

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-97**
(22) Přihlášeno: **26.06.1997**
(30) Právo přednosti: **15.07.1996 US 1996/21834**
(40) Zveřejněno: **14.04.1999**
(**Věstník č. 4/1999**)
(47) Uděleno: **20.07.2006**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **13.09.2006**
(**Věstník č. 9/2006**)
(86) PCT číslo: **PCT/US1997/010792**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/002502**

(11) Číslo dokumentu:

297 084

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C10G 65/08 (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 4747932; GB 1310320; US 3486993.

(73) Majitel patentu:
CHEVRON U. S. A. INC., San Francisco, CA, US

(72) Původce:
Xiao Jirong, Oakland, CA, US
Winslow Phil, Hercules, CA, US
Ziemer James N., Martinez, CA, US

(74) Zástupce:
JUDr. Petr Kalenský, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby zásob skladovatelných mazacích olejů

(57) Anotace:
Při způsobu výroby zásoby skladovatelných mazacích vysoce kvalitních olejů z násady obsahující síru se použije mírná hydrogenační rafinace s následnou izomerací/odvoskováním a hydrogenací na hydrogenacním katalyzátoru rezistentním vůči síře.

CZ 297084 B6

Způsob výroby zásob skladovatelných mazacích olejů

Oblast techniky

5

Vynález se týká katalytického způsobu výroby zásob skladovatelných mazacích olejů.

Dosavadní stav techniky

10

Surová nafta se destiluje a frakcionuje za vzniku černých produktů, jako je gazolit, kerosen, trysková paliva, asfalteny apod. Část surové ropy je základem pro výrobu mazacích skladovatelných olejů, použitelných kromě jiného při interním mazání strojů.

15

Výroba mazacích skladovatelných olejů ze surové nafty je typicky vícestupňovým pochodem, ačkoliv zde jsou možné četné variace ve specificky prováděných stupních v různých provozních zařízeních. Každá jednotka pro výrobu mazacích olejů může zahrnovat jeden či více zušlechťovacích stupňů k odstranění heteroatomů a pro zvýšení viskozitního indexu konečného mazacího oleje jako produktu, může zahrnovat odvoskovávající stupeň k odstranění nežádoucího vosku z oleje, a dále konečnou úpravu ke stabilizování oleje proti oxidaci a tepelné degradaci. Avšak

20

použitelé mazacích olejů žádají stále jakékoli možné zvýšení kvality oleje a v rafineriích zjišťují, že dostupná zařízení jsou stále méně a méně schopná produkovat skladovatelné zásoby, které by vyhovovaly všem požadavkům. Jsou potřebné nové postupy, aby rafinerie disponovaly prostředky pro výrobu moderních skladovatelných olejů za použití stávajícího zařízení a vybavení, a to s menšími náklady a větší provozní bezpečností.

25

Byle a spol. popisují v patentovém spise US 4 622 129 způsob rozpouštědlové extrakce, následovaný hydrogenací za vzniku mazacích olejů s trvale vysokou kvalitou. V postupu „129“ je navrhována formule pro vyhodnocení vlastností mazacího oleje, jakož i hydrogenační podmínky pro úpravu hloubky extrakce oleje, který se má hydrogenačně zpracovat.

30

Dun a spol. popisují v patentovém spise US 3 663 422 způsob mazacích olejů s velmi vysokým viskozitním indexem hydrogenováním voskovitého uhlovodíkového oleje, rafinovaného rozpouštědly a prosté asfaltu za přítomnosti katalyzátoru charakteru siřníku kovu VI a/nebo VIII skupiny na substrátu z v podstatě nekyselého oxidu. Hydrogenační podmínky, uvedené ve spise US 3 663 442 zahrnují teplotu od 420 do 460 °C a tlak od 165 do 225 kg/cm². Při tomto postupu je produktem hydrogenačního stupně odvoskovaný olej s viskozitním indexem nejméně 125 a viskozitou nejméně 9.10⁻⁶ m²s⁻¹ při 99 °C.

35

Miller v patentovém spise US 5 413 695 popisuje způsob produkce mazacího oleje z plynového oleje, rafinovaného rozpouštědlem za použití křemičito-hlinito-fosfátového molekulárního síta se střední velikostí pórů; za odvoskujících a izokrakujících podmínek se používá nejméně jeden kov VII skupiny.

40

Shen v patentovém spise US 4 394 249 popisuje hydrodesulfurační postup k odstranění od 50 do 99 % hmotn. síry ve vstupu mazacího oleje do odvoskovávaného vstupu v destilační odvoskovávající procesní jednotce. Při tomto postupu se vstup mazacího oleje hydrodesulfuruje a výhod se dělí na frakce plynnou a kapalnou.

45

Kapalná frakce se uvádí do styku v katalytické odvoskovávající jednotce s porézním krystalinickým materiálem typu zeolitu ZSM-5 s vysokým obsahem křemíku, výstup se vede do výměníku tepla. Plynná frakce po hydrogenační úpravě se vede rovněž do výměníku tepla, vyhřívaného výměnou tepla použitím vývodu z katalyticky odvoskovávající jednotky a vede se do katalyticky odvoskovávající jednotky.

50

55

Ackelson v patentovém spise US 4 695 365 popisuje způsob hydrogenace a hydroodvoskovávání vřetenového oleje za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího hmotnostně nejméně 70 % substrátu z molekulárního síta se středně velkými póry. Při tomto postupu se odstraní patrná množství síry i dusíku během postupu, ale viskozita vřetenového oleje zůstává v podstatě nezměněna. Takže viskozita vřetenového oleje při měření za teploty 100 °C se neliší od vstupu do hydrogenačního stupně více než o $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Woodle v patentovém spise US 3 779 896 popisuje přípravu mazacího oleje, přičemž postup zahrnuje současné rafinování zbytku obsahujícího frakci ropy deasfaltujícím rozpouštědlem, a hydrokrakování rafinované fáze na hydrokrakujícím katalyzátoru za teploty mezi 316 až 482 °C a tlaku mezi 5,6 až 34,6 MPa za prostorové rychlosti mezi 1,0 a 5,0 obj./obj./h a rychlostí vstupu vodíku mezi 89,1 až 3600 std $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ oleje.

API publikace 1509 „Engine Oil Licensing and Certification System, Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oil and Diesel Engine Oils“ popisuje kategorie skladovatelných zásob. Skladovaná zásoba „Group II“ obsahuje alespoň 90 % nasycených látek a nejvýše 0,03 % síry a má viskozitní index vyšší nebo rovnající se 80 a nižší než 120. Skladovaná zásoba „Group III“ obsahuje alespoň 90 % nasycených látek a nejvýše 0,03 % síry a má viskozitní index alespoň 120. Příprava takových vysoce kvalitních olejů přímo ze skladů ropy vyžaduje velmi náročné operační podmínky, například tlak vodíku nad 13,8 MPa a reakční teplotu nad 385 °C a extrakci rozpouštědlem za vysokého poměru rozpouštědlo/olej a také vysoké extrakční teploty. I když jsou tyto postupy vhodné pro přípravu skladovatelných zásob, jsou tyto nákladné a výtěžky skladovatelné látky jsou často nízké. Je tedy žádoucí mít k dispozici postup pro přípravu skladovatelných zásob „Group II“ a „Group III“ za nižších operačních nákladů, za nižších výdajů na provozní strojové vybavení a se zvýšenou provozní bezpečností.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob výroby zásoby skladovatelného mazacího oleje, přičemž tento postup zahrnuje stupeň hydrogenační rafinace, odvoskovávání a hydrogenování. Kromě jiného se tento vynález zakládá na objevu, že je to postup překvapivě účinný a s nízkými náklady pro výrobu zásob skladovatelných mazacích olejů. Nízké náklady jsou dosahovány částečně mírnými podmínkami, jichž je třeba při hydrogenační rafinaci. Při běžných zpracováváních je často třeba náročných reakčních podmínek při hydrogenační rafinaci za vzniku produktu s žádaným nízkým obsahem síry, vysokým viskozitním indexem pro odvoskovávání a stabilizování hydrogenováním. Podle tohoto vynálezu se produkuje vysoce kvalitní olej, jako je olej „Group II“ nebo „Group III“ za použití pouze mírných podmínek při hydrogenační rafinaci z hlediska teploty a tlaku. Takové mírné operativní podmínky jsou dány tím, že se využívá blahodárného přínosu použití odvoskovávajícího katalyzátoru, jakož i katalyzátoru při hydrogenaci dle tohoto vynálezu. Zvláště pak bylo zjištěno, že hydrogenační katalyzátor, obsahující slitinu platiny a palladia, je zvláště účinný při hydrogenování zásob skladovatelného mazacího oleje, zvláště obsahuje-li zásoba ve skladu vysoké množství síry například nad asi 0,002 % síry. Tato rezistence před možnou otravou sírou dovoluje z části postup operací při hydrogenacím rafinování a mírných podmínkách, i když jsou žádanými látkami vysoce kvalitní skladovatelné mazací oleje, jako jsou oleje „Group II“ a „Group III“. Takové mírné podmínky se projeví podstatně nižšími výrobními náklady při postupu podle předloženého vynálezu ve srovnání s konvenčními.

