunnettu menetelmä, ja jossa natriummuotoinen tai muun alkalimetallin muodossa oleva zeoliitti saatetaan kosketuksiin vetyioneja, ammoniumioneja, harvinaisten maame-

5 tallien ioneja tai muita sopivia kationeja sisältävän vesiliuoksen kanssa. Jo silloinkin, kun vain osa natriumioneista korvataan, saadaan aikaan zeoliittia, jolla on jonkin verran krakkaavaa aktiivisuutta, mutta vasta siinä tapauksessa, että alkalimetallin pitoisuus saadaan pienemmäksi kuin 5 paino-%, mielellään pienemmäksi kuin 1 paino-%, ja

10 mieluiten pienemmäksi kuin noin 0,5 paino-% (alkalimetallin oksideina laskettuna), tuloksena on materiaali, jolla on olennaista krakkaavaa aktiivisuutta.

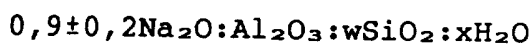
Y-tyypin zeoliitti kuvataan yleisesti US-patenttijulkaisussa

15 3 130 007, joka liitetään oheen tällä viittauksella. Zeoliitin Y kiteet muodostuvat pääasiallisesti SiO_4 - ja AlO_4 -tetraedrien kolmiulotteisista kehysrakenteista, joissa tetraedrit ovat ristisitoutuneet yhteisen happiatomin avulla. Kunkin alumiinia sisältävän tetraedrin elektrovalenssia

20 tasapainottaa kationin, kuten alkalimeralli-ionin, läsnäolo aluminosilikaattia olevassa kehysrakenteessa. Kehysrakenteen tyhjät tilat ovat täyttyneet vesimolekyyleillä.

Zeoliitin Y kemiallinen kaava voidaan esittää oksidimoolien avulla seuraavasti:

25



jossa luvun w arvo on suurempi kuin kolme ja korkeintaan

30 6, ja luvun x arvo voi olla korkeintaan 9.

Esillä olevassa keksinnössä käytettäviä Y-tyypin zeoliittikomponentteja voidaan muokata millä tahansa tunnetulla tekniikalla. Edullisia ovat Y-tyypin zeoliitit, joita on

35 lämpökäsitelty vedyn läsnäollessa yli 500°C :n lämpötiloissa. Vedyn läsnäollessa toteutettava lämpökäsittely kuvataan teoksessa Dwyer, J., Zeolite Structure, Composition and

Catalysis, Chemistry and Industry, Issue n:o 7, 2. huhtikuuta 1984, joka liitetään oheen tällä viittauksella.

- Käytettävästä Y-tyypin zeoliitista riippumatta yksikkökoppien koon kussakin zeoliittikomponentissa on oltava suurin piirtein alueella 2,420-2,435 nm. Edullisessa suoritussuorituksessa katalyyttiseos käsittää ensimmäisen ja toisen zeoliittikomponentin, joissa kummassakin yksikkökoppien koko on alueella 2,420-2,435 nm. Yksikkökoppien keskimääräisen koon välinen ero näissä kahdessa zeoliittikomponentissa on vähintään 0,01 nm. Ensimmäisen ja toisen zeoliittikomponentin välinen painosuhde on noin 0,1-10:1, mielellään 1,0:1,0. Ensimmäistä zeoliittikomponenttia voi olla läsnä määränä, joka on noin 1,0-20,0 paino-%, mielellään 5,0 paino-%.
- Toista zeoliittikomponenttia voi olla läsnä määränä, joka on noin 1,0-20,0 paino-%, mielellään 5,0 paino-%.

- Katalyyttiseos käsittää myös tulenkestävää epäorgaanista oksidia olevaa matriisia. Katalyyttiseos käsittää oksidimatriisia 2-98 paino-%, mielellään 5-95 paino-%. Matriisi voi olla mitä tahansa tunnettua tulenkestävää epäorgaanista oksidia, kuten aluminaa, magnesiaa, silikaa, titaniaa, zirkoniaa ja muita vastaavia sekä näiden oksidien seosta.

