



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 039 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 97 00299
(22) A bejelentés napja: 1995. 06. 20.
(30) Elsőbbségi adatok:
08/284,933 1994. 08. 01. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 95/08018
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 96/04354

(51) Int. Cl.⁷

C 10 G 47/16

C 10 G 47/18

(40) A közzététel napja: 1998. 04. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 05. 29.

(72) Feltaláló:

Ziemer, James N., Hercules, Kalifornia (US)

(73) Szabadalmaz:

CHEVRON U.S.A. INC., San Francisco, Kalifornia (US)

(74) Képviseelő:

dr. Vitális László, DANUBIA Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54)

Eljárás kenőolaj alapolajának előállítására

KIVONAT

A találmány szerinti eljárás kenőolaj alapolajának előállítására szolgál katalitikus hidrokrakkolás útján. Az eljárás során 225–650 °C forráspontú szénhidrogén kiindulási anyagot 204–510 °C hőmérséklet-tartománnyal és 3,55–24,2 MPa nyomástartománnyal jellemzett hidrokrakkolási viszonyok között zeolitot, hidrogénezőkom-

ponenst és szerves oxid mátrixanyagot tartalmazó katalizátorral érintkeztetnek, ahol a katalizátor névleges pórustérfogatát 0,25 cm³/g és 0,60 cm³/g között, az átlagos névleges pórusátmérőt 4 · 10⁻⁹ m és 1 · 10⁻⁸ m között, valamint a pórustérfogat legalább 5%-át >2 · 10⁻⁸ m átmérőjű pórusok alakjában tartják.

A találmány kenőolaj alapolajának előállítására szolgál szénhidrogén kiindulási anyag hidrokraakolása útján. A találmány szerinti eljárás közelebről olyan katalitikus hidrokraakolási eljárásra vonatkozik, amelynek során alkalmazott katalizátor-rendszer meglepő mértékű stabilitást és a viszkozitási index (VI) tekintetében nagy szelektivitást mutat.

A találmány értelmében alkalmazott katalizátor amorf szervesetlen oxid mátrixanyagban kis mennyiségű zeolitot és hidrogénezőkomponenst tartalmaz. A katalizátort továbbá az jellemzi, hogy jelentős mennyiségű, nagyméretű pórust tartalmaz. A találmány szerinti eljárásban szénhidrogén kiindulási anyagot javítunk fel a katalizátor-rendszeren lefolytatott reakcióban úgy, hogy ként, nitrogént és aromás komponenseket távolítunk el, valamint a betáplált nyersanyaghoz viszonyítva a kenőolaj alapolajának viszkozitási indexét megnöveljük. A katalizátor-rendszer a viszkozitási index tekintetében is nagy szelektivitást mutat. A viszkozitási index szelektivitása a szénhidrogén kiindulási anyag feljavítása során a viszkozitási indexben bekövetkező növekedés relatív mértéke. A viszkozitási index terén mutatott nagy szelektivitás a kiindulási anyag adott fokú konverziója esetén a viszkozitási index nagy növekedését jelzi. A szénhidrogén kiindulási anyag találmány szerinti feljavítása során lejátszódó reakciókat általánosan hidrokraakolásnak nevezzük.

Minthogy a kenőolajok alapolajának előállítására használt kiindulási anyagok forráspontja 538 °C-ig terjedő és azt meg is haladó érték, valamint viszonylag nagy mennyiségű nitrogént és ként tartalmaznak, a hagyományos hidrokraakoló katalizátorok rendszerint gyorsan elszennyeződnek. A gyors elszennyeződés kompenzálása céljából a katalizátorokhoz zeolitokat lehet adni részben az aktivitás, másrészt a stabilitás növelése érdekében. Szénhidrogén kiindulási anyag feljavításával kenőolaj előállítására használt hagyományos, zeolittartalmú hidrokraakoló katalizátorok viszkozitási index tekintetében mutatott szelektivitása általában csekély.

A találmány zeolitot tartalmazó olyan katalizátor felismerésén alapszik, amelynek pórusszerkezete eltér a kenőolaj-hidrokraakoló katalizátorokétól, és amely a katalizátor-rendszernek javított stabilitást és megnövelt VI szelektivitást biztosít.

Fémeket tartalmazó nehézolaj kiindulási anyagok, különösen maradványolaj kiindulási anyagok finomító-hidrogénezésére szolgáló katalizátorok pórusméret-eloszlása a szakirodalomból ismert (US 4 066 574, US 4 113 661, US 4 341 625, US 5 177 047 és US 5 215 955). Az elsőként említett három dokumentum szerint fémeket tartalmazó nehézolaj kiindulási anyagok, különösen maradványolaj kiindulási anyagok hidrogénezőkéntelenítésére olyan katalizátor használatos, amelyet úgy állítanak elő, hogy az elemek periódusos rendszere VI. B és VIII. csoportjába tartozó fémekkel vagy fémvegyületekkel timföldet tartalmazó hordozót impregnálnak, ahol a hordozó pórustérfogatának legalább 70%-át $8-15 \cdot 10^{-8}$ m átmérőjű pórusok teszik ki. Az US 5 177 047 kitanítása szerint fémeket tartalmazó szénhidrogén kiindulási anyag hidrogénező kén-

mentesítését olyan katalizátorral folytatják le, amelyet úgy állítanak elő, hogy az elemek periódusos rendszere VI. B és VIII. csoportjába tartozó fémekkel vagy fémvegyületekkel timföldet tartalmazó hordozót impregnálnak, ahol a hordozó pórustérfogatának legalább 70%-át $7-13 \cdot 10^{-9}$ m átmérőjű pórusok teszik ki, a pórustérfogat legfeljebb 5%-át adják $3 \cdot 10^{-8}$ m átmérőt meghaladó pórusok, és a pórustérfogat legfeljebb 2%-át teszik ki az $1 \cdot 10^{-7}$ m átmérőt meghaladó pórusok. Az US 5 215 955 kitanítása szerint fémeket tartalmazó szénhidrogén kiindulási anyag hidrogénező kénmentesítését olyan katalizátorral folytatják le, amelyet úgy állítanak elő, hogy az elemek periódusos rendszere VI. B és VIII. csoportjába tartozó fémekkel vagy fémvegyületekkel timföldet tartalmazó hordozót impregnálnak, ahol a hordozó pórustérfogatának legalább 70%-át $11-19 \cdot 10^{-9}$ m átmérőjű pórusok teszik ki, a pórustérfogat legfeljebb 5%-át adják $5 \cdot 10^{-8}$ m átmérőt meghaladó pórusok, és a pórustérfogat legfeljebb 2%-át teszik ki az $1 \cdot 10^{-7}$ m átmérőt meghaladó pórusok.

Az US 5 089 463 olyan katalizátort használó víz- és fémmentesítési, valamint hidrogénező kénmentesítési eljárást ír le, amely az elemek periódusos rendszere VI. és VIII. csoportjába tartozó fémek közül választott hidrogénezőkomponenst és szervesetlen oxid tűzálló hordozót tartalmaz, és ahol a katalizátor pórustérfogatának 5-11%-a makropórusok alakjában van, és a fajlagos felület >75 m²/g katalizátor.

