

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

206 462 B

(21) A bejelentés száma: 2451/87
(22) A bejelentés napja: 1987. 05. 27.
(30) Elsőbbségi adatok:
86/13132 1986. 05. 30. GB

(51) Int. Cl.⁵

B 01 J 29/06
B 01 J 35/04

(40) A közzététel napja: 1989. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 11. 30. SZKV 92/11

(72) Feltalálók:

Hoek, Arend, Amsterdam (NL)
Huizinga, Tom, Amsterdam (NL)
Maxwell, Jan Ernest, Amsterdam (NL)

(73) Szabadalmas:

Shell Internationale Research
Maatschappij B.V., Hága (NL)

(54)

**Eljárás alacsonyabb átlagos molekulatömegű
és alacsonyabb forráspontú termékek előállítására
szénhidrogén olajokból új katalizátor alkalmazásával**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás szénhidrogének krakkolására, azaz alacsonyabb átlagos molekulatömegű és alacsonyabb forráspontú termékek előállítására szénhidrogén olajokból hidrogénezéssel olyan katalizátor alkalmazásával, amely katalizátor alapként kristályos aluminoszilikát zeolitet és kötőanyagot tartalmaz, ahol a kristályos aluminoszilikát olyan módosított Y zeolitet tartalmaz, amelynek cellaeegység mérete 24,35 Å alatti, kris-

tályosságának mértéke növekvő $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molarány mellett legalább megőrződik, vízadszorpció kapacitása 25 °C hőmérsékleten $p/p^\circ = 0,2$ értéknél a módosított zeolit tömegére számítva legalább 8 tömeg%, pórustérfogata legalább 0,25 ml/g, és az össz-pórustérfogat 10-60%-a, legalább 8 nm átmérőjű pórusokból tevődik ki; és emellett a periódusos rendszer VI és/vagy VIII oszlopába tartozó fém hidrogénező komponst tartalmaz.

A találmány tárgya eljárás szénhidrogének konverziójára, azaz alacsonyabb molekulatömegű és alacsonyabb forráspontú termékek előállítására szénhidrogén olajokból új, ezt a folyamatot elősegítő katalizátorok alkalmazásával végzett hidrogénezéssel.

A számos ismert hidrokonzverziós eljárás közül a hidrokraakolás egyre nagyobb fontosságúvá válik, mivel termékflexibilitást és ezzel együtt jó termékminőséget tesz lehetővé. Mivel a hidrokraakoláshoz meglehetősen nehéz alapanyagok táplálhatók be, nyilvánvaló, hogy a hidrokraakoláshoz alkalmas katalizátorok kifejlesztésének nagy figyelmet szenteltek.

A hidrokraakolás korszerű katalizátorai általában zeolitos anyagokon alapulnak, amelyek olyan eljárásokkal adaptálhatók mint az ammónium-ion-cserélő eljárás, és különböző kalcinálási eljárások, amelyekkel az ilyen zeolit alapú hidrokraakoló eljárások hatékonysága javítható.

A hidrokraakolási eljárásban alkalmas katalizátorok előállításához kiindulási anyagként használható zeolitok egyike a jól ismert szintetikus Y zeolit, amelyet a 3 130 007 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetnek. Az ebben közöltekre vonatkozóan számos módosítást tettek közzé, köztük az ultrastabil Y-ra vonatkozó 3 536 605 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmat, valamint az ultrahidrofób Y-ra vonatkozó 2 014 970 számú nagy-britanniai szabadalmi iratot. Általánosságban úgy összegezhetjük, hogy a módosítások következtében a cellaeység mérete a végzett kezeléstől függően csökken.

A 2 014 970 számú nagy-britanniai szabadalmi iratban ismertetett ultrahidrofób Y zeolitokat a 28 938 számú európai szabadalmi iratban és a 70 824 számú európai szabadalmi iratban is hidrokraakoláshoz alkalmas katalizátorként említik. A fenti közleményekből kitűnik, hogy az ilyen zeolitok vízádszorpciós kapacitása alacsony. A maximálisan elfogadható vízádszorpciós kapacitás szintnek a zeolit tömegére számított 5 tömeg% alatti értéket (lásd a 28 938 számú európai szabadalmi iratban), illetve 8 tömeg% alatti értéket (lásd a 70 824 számú európai szabadalmi iratban) tartják. Kimutatták, hogy a zeolit tömegére számított 8,5 tömeg%-os vízádszorpciós kapacitás rendkívüli mértékben csökkenti a szelektivitást (lásd a 28 938 számú európai szabadalmi iratban).

