

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 108

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 991

(22) Přihlášeno: 07.10.1994

(30) Právo přednosti:
08.10.1993 EP 1993/93202853

(40) Zveřejněno: 11.09.1996

(Věstník č. 9/1996)

(47) Uděleno: 04.12.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 18.02.2004
(Věstník č. 2/2004)

(86) PCT číslo: PCT/EP1994/003323

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 1995/010578

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 10 G 65/12

(73) Majitel patentu:

AKZO NOBEL N.V., Arnhem, NL;
FINA RESEARCH S.A., Seneffe, BE;

(72) Původce vynálezu:

Sonnemans Johannes Wilhelmus Maria, Soest, NL;
Nooij Franciscus Maria, Amersfoort, NL;
Grootjans Jaques Francois Jeanne, Leefdaal, BE;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přeměny uhlovodíkové suroviny s
obsahem vosku**

(57) Anotace:

Postup pro snížení obsahu vosku v uhlovodíkových surovinách, při kterém vzniká střední destilát, poskytující nízkotuhnoucí paliva pro tryskové motory, a/nebo palivo pro diesellové motory a topný olej s nízkou teplotou tuhnutí a zákalu. Postup zahrnuje přivedení suroviny v přítomnosti vodíku do styku s katalyzátorem krakování, který se skládá z nosiče, alespoň jedné hydrogenační kovové složky, zvolené ze skupiny VIB a VIII a zeolitu s velkými póry, například typu Y, s průměrem pórů v rozmezí od 0,7 do 1,5 nm, v hydrokrakovací oblasti při teplotě 260 až 455 °C a tlaku 3 až 21 MPa, přivedení celkového efluentu z hydrokrakovací oblasti v přítomnosti vodíku do styku s katalyzátorem odvoskování, který se skládá z krystalického molekulového síta se střední velikostí pórů, zvoleného ze skupiny silikátů kovů, např. boru, železa, hliníku a silikoaluminofosfátů, jako je SAPO-11, v odvoskovací oblasti při teplotě 260 až 455 °C a tlaku 3 až 21 MPa.

CZ 293108 B6

Způsob přeměny uhlovodíkové suroviny s obsahem vosku

Oblast techniky

Vynález se týká postupu pro snížení obsahu vosku v uhlovodíkových surovinách s obsahem vosku. Vynález se zvláště týká postupu pro přeměnu uhlovodíkových surovin s obsahem vosku na vysoce jakostní střední destiláty včetně paliva pro tryskové motory s nízkou teplotou tuhnutí a/nebo paliva pro dieselové motory a topný olej s nízkou teplotou tuhnutí a teplotou zákalu.

Dosavadní stav techniky

Mnoho kapalných uhlovodíkových surovin obsahuje relativně vysoké koncentrace alifatických sloučenin s 8 až 40 atomy uhlíku s přímým nebo lehce rozvětveným řetězcem, obecně označované jako vosky. Tyto sloučeniny mají při ochlazování uhlovodíkového oleje sklon ke krystalizaci, která často stačí k zabránění průtoku kapalného uhlovodíku a jeho čerpání nebo přemisťování z jednoho místa na druhé. Teplota, při které uhlovodíkový olej neteče, se běžně označuje jako teplota tuhnutí. Teplota, při které se v oleji tvoří zákal krystalků vosku, se běžně označuje jako teplota zákalu. Tyto parametry se stanovují standardními metodami.

Jedním ze způsobů přeměny takových surovin s obsahem vosku na vysoce jakostní výrobky je katalytická konverze, postup, při kterém se vosky a jiné složky s vysokou molekulovou hmotností štěpí v přítomnosti vodíku na složky s nízkou molekulovou hmotností. Tímto způsobem je možno vyrábět střední destiláty, a protože jejich spotřeba jako paliva pro tryskové a dieselové motory a jako topné oleje stále stoupá, je velmi důležité mít dobré postupy pro jejich výrobu, tj. postupy, které účinně převádějí nevýhodné vysokomolekulární produkty na střední destiláty se žádanými vlastnostmi.

Takový postup byl popsán v patentovém spisu US 4 743 354. Tento dokument doporučuje postup přípravy středních destilátů, při kterém se voskovitá uhlovodíková surovina, jejíž podstatná část vře nad teplotou 343 °C, podrobí odvoskování (odstranění voskovitých složek) nebo odvoskování v přítomnosti vodíku a efluent je poté podroben krakování v přítomnosti vodíku (hydrokrakování). Katalyzátory, používané pro odvoskování, jsou směsi, obsahující vaznou složku a krystalická molekulová síta se střední velikostí pórů, jejichž póry jsou definovány desetičlennými kruhy kyslíkových atomů, jako jsou silikalit, zeolity třídy ZSM-5, silikoaluminofosfáty a podobně; katalyzátor pro odvoskování může být opatřen alespoň jedním hydrogenačním kovem. Katalyzátory pro krakování v přítomnosti vodíku jsou směsi, obsahující nosič, kovovou složku skupiny VIB a/nebo VIII a kyselou krakovací složku, jako je oxid křemičitý-oxid hlinitý popřípadě v kombinaci se zeolity s velkými póry, například zeolit X, zeolit Y, LZY-82 a LZ-10. Jak se uvádí, získávají se střední destiláty v případě tryskových paliv s nízkou teplotou tuhnutí a v případě dieselového paliva a topného oleje s nízkou teplotou tuhnutí a nízkým bodem zákalu.