Ismertettek hidrogénezőfinomítást palaolaj vagy annak frakciója esetén, az ehhez használt katalizátor fajlagos felülete 150-175 m²/g, átlagos pórusátmérője $7,5-8,5 \cdot 10^{-9}$ m, és pórusméret-eloszlására az jellemző, hogy a pórusok legalább 75%-ának átmérője $6,0-10,0 \cdot 10^{-9}$ m (US 4 699 707).

Az US 4 695 365 orsóolaj hidrogénezőfinomítását tárja fel legalább 100 m²/g fajlagos felületű katalizátor használatával, ahol a katalizátor átlagos pórusátmérője $7,5-9,0 \cdot 10^{-9}$ m, és a pórusméret-eloszlást az jellemzi, hogy a pórustérfogat legalább 70%-át olyan átmérőtarományba eső pórusok teszik ki, amelynek alsó határa $2,0 \cdot 10^{-9}$ m-rel kisebb az átlagos pórusátmérőnél, felső határa pedig $2,0 \cdot 10^{-9}$ m-rel nagyobb, mint az átlagos pórusátmérő.

Az US 5 171 422 kenőolaj hidrokraakolására ismeret eljárást, amelynek során faujasit szerkezetű zeolitot használnak, amelynek vázában a szilícium-dioxid és timföld tömegaránya legalább 50:1.

Míg az előzőekben ismertetett dokumentumok általában kitanítást adnak a nehézolajok kezelésére használt katalizátorok pórusszerkezete módosításának hasznosságáról, nem érintik kenőolajok alapolajának előállítása során a kiindulási anyag hidrokraakolásában nagy VI szelektivitás és javított katalizátorstabilitás elérésének sajátos kérdéseit.

Egyéb körülmények mellett a találmány azon a felismerésen alapszik, hogy kenőolaj hidrokraakolása során alkalmazott hagyományos hidrokraakoló katalizátorokhoz viszonyítva javított VI szelektivitású és szerves nitrogénvegyületek eltávolítására vonatkozóan javított aktivitású az olyan kis mennyiségű zeolitot tartal-

mazó katalizátor, amelynek pórusméret-eloszlására a $<1,0 \cdot 10^{-8}$ m átmérőjű, valamint a $>2,0 \cdot 10^{-8}$ m átmérőjű pórusok nagy sűrűsége jellemző. Ezenkívül az ilyen katalizátor lassabban szennyeződik el, mint a hagyományos katalizátorok.

A fentiek alapján a találmány eljárás kenőolaj alapolajának előállítására katalitikus hidrokrakkolás útján. Az eljárás során 225–650 °C forráspontú szénhidrogén kiindulási anyagot 204–510 °C hőmérséklet-tartománnyal és 3,55–24,2 MPa nyomástartománnyal jellemzett hidrokrakkolási viszonyok között zeolitot, hidrogénezőkomponenst és szerves oxidozott mátrixanyagot tartalmazó katalizátorral érintkeztetünk, ahol a katalizátor névleges pórustérfogatát 0,25 cm³/g és 0,60 cm³/g között, az átlagos névleges pórusátmérőt $4 \cdot 10^{-9}$ m és $1 \cdot 10^{-8}$ m között, valamint a pórustérfogat legalább 5%-át $>2 \cdot 10^{-8}$ mm átmérőjű pórusok alakjában tartjuk.

Az 1. ábra találmány szerinti katalizátorok VI szelektivitási görbéjét mutatja be a találmány szerinti katalizátorok szemcseméret-eloszlási tartományán kívüli katalizátorokhoz hasonlítva.

A találmány szakterületén jártas szakember számára az előzőekben vázolt katalizátor-rendszer és eljárás egyértelmű, és a katalizátor-rendszer, valamint az eljárás következő leírása alapján képes a találmány teljes terjedelmében való megvalósítására.

A kenőolajok előállítására használt szénhidrogén kiindulási anyag általában aromás komponenseket, valamint nagyon hosszú szénláncú, egyenes és elágazó láncú paraffin szénhidrogéneket tartalmaz. E kiindulási anyagok forráspontja általában a gázolaj forrásponttartományában van. Előnyös szénhidrogén kiindulási anyagok a 350–590 °C normál forráspont-tartományú vákuumgázolajok és a 480–650 °C normál forráspont-tartományú, aszfaltmentesített maradványolajok. Használhatók még atmoszferikus lepárlási maradék, palolaj, cseppfolyósított szén, kokszesztillátum, reaktorban vagy termikusan krakkolt olajok, valamint egyéb nehézolajok. Általában előnyös szénhidrogén kiindulási anyagok a 200 °C-ot meghaladó, a 225–650 °C tartományba eső forráspontú elegyek.

Ipari műveletként a hidrokrakkolás lefolytatható egyetlen műveletből álló eljárásként vagy többlépcsős eljárásként, amelyben kezdeti nitrogén- vagy kénmentesítési lépéseket alkalmaznak. A találmány szerinti hidrokrakkolólépést lefolytathatjuk oly módon, hogy a kiindulási anyagot álló katalizátorággal, fluid ággal vagy mozgóággal érintkeztetjük. Egyszerű és ezért előnyös a csepegtetőágyas művelet, amelyben a kiindulási anyagot álló katalizátorágyon hagyjuk átszivárogni, előnyösen hidrogén jelenlétében. Ha a szénhidrogén kiindulási anyag nitrogén- vagy kéntartalma nagy, a nitrogén vagy kén részleges eltávolítására előnyösen előkezelő lépést alkalmazunk. Előkezelés esetén a hidrokrakkolókatalizátor hosszabb üzemidőn keresztül nagyobb hatásossággal működik, mint nagy nitrogén- vagy kéntartalmú kiindulási anyaggal. A szokásos hidrokrakkolási eljárások az ezt követően visszamaradóként vagy nitrogént eltávolítják. Általában arra is szük-

ség van, hogy a hidrokrakkolás során használt szénhidrogén kiindulási anyag fémtartalma csekély legyen, azaz ne érje el a 200 ppm értéket, hogy a katalizátor el-tömődése és a katalizátorágy elzáródása elkerülhető legyen.

Bár az ebben az eljárásban használt katalizátor kitűnő stabilitást, aktivitást és VI szelektivitást mutat, a reakciókörülményeit mindazonáltal gondosan kell megválasztani a kívánt konverziósebesség biztosítására, miközben a kevésbé kívánatos alacsony forráspontú termékek képződését minimális értéken tartjuk. Az e célkitűzések teljesítéséhez szükséges körülmények függnek a katalizátor aktivitásától és szelektivitásától, a kiindulási anyag jellemzőitől, így forrásponttartományától, továbbá a szerves nitrogénvegyületek és aromás vegyületek mennyiségétől, valamint szerkezetétől. Míg a reakciókörülmények a bruttó aktivitásra, azaz a konverzióra és szelektivitásra vonatkozó optimális kompromisszumtól függenek, a találmányt az jellemzi, hogy a szelektivitás még nagy konverzió esetén is magas fokú, és a kenőolaj alapolajának előállítása során a kevésbé kívánatos alacsony forráspontú termékek képződése minimális mértékű.