- Edullinen matriisi on silika-aluminaa tai aluminaa. Kaikkein edullisin matriisi on seos, joka muodostuu silika-aluminasta ja aluminasta, jolloin mainitun silika-aluminan osuus mainitusta matriisista on 5-95 paino-%, ja jolloin silikan kokonaispitoisuus mainitussa matriisissa on 1-75 paino-%.

- Silika-aluminaa oleva matriisi on mielellään aluminan ja silikan välistä yhdistelmäateriaalia. Erityisenä esimerkkinä mainittakoon, että tyydyttävä matriisimateriaali voi sisältää ekvimolaariset määrät aluminaa ja silikaa tai 63 paino-% silikaa. Yleensä matriisi käsittää noin 10-90 paino-% aluminaa. Matriisi voidaan muodostaa millä tahansa lukuilla, kyseisellä alalla aikaisemmin suhteellisen hyvin määritellyillä tekniikoilla. Tällaisia tekniikoita ovat esi-

merkiksi luonnollisen saven, hiekan tai maa-aineksen käsittelemisen hapolla, tai samanaikainen tai peräkkäinen saostaminen hydrosoleista. Näitä tekniikoita käytetään usein yhdessä yhden tai useamman aktivoivan käsittelyn kanssa, joista mainittakoon kuumalla öljyllä vanhentaminen, höyrykäsittely, kuivaus, hapetus, pelkistys, kalsinointi, jne. Matriisin tai kantajan huokosrakennetta, joka määritellään tavallisesti pinta-alan, huokosten halkaisijan ja huokosten tilavuuden perusteella, voidaan kehittää tiettyihin rajoihin pääsemiseksi millä tahansa sopivalla menetelmällä, joista mainittakoon hydrosolin ja/tai hydrogeelin vanhentaminen hallituissa happamissa tai emäksisissä olosuhteissa, ympäristön lämpötilassa tai korotetussa lämpötilassa, tai kantajan geeliyttäminen kriittisessä pH-arvossa tai kantajan käsitteleminen erilaisilla epäorgaanisilla tai orgaanisilla reagensseilla. Matriisin, jonka käyttö voidaan hyväksyä oheisen keksinnön mukaisessa menetelmässä, pinta-ala on noin 200-400 neliömetriä grammaa kohden, huokosten halkaisija on noin 2-30 nm, huokosten tilavuus on noin 0,1-0,8 millilitraa grammaa kohden ja sen ilmeinen irtopaino on suurin piirtein alueella 0,50-0,90 grammaa/cm³.

Aluminaa oleva matriisimateriaali voi olla mitä tahansa lukuisista vettä sisältävistä alumiinioksideista tai aluminageeleistä valittua materiaalia, joista mainittakoon alfa-aluminan monohydraatti, jolla on boehmiitin rakenne, alfa-aluminan trihydraatti, jolla on gibbsiittirakenne, beeta-aluminan trihydraatti, jolla on bayeriittirakenne, ja muut vastaavat. Erityisen edullista aluminaa kutsutaan Ziegler-aluminaksi, ja sen tunnusomaiset piirteet esitetään US-patenttijulkaisuissa 3 852 190 ja 4 012 313, joissa se kuvataan nimellä Ziegler myönnetyn US-patenttijulkaisun 2 892 858 mukaisen, korkeampien alkoholien muodostumiseen tähtäävän Ziegler'in synteesireaktion sivutuotteeksi. Edullista aluminaa on tällä hetkellä saatavana yhtiön Continental Oil Company jaostosta Conoco Chemical Division tavaramerkkinä "Catapal". Tämä materiaali on erittäin puhdasta alfa-aluminan monohydraattia (boehmiittia), josta on todettu

saatavan erittäin puhdasta gamma-aluminaa korkeassa lämpötilassa kalsinoinnin jälkeen.