Cílem předkládaného vynálezu je poskytnutí postupu, který zlepšuje známý postup podle uvedeného patentového spisu US. Cílem vynálezu je zvláště poskytnout postup, pomocí kterého, při použití podobných typů katalyzátorů, jakých se používá ve výše uvedeném patentovém spisu, se dají získat střední destiláty, které mají v případě tryskových paliv nízkou teplotu tuhnutí a v případě dieselového paliva a topného oleje nízkou teplotu tuhnutí a nízký bod zákalu.

Podstata vynálezu

Bylo zjištěno, že tohoto záměru může být dosaženo použitím postupu, při kterém je surovina podrobena krakování v přítomnosti vodíku a efluent z tohoto kroku je poté podroben odvoskování nebo odvoskování v přítomnosti vodíku: jinými slovy pořadí, ve kterém za sebou jednotlivé

kroky následují, je přesně opačné než pořadí kroků, známých z výše uvedeného patentového spisu US.

5 Jak bylo uvedeno, vynález poskytuje způsob přeměny uhlovodíkové suroviny s obsahem vosku, ve které alespoň 20 % hmotnostních obsažených látek vře při teplotě nad 343 °C, na střední destilát, který má ve srovnání se surovinou snížený obsah vosku, který zahrnuje následující kroky

- 10 a) surovina v přítomnosti vodíku se přivede do styku s katalyzátorem krakování, který se skládá z nosiče, alespoň jedné hydrogenační kovové složky, zvolené ze skupiny VIB a VIII. Periodické tabulky prvků, a zeolitů s velkými póry s průměrem pórů v rozmezí od 0,7 do 1,5 nm, v hydrokrakovací oblasti při teplotě 260 až 455 °C a tlaku 3 až 21 MPa,
- 15 b) celkový efluent z hydrokrakovací oblasti v přítomnosti vodíku se přivede do styku s katalyzátorem odvoskování zahrnujícím krystalické molekulové síto se střední velikostí pórů zvolené ze skupiny silikoaluminofosfátů a aluminosilikátů s molárním poměrem oxid křemičitý : oxid hlinitý 12 až 500 a s průměrem pórů od 0,5 do 0,7 nm, v odvoskovací oblasti při teplotě 260 až 455 °C a tlaku 3 až 21 MPa a za podmínek nebo uspořádání v těchto dvou oblastech pro získání produktu, z něhož alespoň 50 % hmotnostních obsažených látek má teplotu varu v oblasti středního destilátu mezi 149 °C a 371 °C, a
- 20 c) oddělí se střední destilát se sníženým obsahem vosku.

25 Příklady surovin, vhodných pro zpracování postupem podle vynálezu, zahrnují voskovité rafináty, voskovité plynové oleje, voskovité destiláty a voskovité produkty tepelných a katalytických krakovacích postupů. Obecně obsahují tyto suroviny od 2 do 20 % hmotnostních vosku a jejich teploty tuhnutí v rozmezí od 0 do 55 °C. Teploty varu těchto surovin jsou obvykle takové, že podstatná část suroviny, tj. alespoň 20 % hmotnostních, vře nad 343 °C. Teploty varu se pohybují obvykle v rozmezí od 180 do 600 °C.

30 Pokud surovina obsahuje nepříjemně velká množství síry a/nebo dusíku, může být před vstupem do hydrokrakovací oblasti podrobena běžné hydrodesulfuraci nebo hydrodenitrogenaci za použití hydrogenačního katalyzátoru, který se normálně skládá ze složky s obsahem kovů skupiny VIB a skupiny VIII na porézním anorganickém žáruvzdorném oxidovém nosiči. Podle okolností může být takový hydrogenační krok proveden odděleně, kdy se vytvořený sirovodík a/nebo amoniak

35 z efluentu odstraňuje, nebo může být celý efluent přímo veden z hydrogenační zóny do hydrokrakovací oblasti.

40 Proud surovin je přiváděn do hydrokrakovací oblasti, kde v přítomnosti vodíku přichází do styku s hydrokrakovacím katalyzátorem. Obecně je teplota v této oblasti od 260 do 455 °C, s výhodou od 315 do 427 °C; celkový tlak v této oblasti je od 3 do 21 MPa, s výhodou od 5 do 15 MPa; prostorová hodinová rychlost kapaliny (LHSV) udávající litry nástřiku na litr katalyzátoru za hodinu (bezrozměrné číslo, protože údaj „hodinová“ je již obsažen v popisu parametru) je obvykle od 0,3 do 8, s výhodou od 0,5 do 3 a průtok vodíku je obecně vyšší než 89 m³/m³ suroviny, s výhodou mezi 265 a 1780 m³/m³.