Kenőolaj alapolajának előállítására irányuló hidrokrakkolás esetén a szelektivitás a hidrokrakkolás eredményeként a szénhidrogén kiindulási anyag viszkozitási indexében (VI) bekövetkező növekedés nagyságára vonatkozik. A kiindulási anyag adott nagyságú konverziója esetén nagy szelektivitás a viszkozitási indexben a hidrokrakkolás során bekövetkező nagy növekedésre utal. Fokozatosan csökkenő szelektivitás állandó mértékű konverzió esetén a viszkozitási index kisebb növekményeit jelzi. A találmány szerinti eljárásban használt katalizátor nagy VI szelektivitása hidrokrakkolás során a kenőolaj nagy kitermelését eredményezi.

Jellemző módon a hidrokrakkolási viszonyokat a 204–510 °C hőmérséklet-tartományban, a 3,55–24,2 MPa nyomástartományban, 0,1–20,0 óránkénti térsebesség-tartományban és 35,6–3560 m³ H₂/m³ szénhidrogén kiindulási anyag mértékű teljes hidrogénbe-táplálással valósítjuk meg. Az előzőekben említett hidrokrakkolási körülményeket alkalmazva a kiindulási anyag 10–80%-os konverzióval alakítható hidrokrakkolási terméké. A nagyobb mértékű konverzió azonban általában alacsonyabb szelektivitást eredményez, továbbá inkább a könnyű termékek részaránya nagyobb, mint a közepes forráspontú párlatoké vagy kenőolajoké. Ezért kompromisszumot kell kötni a konverzió és a szelektivitás között, emiatt a konverzió 10–70% tartományba eső értékei előnyösek. A kívánt cél elérését biztosító reakciókörülmények meghatározása a szakember köteles tudásához tartozik. A leírásban konverzió a kitűzött hőmérsékletet meghaladó forráspontú kiindulási anyag azon frakcióját értjük, amelyet ezen hőmérsékletnél alacsonyabb forráspontú termékekké alakítunk. A kitűzött hőmérséklet első közelítéseként általában a kiindulási anyag forrásponttartományának alsó határát tekintjük.

A találmány szerinti eljárásához használt katalizátor pórusszerkezete fokozza a katalizátor alkalmasságát kenőolaj alapolajának előállítására szolgáló hidrokrakko-

lášhoz. A pórustérfogat a 0,25–0,60 cm³/g tartományban, előnyösen a 0,25–0,45 cm³/g tartományban van, míg az átlagos pórusátmérő 4·10⁻⁹ m és 1·10⁻⁸ m között, előnyösen 4·10⁻⁹ m és 8·10⁻⁹ m között van, ahol a pórustérfogat legalább 5%-a, előnyösen legalább 10%-a, még előnyösebben legalább 15%-a legalább 2·10⁻⁸ m, előnyösen legalább 3,5·10⁻⁸ m átmérőjű pórusok alakjában van. A találmány különösen előnyös kiviteli alakjában a katalizátor pórustérfogatának legalább 1%-a legalább 1·10⁻⁷ m átmérőjű pórusok alakjában van. A leírásban az „átlagos pórusátmérő” kifejezésen a pórusátmérő függvényében ábrázolt kumulatív pórustérfogat görbéjének azt a pontját értjük, amely a katalizátor hígannal lefolytatott vagy nitrogén fizikai szorpcióján alapuló pórusmérés útján meghatározott teljes pórustérfogat 50%-ának felel meg.

A hidrokraakolási eljárásban használt katalizátor nagy pórusú alumínium-szilikátként jellemezhető zeolit. Ilyen zeolitok a technika állásából ismertek, többek között a következő jelölésekkel ellátott típusok: X, Y, ultrastabil Y, alumíniummentes Y, faujasit, ZSM-12, ZSM-18, L, mordenit, béta, offretit, SSZ-24, SSZ-25, SSZ-26, SSZ-31, SSZ-33, SSZ-35 és SSZ-37, SAPO-5, SAPO-31, SAPO-36, SAPO-40, SAPO-41 és VPI-5. Nagy pórusú zeolitokat általában 12 gyűrűs pórusnyílású zeolitokként azonosítanak. A találmány szempontjából alkalmas zeolitokat a szakirodalom tárgyalt [Meier W. M. és Olson D. H.: Atlas of Zeolite Structure Types, 3. kiadás, Butterworth-Heimann, 1992].

Hidrokraakolási katalizátorok előállítására jó kiindulási anyagnak tekintett egyik zeolit az ismert szintetikus, Y típusú zeolit (US A 3 130 007). Ezen anyag számos módosításáról beszámoltak, ezek egyike az ultrastabil, Y típusú zeolit (US A 3 536 605). A szintetikus, Y típusú zeolit alkalmazásának további feldolgozására egyéb komponensek adhatók hozzá. Így az US A 3 835 027 hidrokraakolási katalizátorokat ismertet, amelyek legalább egy amorf tűzálló oxidot, zeolit típusú kristályos alumínium-szilikátot és az elemek periódusos rendszere VI. és VIII. csoportjába tartozó fémek, szulfidjaik és oxidjaik közül választott hidrogénezőkomponenst tartalmaznak. Kenőolaj hidrokraakolásához alumíniummentes, Y típusú zeolit alkalmazásáról is beszámoltak (US A 5 171 422).

A találmány szerinti eljárásban előnyös zeolit faujasit szerkezetű, így tehát Y típusú zeolit, ultrastabil, Y típusú zeolit és alumíniummentes, Y típusú zeolit. A katalizátor csekély elszennyeződési sebességének és nagy VI szelektivitásának általában egymással ellentétes feladatai optimalizálására a katalizátor általában legfeljebb 20%, előnyösen legfeljebb 10%, még előnyösebben legfeljebb 8% és legelőnyösebben 2–6% párolgásmentes alapú zeolitot tartalmaz. Míg a találmány legszélesebb körű változatait figyelembe véve a hidrokraakolási eljáráshoz a zeolitok számos változata alkalmas, az előnyös zeolit bruttó savassága a csekély-közepes tartományban van, a SiO₂/Al₂O₃ mólárány az 5–100, előnyösebben a 10–60 tartományban van. Bár a kenőolaj kitermelését nem befolyásolja döntően kis SiO₂/Al₂O₃

mólárányú zeolit alkalmazása, kevésbé értékes, alacsony forráspontú termékek előállítására irányuló tendencia érvényesül alacsony SiO₂/Al₂O₃ mólárányú zeolit alkalmazásával nagy konverzióig lefolytatott hidrokraakolás során. Nagyobb SiO₂/Al₂O₃ mólárányú zeolitot használva magasabb forráspontú nemkenőolajfrakció előállításának tendenciája érvényesül. A hidrogénezőkomponens lehet legalább egy nemesfém és/vagy legalább egy nem nemesfém. Alkalmas nemesfémek a platina, palládium és a platinacsoport egyéb tagjai, így az irídium és a ruténium. Alkalmas nemesfémek többek között az elemek periódusos rendszere V. A, VI. A és VIII. A csoportjába tartozó fémek. Előnyös nem nemesfémek a króm, molibdén, volfrám, kobalt és nikkel, valamint ezen fémek kombinációi, így a nikkel-volfrám. A nem nemesfém komponenseket alkalmazás előtt előszulfidálhatjuk, ehhez a fém oxidált alakját kéntartalmú gázzal, így hidrogén-szulfiddal érintkeztetjük megnövelt hőmérsékleten a megfelelő szulfidá alakítása céljából.