5 Tulee ymmärtää, ettei keksinnön mukaisen katalyytin täsmällisten fysikaalisten ja/tai kemiallisten ominaisuuksien katsota rajoittavan keksinnön tavoitteita. Katalyytti voi olla esimerkiksi tabletteina, puristeina, rakeina, rikottuina kappaleina, palloina tai muissa erityisissä muodoissa, joista on muodostettu kiinteä peti reaktiovyöhykkeeseen, 10 ja tämän petin läpi johdettava syöttö voi olla neste- tai höyryfaasina tai faasien seoksena, ja se voi virrata alhaalta ylöspäin tai ylhäältä alaspäin. Vaihtoehtoisesti katalyytti voidaan valmistaa sellaiseen sopivaan muotoon, jota voidaan käyttää liikkuvan petin käsittävissä reaktiovyöhykkeissä, joiden läpi hiilivetyisyöttö ja katalyytti virtaavat 15 joko vastavirtaan tai myötävirtaan, tai jota voidaan käyttää leijutetun kiintoaineen avulla toteutetuissa prosesseissa, joissa syöttö johdetaan ylöspäin hienojakoisesta katalyyttistä muodostuvan turbulentin petin läpi, tai jota voidaan 20 käyttää suspensioprosessissa, jossa katalyytti lietetään syöttöön, ja tuloksena oleva liete kuljetetaan reaktiovyöhykkeeseen. Mistä tahansa edellä mainitusta prosessista saadut reaktiotuotteet erotetaan katalyyttistä, paisutetaan ilmakehän paineeseen ja jaetaan jakeiksi, jotta tuotteen 25 eri komponentit saataisiin talteen. Vetyä ja muuntumatta jääneitä materiaaleja kierrätetään toivottaessa.

Katalyyttihiukkaset voidaan valmistaa millä tahansa alalla tunnetulla menetelmällä, mukaan luettuina hyvin tunnetut 30 öljypisara- ja suulakepuristusmenetelmät. Öljypisaramenetelmän tapauksessa katalyyttihiukkaset voidaan valmistaa suspendoimalla ensin valittuja zeoliittijauheita sopivaan sooliin. Sooliin voidaan sisällyttää myös aktiivisia metallikomponentteja. Tämän jälkeen sooliseos voidaan johtaa 35 pisaroina öljyhauteeseen, jota pidetään korotetussa lämpötilassa, ja soolipisaroita pidetään öljyhauteessa niin kauan, kunnes ne muuttuvat geeliytyneiksi palloiksi. Sitten nämä pallomaiset hiukkaset voidaan poistaa öljyhauteesta, minkä

- jälkeen niitä vanhennetaan suspendoivassa väliaineessa, korotetussa lämpötilassa sopivan pituisen ajanjakson ajan. Pallomaiset hiukkaset voidaan sitten kuivata ja kalsinoida. Mikäli aluminaa tai silika-aluminaa oleva oksidimatriisi on toivottu, niin öljypisaramenetelmä voidaan toteuttaa US-patenttijulkaisun 2 620 314 tai 3 003 972 mukaisesti, vastaavasti, joiden julkaisujen sisältö liitetään oheen tällä viittauksella.
- 10 Toinen sopiva ja edullisempi menetelmä keksinnön mukaisen katalyyttiseoksen valmistamiseksi käsittää valikoitujen zeoliittien ja aluminan sekä amorfisen silika-aluminan hieromisen keskenään. Sekoitettavat komponentit murskataan mielellään jauhemaiseen muotoon ennen niiden sekoittamista.
- 15 Seokseen voidaan myös sisällyttää aktiivisia metallikomponentteja. Hieromisen jälkeen seos suulakepuristetaan sellaisen suuttimen läpi, jonka käsittämät reiät, esimerkiksi pyöreät reiät, sopivat sylinterimäisen suulakepuristemateriaalin tuottamiseen. Suulakepuriste voidaan katkoa 1,25-0,62
- 20 cm:n pituisiksi kappaleiksi, jotka kuivataan ja kalsinoidaan sitten korotetuissa lämpötiloissa ja alalla tunnetuissa olosuhteissa.
- Sen lisäksi, että hydraavat komponentit voidaan sekoittaa katalyyttiin ennen öljypisara- tai suulakepuristusmenetelmää tai näiden menetelmien aikana, nämä komponentit voidaan yhdistää katalyyttiin kyllästämällä katalyytti niillä sen jälkeen, kun valitut zeoliitit ja tulenkestävää epäorgaanista oksidia olevat materiaalit on sekoitettu toisiinsa,
- 30 kuivattu ja kalsinoitu. Hydraavalla komponentilla kyllästäminen voidaan toteuttaa millä tahansa alalla tunnetulla menetelmällä, joista mainittakoon haihtumiseen, upottamiseen ja vakuuissa kyllästämiseen perustuvat tekniikat. Kuivatut ja kalsinoidut hiukkaset saatetaan yleensä kosketuksiin yhden tai useamman, toivottua hydraavaa komponenttia liuenneessa muodossa sisältävän liuoksen kanssa. Riittävän pitkän kosketusajan jälkeen saadut yhdistelmähiukkaset kuivataan