45 Použitelné jsou všechny hydrokrakovací katalyzátory, které obsahují zeolit s velkými póry, s průměrem pórů od 0,7 do 1,5 nm, atomy kyslíku, a které jsou známé jako použitelné při výrobě středních destilátů.

50 Vhodné nosiče takových katalyzátorů jsou oxid hlinitý, oxid křemičitý-oxid hlinitý a aluminofosfáty.

Vhodná kovová hydrogenační složka je zvolena ze skupiny kovů, oxidů a sulfidů prvků skupiny VIB a VIII. Nejvýhodněji je kovová složka zvolená ze skupiny, sestávající z kovů, oxidů a sulfidů platiny, palladia, niklu, kobaltu, molybdenu a wolframu; navíc může být použito kombinací

55

těchto kovových složek, zvláště niklu a wolframu, kobaltu a molybdenu a niklu a molybdenu. Množství kovové složky v hydrokrakovacím katalyzátoru je od 0,2 do 2 % hmotnostních, pokud se použije ušlechtilého kovu (počítáno na kovový základ); pokud se použije kovů skupin VIB a VIII, jsou postupně v koncentracích 5 až 30 % hmotnostních a 0,5 až 15 % hmotnostních, počítáno na trioxid, resp. oxid.

V případě potřeby může také katalyzátor obsahovat fosforovou složku; odborníkům je jasné, že příhodnou cestou pro zavedení takové fosforové složky do katalyzátoru je přidat vhodné množství sloučeniny s obsahem fosforu, jako například kyseliny fosforečné, k impregnačnímu roztoku, obsahujícímu prekurzor nebo prekurzory jedné nebo více složek hydrogenačního kovu.

Vhodnými zeolity s velkými póry jsou zeolity X, zeolit L, zeolit omega, ZSM-4, zeolit beta, mordenit a jejich modifikace. Průměr pórů těchto zeolitů je v rozmezí od 0,7 do 1,5 nm, s výhodným rozsahem od 0,7 do 1,2 nm.

Mezi těmito zeolity jsou výhodné zeolity Y a jejich modifikace s jednotkovou velikostí buňky v rozmezí od 2,420 do 2,475 nm a molárním poměrem oxid křemičitý: oxid hlinitý od 3,5 do 100.

Vhodný typ Y zeolitu je představován samotným zeolitem Y, což je zeolit s jednotkovou velikostí buňky od 2,452 do 2,475 nm a jeho molární poměr oxid křemičitý : oxid hlinitý je od 3,5 do 7; tento zeolit se popisuje v patentovém spisu US 3 130 007. Další příklady zahrnují ultrastabilizované zeolity Y připravené jedno- nebo vícenásobnou (parní) kalcinací zeolitu Y, kombinovanou s jednou nebo několika výměnami amonných iontů. Tyto zeolity mají jednotkovou velikost buňky mezi 2,420 a přibližně 2,455 nm a molární poměr oxid křemičitý : oxid hlinitý v mřížce je od 100, s výhodou do 60. Tyto ultrastabilní zeolity se popisují v patentových spisech US 3 293 192, US 3 449 070 a US 3 929 672. Takové ultrastabilní zeolity Y jsou rovněž komerčně dostupné pod obchodními názvy LZY-82 (připravovaný podle US 3 929 672) a LZ-10 (oba vyráběny společností Union Carbide Corporation/UOP); LZ-10 je modifikovaný zeolit Y s poměrem oxid křemičitý : oxid hlinitý od 3,5 do 6, povrchem 500 až 700 m²/g, velikostí jednotkové buňky v rozmezí od 2,425 do 2,435 nm, adsorpční schopností pro vodu méně než 8 % hmotnostních při 25 °C a tlaku vodních par 612 Pa a méně než 20 % iontové výměnné kapacity proti nemodifikovanému zeolitu Y se stejným molárním poměrem oxid křemičitý : oxid hlinitý. Dalším vhodným typem ultrastabilního zeolitu Y je typ, popisovaný v GB 2 114 594; jeho příprava také zahrnuje výměnu amonných iontů a parní kalcinaci, ale místo aby byl kalcinovaný zeolit dále zaměňován amonnými ionty, je loužen organickým chelatačním činidlem, jako je EDTA, nebo organickou nebo anorganickou kyselinou, aby byl odstraněn oxid hlinitý, přítomný mimo kostru zeolitu. Další vhodný typ ultrastabilního zeolitu Y je možno získat působením hexafluorokřemičitanu amonného na zeolit Y způsobem, popsáným v US 4 503 023; tyto zeolity, známé pod označením LZ-10, jsou rovněž dostupné u Union Carbide Corporation/UOP a mají jednotkovou délku buňky v rozmezí od 2,420 do 2,455 nm a molární poměr oxid křemičitý : oxid hlinitý (SAR) v mřížce v rozmezí od 8 do 60.