A hidrogénezőkomponens bármilyen alkalmas módszer, így keverés útján történő elegyítés, impregnálás vagy kicserélődés által bevihető. A fémeket bevihetjük kationos, anionos vagy semleges komplex alakjában. Pt(NH₃)₄²⁺ és ilyen típusú kationos komplexek alkalmasan használhatók arra, hogy a zeolitra kicserélődés útján fémeket vigyünk fel. Anionos komplexek, így heptamolibdát- vagy metavolframátionok is alkalmasak arra, hogy a katalizátorokat fémekkel impregnáljuk. A katalizátor előállítása során a hidrogénezőkomponens egy vagy több aktív forrását a zeolittal és a szilícium-dioxid/timföld mátrixanyag aktív forrásával is keverhetjük. A hidrogénezőkomponens aktív forrásai magukban foglalhatnak bármilyen anyagot, amely a katalizátort nem károsító alakban van, és amely a katalizátor szárítási, kalcinálási és redukálási lépéseit magában foglaló előállítási eljárás során a kívánt hidrogénezőkomponenst eredményezi. A hidrogénezőkomponens forrásaiként használható jellegzetes sok többek között a nitrátok, acetátok, szulfátok és kloridok.

A hidrogénezőkomponens mennyisége 0,01–45 tömeg% között változhat, szokásosan 0,1 és 35 tömeg% között van. Ennek pontos mennyisége természetesen a komponens tulajdonságaitól függően változik, a nagy aktivitású nemesfémekből, különösen platinából kevesebb szükséges, mint a kisebb aktivitású alapfémekből. A leírásban a „nemesfém” kifejezésen a ruténium, ródium, palládium, ozmium, irídium és platina közül választott féme(ke)t értünk. Az „alapfém” kifejezésen az elemek periódusos rendszere V. B, VI. B és VIII. csoportjába tartozó egy vagy több fémeket értünk, amely(ek) lehet(nek) vanádium, króm, molibdén, volfrám, vas, kobalt és nikkel. Szokásosan alapfémek kombinációját használjuk, így az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó nikkel vagy kobalt kombinációját az elemek periódusos rendszere VI. B csoportjába tartozó volfrámmal vagy molibdénnel, és amikor vagy mielőtt a katalizátort használatba vesszük, a katalizátorban lévő alapfémeket szokásosan szulfidáljuk vagy előszulfidáljuk. A találmány szerinti eljáráshoz használt elő-

nyös katalizátor fém-monoxidként számítva 1–15 tömeg%, előnyösen 2–10 tömeg% mennyiségben az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó legalább egy alapfém és fém-trioxidként számítva 5–30 tömeg%, előnyösen 10–25 tömeg% mennyiségben az elemek periódusos rendszere VI. B csoportjába tartozó legalább egy fém tartalmaz.

A zeolitot porózus szervesetlen oxid mátrixanyagokkal vagy mátrixanyagok elegyeivel kompozit anyaggá alakíthatjuk, ilyen mátrixanyagok többek között a szilícium-dioxid, timföld, szilícium-dioxid/timföld, titán-dioxid, magnézia, szilícium-dioxid/magnézia, szilícium-dioxid/cirkónium-dioxid, szilícium-dioxid/tórium-oxid, szilícium-dioxid/berillium-oxid, szilícium-dioxid/titán-dioxid, titán-dioxid/cirkónium-dioxid, valamint terner kompozíciók, így szilícium-dioxid/timföld/tórium-oxid, szilícium-dioxid/timföld/titán-dioxid, szilícium-dioxid/timföld/magnézia és szilícium-dioxid/magnézia/cirkónium-dioxid. A mátrix lehet együtt leválasztott géll alakjában. A katalizátor előállítását elősegítő és javított fizikai tulajdonságokat mutató katalizátort eredményező előnyös hordozó a timföld. Még előnyösebb olyan zeolit, amely legalább további 1 tömeg% timföld kötőanyagot tartalmazó szilícium-dioxid/timföld mátrixanyaggal kompozit anyaggá van alakítva. Ha a katalizátor előállítására a zeolitot egy vagy több szervesetlen oxid mátrixanyaggal kompozit anyaggá alakítjuk, a katalizátor 30–90 tömeg%, előnyösebben 45–75 tömeg% szervesetlen oxid mátrixanyagot tartalmaz. A találmány szerinti eljárásához hasznos katalizátorban a szilícium-dioxid/timföld mátrixanyagban a szilícium-dioxid és timföld molaránya általában a 10:90 és 90:10 közötti tartományban, előnyösen a 20:80 és 80:20 közötti tartományban, még előnyösebben a 25:75 és 75:25 közötti tartományban van. A szervesetlen oxid mátrixanyag forrásként használhatunk olyan alakizátort, amely hidrogénezőfémeket tartalmaz, és névleges összetétele megegyezik a hidrokraóléjárásokban használt katalizátorokéval. A katalizátor előállítása során használt szervesetlen oxid mátrixanyagok előnyösen legfeljebb 50 µm, előnyösebben legfeljebb 30 µm, még előnyösebben legfeljebb 10 µm szemcseméretű, finomra őrölt alakban vannak.

A zeolitot kompozit anyaggá alakíthatjuk inaktív anyagokkal is, amelyek hígítóanyagként alkalmasak a hidrokraóléjárásban a konverzió mértékének szabályozására úgy, hogy a reakciósebesség további szabályozásának szükségessége nélkül gazdaságosan állíthatunk elő termékeket. A katalizátorral kompozit anyaggá alakítható, természetes előfordulású agyagok magukban foglalják a montmorillonitok és kaolinok csoportját, amelyekbe beleértjük a szubentonitokat is. A kaolinok általában a Dixie, McNamee, Georgia és Florida anyagok néven ismertek, amelyekben a fő ásványalkotók a halloysit, kaolinit, dickit, nakrit és anauxit. Hordozóként használhatók szálanyagok, így a halloysit, szepiolit és attapulgit. Ezeket az agyagokat használhatjuk azok bányászott eredeti állapotában, felhasználásuk előtt végezhetünk azonban kalcinálást, savas kezelést vagy kémiai módosítást. A találmány szerinti eljárás-

ban használt katalizátor általában tabletták, pellet, extrudált anyag alakjában vagy az adott eljárás számára egyéb alkalmas állapotban van.