A 162 733 számú európai szabadalmi iratban azt írják le, hogy a hidrokraakolási eljárás katalizátorához felhasználásra kerülő zeolit Y komponensnek igen szűk pórusátmérő eloszlással kell bírnia, amely követelmény lényegében azt jelenti, hogy az összes pórustérfogatnak legalább 80%-át olyan pórusoknak kell kitenniük, amelyek átmérője 2 nm alatti, előnyösen az összpórustérfogat 85%-át kell 2 nm alatti átmérőjű pórusoknak alkotniuk.

A 2 114 594 számú nagy-britanniai szabadalmi iratban közepedestillátum nyerésére szolgáló eljárást ismertetnek, amelyben katalizátorként ún. expandált pórusú faujzitos zeolitokat alkalmaznak. A fenti szabadalmi leírásban hivatkozott pórusexpanziót úgy érik el, hogy először a faujzitos zeolitot legalább 538 °C hő-

mérsékleten, inkább 760 °C feletti hőmérsékleten gőzölik, majd a gőzölt faujzitos zeolitot savval, előnyösen pH=2 alatti értékű savval hozzák érintkezésbe. Megjegyezzük, hogy az expandált pórusú zeolit megőrzött kristályosságának mértéke rendkívüli mértékben csökken az alkalmazott sav mennyiségének növekedésével (lásd a 2 114 594 számú nagy-britanniai szabadalmi irat 3. ábráján). Minthogy a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarány lényegében lineárisan nő az alkalmazott sav mennyiségével (lásd a 2. ábrán), úgy tűnik, hogy a 2 114 594 számú nagy-britanniai szabadalmi iratban ismertetett eljárással kezelt faujzitos zeolit kristályossága lényegesen csökken a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarány növekedésével.

Arra a felismerésre jutottunk, hogy bizonyos módosított Y zeolitok hidrokraakoló eljárások katalizátoraként alkalmazva a kívánt termékre vonatkozóan a vártakozást meghaladó szelektivitást eredményeznek, és egyidejűleg jelentősen alacsonyabb a gőzfelhasználás, mint az eddig alkalmazott Y zeolit alapú katalizátorok esetén. Ezen túlmenően azt találtuk, hogy a termék(ek) minősége az alacsonyabb hidrogénfogyasztás ellenére javult. Ezek az előnyök annál inkább jelentősek, mivel olyan katalizátorokkal érhetőek el, amelyek az eddig ismert Y típusú zeolitos katalizátoroknál nagyobb aktivitással bírnak.

A találmány tárgya a fentieknek megfelelően hidrokraakolási eljárás, olyan anyag-kompozíció alkalmazásával, amely katalizátor alapként (hordozóként) alkalmas hidrogénezéssel járó feldolgozási eljárásokban; a kompozíció kristályos aluminoszilikát zeolitot és kötőanyagot tartalmaz, amelyben a kristályos aluminoszilikát jellemzői a következők: cellaeység mérete 24,35 Å alatti, a zeolit kristályossági foka a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarány növekedésénél legalább megőrződik, (ez $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ mólarányig megvalósul), vízádszorpciós kapacitása 25 °C-on és $p/p^\circ = 0,2$ értéknél a módosított zeolit tömegére számítva legalább 8 tömeg%, és pórustérfogata legalább 0,25 ml/g, ezen belül az össz-pórustérfogatnak 10–60%-át legalább 8 nm átmérőjű pórusok teszik ki.

Előnyösek azok az anyag-kompozíciók, amelyekben a módosított Y zeolit össz-pórustérfogatának 10–40%-a legalább 8 nm átmérőjű pórusokból tevődik ki. A pórusátmérő eloszlást E. P. Barret, G. Joyner és P. P. Halenda eljárásával [J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951)] határozzuk meg, a mérés a nitrogén deszorpciós izoterma számszerű elemzésén alapszik. Meg kell jegyeznünk, hogy a kristályok közötti tereket kizárjuk annak a pórustérfogatnak a meghatározásánál, amelyet a legalább 8 nm átmérőjű pórusok tesznek ki – amint említettük ezek az össz-pórustérfogat 10–40%-át teszik ki.