ja kalsinoidaan lopullisten katalyyttihiukkasten tuottamiseksi.

Mainitut hydraavat komponentit ovat katalyyttisesti aktiivisia materiaaleja, jotka valitaan ryhmään VIB ja ryhmään VIII kuuluvista metalleista ja niiden yhdisteistä. Katalyyttisesti aktiivisten komponenttien määrä lopullisessa komponentissa on yleensä pieni verrattuna muiden edellä mainittujen, katalyyttiin yhdistettyjen komponenttien määrään. Ryhmään VIII kuuluvan komponentin osuus on tavallisesti noin 0,1-20 paino-%, mielellään noin 1-15 paino-% lopullisesta katalyyttiyhdistelmästä, laskettaessa alkuaineeseen perustuen. Ryhmään VIB kuuluvan komponentin osuus on noin 0,05-15 paino-%, mielellään noin 0,5-12 paino-% lopullisesta katalyyttiyhdistelmästä, laskettaessa alkuaineeseen perustuen. Mainitut hydraavat komponentit sisältävät molybdeenin, volframin, kromin, raudan, koboltin, nikkelin, platinan, palladiumin, iridiumin, osmiumin, rodiumin, ruteniumin ja niiden seosten joukosta valittuja metallikomponentteja.

Haluttaessa katalyyttiin voidaan myös sisällyttää fosforikomponentti. Fosforin sisällyttäminen voidaan toteuttaa joko sekoittamalla kantajamateriaalit fosforia sisältävään yhdisteeseen ennen hiukkasten muodostamista tai sisällyttämällä fosforihappoa kyllästämisliuokseen. Fosforia on tavallisesti läsnä katalyytissä suurin piirtein 1-50 paino-%, mielellään 3-25 paino-%, yhdisteenä P_2O_5 laskettuna.

Tämän lisäksi katalyyttiyhdistelmässä voi olla läsnä booria. Boori voidaan sisällyttää yhdistelmään alkuaineena tai minkä tahansa yhdisteen muodossa käyttäen mitä tahansa edellä kuvattua menetelmää, toisin sanoen boori voidaan sisällyttää hiukkasten muodostamisen aikana tai sitä voi olla läsnä boorihappona kyllästämisliuoksessa. Booria voidaan myös sisällyttää toisen tai molempien valittujen zeoliittien kehysrakenteeseen. Jälkimmäisessä tapauksessa Y-tyypin

zeoliitti muokkautuu uudestaan muodostaen silika-alumina-boori-zeoliittia.

Ilmassa kalsinoinnin jälkeen todennäköisimmin oksidimuodossaan olevat hydraavat komponentit, mikäli niitä on läsnä, voidaan muuntaa sulfidimuotoonsa saattamalla ne kosketuksiin korotetussa lämpötilassa rikkivetyä sisältävän pelkistävän ilmakehän kanssa. Katalyytti voidaan sulfidoida in situ saattamalla se kosketuksiin rikkiä sisältävän syötön kanssa, tai se voidaan sulfidoida ennen sen saattamista kosketuksiin syötön kanssa välittömästi kalsinoinnin jälkeen laittamalla yhdistelmä pelkistävään ilmakehään.