A találmány szerinti eljárás katalizátorának előállítása során a zeolitot és a szervesetlen mátrix nyersanyagait elegendő mennyiségű vízzel elegyítve 40–60 tömeg%, előnyösebben 45–55 tömeg% illékony anyagot tartalmazó elegyet képezünk. Ezt az elegyet ezután a kívánt alakra hozzuk, és az alakított részecskéket hőkezelve katalizátorrá alakítjuk. A leírásban az „illékony anyag” kifejezésen a ≥ 482 °C hőmérsékleten kibocsátott anyagot értjük. A katalizátor alakja az egyes sajátos alkalmazásoktól és a hidrokraóléjárás műveleti paramétereitől függ, többek között lehet tableta, pellet, extrudátum vagy bármilyen, az adott eljárásához alkalmas alakban. A hidrogénezőfémek bevitelére történhet úgy, hogy a fémek aktív nyersanyagait alakítás és hőkezelés előtt az elegyhez adjuk. Eljárhatunk azonban úgy is, hogy a hidrogénezőfémeket az alakítás és/vagy hőkezelés lépését követően adjuk az elegyhez a technika állásából ismert eljárásokat, így impregnálást alkalmazva.

A bruttó konverziósebességet elsődlegesen a reakció-hőmérséklettel és a folyadék óránkénti térfogatsebességével szabályozzuk a termék kívánt viszkozitásindexének elérése céljából. Az eljárást lefolytathatjuk a találmány szerinti eljárás hidrokraóléjárás katalizátorát tartalmazó katalizátor-rendszerrel ellátott egyszakaszos hidrogénezési eljárásaként. Az eljárás egyik további változatában legalább két katalizátorréteget tartalmazó réteges katalizátor-rendszert használunk, ahol egy első hidrogénező-katalizátor-rétegen előzőleg kezelt szénhidrogén kiindulási anyagot a találmány szerinti eljárás kenőanyag-hidrokraóléjárás katalizátorával alakítunk át. Réteges katalizátor-rendszerekben az első hidrogénezőréteg hatására bizonyos krakkolódás lejátszódik, ezenkívül a kiindulási anyagból nitrogén és kén eltávolítása meg végbe a kenőolaj-hidrokraóléjárás katalizátorral való érintkezést megelőzően. A katalizátor felső réteget elhagyó termék szerves-nitrogén-tartalma előnyösen <500 ppm, még előnyösebben <250 ppm, legelőnyösebben <100 ppm. A katalizátor felső rétege általában szilícium-dioxid vagy szilícium-dioxid/timföld hordozón az elemek periódusos rendszere VII. és/vagy VII. csoportjába tartozó hidrogénezőkomponenst tartalmazó hidrogénezőkatalizátor. A hidrogénezőkatalizátor előnyös hidrogénezőkomponensei nikkelt, molibdént, volfrámot és kobaltot vagy azokból képezett kombinációt tartalmaznak. Az aktivitás és a katalizátorstabilitás növelésére a hidrogénezőkatalizátor tartalmazhat aktív zeolitot, így Y típusú zeolitot, előnyösen legfeljebb 10 SiO₂/Al₂O₃ arányú aktív Y típusú zeolitot. A különböző katalizátorrétegekben használt katalizátor viszonylagos mennyiségei az egyes reaktor-rendszerekre és használt kiindulási anyagokra jellemzően többek között függnek a műveleti paramétereiktől, a kiindulási anyag forrásponttartományától, a kiindulási anyagban lévő heteroatomok, így nitrogén és kén mennyiségétől, valamint a kenőolaj alapolajának kívánt tulajdonságaitól. Hidrogénezőkatalizátor-réteget és kenőolajhidrokraóléjárás katalizátor-réteget tartalmazó katalizá-

torrendszerben a hidrogénezőkatalizátor hidrokrakkoló-katalizátorhoz viszonyított térfogataránya jellemzően az 1:99 és 99:1 közötti, előnyösen a 10:90 és 50:50 közötti tartományban van.

A hidrogénezőkatalizátor-rétegben érvényes hidrogénezésireakció-körülmények lehetnek azonosak a hidrokrakkolási rétegben fennálló viszonyokkal, vagy eltérhetnek azoktól. A hidrogénezési viszonyok általában: 204–510 °C, 3550–24 200 kPa, 0,1–20,0 folyadék óránkénti térfogatsebessége és 43–4300 (normál) I H₂/kg szénhidrogén kiindulási anyag.

A találmány szerinti hidrokrakkolási eljárással előállított kenőolaj-alapolajra nagy viszkozitásiindex, csekély nitrogéntartalom és csekély kéntartalom jellemző. A további feldolgozást megelőzően az alapolaj desztillációval két vagy több különböző forráspontú frakcióra bontható, amelyeket meghatározott viszkozitásiindex, valamint adott nitrogén- és kéntartalom jellemez. Általában legalább az egyik frakció viszkozitásiindexe >85, előnyösen >90. A kezelt kiindulási anyagtól függően a viszkozitásiindex azonban akár 125 vagy 130 is lehet. Bár vannak eljárások paraffinos alapolajok viszkozitásiindexének meghatározására, a leírásban adott viszkozitásiindex-értékek olyan kenőolaj-alapolajra vonatkoznak, amelyet ismert eljárást használva –10 °C dermedéspontig oldószerrel paraffinmentesítettünk.

A találmány szerinti eljárás katalizátora a szénhidrogén kiindulási anyagból a szerves nitrogén- és kénvegyületek jelentős részét is eltávolítja. A heteroatomokat tartalmazó vegyületeket eltávolító ezen reakciók fontosak, minthogy a szerves nitrogénvegyületek és – kisebb mértékben – a szerves kénvegyületek káros hatást gyakorolnak a kenőolaj-alapolajat előállító eljárás egyes szakaszaira, így a paraffinmentesítésre és a hidrogénezőfinomításra. A heteroatomot eltávolító reakciók termékei, így az ammónia és a hidrogén-szulfid lényegesen kevésbé károsak ezekre a folyamatokra. Kenőolaj-alapolajok vagy az azokból származó desztillált frakciók legalább egyikének nitrogén- és kéntartalma jellemzően <25 ppm, szokásosan <10 ppm, de gyakran megfigyelünk legfeljebb 1 ppm értékeket is. A találmány szerinti eljárás katalizátorának ténylegesen egyik fontos jellemzője, hogy nitrogénvegyületeket sokkal nagyobb reakciósebességgel és nagyobb mértékben alakít ammóniává, mint a hagyományos kenőolaj-hidrokrakkolási eljárásokban használt katalizátorok.