Předložený vynález se týká způsobu produkce zásob skladovatelného mazacího oleje, zahrnující

a) kontakt ropného produktu o normální teplotě varu 316 až 677 °C v hydrogenačním rafinačním pásu na hydrogenačním katalyzátoru za parciálního tlaku vodíku asi 11 MPa a za teploty mezi asi 260 až 427 °C za vzniku hydrogenačně upraveného oleje s viskozitním indexem, který je nejméně asi 5 vyšší ve srovnání s viskozitním indexem vstupu ropy za měření při 100 °C nejméně asi $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$,

b) kontakt hydrogenačně upraveného oleje v odvoskovávacím reakčním pásmu za hydroodvoskovávajících podmínek na katalyzátoru povahy molekulárního síta se střední velikostí pórů za vzniku odvoskovaného oleje s teplotou tuhnutí nižší ve srovnání s teplotou tuhnutí hydrogenačně upraveného oleje,

c) kontakt odvoskovaného oleje za hydrogenačních podmínek v o koncovém hydrogenačním pásmu na hydrogenačním katalyzátoru, obsahujícím slitinu platiny a palladia, za vzniku skladovatelného mazacího oleje, přičemž molární poměr platiny k palladiu ve slitině platiny s palladiem činí mezi asi 2,5:1 a asi 1:2.

Vynález dále zahrnuje způsob výroby mazacího oleje, zahrnující zlepšení kvality ropného vstupu za vzniku skladovatelného mazacího oleje s viskozitním indexem vyšším ve srovnání s ropným vstupem s tím, že se vstup mazacího skladovatelného oleje zpracovává za podmínek hydrogenační rafinace za takových podmínek, že se udržuje objemová krakovací konverze během hydrogenačního rafinování pod 20 %, s výhodou pod 10 %, ještě výhodněji pod 5 % a obsah síry v upraveném oleji klesne pod 0,005 %, s výhodou pod 0,002 % a nejvýhodněji pod 0,001 %, přičemž změna viskozitního indexu ve vstupu mazacího oleje během hydrogenačního rafinování ($VI_H - VI_0$) je taková, že podíl $(VI_H - VI_0)/\Delta C$ je vyšší než 1,0 a činí s výhodou nejméně 1,5, kde VI_H je viskozitní index hydrogenačně upraveného vstupu, VI_0 je viskozitní index vstupu skladovatelného mazacího oleje do zařízení pro hydrogenační rafinaci ΔC znamená objemovou krakovací konverzi v zařízení pro hydrogenační rafinaci. Obě hodnoty VI_0 a VI_H jsou míněny na odvoskovaném základu.

Dále pak se vynález týká zásob skladovatelných mazacích olejů s obsahem méně než 0,03 % síry, nejméně 90 % nasycených podílů a s viskozitním indexem nejméně 80, s výhodou nejméně 95 s tím, že se taková zásoba skladovatelných mazacích olejů získává z vstupu mazacích olejů s obsahem nejméně 0,1 % síry postupem, který zahrnuje

a) hydrogenačně-rafinační úpravu ropného vstupu o viskozitním indexu nejméně asi 75 v pásmu hydrogenačního rafinování na hydrogenujícím katalyzátoru za parciálního tlaku vodíku méně než asi 11,1 MPa a za teploty mezi asi 260 a 427 °C za vzniku hydrogenačně rafinované oleje s viskozitním indexem, který je nejméně asi o 5 vyšší ve srovnání s viskozitním indexem ropného vstupu, a to za viskozity měřené při 100 °C nejméně asi $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$,

b) hydrogenačně-rafinačně upravený olej se zpracovává za hydroodvoskovávajících podmínek na katalyzátoru povahy molekulárního síta se střední velikostí pórů za vzniku odvoskovávaného oleje s teplotou tuhnutí nižší, než byla teplota tuhnutí použitého hydrogenačně rafinovaného oleje, a

c) kontaktování odvoskovávaného oleje za hydrogenačních podmínek v pásmu pro koncovou úpravu s vodíkem na hydrogenačním katalyzátoru, obsahujícím slitinu platiny a palladia, za vzniku skladovatelného mazacího oleje, přičemž molární poměr platiny k palladiu ve směsi těchto dvou kovů je mezi asi 2,5 : 1 až asi 1 : 2.

Skladovatelný mazací olej připravovaný zde popsaným způsobem s výhodou vyhovuje požadavkům na výše zmíněné oleje „Group II“ a „Group III“.

Překvapivým rysem tohoto vynálezu je zjištění, že výhodný hydrogenační katalyzátor, obsahující slitinu platiny s palladiem na substrátu z oxidu křemičitého a hlinitého se vyznačuje překvapující odolností proti otrávení sírou, takže mazací oleje skupin „Group II“ s „Group III“ lze připravit z vstupů mazacích olejů s vysokým obsahem síry za mírných hydrogenačně-rafinačních podmínek s vhodným vstupem do hydroodvoskovávajícího pásma. Tím se postup velmi liší od postupů dosud běžných, vyžadujících hydrokrakování nebo extrakci rozpouštědlem za těžkých podmínek,

má-li se připravit výstup vhodný pro hydrodevoskování při přípravě olejů skupiny „Group II“ a „Group III“.

5 Podrobný popis vynálezu

Vstupem pro postup dle tohoto vynálezu může být jeden z rafinačních proudů nebo jejich kombinace, pokud normální teplota varu činí nejméně asi 316 °C, ačkoliv postup je použitelný i pro oleje s počáteční teplotou varu nižší, i tak nízkou, jako je 224 °C. Údajem normální teplota varu 10 nejméně asi 316 °C se míní to, že asi 85 % obj. z vstupu má za normálního tlaku teplotu varu nejméně asi 316 °C. Ačkoliv postupem zde popisovaným lze upravovat i vstupy mazacích olejů s vyšší teplotou varu, za výhodný vstup se používá frakce o teplotě varu v rozsahu, že asi 85 % obj. vstupu má teplotu varu nejvýše asi 677 °C, výhodněji nejméně asi 593 °C. Jako reprezentativní příklady vstupů, které lze zpracovat zde popisovaným způsobem, lze uvést plynové oleje a 15 vakuové plynové oleje (VGD), vodíkem krakované plynové a vakuové oleje, deasfaltované oleje, parafinové gáče, potné oleje, frakce ze dna z koksoven, redukovanou ropu, frakce ze dna vakuových věží, deasfaltované vakuové zbytky, zbytky ze dna věží FCC, cyklické oleje a rafináty z postupů extrakcí rozpouštědlem. Obsahy dusíku, síry a nasycených látek v těchto vstupech kolísají v závislosti na četných faktorech. Ale ačkoliv obsahy síry a dusíku v vstupech mazacích 20 olejů nemají rozhodující význam při postupu podle tohoto vynálezu, je tento postup vhodný zvláště pro vstupy s vysokým obsahem jak dusíku, tak i síry. Takže vhodně se dají tímto způsobem zpracovávat vstupy obsahující nad 0,01 % síry nebo 0,02 % síry, asi 0,04 % síry nebo i v rozsahu od asi 0,5 do asi 2,5 % hmotn. síry. Vstup mazacího oleje může obecně obsahovat nad 0,005 % dusíku, obvykle v rozsahu od 0,005 do 0,2 % hmot. dusíku. Vysoká tolerance katalyzá- 25 torového systému pro vysoké obsahy síry ve vstupu dovolené přímé použití vakuového plynového oleje jak vhodného vstupu. Použití právě takového vstupu značně snižuje celkové provozní náklady. Výhodný vstup pro postup dle tohoto vynálezu má viskozitní index vyšší než asi 75. Podle jednoho provedení může být vstupem typický olej s viskozitním indexem v rozsahu od 75 do 90. Podle jiného provedení, zvláště pak když vstup obsahuje podstatná množství vosku, může 30 být viskozitní index vyšší než 110 až 120 nebo i 130, například vstup mazacího oleje, jako je vakuový plynový olej s obsahem síry až 2,5 % hmotn. a s normální teplotou varu tak vysokou, jako je 677 °C se může zpracovat postupem dle tohoto vynálezu na produkty olejů typu „Group II“ a „Group III“, jako zásoby skladovatelných mazacích olejů.

Vstup, použitý při postupu dle tohoto vynálezu, může obsahovat vysoký podíl vosku, například 35 více než 50 % vosku. Jako příklady prisunovaných zdrojů s vysokým obsahem vosku lze uvést sklady voskových destilátů, jako jsou plynové oleje, mazací oleje, syntetické produkty, třeba Fischer-Tropschovy syntézy, poly- α -olefiny s vysokou teplotu tuhnutí, jako jsou normální α -olefinové vosky, parafinové gáče, olejů zbavené vosky aminokrystalické vosky. Potný olej se 40 připravuje oddělením oleje od vosku.