Azt találtuk, hogy a teljesítmény és az aktivitás terén igen jó eredmények érhetőek el, ha olyan módosított Y zeolitokat alkalmazunk, amelyek vízádszorpciós kapacitása legalább 10 tömeg%, előnyösen 10–15 tömeg% a zeolit tömegére vonatkoztatva.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott anyag-kompozícióban és katalizátorokban jelen lévő módosi-

tott Y zeolitok vízadszorpciós kapacitását 25 °C-on $p/p^\circ = 0,2$ értéken mérjük. A vízadszorpciós kapacitás mérése a módosított zeolitot emelt hőmérsékleten, célszerűen 400 °C-on légtelenítjük, majd 25 °C-on a $p/p^\circ = 0,2$ értéknek megfelelő víznyomásnak tesszük ki (a p/p° érték a készülékben lévő parciális víznyomás aránya a 25 °C-on érvényes telített víznyomáshoz).

Az anyag-kompozícióban jelen levő módosított Y zeolitok cellaeegység mérete 24,35 Å alatti (ASTM-D-3492 eljárással NH_4^+ -formájú zeoliton meghatározva). Megjegyezzük, hogy a cellaeegység méret csak egyike azoknak a paramétereknek, amelyek a módosított Y zeolitok alkalmasságát meghatározzák. Azt találtuk, hogy ezenkívül a vízadszorpciós kapacitást, a pórusátmérő eloszlást, valamint a kristályosság mértékét is figyelembe kell venni, hogy az előzőekben említett jelentős teljesítményjavulást elérjük.

A kristályosságra vonatkozóan megjegyezzük, hogy a találmány szerint a módosított zeolitoknak a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarány növekedésének függvényében legalább meg kell őrizniük kristályosságuk mértékét (egy adott standardhoz, például Na-Y-hoz hasonlítva). Általában a növekvő $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarány mellett a kristályosság enyhén nő a módosított Y zeolitéhoz képest.

A fenti anyag-kompozíció célszerűen 5–90 tömeg% módosított Y zeolitot és 10–95 tömeg% kötőanyagot tartalmaz. Az anyag-kompozíció előnyösen igen magas mennyiségű módosított Y zeolitot tartalmaz, különösen előnyös az 50–85 tömeg% módosított Y zeolit és 15–50 tömeg% kötőanyag összetétel.

A katalizátor-készítményekben kötőanyagként célszerűen alkalmazhatunk szeretlen oxidokat vagy szeretlen oxidok elegyeit. Mind amorf, mind kristályos kötőanyagok alkalmazhatók. Megfelelő kötőanyagok például a szilícium-dioxid, a szilícium-dioxid–alumínium-oxid, az alumínium-oxid, az agyagok, cirkónium-oxid, a szilícium-dioxid – cirkónium-oxid és a szilícium-dioxid–bór-trioxid. Előnyösen alumínium-oxidot alkalmazunk kötőanyagként.

A módosított Y zeolit $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarányát a kívánt cellaeegység mérettől függően állítjuk be. A cellaeegység méretének ilyen beállítására számos eljárás ismert. Célszerűen használhatunk az anyagkompozíció zeolit-komponenseként olyan módosított Y zeolitokat, amelyekben a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarány 4 és 25 közötti értékű. Előnyösen 8 és 15 közötti mólarányú módosított Y zeolitokat alkalmazunk.

A fenti anyagkompozíció alkalmazásával állíthatók elő azok a katalizátor-készítmények, amelyek a kötőanyag és az előzőekben megszabott minőségű módosított Y zeolit mellett legalább egy, a periódusos rendszer VI. csoportjába tartozó fémet tartalmazó hidrogénező komponens és/vagy legalább egy, a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó fémet tartalmazó hidrogénező komponens tartalmaznak. Célszerűen a találmány szerinti eljárásban alkalmazott katalizátor-készítmények egy vagy több nikkel- és/vagy kobalttartalmú és egy vagy több molibdén- és/vagy wolframtartalmú vagy egy/vagy több platina- és/vagy palládiumtartalmú komponens tartalmaznak.