A hidrokrakkolási lépésben előállított kenőolaj-alapolajokat paraffinmentesíthetjük a hidrokrakkolást követően. A paraffinmentesítést lefolytathatjuk a technika állásából ismert egy vagy több eljárással, többek között oldószeres vagy katalitikus paraffinmentesítés útján. Paraffinmentesítési eljárásokban e célra javasoltak zeolitokat, így ZSM–5, ZSM–11, ZSM–12, ZSM–23, ZSM–35 és ZSM–38 típusú zeolitokat, és alkalmazásukat a szakirodalom ismerteti (US A 3 700 585, US A 3 894 938, US A 4 176 050, US A 4 181 598, US A 4 222 855, US A 4 229 282 és az US A 4 247 388. SSZ–32 típusú zeolitot és annak alkalmazását paraffinmentesítő eljárásokban az US A 5 053 373 és az US A 5 252 527 ismer-

teti. SAPO–11 kereskedelmi nevű termék és a SAPO–11 alkalmazásával lefolytatott paraffinmentesítési eljárás ismerhető meg az US A 4 859 311 alapján.

Paraffinmentesítést jellemzően 200–475 °C hőmérsékleten 0,205 MPa–20,80 MPa nyomáson, 0,1–20 térfogatsebességnél és 6400 (normál) I H₂/kg olajbetáplálás mértékű hidrogénrecirkulátási sebességgel folytatunk le. A paraffinmentesítő katalizátor tartalmazhat hidrogénezőkomponenst, különösen az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó fémeket, amelyek lehetnek kobalt, nikkel, palládium és platina.

Stabilabb kenőolajok előállítására gyakran kívánatos enyhe (gyakran hidrogénezőfinomításnak nevezett) hidrogénezés alkalmazása. A hidrogénezőfinomítást lefolytathatjuk a paraffinmentesítési lépés előtt vagy után, előnyösen a paraffinmentesítést követően. A hidrogénezőfinomítást jellemzően 190–340 °C hőmérsékleten 2,86–20,80 MPa nyomáson, 0,1–20 térfogatsebességnél és 86–320 (normál) I H₂/kg olaj kiindulási anyag mértékű hidrogénrecirkulátási sebesség mellett folytatjuk le. Az alkalmazott hidrogénezőkatalizátor aktivitásának elegendőnek kell lennie ahhoz, hogy ne csak az olefineket, diolefineket és a kenőolaj-frakciókban lévő színes vegyületeket hidrogénezze, hanem az aromás vegyületeket is redukálja. A hidrogénezőfinomítás kedvező hatású elfogadható stabilitású kenőolajok előállítása során, mint-hogy hidrokrakkolással előállított kenőolajok levegővel és fényvel szemben instabilitásra, valamint spontán módon és gyorsan zagy képzésére hajlamosak.

Alkalmos hidrogénezőkatalizátorok magukban foglalnak hagyományos, fémes hidrogénezőkatalizátorokat, különösen az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó fémeket, amelyek lehetnek kobalt, nikkel, palládium és platina. Az alkalmazott fém jellemzően hordozóhoz, így bauxit eredetű timföldhöz, szilikagélhez, szilícium-dioxid/timföld kompozit anyagokhoz és kristályos alumínium-szilikát-anyagú zeolitokhoz van kapcsolva. Különösen előnyös hidrogénezőfém a palládium. Kívánt esetben használhatunk az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó nem nemesfémeket is. Alkalmazhatunk fém-oxidokat vagy -szulfidokat. Alkalmos katalizátorokat a szakirodalom ismerteti (US A 3 852 207, US A 4 157 294, US A 3 904 513 és US A 4 673 487).

A katalizátor sajátos alkalmazásait és a találmány szerinti eljárást a következőkben példákkal szemléltetjük.

1. példa

Nikkel salétromsavas oldatot állítjuk elő oly módon, hogy 142,4 g Ni(NO₃)₂·6H₂O-t 120 ml ioncserélt vízben oldunk, és az oldatot 10,3 g 70 tömeg%-os salétromsavval óvatosan összekeverjük.

204,13 g ammónium-metavolframátot 220 ml ioncserélt vízben oldunk. Az oldat pH-ja 2,70.

107,8 g (illékony anyagtól mentes) Pural típusú timföldet (gyártó cég: Condea) 28,8 g CBV–760 típusú (illékony anyagtól mentes) 62 szilícium-dioxid/timföld mólarányú ultrastabil, Y típusú zeolitot (PG/Condeka) és 363,4 g (illékony anyagtól mentes) Siral 40 kereskedelmi nevű port (gyártó cég: Condea; SiO₂/Al₂O₃ tömeg-

arány: 40/60) egy kisméretű BP keverőbe viszünk be, és 5 percen át elegyítünk. A keverő köpenyhőmérsékletét 60–71 °C hőmérsékleten tartva lassan 133 ml ioncserélt vizet adagolunk az elegyhez. 3 perc időtartamú keverés után a nikkellal salétromsavas oldatát a keverőben lévő anyagra porlasztjuk. 3 perc múlva a keverőbe adagoljuk az ammónium-metavolframát oldatát, és a keverést további 7 percen át folytatjuk. A kapott elegy pH-ja 4,07, az illékony anyagok mennyisége 49,8 tömeg%.

Az elegyet ezután extrudáljuk, és a kapott extrudált anyag 2,5 cm hosszúságú szeleteit szitatálcára helyezük és 1 órán át 160 °C hőmérsékleten szárítjuk. A megszáritott extrudált anyagot ezután 1,5 óra alatt 510 °C hőmérsékletre hevítjük, és 1 órán át 0,057 m³/h száraz levegőáramban tartjuk.

2. példa

Nikkel salétromsavas oldatát állítjuk elő oly módon, hogy 156,9 g Ni(NO₃)₂·6H₂O-t 120 ml ioncserélt vízben oldunk, és az oldatot 10,3 g 70 tömeg%-os salétromsavval óvatosan összekeverjük.

178,8 g ammónium-metavolframátot 220 ml ioncserélt vízben oldunk. Az oldat pH-ja 2,77.

105 g (illékony anyagtól mentes) Catapol B típusú timföldet (Engelhard), 35,0 g CBV-500 típusú (illékony anyagtól mentes) 5,7 g szilícium-dioxid/timföld mólarányú, 2 µm névleges szemcseméretre őrölt ultrastabil, Y típusú zeolitot (PQ/Conteka) és 290,0 g (illékony anyagtól mentes) Siral 40 kereskedelmi nevű port (gyártó cég: Condea; SiO₂/Al₂O₃ arány: 40/60) egy kisméretű BP keverőbe viszünk be, és 5 percen át elegyítünk. A keverő köpenyhőmérsékletét 60–71 °C hőmérsékleten tartva lassan 125 ml ioncserélt vizet adagolunk az elegyhez. 3 perc időtartamú keverés után a nikkellal salétromsavas oldatát a keverőben lévő anyagra porlasztjuk. További 5 perc keverés után a keverőbe adagoljuk az ammónium-metavolframát oldatát, és a keverést további 5 percen át folytatjuk. 70,0 g (illékony anyagtól mentes) hagyományos nikkellal/volfrám/szilícium-dioxid/timföld hidrogénezőkatalizátort, amelynek névleges elemi összetétele megegyezik az e példa szerint előállított katalizátor összetételével, 10 µm-nél kisebb névleges szemcseméretűvé őrölünk, majd lassan az elegyhez adjuk, és az így kapott elegyet további 9 percen át keverjük. A kapott elegy pH-ja 4,35, az illékony anyagok mennyisége 50,1 tömeg%.