Pokud se používá ve své kyselé formě, obsahuje zeolit Y oxid sodný v koncentraci obvykle méně než 0,5 % hmotnostního, s výhodou méně než 0,2 % hmotnostního.

Množství zeolitu s velkými póry v hydrokrakovacím katalyzátoru je obvykle v rozmezí od 5 do 50 % hmotnostních.

Příprava hydrokrakovacího katalyzátoru se může provádět obvyklým způsobem, včetně známého rozmělnění a mísení složek, extrudace, kalcinace a impregnačních technik.

Celkový efluent z hydrokrakovací oblasti je veden do odvoskovací oblasti, kde v přítomnosti vodíku přichází do styku s odvoskovacím katalyzátorem. Teplota v této oblasti je obecně v rozmezí od 260 do 455 °C, s výhodou od 315 do 427 °C; celkový tlak je obvykle mezi 3 do 21 MPa, s výhodou od 5 do 15 MPa; prostorová hodinová rychlost kapaliny je obvyčejně od 0,3 do 10,

s výhodou od 0,5 do 5, zatímco průtok vodíku je zpravidla $89 \text{ m}^3/\text{m}^3$ suroviny, s výhodou mezi 265 a $1780 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

5 Nezbytnou součástí odvoskovacího katalyzátoru je krystalické molekulové síto se střední velikostí pórů s průměrem pórů v rozmezí od 0,5 do 0,7 nm, zvolené ze skupiny metalosilikátů a silikoaluminofosfátů. Taková molekulová síta mohou být také charakterizována indexem uzavření (Constraint Index), který má hodnotu v rozmezí od 1 do 12. Index uzavření je měřítkem
10 tvarově selektivních vlastností zeolitu; jeho určování se popisuje v patentových spisech US 4 016 218, US 4 711 710 a US 4 872 968. Často jsou póry těchto materiálů definovány desetičlenným kruhem kyslíkových atomů.

Použitelné metalosilikáty zahrnují borosilikáty (popisované například v EP-A 0 279 180) silikáty železa (popisované například v US 4 961 836) a aluminosilikáty. Použitelné silikoaluminofosfáty zahrnují SAPO-11, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-40 a SAPO-41, přednost se dává SAPO-11,
15 některé z těchto silikoaluminofosfátů jsou popsány v US 4 440 871.

Výhodné jsou také aluminosilikáty. Jejich příklady zahrnují TMA-offretit (popsaný v Journal of Catalysis, 86 (1984): 24 – 31), ZSM-5 (popsaný v patentovém spisu US 3 702 886), ZSM-11 (popsaný v US 3 709 979), ZSM-12 (popsaný v US 3 823 449), ZSM-23 (popsaný v US 4 076 842), ZSM-35 (popsaný v US 4 016 245) a ZSM-38 (popsaný v US 4 046 859).
20 Dává se přednost ZSM-5. Molární poměr oxid křemičitý : oxid hlinitý může být v rozmezí 12 až 500, s výhodou od 20 do 300, zvláště od 30 do 250.

Postup výroby obvykle poskytuje aluminosilikáty ve formě sodných solí, a doporučuje se nahra-
25 dit tolik sodných iontů, kolik je možno, atomy vodíku, například pomocí jedné nebo několika výměn amonnými ionty, následovanými krokem kalcinace.

Vedle molekulového síta obsahuje odvoskovací katalyzátor obvykle vazný prostředek ve formě porézního, anorganického žáruvzdorného oxidu, jako je (gamma) oxid hlinitý (alumina). Podíl
30 molekulárního síta ve směsi molekulární síto / vazná látka kolísá v rozmezí od 2 do 90 % hmotnostních.

Navíc může odvoskovací katalyzátor obsahovat jednu nebo více odvoskovacích kovových složek, zvolených z kovů, oxidů a sulfidů kovů skupin VIB a VIII.
35

Pokud odvoskovací katalyzátor obsahuje uvedený jeden nebo více hydrogenačních kovů, může být také označován jako hydrogenační odvoskovací katalyzátor, ale pro účely této specifikace je termín odvoskovací katalyzátor používán pro obě provedení. V této souvislosti je nutno zdůraz-
40 nit, že termín „hydrogenační odvoskovací oblast“ je používán bez ohledu na to, jestli odvosko- vací katalyzátor obsahuje hydrogenační kov nebo ne, z důvodu přítomnosti vodíku v oblasti.

Nejvýhodněji je kovová složka zvolena ze skupiny, sestávající z kovů, oxidů a sulfidů platiny, palladia, niklu, kombinace niklu a wolframu a kombinace kobaltu a molybdenu. Množství kovo-
45 vé složky je obvykle od 5 do 30 % hmotnostních, pokud se použije kovů skupiny VIB, počítáno na trioxid, a 0,3 až 8 % hmotnostních neušlechtilých kovů skupiny VIII, počítáno na oxid. Pokud se použije ušlechtilého kovu, může být jeho množství od 0,1 do 2 % hmotnostních.