A katalizátor-készítményben lévő hidrogénező-komponens(ek) mennyisége célszerűen 0,05–10 tömeg% a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó fémet tartalmazó komponensek esetén és 2–40 tömeg% a periódusos rendszer VI. csoportjába tartozó fémet tartalmazó komponensek esetén fémben kifejezve és 100 tömegrész össz-katalizátorra vonatkoztatva. A hidrogénező-komponensek a katalizátor-készítményben oxid és/vagy szulfid formában vannak jelen. Ha legalább egy a VI. csoportba és egy a VIII. csoportba tartozó fém (kevert) oxidjából álló kombináció van jelen, ezt a hidrokrakkolásban való felhasználás előtt szulfiddá alakítjuk.

A találmány tárgya eljárás szénhidrogén olajoknak alacsonyabb átlagos molekulatömegű és alacsonyabb átlagos forráspontú termékekké való átalakítására, amely eljárás során a szénhidrogén olajat emelt hőmérsékleten és nyomáson hidrogéngáz jelenlétében olyan katalizátorral hozzuk érintkezésbe, amely 24,35 Å alatti cellaeegység méretű, 25 °C-on $p/p^\circ = 0,2$ -nél a zeolit tömegére vonatkoztatva legalább 8 tömeg% vízadszorpciós kapacitású; legalább 0,25 ml/g pórustérfogatú, ezen belül, az össz-pórustérfogat 10–60%-ában legalább 8 nm átmérőjű pórusokból kitevődő módosított Y zeolitból, kötőanyagból és legalább egy, a VI. csoportba tartozó fémet tartalmazó hidrogénező komponensből és/vagy legalább egy, a VIII. csoportba tartozó fémet tartalmazó hidrogénező komponensből áll.

A hidrokonzverziós eljárást előnyösen olyan katalizátorok alkalmazásával végezzük, amelyek olyan módosított zeolitot tartalmaznak, amelyek össz-pórustérfogatának 10–40%-a (a kristályok közötti terek kizárásával) legalább 8 nm átmérőjű pórusokból áll. Jó eredményeket érünk el, ha a katalizátor-készítményekben olyan módosított Y zeolitot alkalmazunk, amelynek vízadszorpciós kapacitása a módosított zeolit tömegére számítva legalább 10 tömeg%, előnyösen 10–15 tömeg%.

A találmány szerinti eljárást célszerűen 5–90 tömeg% módosított Y zeolitot és 10–95 tömeg% kötőanyagot tartalmazó, előnyösen 50–85 tömeg% módosított Y zeolitot és 15–50 tömeg% kötőanyagot tartalmazó katalizátorkészítmény jelenlétében hajtjuk végre. A kötőanyag célszerűen szeretlen oxidokat vagy szeretlen oxidok elegyét tartalmazza. Az alkalmazott kötőanyagok lehetnek például szilícium-dioxid, alumínium-oxid, szilícium-dioxid–alumínium-oxid, agyag, szilícium-dioxid–cirkónium-oxid vagy szilícium-dioxid–bór-trioxid. Kötőanyagként előnyösen alumínium-oxidot alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárást előnyösen olyan katalizátorának zeolitkomponenseként célszerűen 4 és 25, előnyösen 8 és 15 közötti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarányú módosított Y zeolitokat alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárást előnyösen olyan katalizátor jelenlétében végezzük, amely a zeolit-komponensen és a kötőanyagon kívül egy vagy több nikkel- és/vagy kobalttartalmú komponens és egy vagy több molibdén- és/vagy wolframtartalmú komponens vagy egy vagy több platina- és/vagy palládiumtartalmú

komponenst tartalmaz. Különösen olyan hidrogénező komponenseket alkalmazunk, amelyek fémbe számítva és 100 tömegrész kész katalizátorra vonatkoztatva 0,05 és 10 tömeg% közötti nikkeltartalmú komponens és 2 és 40 tömeg% közötti wolframtartalmú komponens tartalmaznak. A hidrogénező komponens előnyösen szulfidált formában alkalmazzuk.

A találmány szerint hidrokonzverziós eljárások olyan eljárásokat értünk, amelyek során az átlagos molekula-tömeg és forráspont jelentős csökkenése érhető el az előzőekben leírt módosított Y zeolitot és kötőanyagot tartalmazó katalizátornak és a betáplált anyagnak az érintkeztetése révén.

Az ilyen eljárások közé tartoznak az egylépcsős hidrokra-kkolás, a kétlépcsős hidrokra-kkolás, a sorozatos-folyamatos hidrokra-kkolás és az enyhe hidrokra-kkolás.