Az elegyet ezután extrudáljuk, és a kapott extrudált anyag 2,5 cm hosszúságú szeleteit szitatálcára helyezük és 1 órán át 160 °C hőmérsékleten szárítjuk. A megszáritott extrudált anyagot ezután 1,5 óra alatt 510 °C hőmérsékletre hevítjük, és 1 órán át 0,057 m³/h száraz levegőáramban tartjuk.

A fentiek szerint előállított katalizátorok tulajdonságait a következő táblázat foglalja össze.

Katalizátor-alkotórész	1. példa (tömeg%)	2. példa (tömeg%)
Alumínium	23,7	23,3
Nikkel	3,84	5,36

Katalizátor-alkotórész	1. példa (tömeg%)	2. példa (tömeg%)
Szilícium	10,9	10,5
Volfrám	19,7	20,3

A higannyal (az ASTM D4284 szabvány szerint) mért pórustérfogat:

– teljes pórustérfogat	0,3158 cm ³ /g	0,395 cm ³ /g
– makropórusok	0,0394 cm ³ /g	0,0918 cm ³ /g
– részecskesűrűség	1,44 g/cm ³	1,33 g/cm ³

3. példa

A) katalizátor

A találmány szerinti katalizátorokat a következő módon vizsgáltuk. Mindegyik vizsgálathoz félüzemi reaktort töltöttünk meg egy réteg szokásos zeolittartalmú hidrogénezőkatalizátorral és egy réteg találmány szerinti hidrokrakkoló katalizátorral, amely 4 tömeg% zeolitot [A] katalizátor] tartalmazott, ahol a hidrogénezőkatalizátor és a hidrokrakkoló katalizátor térfogataránya 1:2 volt.

A katalizátorok előszulfidálását követően a vizsgálatot szabványos vákuumgázolaj kiindulási anyaggal folytattuk le 15,30 MPa össznyomáson és 0,48 térfogatsebesség mellett, ahol a hőmérsékletet a kitűzött konverzió elérése érdekében szabályoztuk. A termékek frakcionálását követően a 343 °C+ frakciót oldószerrel paraffinmentesítettük, majd meghatároztuk a viszkozitásiindexet. Az 1. ábra a találmány szerinti katalizátorokkal lefolytatott vizsgálatok eredményeit mutatja be, ahol a 343 °C+ termék viszkozitásiindexe a konverzió függvényében van ábrázolva.

B) katalizátor

A fenti vizsgálatot ismételtük meg réteges katalizátor-rendszert használva, ahol a szokásos zeolittartalmú hidrogénezőkatalizátor volt rétegezve az A) katalizátor-nál használttal azonos pórusméret-eloszlású katalizátorral és 10 tömeg% zeolittal [B] katalizátor]. Az ezen vizsgálatból származó és ugyancsak az 1. ábrán feltüntetett viszkozitásiindex-szelektivitási adatok megegyeznek az (alább bemutatott) összehasonlító C) katalizátor adataival.

C) katalizátor

A fenti vizsgálatot ismételtük meg réteges katalizátor-rendszert használva, ahol a szokásos zeolittartalmú hidrogénezőkatalizátor volt rétegezve szokásos, nem zeolit típusú hidrokrakkoló katalizátorral [C] katalizátor]. Az ezen vizsgálatból származó és ugyancsak az 1. ábrán feltüntetett adatok azt mutatják, hogy e katalizátor viszkozitásiindex-szelektivitási adatai megközelítőleg 5 VI-egységgel kisebbek, mint az A) katalizátor adatai.

D) katalizátor

A fenti vizsgálatot ismételtük meg réteges katalizátor-rendszert használva, ahol a szokásos zeolittartalmú hidrogénezőkatalizátor volt rétegezve az A) katalizátor-nál használtnál kisebb pórusméret-eloszlású katalizátorral és 10 tömeg% zeolittal [D] katalizátor]. Az ezen vizsgálatból származó és ugyancsak az 1. ábrán feltüntetett adatok azt mutatják, hogy a viszkozitásiindex sze-

lektivitása még tovább csökken, ha nagyobb mennyiségű zeolitot tartalmazó katalizátort használunk, amelynek pórusméret-eloszlása kívül esik a találmány szerinti katalizátorra megadott tartományon.

A találmány leírásában adott kitanítás és példák alapján a találmány számos változata megvalósítható. Ezért nyilvánvaló, hogy a csatolt igénypontok szerinti oltalmi körön belül a találmány a leírásban ismertetett vagy a példákban bemutatott kiviteli alakoktól eltérő módon is megvalósítható.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás kenőolaj alapolajának előállítására katalitikus hidrokrakkolás útján, *azzal jellemezve*, hogy 225–650 °C forráspontú szénhidrogén kiindulási anyagot 204–510 °C hőmérséklet-tartománnyal és 3,55–24,2 MPa nyomástartománnyal jellemzett hidrokrakkolási viszonyok között zeolitot, hidrogénezőkomponenst és szervesetlen oxid mátrixanyagot tartalmazó katalizátorral érintkeztetünk, ahol a katalizátor névleges pórustérfogatát 0,25 cm³/g és 0,60 cm³/g között, az átlagos névleges pórusátmérőt 4 · 10⁻⁹ m és 1 · 10⁻⁸ m között, valamint a pórustérfogat legalább 5%-át >2 · 10⁻⁸ m átmérőjű pórusok alakjában tartjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pórustérfogat legalább 1%-át >1 · 10⁻⁷ m átmérőjű pórusok alakjában tartjuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 1–20 tömeg% mennyiségű, Y típusú zeolit, alumíniummentes, Y típusú zeolit és ultrastabil, Y típusú zeolit közül választott zeolitot tartalmazó katalizátort használunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 5 és 100 közötti SiO₂/Al₂O₃ molarányú zeolitot használunk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 0,01–45 tömeg% hidrogénezőkomponenst tartalmazó katalizátort használunk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az elemek periódusos rendszere VI. B csoportjába tartozó fémek közül fém-trioxid alakjában számítva 5–30 tömeg% volfrámot és/vagy molibdént, az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó fémek közül fém-monoxid alakjában számítva 1–15 tömeg% nikkelt és/vagy kobaltot és 30–90 tömeg% szervesetlen oxid mátrixanyagot tartalmazó katalizátort használunk.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szervesetlen oxid mátrixanyagként timföldet és/vagy kovasavas timföldet tartalmazó katalizátort használunk.

8. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szénhidrogén kiindulási anyagként 350–590 °C normál forráspont-tartományú vákuumgázolajat vagy 480–650 °C normál forráspont-tartományú, aszfaltmentesített maradványolajat használunk.

9. Az 1., 6. vagy 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrokrakkolási viszonyokat a 204–510 °C hőmérséklet-tartományban, a 3,55–24,2 MPa nyomástartományban, 0,1–20,0 óránkénti terbeesség-tartományban és 35,6–3560 m³ H₂/m³ szénhidrogén kiindulási anyag mértékű teljes hidrogénbetáplálással valósítjuk meg.