Příprava odvoskovacího katalyzátoru se může provádět obvyklým způsobem, mísením moleku-
50 lového síta s prekurzorem vazného materiálu, jako je hydrogel oxidu hlinitého – například pepti- zovaný Catapal®, peptizovaný Veral® nebo srážený hydrogel oxidu hlinitého, extrudací a calci- nací extrudátů.

Je-li potřeba použít jednoho nebo více hydrogenačních kovů, může být použito běžných technik, jako je vnášení vhodné pevné látky nebo roztoku, obsahující jeden nebo více kovových prekurzo-

rů, do směsi molekulové síto / prekurzor vazné látky před extruzí, nebo impregnací extrudátů bez přidaných kovů roztokem jednoho nebo více kovových prekurzorů.

5 Součástí odvoskovacího katalyzátoru může být také fosforová složka. Vhodnou cestou pro zavedení fosforové složky je impregnace extrudátů – obsahujících nebo neobsahujících jednu nebo více hydrogenačních kovových složek – roztokem vhodného množství sloučeniny s obsahem fosforu, jako je kyselina fosforečná. Je jasné, že pokud se má připravit katalyzátor obsahující jednu nebo více hydrogenačních kovových složek, další možnou cestou pro zavedení fosforové složky je přidat vhodné množství sloučeniny s obsahem fosforu, jako je kyselina fosforečná, do
10 impregnačního roztoku s obsahem prekurzoru nebo prekurzorů uvedené jedné nebo více hydrogenačních kovových složek. Alternativní metoda zamýšlí zahrnout sloučeninu s obsahem fosforu do směsi, obsahující molekulové síto a prekurzor vazné látky před krokem extruze.

15 Reakční podmínky (teplota, tlak, LHSV a parciální tlak vodíku) v hydrokrakovací a odvoskovací oblasti mohou být stejné, ale není to podmínkou. Celkový tlak a průtok vodíku jsou většinou stejné, LHSV pro obě lože katalyzátorů se mohou lišit poměrem v rozmezí od 0,2 do 5 a rozdíl teplot mezi oběma loži katalyzátorů obvykle nepřesahuje 50 °C.

20 Aby se dosáhlo co nejlepší účinnosti postupu podle vynálezu, reakční podmínky obou oblastí musí být pečlivě voleny tak, aby bylo v závislosti na okolnostech dosaženo žádané rychlosti přeměny a nízké teploty tuhnutí a zákalu, a minimalizovala se přeměna na nežádané produkty s nižší teplotou varu. Většinou závisí optimální reakční podmínky na aktivitě katalyzátorů, povaze suroviny, a požadované rovnováhy mezi přeměnou a selektivitou, které jsou v protikladu. Vyšší přeměna má obvykle za následek nižší selektivitu. Optimalizace reakčních podmínek patří
25 do odborných znalostí v oboru.

S výhodou jsou reakční podmínky v těchto dvou oblastech zvoleny nebo přizpůsobeny tak, že se získává produkt, jehož podstatná část, s výhodou 50 % hmotnostních, má teplotu varu pod 371 °C, přesněji mezi 149 a 371 °C, v rozmezí středního destilátu.

30 V komerční praxi je často požadováno minimalizovat množství produktu s teplotou varu pod rozmezí středního destilátu. V takových případech je výhodné volit reakční podmínky tak, že celková konverze složek suroviny na složky s teplotou varu 149 °C a nižší není větší než 50 % hmotnostních, s výhodou není větší než 30 % hmotnostních a nejvýhodněji není větší než 20 %
35 hmotnostních.

Produkt odvoskovací oblasti nebo jeho část mohou být popřípadě podrobeny hydrogenačnímu zpracování, to je katalytické hydrogenaci a/nebo mírnému hydrokrakování. To je možno provést vedením celého efluentu u odvoskovací oblasti přes katalyzátor hydrogenačního zpracování,
40 umístěný za odvoskovací oblastí. Je možno případně také přes katalyzátor hydrogenačního zpracování vést jenom část uvedeného efluentu a zbytek vést do jednotky pro oddělení středního destilátu. Alternativně může být proud produktu, určený k hydrogenačnímu zpracování, zbaven svých plynných složek, zejména sirovodíku a/nebo amoniaku, a před hydrogenačním zpracováním je pak možno přidat čerstvý vodík.