Parafinové gáče lze získat buď z hydrokrakovaných mazacích olejů, nebo z mazacích olejů, rafinovaných rozpouštědly. Rafinované gáče jsou charakterizovány velmi vysokým indexem 45 viskozity, obvykle v rozsahu od 140 do 200 v závislosti na obsahu oleje i výchozí složce, ze které byly připraveny. Parafinové gáče jsou proto zcela mimořádně vhodné pro přípravu mazacích olejů s velmi vysokými viskozitními indexy, například od asi 120 do asi 180.

Rafinovaný proud může být, je-li to žádoucí, zpracován postupem mírné extrakce rozpouštědlem za vzniku skladovatelného mazacího oleje. Extrakce rozpouštědlem, jak se použije při přípravě 50 skladovatelných mazacích olejů postupem dle tohoto vynálezu, je postupem zcela běžným, pro který není třeba podrobného popisu. Stupeň extrakce rozpouštědlem se provádí za použití rozpouštědel, jako je N-methyl-2-pyrrolidon nebo furfural. Rozpouštědla jsou zvolena se zřetelem na jejich relativní solubilizaci ropných molekul aromatického typu a molekul parafinového typu, jakož i pro jejich poměrně nízkou teplotu varu, což umožňuje oddělení rozpouštědla od 55 extraktu. Při přípravě mazacích olejů se běžně používají rozpouštědlové extraktory, jako je

rotující diskový kontraktor. Vstupy obsahující asfalt se mohou zbavit asfaltu před extrakcí rozpouštědlem. Výhodnými rozpouštědly pro odstranění asfaltu jsou nízkovroucí parafinické uhlovodíky, jako je ethan, propan, butan, pentan nebo jejich směsi. Výhodně se používá při této extrakci propan. Pentan je nejvhodnějším rozpouštědlem, jsou-li žádány vysoké výtěžky oleje, zbaveného asfaltu. Taková nízkovroucí parafinická rozpouštědla lze rovněž použít ve směsích s alkoholy, jako je methyllalkohol či izopropylalkohol.

Při běžném postupu přípravy vysoce kvalitních zásob skladovatelných mazacích olejů se používá často postup extrakce rozpouštědlem pro zkvalitnění přívodu ropy se zřetelem na odstranění síry, dusíku a aromátů, jakož i zvýšení viskozitního indexu ve srovnání s přesunem do extraktoru. Provedení běžné rozpouštědlové extrakce se typicky provádí za podmínek, dostačujících k tomu, aby produkt po extrakci měl viskozitní index nejméně 80 a výhodněji nejméně 95, je-li žádoucím oleje skupiny „Group II“ nebo „Group III“. Je-li žádoucí olej „Group III“, je třeba volit tak náročné podmínky extrakce, aby produkt po extrakci olejem měl viskozitní index nejméně 120.

Postup extrakce rozpouštědlem pro přípravu skladovatelných mazacích olejů podle tohoto postupu lze provádět za méně přísných a náročných podmínek, než jaké se obvykle používají při přípravě vysoce kvalitních mazacích olejů. Snížené nároky na extrakci rozpouštědlem se projeví zmenšením množství použitého rozpouštědla a/nebo ve snížení teplot při extrakci.

Snížení množství rozpouštědla, potřebného pro stupeň extrakce rozpouštědlem, se projeví ve vyšších výtěžcích extrakčního stupně, a také to zjednodušuje postup oddělování rozpouštědla od extraktu po provedení extrakčního stupně.

Při provádění postupu dle tohoto vynálezu, zahrnuje-li předřazený stupeň extrakce rozpouštědlem, se udržují podmínky při extrakci rozpouštědlem tak, aby byl produkovaný extrahovaný olej s viskozitním indexem, který je nejméně o 5 nižší, s výhodou v rozsahu od 5 do asi 20 nižší, než je požadovaná viskozita skladovatelného mazacího oleje, připraveného tímto postupem. Je-li žádaným viskozitním indexem skladovatelného mazacího oleje „Group II“ hodnota 80, pak stupeň předřazené extrakce rozpouštědlem, dle tohoto vynálezu se vede tak, aby se získal skladovatelný mazací olej s viskozitním indexem méně než asi 75 a s výhodou v rozsahu méně než asi 60 až asi 75. Podobně je-li žádoucí hodnotou viskozitního indexu pro skladovatelný mazací olej typu „Group II“ 95, pak se vede předřazený stupeň extrakce rozpouštědlem podle tohoto vynálezu tak, že vznikne skladovatelný mazací olej s viskozitním indexem nižší než asi 90 a s výhodou v rozsahu od 75 do 90. Podobně je-li žádoucím indexem viskozity pro skladovatelný mazací olej „Group III“ například hodnota 120, vede se předřazený stupeň extrakce dle tohoto vynálezu tak, že vznikne skladovatelný mazací olej s viskozitním indexem méně než asi 115 a s výhodou v rozsahu od asi 100 do asi 115.

Katalyzátor pro hydrogenační rafinaci pro méně náročný postup v odpovídajícím pásmu obsahuje jeden hydrogenující kov nebo kombinaci takových kovů na materiálu nosiče povahy oxidů. Výhodné hydrogenační kovy patří do skupiny VIA a VIIIA periodické soustavy prvků, jako je jeden z dále uvedených, či směs: nikl, wolfram, kobalt, molybden, platina a palladium. Hydrogenační kov nebo kovy mohou být ve formě čistého prvku, třeba v kombinaci s prvkem jiným, jako je síra, kyslík, halogeny a dusík na nosném materiálu povahy oxidu. Je-li kombinace nejméně jedné kovové složky skupiny VIA a VIIIA přítomna ve formě oxidů (i smíšených), pak se tato forma upraví do formy s obsahem síry před vlastním použitím při hydrogenační rafinaci. Je vhodné, aby katalyzátorová kombinace k použití dle tohoto vynálezu obsahovala jednu či více složek jako je nikl a/nebo kobalt, a jednu či více složek jako je molybden a/nebo wolfram a jednu či více složek jako je platina a/nebo palladium. Množství hydrogenační složky či složek v katalyzátorové kombinaci vhodně kolísá od asi 0,5 do asi 10 % hmotn. kovu či kovů skupiny VIIIA a od asi 5 do asi 25 % hmotn. kovu či kovů skupiny VIA, přepočteno na podíl kovu či kovů na 100 dílů hmotn. celkového katalyzátoru. Výhodné katalyzátorové kombinace ve shodě s tímto vynálezem obsahují hmotnostně asi 3 až 10 % niklu a od asi 5 do 20 % hmotnostně molybdenu.

Výhodněji obsahuje katalyzátorová kombinace dle tohoto vynálezu od asi 4 do 8 % hmotn. niklu a od asi 8 do 15 % hmotn. molybdenu, přepočteno na 100 dílů hmotn. katalyzátoru celkově.

Katalyzátory, použitelné jako hydrogenačně-rafinační dle tohoto vynálezu se mohou připravovat postupem, který zahrnuje smíchávání nebo semletí dohromady aktivních zdrojů hydrogenujících kovů s aktivními složkami nosného materiálu povahy oxidů. Jiné katalyzátorové složky lze také přidat před mícháním nebo po něm. Směs složek se potom může tvarovat, například vytlačováním a tvarovaný katalyzátorový prekursor se zahříváním převede na katalyzátor. Odborníkům jsou takové postupy dobře známy.

Hydrogenačně-rafinační katalyzátor může dále obsahovat molekulární síta, jako je některé ze SAPO, například SAPO-11, SAPO-5, SAPO-31, SAPO-41, zeolity typu faujasitu, jako je Y, X, A, ultrastabilní Y, další zeolity jako je Beta a zeolity se střední velikostí pórů, jako ZSM-5, SSZ-32, ZSM-23, ZSM-25. Je-li přidán do hydrogenačně-rafinačního katalyzátoru krystalinický materiál, pak za vhodné formy lze pokládat krystalinické materiály s nízkou aktivitou a nízkou aciditou. Pokud je takový krystalinický materiál obsažen v hydrogenačně-rafinačním katalyzátoru, pak takový katalyzátor bude obvykle obsahovat méně než 10 % takového materiálu, s výhodou pak méně než 8 %. Tak například vhodný hydrogenačně-rafinační katalyzátor obsahuje zeolit typu Y s celkovou velikostí buněk méně než 2,450 nm a s výhodou méně než asi 2,43 nm s tím, že hmotnostní poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému je větší než 5, s výhodou větší než asi 25, přičemž složka alkalického kovu či kovů žiravých zemin činí méně než 0,5 % hmotn.