Edellä kuvattuja katalyyttejä voidaan käyttää erityisesti hydrokrakkaamiseen hiilivety syöttöjen muuntamiseksi arvokkaammaksi tuotteeksi, jonka kiehumispiste on alentunut, ja jonka keskimääräinen molekyylipaino on pienentynyt. Edellä kuvattuja katalyyttejä voidaan käyttää erityisesti suurin piirtein lämpötila-alueella 149-371°C kiehuvien keskitlejakeiden tuottamiseen. Tämän lisäksi edellä mainittuja katalyyttejä voidaan käyttää myös hiilivetyjen hydrausreaktioissa, kuten poistettaessa typpeä ja rikkiä hydraamalla. Tyypillisiä syöttöjä, joita voidaan käsitellä, ovat esimerkiksi kaikki mineraaliöljyt ja synteettiset öljyt sekä niiden jakeet. Täten mahdollisia syöttöjä ovat esimerkiksi suoraan tislatus kaasuöljyt, vakuumitislatus kaasuöljyt, ilmakehän paineessa saatu jäännös, vakuumissa saatu jäännös, josta on poistettu asfaltti, koksitisleet ja katalyyttisestä krakkauksesta saadut tisleet. Edullisia syöttöjä ovat esimerkiksi kaasuöljyt, jotka sisältävät arviolta 50 paino-% tai enemmän sellaisia komponentteja, jotka kiehuvat yli 371°C:n lämpötilassa.

Reaktio-olosuhteet ovat tavanomaisesti hydrokrakkaavissa prosesseissa käytettyjen olosuhteiden mukaiset. Reaktiossa vallitseva lämpötila on alueella 93-816°C, mielellään 316-649°C. Reaktiossa vallitseva paine vaihtelee ilmakehän paineesta noin 0-20685 kPa:n ylipaineeseen, ja se on mielellään

alueella 1379-20685 kPa ylipainetta. Kosketusajat vastaavat tavallisesti nesteen tilanopeuksia tunnissa (LHSV), jotka ovat alueella noin $0,1-15 \text{ h}^{-1}$, mielellään suurin piirtein alueella $0,2-12 \text{ h}^{-1}$. Vedyn syöttönopeudet ovat $178-8900 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{syöttö-m}^3$, mielellään $356-5340 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Seuraavissa esimerkeissä, joiden tarkoituksena on ainoastaan havainnollistaa keksintöä sen tavoitteita millään tavalla rajoittamatta, kuvataan katalyyttejä, joiden katalyyttiset ominaisuudet ajatellen aktiivisuutta, selektiivisyyttä ja stabiilisuutta on todettu paremmiksi muunnettaessa kaasuöljyjä keskitisletuotteiksi hydrokrakkaamalla.

Esimerkki I

Muokattuja Y-zeoliitteja valmistettiin höyryttämällä jauhetua zeoliittia, jossa yksikkökopin koko oli noin $2,456 \text{ nm}$, $538-816^\circ\text{C}$ lämpötilassa $0,5-24$ tuntia ilmakehän paineessa. Yksikkökopin kokoa muokatessa zeoliitissa voidaan säädellä vaihtelemalla höyryttämisolosuhteita. Taulukossa I esitetään kolme muokattua Y-zeoliittia, joissa yksikkökoppien koot ovat erilaiset, ja jotka valmistettiin edellä kuvatulla tavalla, sekä niitä vastaavat höyryttämisolosuhteet.

Taulukko I

25	Zeoliitti	Yksikkökopin koko, nm	Höyryttämisolosuhteet		
			Aika (h)	Lämpötila ($^\circ\text{C}$)	Paine
	A	2,425	12	788	Ilmakehän paine
30	B	2,430	2	788	"
	C	2,435	2	732	"