45 Typické podmínky hydrogenačního zpracování jsou: teplota v rozmezí od 260 do 455 °C, s výhodou od 260 do 380 °C; celkový tlak v rozmezí od 2 do 21 MPa; prostorová hodinová rychlost kapaliny v rozmezí od 0,3 do 8 a průtok vodíku vyšší než 89 m³/m³, s výhodou v rozmezí od 100 do 2000 m³/m³. Katalyzátor hydrogenačního zpracování se většinou skládá z porézního žáruvzdorného nosiče na bázi anorganického oxidu, jako oxid hlinitý, oxid křemičitý : oxid hlinitý dispergovaný v oxidu hlinitém, a alespoň jedné kovové složky, zvolené ze skupiny VIB a VIII
50 včetně ušlechtilých kovů.

Takové následné zpracování může být výhodné pokud je požadován produkt, který musí splňovat
55 určité požadavky co se týče například cetanového indexu a/nebo oxidační stability pod vlivem

ultrafialového záření a zjistí se, že produkt, získaný hydrokrakováním a odvoskováním podle vynálezu tyto požadavky nesplňuje. Taková situace například může vzniknout, jestliže se v odvoskovací oblasti použije katalyzátor, který neobsahuje hydrogenační kov (kovy), ale i když je obsahuje, množství těchto kovů a/nebo náročnost podmínek postupu je nedostatečné pro uskutečnění hydrogenace nenasycených sloučenin, která je potřebná pro získání požadovaného cetanového indexu a/nebo oxidační stability.

Efluent z odvoskovací oblasti nebo následné oblasti hydrogenačního zpracování, pokud efluent z odvoskovací oblasti nebo jeho část byly podrobeny hydrogenačnímu zpracování, mají podstatně snížený obsah vosku, a jak je již uvedeno dříve, jeho podstatná část vře pod 371 °C. Požadovaný produkt se získává, pokud je potřeba, z efluentu frakcionací. Jestliže žádaný produkt je palivo pro tryskové motory, normálně vře mezi přibližně 149 °C a přibližně 288 °C a má relativně nízkou teplotu tuhnutí, typicky pod -40 °C, a s výhodou pod -60 °C. Pokud je požadovaný produkt palivo pro diesellové motory nebo topný olej, vře přibližně mezi 200 a 371 °C, nebo mezi 288 a 371 °C (v závislosti na specifikaci produktu) a má relativně nízkou teplotu tuhnutí a teplotu zákalu, typicky pod 5 °C.

Příklady provedení vynálezu

V příkladech jsou teploty zákalu určovány v souladu s ASTM D 2 500, teploty tuhnutí v souladu s ASTM D97, bromové číslo v souladu s ASTM D2 710 a cetanový index souladu s ASTM D976.

V příkladu se používá následujících zkratk:

IBP	počáteční teplota varu
FBP	konečná teplota varu
DW	odvoskovací katalyzátor
30 HC→DW	hydrokrakovací katalyzátor→ odvoskovací katalyzátor
H ₂ /HC	vodík/uhlovodík
hustota (15/4 °C)	hmotnostní poměr množství kapaliny při 15 °C ke stejnému objemu vody při 4 °C
NI/l	litr při normální teplotě a tlaku (0 °C, 0,1 MPa) na litr

35

Příklad 1

Surovina, jejíž charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 1, byla hydrokrakována a odvoskována postupem podle vynálezu.

První lože katalyzátoru sestávalo z hydrokrakovacího katalyzátoru, který obsahoval 4,2 % hmotnostních kobaltové složky (počítáno jako CoO), 24 % hmotnostních molybdenové složky (počítáno jako MoO₃), kterými byly impregnovány extrudáty, obsahující 10 % hmotnostních LZ-10 ve vodíkové formě a 90 % hmotnostních oxidu hlinitého: před použitím byl katalyzátor předsulfidován použitím směsi vodíku a sirovodíku za podmínek obvyklého teplotního programu.

Druhé lože katalyzátoru obsahovalo odvoskovací katalyzátor, který se skládal ze 40 % hmotnostních nosiče oxidu hlinitého a 60 % hmotnostních hlinitokřemičitanu SAPO-11. Směr průtoku reaktorem byl odshora dolů. Poměr objemů prvního lože katalyzátoru ke druhému byl 7 : 3. Celý efluent z prvního lože byl veden do druhého lože.

Pracovní podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

55

Tabulka 1

Kontrola suroviny

Hustota (15/4 °C)	kg/m ³	871
Síra	% hmotn.	0,51
Dusík		
– základní	% hmotn.	190 x 10 ⁻⁴ (190 ppm)
– celkový	% hmotn.	632 x 10 ⁻⁴ (632 ppm)
Teplota zákalu	°C	30
Teplota tuhnutí	°C	27
5		
Destilace ASTM D1160	°C	
IBP		245
10 % obj.		336
30 % obj.		363
50 % obj.		378
70 % obj.		390
90 % obj.		409
FBP		426

Tabulka 2

10 Pracovní podmínky a výsledky testů

Pracovní podmínky:

Celkový LHSV		0,5
Celkový tlak	MPa	6
Teplota	°C	380
H ₂ /HC	NI/I	500

vlastnosti produktu 180 °C +:

Hustota (15/4 °C)	kg/m ³	840
Síra	% hmotn.	40 x 10 ⁻⁴ (40 ppm)
Teplota zákalu	°C	– 30
Teplota tuhnutí	°C	– 30
Cetanový index		58,4
Bromové číslo		< 2

Destilace ASTM D86 180 + produktu	°C	
IBP		201
5 % obj.		216
10 % obj.		220
30 % obj.		246
50 % obj.		294
70 % obj.		343
90 % obj.		375
95 % obj.		– *
FBP		– *

15

* nemohlo být stanoveno

Příklad 2

Tento příklad ilustruje, jaké zlepšení přináší postup podle vynálezu, při kterém je surovina nejprve přivedena do kontaktu s hydrokrakovacím katalyzátorem a potom s odvoskovacím katalyzátorem, proti postupu podle US 4 743 354, při kterém je surovina nejprve přivedena do kontaktu s odvoskovacím katalyzátorem a potom s hydrokrakovacím katalyzátorem.

Nosič hydrokrakovacího katalyzátoru byl připraven extrudováním směsi 12 750 g komerčně dostupného zeolitu Y s odstraněným hliníkem s $a_0 = 2,430$ nm (PQ zeolites) (ztráta při zážehu (Loss on ignition (LOI) 37,6 %), 82 300 g oxidu hlinitého pseudoboechmit (LOI 27,1 %), 54 710 g oxidu křemičitý / oxid hlinitý (25 % hmotnostních oxidu hlinitého, LOI 13,7 %), 11,56 l 54 % HNO_3 a 122,5 l vody. Extrudáty byly sušeny při 120 °C a potom kalcinovány na vzduchu 1 hodinu při 550 °C.

10 kg kalcinovaného nosiče bylo impregnováno impregnačním roztokem, který obsahoval meta-wolframan amonný a dusičnan nikelnatý, potom byly impregnované částice sušeny a kalcinovány v proudu vzduchu při 550 °C. Hotový katalyzátor obsahoval 3,8 % hmotnostních niklové složky (počítáno jako NiO), 23,1 % hmotnostních wolframové složky (počítáno jako WO_3), 5,2 % hmotnostních zeolitu Y, 28 % hmotnostních oxidu křemičitého / oxidu hlinitého a do celkového množství oxidu hlinitého.

Nosič odvoskovacího katalyzátoru byl připraven mísením 5 150 g ZSM-5 s molárním poměrem oxid křemičitý : oxid hlinitý (SAR) 40(LOI 3 %), postupem podle popisu v US 3 702 886 se 6 860 g oxidu hlinitého pseudoboechmit (LOI 27,1 %), přidáním dostatečného množství zředěné HNO_3 pro peptizaci části oxidu hlinitého, extrudováním získané směsi, sušeném extrudátu při 120 °C a kalcinací usušených extrudátů na vzduchu 1 hodinu při 450 °C. Nikl a wolfram byly zavedeny do katalyzátoru stejným způsobem, jak bylo popsáno výše pro hydrokrakovací katalyzátor. Konečný katalyzátor obsahoval 0,7 % hmotnostních niklové složky (počítáno jako NiO), 15,3 % hmotnostních wolframové složky (počítáno jako WO_3), 42 % hmotnostních ZSM-5.

Vlastnosti suroviny, použité v tomto příkladu, jsou dány v tabulce 3.

Tabulka 3

Kontrola suroviny

5

Hustota (15/4 °C)	kg/m ³	858,9
Síra	% hmotn.	0,5447
Dusík		
– základní	% hmotn.	20 x 10 ⁻⁴ (20 ppm)
– celkový	% hmotn.	21 x 10 ⁻⁴ (21 ppm)
Teplota zákalu	°C	26
Teplota tuhnutí	°C	24
Destilace ASTM D1 160	°C	
IBP		282
5 % obj.		346
10 % obj.		360
20 % obj.		374
30 % obj.		390
40 % obj.		398
50 % obj.		406
60 % obj.		414
70 % obj.		423
80 % obj.		431
90 % obj.		443
95 % obj.		451
DSC* parafiny		
Teplota zákalu	°C	23,1
Parafiny při 18,1 °C	% hmotn.	3,45
Parafiny při 13,1 °C	% hmotn.	5,72
Parafiny při 8,1 °C	% hmotn.	7,77
Parafiny při 3,1 °C	% hmotn.	9,66
Parafiny při -13,1 °C	% hmotn.	14,8
Parafiny při -60 °C	% hmotn.	27,34

* DSC je zkratka pro diferenciální skanovací kalorimetrii, což je metoda pro určení množství pevných parafinů ve vzorku při určité teplotě.