Oxidový nosný materiál může obsahovat jednu či více složek z oxidů, jako je oxid křemičitý, hlinitý, hořečnatý, titaničitý, zirkoničitý, křemičito-hlinitý nebo jejich kombinace. Pojiva se mohou použít jako amorfni, tak i krystalická. S výhodou se jako nosný materiál použije oxid hlinitý.

Postup dle tohoto vynálezu se vyznačuje méně náročnými podmínkami z hlediska hydrogenační rafinace s malou konverzí, pokud vůbec, vstupu mazacích olejů na nízkovroucí hydrogenační produkty. Podmínky hydrogenační rafinace se volí tak, že se udržuje objemová krakující konverze během tohoto postupu pod 20 %, s výhodou pod 14 % a ještě výhodněji pod 5 %. Výraz „objemová krakující konverze“, jak se zde používá, je mírou v obj. procentech toho, jak se vstup mazacího oleje převádí konverzí během hydrogenační rafinace na reakční produkty s normální teplotou varu, jež je nižší než referenční teplota T_{ref} .

$$T_{ref} = T_{50} - 2,5 (T_{50} - T_{30}),$$

kde T_{50} a T_{30} se rovnají normálním teplotám varu 50 %, resp. 30 % obj. v tom kterém případě, to podle destilace dle D2887, s přihlédnutím na vstup mazacího oleje do hydrogenačně-rafinačního zařízení. Takže hydrogenačně-rafinační reakční pásmo, obsahující hydrogenačně-rafinační katalyzátor dle tohoto vynálezu, se udržuje na hodnotě parciálního tlaku vodíku pod asi 11 MPa, s výhodou pod asi 8,7 MPa a nejvýhodněji pod asi 7,6 MPa. Teplota se přitom pohybuje v rozmezí od asi 260 °C do asi 427 °C, s výhodou od asi 316 do asi 371 °C. Vstupní rychlost se přitom udržuje v rozsahu od asi 0,1 h⁻¹ do asi 10 h⁻¹, s výhodou mezi asi 0,1 h⁻¹ a asi 5 h⁻¹ kapalně hodinové prostorové rychlosti LHSV (liquid hourly space velocity), což odpovídá rychlosti, za která se vstup uvádí do reakčního pásma, v tomto případě do hydrogenačně-rafinačního reakčního pásma. Jednotky „LHSV“ jsou míněny objemově na objem katalyzátoru za hodinu, nebo h⁻¹. S přihlédnutím k udržení dostatečného množství vodíku ve styku s hydrogenačně-rafinačním katalyzátorem během této reakce se zavádí vodíkový proud, obsahující obvykle více než 50 % mol. vodíku do hydrogenačně-rafinačního pásma rychlostí nejméně 178,1 m³ vodíku na 1 m³ oleje.

Během hydrogenační rafinace dle tohoto vynálezu se podstatně zvýší viskozitní index upravovaného oleje za poměrně nízké ztráty z hlediska výtěžku. Tak například při konvenčním hydrogenačně-rafinačním zpracování pro zvýšení viskozitního indexu vstupu mazacího oleje

se viskozitní index obecně zvýší o méně než 1 viskozitní jednotku pro každé 1 % konverze. Na rozdíl od toho hydrogenačně-rafinovaný olej postupem dle tohoto vynálezu má viskozitní index nejméně VI_H , kde

$$5 \quad \frac{(VI_H - VI_o)}{\Delta C} > 1,0$$

kde ΔC je konverze během hydrogenačně-rafinčního stupně a VI_o je viskozitní index ropného vstupu.

10 S výhodou

$$\frac{(VI_H - VI_o)}{\Delta C} > 1,5$$

a ještě výhodněji

$$15 \quad \frac{(VI_H - VI_o)}{\Delta C} > 2,0.$$

20 Při hydrogenační rafinaci dle tohoto postupu se tedy viskozitní index ropného přírodu zvýší nejméně o 5 jednotek viskozitního indexu, s výhodou se zvýší mezi asi 5 až asi 25 jednotkami viskozitního indexu, přičemž viskozitní indexy ropných vstupů a hydrogenačně-rafinálně upraveného oleje jsou míněny na odvoskovaném základu.

25 Odvození viskozitního indexu je popsáno v ASTM 02270-85. Viskozitní index se zakládá na měření viskozity při 40 °C a 100 °C. Viskozitní index olejů, obsahujících takové množství vosku, že měření viskozity za teploty 40 °C bylo obtížné nebo nemožné vůbec, lze stanovit extrapolacním postupem, jako je třeba měření viskozity oleje za dvou teplot, za kterých je olej dokonale kapalný, třeba při 70 °C a 100 °C s tím, že se viskozitní index při 40 °C stanoví extrapolacním postupem, viz ASTM D341-89.

30 Pokud není uvedeno jinak, viskozitní index, jak se používá zde, se zakládá na odvoskovaném základu. Oleje s teplotou tuhnutí vyšší než asi 0 °C se odvoskují rozpouštědlem před vlastním stanovením viskozitního indexu. Postup odvoskování rozpouštědlem, jak je vhodný pro stanovení viskozitního indexu na odvoskovaném základu, je tento: 300 g voskovitého oleje, kde je třeba
35 stanovit viskozitní index na odvoskovaném základu, se zředí 50/50 objemově směsí methyl-ethylketonu a toluenu 4 : 1, ochlazené na -20 °C. Směs se ochladí na -15 °C, s výhodou přes noc, a za teploty -13 °C se filtruje nálevkou (Coors) za použití filtračního papíru Whatman č. 3. Vosk se sejme z filtračního papíru a přenesse se do dvoulitrové baňky. Rozpouštědlo se potom oddestiluje na horké desce a vosk se zváží. Viskozity odvoskovaného oleje při měření za teplot
40 40 °C a 100 °C se použijí pro stanovení viskozitního indexu.

Obsah síry a dusíku v hydrogenačně-rafinálně upraveném oleji se sníží ve srovnání s původním obsahem ve vstupu, a viskozitní index takto zpracovaného oleje se zvýší ve srovnání s vstupem.

45 Obecně řečeno, hydrogenačně-rafinálně upravený olej bude obsahovat méně než 0,01 % síry, s výhodou méně než 0,005 % síry a ještě výhodněji méně než 0,002 % síry. Takto upravený olej má tedy obsah síry pod 50 %, s výhodou pod 25 % původního obsahu síry ve vstupu, tj. ve vstupu od hydrogenačně-rafinálního reaktoru. Dále bude obsahovat méně než asi 0,005 % dusíku, s výhodou méně než asi 0,0025 % dusíku.

50 Vývod z hydrogenačně-rafinálního stupně obsahuje typicky plynný podíl s vodíkem a lehkými uhlovodíky jako produkty z reaktoru, menší množství amoniaku a sirovodíku, kapalný podíl pak obsahuje zreagované i nezreagované produkty typu uhlovodíků. Je zde několik možností pro odvoskování hydrogenačně rafinovaného oleje:

- a) veškerý vývod se uvádí v odvodňovacím pásmu do styku s odvodňovacím katalyzátorem za přidání vodíku nebo bez toho
- b) oddělí se kapalná a plynné složky a kapalná složka se dostává do styku s čerstvým vodíkem v odvodňovacím pásmu,
- 5 c) oddělí se kapalná a plynné složky, z plynného podílu se odstraní nečistoty, do vyčištěného plynného podílu se přidá čerstvý vodík, je-li to třeba, a takto vzniklý plynný proud s obsahem čerstvého vodíku se dostane v odvodňovacím pásmu do styku s kapalným podílem.

Podle tohoto postupu se nejméně část, ale s výhodou veškerý kapalný podíl vývodu z hydrogenačně-rafinačního stupně uvádí do styku s hydroodvodňovacím katalyzátorem ke snížení teploty tuhnutí hydrogenačně rafinovaného oleje. Pásmo odvodňovací reakce typicky pracuje za katalyzátorové teploty od asi 204 °C do asi 482 °C, s výhodou v rozsahu od asi 288 °C do asi 399 °C. Tlak v reaktoru: obvykle v rozsahu od asi 0,45 do 20,8 MPa, s výhodou v rozsahu od asi 3,55 do 17,3 MPa. Hodinová kapalinová prostorová rychlost spadá obvykle do rozsahu od asi 0,1 do asi 5 h⁻¹ (obj./obj.), ale výhodným rozsahem je asi 0,5 až 2 h⁻¹. Odvodňovaný skladovatelný mazací olej bude mít nižší teplotu tuhnutí ve srovnání se zdrojem, ze kterého byl připraven. S výhodou bude teplota tuhnutí odvodňovaného skladovatelného mazacího oleje pod asi 5 °C, s výhodou pod asi 0 °C a ještě výhodněji pod asi -5 °C.