Megjegyezzük, hogy a találmány szerinti hidrokra-kkolási eljárás célszerűen végrehajtható tartálytípusú műveletben is, azaz reaktoredény alkalmazásával és a katalizátor periodikus vagy alkalmankénti eltávolításával és pótlásával. Ilyen célra a szakirodalomban leírt különböző tartályos eljárások alkalmazhatók.

A találmány szerinti eljárásban célszerűen gázolajokat, vákuum gázolajokat, aszfaltmentesített olajokat, gyengén kondenzált lepárlási maradékokat, katalitikusan krakkolt gyűrűs olajokat, koks-gázolajokat és más hővel krakkolt gázolajokat használhatunk, amelyek adott esetben szurokföldből, olajpalából, feljavító eljárások maradékából vagy biomasszából származnak. Alkalmazható a különböző kiindulási anyagok kombinációja is.

Szükség lehet arra, hogy a betáplálandó anyagot vagy egy részét egy vagy több (hidro)kezelési lépésnek vessük alá, mielőtt a találmány szerinti szénhidrogén átalakítási eljárásba bevinnénk. Gyakran célszerű a kezelendő anyagot a betáplálás előtt (részleges) hidrokezelésnek kitenni. Ha nagyon nehéz anyagot kívánunk feldolgozni, azt a betáplálás előtt (hidro)-fémmentesítés-kezelésnek kell alávetni.

Az eljárást célszerűen a következő körülmények mellett hajtjuk végre: 250–500 °C hőmérsékleten, 30 MPa-ig terjedő nyomáson, 0,1–10 kg betáplált anyag/l katalizátor/óra térsébség mellett. A gáz/betáplált anyag arány célszerűen 100–5000 nl/kg betáplált anyag.

A találmány szerinti hidrokonzverziós eljárást előnyösen 300 °C és 450 °C közötti hőmérsékleten, 2,5 és 20 MPa közötti nyomáson és 0,2–5 kg betáplált anyag/l katalizátor/óra térsébség mellett végezzük. A gáz (nl)/ betáplált anyag (kg) arány előnyösen 250 és 2000 közötti.

A találmány szerinti szénhidrogén átalakítási eljárásban, különösen a hidrokra-kkolási eljárásban alkalmazott katalizátor igen flexibilisnek tűnik, mivel képes arra, hogy a túlkrakkolás korlátozása következtében olyan termékfrakciók létrehozását biztosítsa, amelyek szűk forráspont-tartományon belül esnek. Ezért ezek a katalizátorok előnyösen alkalmazhatók a kívánt terméktől függő különféle eljárások esetében.

Így lehetővé válik olyan szénhidrogén olajfrakciók

betáplálása, amelyek forráspontja csak kevéssel haladja meg az előállítandó termék forráspontját. Alkalmazhatók azonban lényegesen magasabb forráspontú betáplált anyagok is közeli forráspont-tartományú termékek előállítására. Például a vákuum gázolaj a találmány szerinti katalizátort alkalmazó eljárás kiváló kiindulási anyaga középdesztillátum előállítására, de nafta is jó hozammal állítható elő belőle. A működtetés hőmérsékletének és/vagy a reciklizálás megszakítási pontjának – ha reciklizációs működési módot alkalmazunk – megfelelő megválasztásával vagy középdesztillátumot vagy naftát nyerünk végtermékül, miközben a kívánt termékre vonatkozó magas szelektivitás megmarad.

A következőkben a találmányt példákban mutatjuk be.

1. példa

a) Módosított Y zeolit – kötőanyag kompozíció készítése

Kereskedelmi forgalomban kapható ammónium-ult-rastabil-zeolit Y-t – amelynek cellaegység mérete 24,57 Å, nátrium-oxid-tartalma 0,12 tömeg% és $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molaránya – 6–0,2 mól/l-es alumínium-szulfáttal egy órán át visszafolyató hűtő alatt forralva ioncserélő kezelésnek teszünk ki. Az anyagot ezután gőz jelenlétében egy órán át 700 °C-on kalcináljuk. A kalcinálás után kapott anyag cellaegység mérete 24,30 Å, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molaránya 6,85.