Esimerkki II

Katalyyttiseos valmistettiin sekoittamalla esimerkissä I saatua muokattua Y-zeoliittia silika-aluminan ja aluminan seoksesta muodostuvaan tulenkestävään oksidimatriisiin siten valittu määrä, että saatava suulakepuriste sisältää 5 paino-% haihtuvaa vapaata zeoliittia ja 95 paino-% oksidimatriisia. Tuloksena olevasta seoksesta suulakepuristettiin sylinterimäisiä kappaleita, joiden koko oli $0,15 \text{ cm} \times 1,25$

cm. Suulakepuristettu materiaali kuivattiin, ja sitten sitä kalsinoitiin ilmassa 650°C:n lämpötilassa 2 tuntia. Tämän jälkeen kalsinoidut hiukkaset kyllästettiin samanaikaisesti haihduttamalla vesiliuosta, joka sisältää ammoniummetavolf-
 5 ramaattia ja nikkelinitraattia ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sellaisia määriä, jotka riittävät saamaan aikaan 1,0 paino-% alku-
 ainenikkeliä ja 10,0 paino-% alkuainevolframia sisältävän
 lopullisen katalyytin. Tämän jälkeen kyllästettyä katalyyttiä
 10 kalsinoitiin 45 minuuttia 343°C:n lämpötilassa, ja
 sitten 90 minuuttia 593°C:n lämpötilassa. Tällä tavalla
 valmistettiin kolme katalyyttiseosta, joista kukin sisälsi
 yhtä esimerkissä I valmistetusta kolmesta muokatusta Y-zeo-
 liitista. Katalyytit n:ot 1, 2 ja 3 valmistettiin käyttäen
 kantajaa, joka sisältää 5 paino-% esimerkin I mukaista
 15 zeoliittia A, B tai C vastaavasti, sekä 95 paino-% oksidi-
 matriisia. Katalyytti n:o 4 valmistettiin käyttäen kanta-
 jaa, joka sisältää 10 paino-% esimerkin I mukaista zeoliit-
 tia B ja 90 paino-% oksidimatriisia. Katalyyttien 1-4 ja
 niissä käytettyjen kantajien asiaan liittyvät ominaisuudet
 20 luetellaan taulukossa II.

Taulukko II

Katalyytin n:o	1	2	3	4	5
25 Kantajan koostumus, <u>paino-%</u>					
Zeoliitti	5	5	5	10	10
30 Oksidimatriisi	95	95	95	90	90
Katalyytin koostumus, <u>paino-%</u>					
Ni	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
35 W	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Zeoliitin ominai- <u>suudet</u>					
40 Zeoliitti (esimer- kistä I)	A	B	C	B	A,C
Yksikkökopin koko, nm	2,425	2,430	2,435	2,430	2,430 (keskiarvo)

Esimerkki III

Keksinnön mukainen katalyyttiseos valmistettiin sekoittamalla ensin keskenään yhtä suuret paino-osuudet esimerkistä I saatua zeoliittia A ja zeoliittia C. Tämän jälkeen tämä zeoliittiseos sekoitettiin tulenkestävistä oksideista muodustuvaan seokseen, joka on samaa kuin katalyytissä 4 käytetty seos, sellainen määrä, että tuloksena oleva suulakepuristettu kantaja saadaan sisältämään yhteensä 10 paino-% zeoliittia ja 90 paino-% oksidimatriisia. Tämän jälkeen tuloksena oleva seos suulakepuristettiin, kalsinoitiin ja kyllästettiin täsmälleen esimerkissä II kuvatulla tavalla. Tämän katalyytin n:o 5 ja siinä käytetyn kantajan asiaan liittyvät ominaisuudet esitetään samoin taulukossa II. On tärkeätä huomata, että koska kantajaa valmistettaessa yhtä suuret osuudet zeoliittia A (yksikkökoppi 2,425 nm) ja zeoliittia C (yksikkökoppi 2,435 nm) sekoitettiin keskenään, niin yksikkököppien keskimääräinen koko zeoliittiseoksessa oli 2,430 nm.