20 Přidávání vodíku do zařízení pro odvodňování podstatně nutné není, ale je výhodné. Pokud se vodík přidává, pak zpravidla v rozsahu 89,1 do 1780 m³ vodíku na 1 m³ oleje, s výhodou v rozsahu od 178 do 891 m³ vodíku na 1 m³ oleje. Výhodný vstup vodíku do odvodňovacího zařízení bude v podstatě prostý síru a sirných sloučenin, například tedy obsahuje méně než 0,025 % sirovodíku. Nejméně část vodíkového vstupu do odvodňovacího zařízení může obsahovat část daného výstupu, regenerovaného z hydrogenační rafinace, který byl upraven, například propráním za použití vodního roztoku aminu, aby se tak odstranil podstatný podíl tamže obsaženého sirovodíku.

30 Odvodňovací katalyzátor obsahuje molekulární síto se střední velikostí pórů. Existuje dosti velký počet použitelných katalyzátorů pro takový účel. Jako příklady molekulárních sít se střední velikostí pórů na substrátu krystalinických oxidů křemičitých lze uvést zeolity, což jsou látky ze skupiny ZSM, například ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38 a ZSM-32. Z těch ZSM-5 je popisován v patentových spisech US 3 700 585, US 3 702 886 a US 8 774 614, ZSM-11 je popsán v patentovém spise US 3 709 979, ZSM-12 v patentovém spise 35 US 3 832 449, ZSM-21 a ZSM-38 jsou popsány v patentovém spise US 3 948 758, ZSM-23 a patentovém spise US 4 076 842 a ZSM-35 v patentovém spise US 4 16 245. Odvodňovací postupy s použitím SSZ-32 jsou popsány například v patentových spisech US 5 053 373, US 5 252 527, US 5 300 210, US 5 397 454, US 5 376 260, ve které se zde pro všechny případy odkazuje.

40 Izomerizační katalyzátor použitelný při tomto vynálezu zahrnuje rovněž nezeolitická molekulární síta se střední velikostí pórů. Nezeolitická molekulární síta jsou mikroporézní kompozice, vzniklé z AlO₂ a PO₂ tetrahedrů a mají elektrovalentně neutrální strukturu, viz patentový spis US 4 861 743.

45 Nezeolitická molekulární síta zahrnují aluminofosfáty (AlPO₄), popsané v patentovém spise US 4 310 440 a silikoaluminofosfáty (SAPO), kovem substituované aluminofosfáty (MeAPO, kde Me znamená kov), nekovově substituované aluminofosfáty (EIAPO). Molekulová síta povahy kovově substituovaných aluminofosfátů se mohou použít jako izomerizační katalyzátory, viz 50 patentové spisy US 4 500 651, US 4 567 029, US 4 544 143 a US 4 686 093. Nekovově substituované aluminofosfáty jsou popisovány v patentovém spise US 4 973 788. Izomerizační katalyzátor bude s výhodou obsahovat silikoaluminofosfát se střední velikostí pórů nebo SAPO jako složku nezeolitického molekulárního síta. SAPO se střední velikostí pórů, zvláště se hodící pro provádění postupu dle tohoto vynálezu, zahrnují SAPO-11, SAPO-31 a SAPO-41.

Patentový spis US 4 440 871 popisuje SAPO obecné, specificky pak SAPO-31 a SAPO-41. Podstatná část patentového spisu US 4 440 871 se SAPO se střední velikostí pórů se zde připojuje formou odkazu. Odvoskovávající postupy za použití jednoho či více molekulárních sít ze skupiny SAPO jako odvoskovávající a izomerizující katalyzátory jsou popisovány například
 5 v patentových spisech US 49215945, US 5 282 958, US 5 413 695, US 5 246 566, na které se zde pro všechny případy odkazuje. Ačkoliv silikoaluminátové zeolity se střední velikostí pórů, jako jsou látky skupiny ZSM, odvoskovávají jiným mechanismem než molekulární síta typu silikoaluminofosfátů, oba tyto typy jsou použitelné při tomto vynálezu.

10 Výhodným izomerizačním silikoaluminofosfátovým molekulárním sítem se střední velikostí pórů je izomerizační katalyzátor SAPO-11. Ve spojení s hydrogenující složkou převádí SAPO-11 voskovité podíly za vzniku mazacích olejů ve výtečném výtěžku, s velmi nízkou teplotou tuhnutí, nízkou teplotou zakalení, nízkou viskozitou a vysokým viskozitním indexem. Hydrogenační složkou takového izomerizačního katalyzátoru bude kov skupiny VIIIA, sloučenina kovu nebo
 15 kombinace kovů skupiny VIIIA nebo takových kovových sloučenin. Nejvýhodněji bude hydrogenující složka obsahovat buď platinu, nebo palladium nebo kombinaci těchto dvou kovů či jejich sloučenin. Hydrogenující složka se vnáší do katalyzátoru postupy odborníkům dobře známými, jako je impregnování atd.

20 Kovy se typicky přidávají do katalyzátoru ve formě rozpustných sloučenin impregnováním, načež se impregnovaný katalyzátor suší na vzduchu a kalcinuje. Nejvýhodnějším SAPO se střední velikostí pórů k použití při tomto vynálezu je SM-3, který má krystalickou strukturu, spadající do rozsahu molekulárních sít SAPO-11. Příprava SM-3 a jeho jedinečné vlastnosti jsou popsány v patentovém spise US 5 158 665, na který se zde odkazem upozorňuje.

25 Výraz „póry střední velikosti“, používaný ve vztahu k zeolitům nebo látkám skupiny SAPO při provádění postupu dle tohoto vynálezu znamená účinný otvor pórů v rozsahu od asi 5,3 do asi 0,65 nm, je-li porézní anorganický oxid v kalcinované formě. Molekulární síta, čítaje v to zeolity a SAPO s tímto rozsahem mívají jedinečné charakteristiky molekulárního prosévání. Na rozdíl od
 30 zeolitů s malými póry, jako jsou erionit a chabazit, umožňují vniknutí uhlovodíků s určitým větvením snadno do volných prostorů molekulárního síta. Na rozdíl od zeolitů s většími póry, jako jsou faujasity a mordenity, mohou rozlišit n-alkany a mírně větvené alkany i větší větvené alkany, mající například kvarterní uhlíkový atom.

35 Účinnou velikost pórů síta lze měřit použitím standardizovaných adsorpčních technik a uhlovodíkatých sloučenin se známými minimálními kinetickým průměry, viz Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974 (zvláště kapitola 8), Anderson s spol., J. Catalysis 58, 114 (1979) a patentový spis US 4 440 871, na která se zde odkazuje.

40 Při přípravě katalyzátoru k použití dle tohoto vynálezu se mohou použít aluminosilikátové zeolity se střední velikostí pórů a SAPO se střední velikostí pórů bez dalšího tváření, ale obvykle se zeolity i látky skupiny SAPO spojují s dalšími materiály, odolnými za vysokých teplot i vzdorujících za ostatních podmínek, používaných při konverzi uhlovodíků. Takový substrátový nosný materiál povahy oxidů může zahrnout aktivní i neaktivní materiály a syntetické nebo přírodní
 45 zeolity, jakož i oxid hlinitý, hlínky, oxid křemičitý a oxidy kovů. Posléze uvedené mohou zde být přirozené nebo ve formě želatinových sraženin, solů či gelů, čítaje v to směsi oxidů křemíku a hliníku. Použití dalších aktivních materiálů ve spojitosti se zeolity či látkami skupiny SAPO, v obou případech se střední velikostí pórů, může přispět ke zlepšení konverze nebo selektivity katalyzátorů při konverzích některých uhlovodíků. Neaktivní materiály je možno použít jako
 50 ředidla s úmyslem kontrolovat podíl konverze u sledovaného postupu. Pojiva mohou zde být často ke zlepšení síly, nutné k rozdrčení katalyzátoru, jako je tomu v případě přírodních hlinek a anorganických oxidů.

Dále pak k právě zde jmenovaným materiálům se mohou zeolity nebo látky skupiny SAPO,
 55 v obou případech se střední velikostí pórů, skládat dohromady s porézním oxidovým nosným

5 materiálem, jako je fosforečnan hlinitý, oxid křemičitý a hlinitý, křemičitý a hořečnatý, křemičitý a zirkoničitý, křemičitý a thoričitý, křemičitý a berylnatý, křemičitý a titanu, právě tak jako jsou kompozice se třemi složkami, třeba oxid křemíku, hliníku a thoria, křemíku, hliníku a zirkonu, křemíku, hliníku a hořčíku, křemíku, hořčíku a zirkonu. Relativní podíly a poměry jemně drce-

10 Vosku zbavený vývod z hydroodvoskovávajícího stupně obsahuje materiál s nízkou teplotou tuhnutí, obvykle méně než asi 5 °C, výhodněji méně než asi 0 °C a nejvýhodněji méně než asi -5 °C, s viskozitou na měření při 100 °C vyšší než asi $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

15 Takové materiály s nízkou teplotou tuhnutí vhodně reagují v hydrogenačním reakčním pásmu nad hydrogenačním katalyzátorem, obsahujícím jeden či více vzácných kovů na substrátu z anorganického oxidu. Hydrogenační stupeň je žádoucí k odstranění například aromatických sloučenin a nejméně části ze zbývajících sloučenin síry a dusíku, jakož i jakýchkoli dalších složek ve vývodu, zbaveném vosku, které by mohly být příčinou nestálosti konečného oleje.