- 10 Byly provedeny dva experimenty, jeden podle vynálezu, při kterém byla surovina nejprve přivedena do kontaktu s hydrokrakovacím katalyzátorem a potom s odvoskovacím katalyzátorem, a druhý podle US 4 743 354, při kterém byla surovina nejprve v kontaktu s odvoskovacím katalyzátorem a potom s hydrokrakovacím katalyzátorem. Průtok reaktorem byl odshora dolů.
- 15 V obou případech katalyzátor tvořil ze 70 % hydrokrakovací katalyzátor a ze 30 % odvoskovací katalyzátor. Celý efluent z prvního lože byl veden do druhého lože. Se stejnými zásadami katalyzátorů byl pokus proveden nejprve při 370 °C a potom při 360 °C.

Pracovní podmínky a výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

20

Tabulka 4

Pracovní podmínky a výsledky testů

5

Pracovní podmínky:

Celkový LHSV		0,5
Celkový tlak	MPa	6
Teplota	°C	360 a 370
H ₂ /HC	NI/I	500

Produkt		360 °C		370 °C	
		HC→DW	DW→HC	HC→DW	DW→HC
vlastnosti produktu 180 °C +:		(i)	(c)	(i)	(c)
Hustota (15 °C)	kg/m ³	804,5	818,1	805,6	812,9
Síra	% hmotn.	26 x 10 ⁻⁴	15 x 10 ⁻⁴	42 x 10 ⁻⁴	76 x 10 ⁻⁴
Teplota zákalu	°C	< -57	-21	< -57	-39
Teplota tuhnutí	°C	< -59	-3	< -59	-44
Bromové číslo		333	70	95,9	434
Cetanový index		58,2	58,2	54,4	55,6
Destilace ASTM D86 produktu		180+	(°C)		
IBP		196	202	187	190
5 % obj.		210	212	199	211
10 % obj.		212	215	202	215
20 % obj.		216	222	208	218
30 % obj.		222	232	213	227
40 % obj.		231	246	224	235
50 % obj.		244	266	234	245
60 % obj.		261	294	252	263
70 % obj.		284	324	277	283
80 % obj.		314	359	312	314
90 % obj.		349	—*	353	356
95 % obj.		365	—*	368	379
FBP		367	—*	382	—*

* nemohlo být stanoveno

- 10 V tabulce 4 označuje (i) experiment podle vynálezu, zatímco (c) označuje srovnávací příklad podle US 4 743 354.

- 15 Jak je možno vidět z tabulky 4, jak při 360 °C, tak i při 370 °C je teplota tuhnutí a teplota zákalu produktu, získaného postupem podle vynálezu, podstatně nižší než teplota produktu, získaného srovnávacím postupem.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob přeměny uhlovodíkové suroviny s obsahem vosku, ve které alespoň 20 % hmotnostních obsažených látek vře při teplotě nad 343 °C, na střední destilát, který má ve srovnání se surovinou snížený obsah vosku, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje následující kroky
- 10 a) surovina v přítomnosti vodíku se přivede do styku s hydrokrakovacím katalyzátorem, který se skládá z nosiče, alespoň jedné hydrogenační kovové složky, zvolené ze skupiny VIB a VIII Periodické tabulky prvků, a zeolitů s velkými póry s průměrem pórů v rozmezí od 0,7 do 1,5 nm, v hydrokrakovací oblasti při teplotě 260 až 455 °C a tlaku 3 až 21 MPa,
- 15 b) celkový efluent z hydrokrakovací oblasti v přítomnosti vodíku se přivede do styku s katalyzátorem odvoskování zahrnujícím krystalické molekulové síto se střední velikostí pórů zvolené ze skupiny silikoaluminofosfátů a aluminosilikátů s molárním poměrem oxid křemičitý : oxid hlinitý 12 až 500 a s průměrem pórů od 0,5 do 0,7 nm, v odvoskovací oblasti při teplotě 260 až 455 °C a tlaku 3 až 21 MPa a za podmínek nebo uspořádání v těchto dvou oblastech pro získání produktu, z něhož alespoň 50 % hmotnostních obsažených látek má teplotu varu v oblasti středního destilátu mezi 149 °C a 371 °C, a
- 20 c) oddělí se střední destilát se sníženým obsahem vosku.
- 25 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zeolit s velkými póry v hydrokrakovacím katalyzátoru je zeolit typu Y.
- 3 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že molekulové síto v odvoskovacím katalyzátoru je zeolit ZSM-5.
- 30 4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že odvoskovací katalyzátor obsahuje alespoň jednu hydrogenační kovovou složku, zvolenou ze skupiny VIB a skupiny VIII.
- 35 5. Způsob podle některého z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že předtím, než se oddělí střední destilát se sníženým obsahem vosku, se alespoň část kapalného efluentu z odvoskovací oblasti přivede v přítomnosti vodíku v oblasti pro hydrogenační zpracování při teplotě 260 až 455 °C a tlaku 2 až 21 MPa do styku s katalyzátorem hydrogenačního zpracování, který se skládá z nosiče a alespoň jedné kovové složky, zvolené z kovů skupiny VIB a skupiny VIII.
- 40

Konec dokumentu

45