Esimerkki IV

Kaikkien edellä mainittujen katalyyttien aktiivisuus ja selektiivisyys keskitisleiden suhteen testattiin seuraavan menetelmän mukaisesti:

Vakuuimissa saatua, edeltäkäsin lämmitettyä kaasuöljyä, jonka kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet esitetään taulukossa III, johdettiin yhteen kertaan tasalämpöisen reaktorin läpi, joka sisältää 75 cm³ katalyyttihiukkasia sekoitettuna noin 29 kuutiosenttimetriin 60-80 meshin (250-177 mikronia) kvartsia. Toimintaparametrit olivat 13790 kPa ylipaine, 1,0 LHSV, 1780 m³/m³ puhtaudeltaan 90-95 prosenttisen vedyn suuruinen kierrätysnopeus, ajon pituuden ollessa 4 vuorokautta. Reaktorin lämpötila asetettiin siten, että konversio 371°C:n tai sitä alemmissa lämpötiloissa kiehuviksi tuotteiksi oli 70 paino-%. Konversioprosentti lasketaan analysoimalla ensin tuotteen kiehumisalue nestekromatografisesti.

Taulukko III

Vakuuissa saadun kaasuöljyn ominaisuudet

	Ominaispaino 16°C:n lämpötilassa	0,9248	Tislaus, °C	
5	Omapaino °API 16°C:n lämpötilassa	924 kg/m ³	IPB	280
	Jähmepiste, °C	27°C	5/10 %	340/372
	Aniliinipiste, °C	75°C	20/30	398/419
10	Rikki (LECO), paino-%	2,24	40/50	439/455
	Typpi (Kjeldahl), ppm	1100	60/70	473/490
15	Hiili, paino-%	85,82	80/90	514/544
	Vety, paino-%	11,64	EP	582
	Bromiluku	5,0	% Rec.	99,0
20	Viskositeetti, 99°C:n lämpötilassa	6,954		
	Conradson-hiili, paino-%	0,42		
25	Edellä esitetyssä kokeessa saadut tulokset on koottu taulukkoon IV. Näistä tiedoista nähdään, että katalyytin n:o 5 (yksikkökoppien keskimääräinen koko 2,430 nm, 10 paino-% zeoliittia) suorituskyky saantoa ajatellen oli sama kuin katalyytillä n:o 2 (yksikkökoppien keskimääräinen koko 2,430			
30	nm, 5 paino-% zeoliittia), mutta se on odottamattomasti 6,6°C aktiivisempaa. Katalyyttiin n:o 4 (yksikkökoppien koko 2,430 nm, 10 paino-% zeoliittia) verrattuna katalyytti n:o 5 on odottamattomasti 3,3°C aktiivisempaa, ja sillä saavutetaan 1,9 paino-% suurempi selektiivisyys 149-371°C:n			
35	lämpötilassa kiehuvien, tuotteena toivottujen keskitisleiden suhteen.			

Taulukko IV

Katalyytin n:o		1	2	3	4	5
5	Aktiivisuus, °C	423,3	416,6	412,5	413,3	410
	Tuotteiden 149-371°C saanto, paino-%	62,4	60,9	56,9	59,0	60,9
10	Yksikkökopin koko, nm	2,425	2,430	2,435	2,430	2,430 (keskiarvo)
	Konversio, paino-%	70	70	70	70	70
15	Zeoliittia, paino-%	5	5	5	5	5

Patenttivaatimukset

1. Parannettu hydrokrakkauskatalyytti, joka käsittää yhdistelmänä katalyyttisesti tehokkaan määrän hydraavaa komponenttia sekä tulenkestävää epäorgaanista oksidia olevaan matriisiin huolellisesti sekoitettua ensimmäistä muokattua Y-zeoliittikomponenttia sisältävää kantajaa, jossa muokatussa Y-zeoliittikomponentissa yksikkökoppien koko on alueella 2,420-2,435 nm, **tunnettu** siitä, että katalyytissä käytetään tulenkestävää epäorgaanista oksidia olevaan matriisiin huolellisesti sekoitettua toista muokattua Y-zeoliittikomponenttia, jossa toisessa muokatussa Y-zeoliittikomponentissa yksikkökoppien koko on alueella 2,420-2,435 nm kuitenkin siten, että yksikkökoppien koko ensimmäisessä ja toisessa muokatussa Y-zeoliittikomponentissa on erilainen, tämän yksikkökoppien koon välisen eron ollessa vähintään 0,01 nm.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen parannettu katalyytti, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen muokatun Y-zeoliitin ja toisen muokatun Y-zeoliitin välinen painosuhde on alueella 0,1:1-10:1.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen parannettu katalyytti, **tunnettu** siitä, että yksikkökoppien keskimääräinen koko ensimmäisessä muokatussa Y-zeoliitissa on noin 2,425 nm ja yksikkökoppien keskimääräinen koko toisessa muokatussa Y-zeoliitissa on noin 2,435 nm.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen parannettu katalyytti, **tunnettu** siitä, että ensimmäistä muokattua Y-zeoliittia on läsnä katalyytissä määrä, joka on siitä 1,0-20,0 paino-%, ja toista muokattua Y-zeoliittia on läsnä katalyytissä määrä, joka on siitä noin 1,0-20,0 paino-%.
5. Hydrokrakkausprosessi, **tunnettu** siitä, että korkeassa lämpötilassa kiehuva hiilivetysyöttö saatetaan kosketuksiin jossakin patenttivaatimuksessa 1-4 määritellyn parannetun katalyytin kanssa hydrokrakkausolosuhteissa, jotka on valit-