20 Hydrogenační reakce se provádí za přítomnosti vodíku, s výhodou za tlaku vodíku v rozsahu 3,4 až 33,8 MPa, výhodněji v rozsahu mezi 6,2 až 20,7 MPa. Teplota při hydrogenaci se pohybuje v rozmezí asi 204 až 343 °C. Při četných běžných hydrogenačních postupech, zvláště s ohledem na nasycení aromatů a odstranění zbarvených podílů z oleje, se hodí reakční teplota v rozmezí 204 až 260 °C. Vstupní rychlost na hydrogenační katalyzátorový systém je v rozsahu, vyjádřeno

25 hodinovou průtokovou kapalinovou rychlostí, od asi 0,2 do 1,4 s výhodou od asi 0,2 do asi 1,0, nejvýhodněji od 0,3 do 0,7. Nutná spotřeba vodíku (nasazení a recyklování) je v rozsahu 89,1 až 3562,6 m³ vodíku na 1 m³ oleje, s výhodou v rozsahu 356 až 3560 m³ vodíku na 1 m³ oleje. Takový hydrogenační postup je popisován například v patentových spisech US 4 162 962 a US 5 393 408, na které se zde pro úplnost odkazuje.

30 V hydrogenačním stupni se olej, zbavený vosku, dostává do styku s katalyzátorem, obsahujícím jeden či více vzácných kovů, jako je platina, palladium, rhenium, rhodium, ruthenium nebo iridium, vždy na matici z anorganického oxidu.

35 Při výhodném provedení je hydrogenačním katalyzátorem makroporézní hydrogenační katalyzátor s celkovým objemem pórů nad asi 0,45 cm³/g, výhodněji nad asi 0,55 cm³/g a nejméně asi 1 %, výhodněji nejméně asi 3 % z celkového objemu pórů spadá do rozsahu makropórů a průměru větším než asi 100 nm s tím, že minimální množství objemu makropórů je nad 0,07 cm³/g. Výraz „makroporézní“, jak se zde používá, znamená katalyzátor, mající poměrně

40 velké množství objemů pórů, to jest nejméně 1 % pórů o průměru větším než je 100 nm, s tím, že minimum makropórových objemů je s výhodou větší než 0,7 cm³/g.

Jeden takový makroporézní hydrogenační katalyzátor, vhodný pro postup dle tohoto vynálezu, se popisuje v patentovém spise US 5 393 408, na jehož odkaz se zde upozorňuje pro všechny

45 případy. Zvláště výhodný hydrogenační katalyzátor obsahuje slitinu platiny a palladia s molárním poměrem platiny k palladiu mezi 2,5 : 1 až 1 : 2,5, nebo mezi 2 : 1 a 1 : 1,5. Za výhodnou anorganickou oxidovou matici je třeba označit oxid hlinitý. Zvláště výhodný hydrogenační katalyzátor a jeho příprava je uvedena v US patentové přihlášce „Sulfur Resistant Hydroconversion Catalyst and hydroprocess of Sulfur-Containing Lube Feedstock“, evidenční číslo T-5244A, na kterou se

50 zde pro úplnost odkazuje.

Navíc pak může hydrogenační katalyzátor obsahovat další krakovací složky, jak je k usnadnění hydrogenačního postupu, tak i zvýšení odolnost hydrogenačního katalyzátoru proti zanesení.

55 Takové krakovací složky mohou zahrnovat jednu či více kombinací oxidu křemičitého s oxidem hliníku, titanu, hořčíku a se zeolity. Výhodnými zeolity jsou zeolity typu Y s molárním poměrem

oxidu křemičitého i oxidu hlinitému větší než 12 a s celkovou velikostí buněk pod 2,45 nm, s výhodou pod 2,435 nm.

5 Další případy mají napomáhat vysvětlení a doložení vynálezu, aniž by jakkoli jeho rozsah omezovaly.

Příklady provedení vynálezu

10 Příklad 1

Katalyzátor pro hydrogenační rafinaci se připraví takto: smíchá se 1009 g oxidu hlinitého Katalco GAP-50 (přepočteno na látku prostou těkavých podílů) a 20 g 70 % kyseliny dusičné, přidá se 750 g vody, zbavené iontů a vše se míchá 30 minut za teploty 55 °C. Do této směsi oxidu 15 hlinitého se přidá roztok 1 g koncentrovaného roztoku amoniaku v 100 g vody, prosté iontů a reakční směs se míchá dalších 15 minut za teploty 55 °C. Směs oxidu hlinitého se potom protlačuje šablonou 2,10 mm a výtlaček se suší 2 hodiny za teploty 121 °C, další 2 hodiny za teploty 204 °C a jednu hodinu při 816 °C.

20 Hydrogenující kovy se přidají do výtlačku takto: 206 g výtlačku (na základě hmotnosti bez těkavých podílů) se impregnuje roztokem obsahujícím 19,6 g uhličitanu nikelnatého a 288 g roztoku kyseliny fosfomolybdenové (14,6 % molybdenu, 4,0 % fosforu) za teploty 49 °C. Po dvacetiminutovém stání se impregnovaný výtlaček suší 4 hodiny za teploty 93 °C a kalcinuje se za teploty 510 °C.

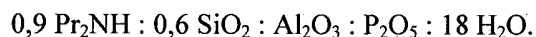
25

Příklad 2

Katalyzátor, obsahující SAPO-11, se připravuje takto:

30 V teflonové baňce, umístěné v ledové lázni, se smíchá 231,2 g 85 % kyseliny fosforečné a 118 g destilované vody. Dále se přidává za pomalého míchání 408,4 g aluminiumsopropoxidu a vše se míchá až do homogenního stavu. Dále se přidá 18 g vysušeného oxidu hlinitého (Cabosil M-5) v 168 g destilované vody za neustálého míchání a nato ještě 91,2 g di-n-propylaminu (nadále Pr_2NH) s následným smícháním s Polytronem. Získaná směs má pH 6,0 a toto dále uvedené složení, vyjádřeno v molárních poměrech oxidů:

35



Směs se v teflonové nádobě umístí v tlakové nádobě z nerezové oceli a zahřívá se 5 dní na 40 200 °C bez míchání ze svého vlastního tlaku. Potom se kapalina nad sedimentem odstraní dekantováním, produkt se filtruje, promyje vodou a suší po dobu noci za tlaku 127 °C, načež se kalcinuje 8 hodin při 538 °C. Průměrná velikost krystalů byla pod 0,5 mikronu.

Analýzou za použití difrakce RTG paprsků se prokázalo, že kalcinovaným sítím je SAPO-11 a 45 elementární a analýzou se dospělo k tomuto složení (molárně) bezvodého pevného podílu: $0,38 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$.

Příklad 3

50 Odvoskovávající katalyzátor s obsahem 65 % SSZ-32 na substrátu z oxidu hlinitého se připraví takto:

Smíchá se 1400 ml vody a 56,5 g pevného hydroxidu draselného v autoklávu objemu 4,5 l, vložném použitím „Hastelloy C“, který se míchá shora použitím lopatkového míchadla. Po přidání

23,3 g oxidu hlinitého „Reheis F2000 (50 % hmotn. oxidu hlinitého) se směs míchá až se vyčeří. Přidá se ještě 62 g izobutylaminu a 200 milimolů N,N' -diizopropylimidazoliumhydroxidu (1 M vodný roztok), dále po částech a za míchání 253 g Cabosilu M-5. Po dalším míchání 30 minut byla hodnota pH v rozmezí 13,2 až 13,3.