10. Az 1. vagy 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 10–80%-os konverzió eléréséig folytatjuk le.

11. Az 1. vagy 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kenőolaj alapolajának 343 °C-os frakcióját paraffinmentesítjük és/vagy hidrogénezőfinomítással kezeljük, ahol paraffinmentesítésként katalitikus vagy oldószeres paraffinmentesítést folytatunk le.

12. Eljárás kenőolaj alapolajának előállítására, *azzal jellemezve*, hogy szénhidrogén kiindulási anyagként 350–590 °C normál forráspont-tartományú vákuumgázolajat 204–510 °C hőmérséklet-tartománnyal és 3,55–24,2 MPa nyomástartománnyal jellemzett hidrokrakkolási viszonyok között katalizátorral érintkeztetünk, ahol a katalizátor

a) 1–10 tömeg% faujasit szerkezetű zeolitot,
b) az elemek periódusos rendszere VI. B csoportjába tartozó fémek közül fém-trioxid alakjában számítva 5–30 tömeg% volfrámot és/vagy molibdént, az elemek periódusos rendszere VIII. csoportjába tartozó fémek közül fém-monoxid alakjában számítva 1–15 tömeg% nikkelt és/vagy kobaltot,
c) 45–75 tömeg% amorf szilícium-dioxid/timföld mátrixanyagot, és

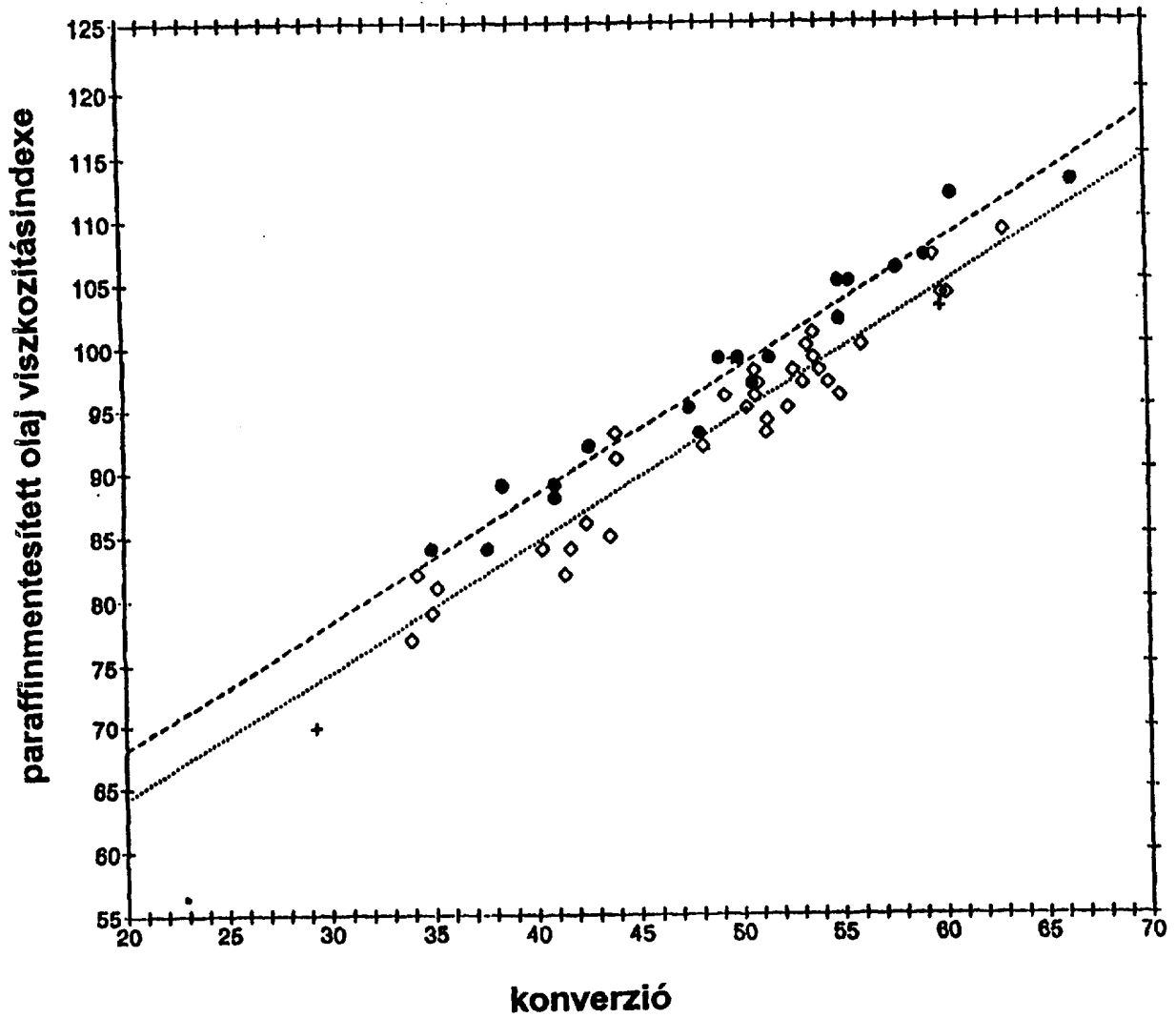
d) 100 tömeg%-hoz szükséges mennyiségű timföld hordozóanyagot tartalmaz, ahol a katalizátor névleges pórustérfogatát 0,25 cm³/g és 0,45 cm³/g között, az átlagos névleges pórusátmérőt 4 · 10⁻⁹ m és 1 · 10⁻⁸ m között, valamint a pórustérfogat legalább 5%-át >2 · 10⁻⁸ m átmérőjű pórusok alakjában tartjuk.

13. Eljárás kenőolaj alapolajának előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) 225–650 °C forráspontú szénhidrogén kiindulási anyagot hidrogénezőkatalizátorral 204–510 °C hőmérséklet-tartománnyal és 3,55–24,2 MPa nyomástartománnyal jellemzett hidrogénezési viszonyok között kezelve a hidrogénezőfinomítás termékének nitrogéntartalmát 100 ppm-nél kisebb értékre csökkentjük, és

b) a hidrogénezőfinomítással kapott 204–510 °C hőmérséklet-tartománnyal és 3,55–24,2 MPa nyomástartománnyal jellemzett hidrokrakkolási viszonyok között katalizátorral érintkeztetjük, ahol a katalizátor faujasit szerkezetű zeolitot, hidrogénezőkomponenst és szilícium-dioxid/timföld mátrixanyagot tartalmaz, ahol a katalizátor névleges pórustérfogatát 0,25 cm³/g és 0,60 cm³/g között, az átlagos névleges pórusátmérőt 4 · 10⁻⁹ m és 1 · 10⁻⁸ m között, valamint a pórustérfogat legalább 5%-át >2 · 10⁻⁸ m átmérőjű pórusok alakjában tartjuk.

1. ÁBRA



● A) katalizátor

◇ C) katalizátor

+ B) katalizátor

* D) katalizátor