tu siten, että prosessissa syntyy selektiivisesti lämpötila-
alueella 149-371°C kiehuva keskritisletuotetta.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen prosessi, **tunnettu**

- 5 siitä, että hydrokrakkausolosuhteet ovat alueella 93-815°C
oleva lämpötila, paine, joka vaihtelee ilmakehän paineesta
noin 20685 kPa:n ylipaineeseen, ja nesteen tilanopeus tun-
nissa, joka on noin 0,1-15/tunti.

10 Patentkrav

1. Förbättrad hydrokrackningskatalysator som innefattar
en kombination av en katalytiskt effektiv mängd av en hydre-
rande komponent med en bärare som innehåller en första
modifierad Y-zeolitkomponent intimt sammanblandad med en
15 eldfast oorganisk oxidmatris, varvid storleken av enhetscel-
lerna i den modifierade Y-zeolitkomponenten är inom området
2,420-2,435 nm, kännetecknad av att man i katalysatorn
använder en andra modifierad Y-zeolitkomponent intimt sam-
manblandad med den eldfasta oorganiska oxidmatrisen, varvid
20 storleken av enhetscellerna i den andra modifierade Y-zeo-
litkomponenten är inom området 2,420-2,435 nm, dock så att
storleken av enhetscellerna i den första och andra modi-
fierade Y-zeolitkomponenten är olika, varvid denna skillnad
mellan storleken av enhetscellerna är minst 0,01 nm.

25

2. Förbättrad katalysator enligt patentkravet 1, känne-
tecknad av att viktförhållandet mellan den första modifiera-
de Y-zeoliten och den andra modifierade Y-zeoliten är inom
området 0,1:1-10:1.

30

3. Förbättrad katalysator enligt patentkravet 1, känne-
tecknad av att den genomsnittliga storleken av enhetsceller-
na i den första modifierade Y-zeoliten är cirka 2,425 nm
och den genomsnittliga storleken av enhetscellerna i den
35 andra modifierade Y-zeoliten är cirka 2,435 nm.

4. Förbättrad katalysator enligt patentkravet 1, känne-
tecknad av att första modifierade Y-zeoliten är närvarande

i katalysatorn i en mängd av 1,0-20,0 vikt-% därav, och den andra modifierade Y-zeoliten är närvarande i katalysatorn i en mängd av cirka 1,0-20,0 vikt-% därav.

- 5 5. Hydrokrackningsprocess, kännetecknad av att man bringar ett vid hög temperatur kokande kolväteinmatningsmaterial i kontakt med den förbättrade katalysatorn definierad i något av patentkraven 1-4 under hydrokrackningsförhållanden valda så att det i processen selektivt bildas en medeldestillat-
10 produkt som kokar vid temperaturområdet 149-371°C.
6. Process enligt patentkravet 5, kännetecknad av att hydrokrackningsförhållandena omfattar en temperatur inom området 93-815°C, ett tryck som varierar från atmosfäriskt
15 tryck till cirka 20685 kPa övertryck, och en volymhastighet per timme för vätskan som är cirka 0,1-15/timme.