- 5 Reakční směs byla míchána použitím 75 otáček za minutu a zahřívána 5 dní na 170 °C. Po promytí a vysušení reakčního produktu byl též analyzován difrakcí použitím RTG paprsků a bylo zjištěno, že je to SSZ-32.
- 10 Nakalcinovaný zeolit byl navázán na oxid hlinitý takto: 180 g zeolitu se smíchá s 97 g oxidu hlinitého „Catapal“ v míchačce Baker-Perkins. Do promíchávaného prášku se přidá 8,3 g 70% kyseliny dusičné v dostatečném množství vody k tomu, aby veškerý podíl vody v zeolitu, oxidu hlinitém a kyselině dusičné odpovídal 269 g. Smíchané práškovité podíly s obsahem kyseliny dusičné byly promíchávány 30 minut za celkového obsahu těkavých podílů asi 45 %, načež byly
- 15 vytlačeny otvorem 0,113 lisu. Výtlaček byl sušen za teploty 121 °C po 8 hodin a kalcinován hodinu za teploty 621 °C za vstupu suchého vzduchu (SCFH, standard cubic feed per hour). Výtlačky byly potom ve styku vždy na 2 hodiny při 100 °C čtyřikrát s iontoměničovou výměnou 1 M roztoku dusičnanu amonného.
- 20 Pozměněný vázaný zeolit byl impregnován platinou v množství 0,325 % hmotn. z tetraaminonitrátu platiny takto: roztok platiny byl připraven vnesením 6,44 g $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ do 337 g vody za přidání 48,2 g zředěného roztoku amoniaku (1/100 obj. zředění koncentrovaného roztoku amoniaku s obsahem 28,5 % NH_3). Takto připravená suspenze byla smíchána s 100 g zeolitu (bez těkavých podílů) v 1048 g vody prosté iontů a 201 g 1/100 zředěného roztoku amoniaku. Zeolitová suspenze byla ve styku s roztokem platiny po 24 hodin, potom byla filtrována, promyta za
- 25 současného nového rozmíchání do iontů prosté vody v hmotnostním poměru 1/10, a to dvakrát, sušena na vzduchu 30 minut, potom 4 hodiny za teploty asi 121 °C pod proudem stlačeného vzduchu. Dále byl zeolit kalcinován 2 hodiny za teploty 121 °C, pak zahříván jednu hodinu na 56 °C až asi 288 °C s tím, že na teplotě 288 °C byl udržován po 3 hodiny použitím 1 SCTF suchého vzduchu.
- 30

Před testováním katalyzátoru byl též redukován v proudu vodíku za teploty asi 204 °C a tlaku 16,0 MPa 4 hodiny, aby se tak ustavila rovnováha účinnosti.

35 Příklad 4

Hydrogenační katalyzátor byl připraven takto:

- 40 Při přípravě substrátu po hydrogenací katalyzátor byla dobře promíchána směs, dokonale suchá, 1,32 kg práškového oxidu hlinitého, prostého těkavých podílů (Condea Plural SB), 10,68 kg práškové směsi oxidu křemičitého a hlinitého, prostá těkavých podílů (Condea Siral 40) s 40 % hmotn. oxidu křemičitého a 360 g práškového Methocel F4M (Dow Chemical Company) v míchačce Littleford. Prášková směs byla potom zvlhčena postřikem 11,0 kg vody, prosté iontů a 3,21 kg kyseliny dusičné (0,171 kg 70 % kyseliny dusičné v 3,039 kg iontů prosté vody) aby
- 45 došlo k peptizaci prášků; ty byly pak dále míchány 10 minut. Jejich část byla vytlačována v míchačce (Bonner) otvorem 0,95 cm na plocho. Výtlačky byly sušeny po 30 minut za teploty 66 °C v proudu vzduchu, dále 30 minut za teploty 93 °C, hodinu při 145 °C, načež byly kalcinovány zahříváním v proudu horkého vzduchu (593 °C) v množství 3,56 m³ za hodinu na 260 °C po jednu hodinu, potom v proudu horkého vzduchu (704 °C) jednu hodinu na 149 °C,
- 50 dále pak udržováním na teplotě horkého vzduchu 704 °C hodinu před ochlazením.

Připravený substrát má vlastnosti, jak jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

		Fyzikální vlastnosti
	hustota částecek	940 kg/cm ³
5	celkový objem pórů	0,0005957 m ³ /kg
	objem makropórů	0,000123 m ³ /kg

Jak je tento výraz zde používán, pak póry s velikostí makropórů mají účinné průměry nad 100 nm. Hydrogenační katalyzátor s platinou a palladiem byl připraven za použití 400 hydrogenačního katalyzátorového substrátu (prostého těkavých podílů), který byl uveden do rovnovážného stavu ponecháním za normálních podmínek po dobu noci. Roztok platiny a palladia byl připraven rozpuštěním 1,59 g tetraminnitrátu platiny Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ a 0,64 g tetraminnitrátu palladia Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ ve vodě, prosté iontů, obsahující dostatek roztoku amoniaku k udržování hodnoty pH v rozmezí 9,3 až 10,0.

Makroporézní katalyzátorový substrát byl impregnován roztokem platiny a palladia postřikem pórů tak, aby obsahoval 0,2 % platiny (hmotn.) a 0,16 % palladia (hmotn.) na konečném katalyzátoru. Dostatek roztoku platiny a palladia byl nastříkán na substrát v průběhu 10 až 15 minut, aby se zaplnily objemy pórů substrátu. Substrát byl ponechán k nasáknutí 4 hodiny s průběžným přetřesením každých 30 minut. Během sáknutí byla vždy přidávána voda, aby se substrát udržel ve vlhkém stavu. Po konečném nasáknutí po dobu noci byl impregnovaný substrát sušen 2 hodiny za teploty 140 °C v uměle provzdušňované sušárně za použití stlačeného vzduchu za teploty 140 °C, potom ještě 2 hodiny za teploty 100 °C. Po vysušení byl katalyzátor naložen do dvou muflovacích pánví ve vrstvě 3,2 cm a prudce kalcinován za teploty 454 °C 45 minut v peci za proudu suchého vzduchu 0,7 m³/h.

Příklad 5

Obchodně dostupný hydrogenačně-rafinační katalyzátor s niklem a molybdenem na oxidu hlinitém, podobný katalyzátoru z příkladu 1, byl použit k hydrogenační úpravě přímého vstupu skladovatelného mazacího oleje s fyzikálními vlastnostmi, jak jsou uvedeny v tabulce II, při 360 °C, 10,3 MPa celkového tlaku s kapalinovou hodinovou průtokovou rychlostí 0,5 h⁻¹. Hydrogenačně upravený produkt byl označen jako A.

Tabulka II

	Hydrogenačně-rafinační reakční podmínky	
	Teplota °C	360
	celkový tlak MPa	10,4
40	parciální tlak vodíku MPa	9
	rychlost recyklování (m ³ vodíku/m ³ oleje)	534
	kapalinová hodinová průtoková rychlost h ⁻¹	0,5

	Vstup	Produkt (vzorek A)
síra % hmotn.	2,57	0,0041
dusík %	0,0791	0,000106
aromáty, % hmotn.	54,3	22,7
nasycené podíly, % hmotn.	44,3	77,2
viskozita 100 °C, 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹	9,69	5,901
viskozitní index (na odvoskovaném základu)	54	89
Podobná destilace D-2887 (kap. objem %), °C		
10 %	422	339
50 %	471	448
90 %	514	503

- Podobný vstup, který byl předem upraven mírnou rozpouštědlovou extrakcí, byl hydrogenačně rafinován za použití běžného hydrogenačního katalyzátoru s niklem a molybdenem na oxidu hlinitém, podobného katalyzátoru z příkladu I. Vlastnosti vstupu i produktu jsou uvedeny v tabulce III. Hydrogenačně upravené produkty jsou označeny jako vzorky B až F.

Tabulka III
Reakční podmínky

10

Teplota °C	336	334	332	334	
celkový tlak MPa	7,3	7,3	7,3	7,3	
parciální tlak vodíku MPa	6,3	6,3	6,3	6,3	
rychlost recyklování (m ³ vodíku/m ³ oleje)	534	534	534	534	
hodinová rychlost h ⁻¹	0,5	0,5	0,5	0,5	
Vzorek	Vstup	B	C	D	E
síran % hmotn.	1,37	0,0045	0,0097	0,0215	0,008
dusík 10 ⁻⁶	124	0,17	0,67	1,54	0,42
aromáty % hmotn.	46,0	20,1	23,2	26,5	22,8
nasyc. látky % hmotn.	52,4	79,9	76,6	73,2	77,0
viskozita 100 °C, 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹	8,466	6,406	7,094	7,449	7,068
viskozitní index (odvoscovaný základ)	86	102	97	94	97
teplota tuhnutí	41	10	38	39	35
Podobná destilace D-2887 (obj. kap. %),			°C		
10%	433	392	409	413	407
50%	474	463	467	467	485
90%	514	511	513	513	511

- Podobný vstup, který byl předem upraven za podmínek normální extrakce rozpouštědlem, byl hydrogenačně rafinován za použití běžného hydrogenačního katalyzátoru s niklem a molybdenem na oxidu hlinitém, podobně katalyzátoru v příkladu 1. Vlastnosti vstupu a produktu jsou shrnuty v tabulce IV. Hydrogenačně upravený produkt je označen jako vzorek F.

Tabulka IV
Hydrogenačně-rafinační reakční podmínky

	teplota °C	337	
	celkový tlak MPa	9,7	
	parciální tlak vodíku MPa	8,5	
25	recyklační rychlost (m ³ vodíku/m ³ oleje)	534	
	kapalinová průtoková hodinová rychlost h ⁻¹	1,0	
		Vstup	Produkt (vzorek F)
	síra % hmotn.	0,93	0,0019
	dusík % hmotn.	0,0049	0,000013
	aromáty, % hmotn.	22,7	11,4
	nasycené podíly, % hmotn.	77,2	88,6
	viskozita 100 °C, 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹	5,901	6,052
	viskozitní index	89	107
	teplota tuhnutí °C	35	43

Podobná destilace D-2887 (obj. kap., %), °C

10 %	339	391
50 %	464	463
90 %	503	512

Příklad 6

- 5 Hydrogenačně upravený produkt F (tabulka III) byl zbaven vosku nad katalyzátorem, obsahujícím SAPO-11, spojeným s 35 % oxidu hlinitého (Catapal) s impregnováním použitím 0,35 % platiny, za teploty 342 °C s hodinovou průtokovou rychlostí 1,02 h⁻¹, průtokovou rychlostí recyklovaného vodíku 534 m³ vodíku/m³ oleje a celkového tlaku 7,7 MPa. Vlastnosti oleje, zbaveného vosku, jsou v tabulce V.

10 Tabulka V

Vstup	Vzorek E vlastnosti produktu
dusík, ng/μl	0,16
aromáty, % hmotn.	7,8
15 nasycené látky, % hmotn.	92,2
viskozita, 100 °C, 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹	6,849
viskozitní index	107
teplota tuhnutí °C	-9
20 Podobná destilace, D-2887 (kap. objem %), °C	
10 %	399
50 %	462
90 %	512

25 Příklad 7

- 30 Hydrogenačně rafinovaný olej se zbaví vosku nad katalyzátorem s obsahem 65 % SSZ-32 na substrátu z oxidu hlinitého. Vosku zbavený produkt se potom hydrogenačně rafinuje nad hydrogenačním katalyzátorem z příkladu 4. Reakční podmínky a produkt jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka VI

Vstup	Vzorek			
	B	C	D	A
Reakční podmínky				
Teplota °C (odvoskování)	336	327	331	316
teplota °C (hydrogenování)	323	450	450	450
celkový tlak MPa	7,8	7,7	7,7	7,7
recyklační rychlost (m ³ vodíku/m ³ oleje)	722	715	710	750
kapalinová průtoková hodinová rychlost h ⁻¹ (odvoskování)	1,0	1,0	1,0	0,94
kapalinová průtoková hodinová rychlost h ⁻¹ (hydrogenování)	1,0	1,0	1,0	1,0
Vlastnosti produktu				
aromáty, % hmotn.	5,8	23,2	14,8	6,4
nasycené látky, % hmotn.	97,1	94,2	85,1	93,4
viskozita 100 °C, 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹	7,279	7,929	8,233	7,034
viskozitní index	103	99	95	92
teplota tuhnutí	-12	-13	-12	-9

Podobná destilace, D-2887 (kap. objem %),		°C	
10 %	400	412	368
50 %	463	466	450
90 %	511	513	504

Výše uvedené příklady jsou dokladem účinnosti tohoto vynálezu pro přípravu vysoce kvalitních skladovatelných mazacích olejů z vstupů s vysokým obsahem síry.

5 Příklad 8

Hydrogenačně rafinovaný produkt A (tabulka II) se zbaví vosku nad katalyzátorem s obsahem SAPO-11 s následným hydrogenačním katalyzátorem podobně katalyzátoru z příkladu 4, ale s obsahem pouze 0,475 % hmotn. palladia jako hydrogenační složky. Vlastnosti vosku zbaveného a hydrogenovaného oleje jsou uvedeny v tabulce VII. Tento příklad je dokladem toho, že hydrogenační katalyzátor, obsahující běžné hydrogenační složky produkuje olej nižší kvality, vyjádřeno termínem obsahu aromatů v oleji ve srovnání s olejem, produkovaným použitím tohoto vynálezu.

15 Tabulka VII

	vzorek A
	Reakční podmínky
teplota °C	
20 při devoskování	357
při hydrogenování	232
celkový stav MPa	7,7
recyklační rychlost m ³ H ₂ /m ³ oleje	852
hodinová průtoková kapalinová rychlost h ⁻¹ ,	
25 odvoskování	1,07
hydrogenování	1,0
	Vlastnosti produktu
aromáty, % hmotn.	12,5
30 nasycené látky, % hmotn.	87,5
viskozita, 100 °C, 10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹	6,485
viskozitní index	97
teplota tuhnutí	15
35 Podobná destilace, D-2887 (obj. kapaliny %)	
10 %	707
50 %	839
90 %	939

40

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby zásoby skladovatelného mazacího oleje, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se
 - a) uvádí do styku ropný vstup o normální teplotě varu v rozmezí od 316 do 677 °C v reakčním pásmu pro hydrogenační úpravu s hydrogenačním katalyzátorem za hydrogenačních podmínek, zahrnujících parciální tlak vodíku pod 11 MPa a teplotu mezi 260 až 427 °C, zvolených k udržo-
 - 10 vání objemové krakovací konverze (ΔC) během hydrogenační úpravy pod 20 %, a hydrogenačně upravený olej má viskozitní index nejméně o 5 vyšší, než byl viskozitní index ropného vstupu, a viskozita za měření při 100 °C činí nejméně $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.
 - b) uvádí se do styku hydrogenačně upravený olej za hydrodevoskujících podmínek v devosku-
jícím reakčním pásmu s katalyzátorem typu molekulárního síta se střední velikostí pórů za vzniku
15 odvoskovaného oleje, který má teplotu tuhnutí nižší, než byla teplota hydrogenačně zpracováva-
ného oleje, a
 - c) olej, zbavený vosku se uvádí za hydrogenačních podmínek v koncovém hydrogenačním pásmu do styku s hydrogenačním katalyzátorem, obsahujícím vzácný kov jako hydrogenační složku na substrátu z anorganického oxidu za vzniku zásoby skladatelného mazacího oleje, přičemž hydrogenační katalyzátor je slitina platina a palladia jako hydrogenační složka
20 s molárním poměrem platiny k palladiu mezi 2,5 : 1 až 1 : 2,5.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že parciální tlak vodíku v hydrogenačním reakčním pásmu je nižší než 8,6 MPa.
- 25 3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že teplota v hydrogenačním reakčním pásmu je v rozmezí od 316 do 371 °C.
4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor typu molekulárního síta se střední velikostí pórů obsahuje zeolit ze skupiny, kterou tvoří ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZMS-21, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38 a SSZ-32.
- 30 5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor typu molekulárního síta se střední velikostí pórů zahrnuje SSZ-32.
6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor typu molekulárního síta se střední velikostí pórů zahrnuje molekulární síta ze skupiny, kterou tvoří SAPO-11, SAPO-5, SAPO-31, SAPO-41.
- 35 7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor typu molekulárního síta se střední velikostí pórů zahrnuje SAPO-11.
8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ropný vstup má normální teplotu varu v rozsahu od 427 do 677 °C.
- 45 9. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ropný vstup je rafinovaná frakce z postupu extrakce rozpouštědlem.
10. Způsob podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že rafinovaná frakce má obsah síry větší než 0,01 % hmotn., obsah dusíku větší než 0,005 % hmotn. a viskozitní index vyšší než 75.
- 50 11. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ropným vstupem je vakuový plynový olej.

12. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že ropný vstup je hydrokrakovaný plynový nebo vakuový olej.

5 13. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že ropný vstup pochází z voskovitého vstupu s obsahem vosku hmotnostně větší než 50 %.

14. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hydrogenačně upravený olej má viskozitní index vyšší než 90.

10

15. Způsob podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že hydrogenačně upravený olej má viskozitní index vyšší než 115.

16. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že hydrogenačně upravený olej obsahuje méně než 0,005 % hmotn. síry.

15

17. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že skladovaný mazací olej má obsah nasycených látek nad 90 % hmotn., obsah síry nižší nebo rovný 0,03 % hmotn. a viskozitní index mezi 80 až 120.

20

18. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že skladovaný mazací olej má obsah nasycených látek nad 90 % hmotn., obsah síry nižší nebo rovný 0,03 % hmotn. a viskozitní index vyšší než 120.

25

19. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že objemová krakovací konverze během hydrogenační úprava se udržuje pod 10 %.

20. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se takto produkuje hydrogenačně upravený olej s viskozitním indexem nejméně VI_H , kde

30

$$\frac{(VI_H - VI_0)}{\Delta C} > 1,5$$

s tím, že ΔC je objemová krakovací konverze během stupně hydrogenační úpravy,

VI_H je viskozitní index hydrogenačně upraveného oleje,

35

VI_0 je viskozitní index ropného vstupu.

21. Způsob podle nároku 20, kde

$$\frac{(VI_H - VI_0)}{\Delta C} > 2,0.$$

40

Konec dokumentu

45