A kapott anyagot ezután ioncserélő kezelésnek tesszük ki 0,66 mól/l-es alumínium-szulfáttal egy órán át visszafolyató hűtő alatt forralva, majd 1 mól/l-es ammónium-nitráttal azonos körülmények között kezelve. Ezt a kezelést még egyszer megismételjük. A kapott módosított Y zeolit cellaegység mérete 24,33 Å, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molaránya 9,85.

466 g 24,33 Å cellaegység méretű, 9,85 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molarányú, 11,3 tömeg% vízadszorpciós kapacitású (25 °C, p/p° = 0,2), 0,40 ml/g nitrogén-pórustérfogatú – amely mellett az össz-pórustérfogat 18%-át 8 nm-nél nagyobb átmérőjű pórusok teszik ki – és 550 °C-on 14,1 tömeg% izzítási veszteségű módosított Y zeolitot 135 g, 28,5 tömeg% izzítási veszteségű hidratált alumínium-oxiddal (boenmit, Condea gyártmány) elegyítünk. Az elegyhez 5 g ecetsavat és 302,6 g vizet tartalmazó oldatot adunk. Az elegyet összekekszük, majd 1,5 mm-es extrudátumot kibocsátó szerszámlappal ellátott Bonnot extruderen extrudáljuk. A kapott extrudátumot 2 órán át 120 °C-on szárítjuk, majd 2 órán át 500 °C-on kalcináljuk. A kapott extrudátum pórustérfogata 0,66 ml/g.

b) Katalizátor kompozíció készítése

50 g, az 1a) példa szerint előállított extrudátumot 450 °C-on 1 órán át szárítunk, majd a következő oldattal impregnáljuk: 214,3 g nikkelnitrát-oldatot (14 tömeg% Ni), 150 g vizet és 137 g ammónium-metawolframátot (69,5 tömeg% W) tartalmazó oldat 25 ml-ét vízzel 33 ml-re hígítjuk. Az impregnált extrudátumot 1 órán át forgó berendezésben homogenizáljuk, majd a fém-tartalmú extrudátumot 2 órán át 120 °C-on szárít-

juk, végül 1 órán át 500 °C-on kalcináljuk. A kapott katalizátor 2,6 tömeg% nikkelt és 8,2 tömeg% wolframot tartalmaz. A kész katalizátor 77,5 tömeg% módosított Y zeolitból és 22,5 tömeg% kötőanyagból áll (a zeolit és a kötőanyag száraz össz-tömegére vonatkoztatva).

c) Hidrokrakkolási vizsgálatok

Az 1b) példa szerinti katalizátor hidrokrakkolásában való hatékonyságát vizsgáljuk az alábbi jellemzőkkel bíró, alacsony kén- és alacsony nitrogéntartalmú vákuum gázolaj betáplálásával:

C (tömeg%): 86,2

H (tömeg%): 13,8

d (70/4) : 0,826

viszkozitás

(100 °C) : $4,87 \times 10^{-6}$ m²/s (ASTM-D-445)

viszkozitás

(60 °C) : $12,43 \times 10^{-6}$ m²/s (ASTM-D-445)

RCT (tö-

meg%) : 0,05 (ASTM-D-542)

kezdeti for-

rászpont : 205 °C

10/20 : 332/370

30/40 : 392/410

50/60 : 428/448

70/80 : 467/492

90 : 525

végző for-

rászpont : 598

A katalizátort először 10 tömeg% kén-hidrogén tartalmú hidrogéngáz atmoszférában lassan 370 °C-on melegítve előszulfidáljuk. A katalizátort 0,2 mm-es SiC részecskéekkel 1:1 arányban hígítva a következő működési körülmények mellett vizsgáljuk: tömeg-térsebesség (weight hourly space velocity) 1,1 kg/lh, H₂S parciális nyomás 1,5 bar, össz-nyomás 130 bar és a gáz/betáplált anyag arány 1000 nl/kg. A kísérletet egyszerű-áthaladás működési mód mellett végezzük.

A hidrokrakkolási műveletet kerozin-üzemmód mellett végezve, a katalizátor teljesítményét a katalizátor stabilizálódása után vizsgálva, és a betáplált 300 °C⁺ forráspontú anyag 70 tömeg%-os konverziójával megadva a következő eredményeket kapjuk:

Szükséges hőmérséklet (a 300 °C⁺ anyagok 70%-os konverziója): 318 °C,

a 320 °C⁻ forráspontú termékek megoszlása (tömeg%):

C₁-C₄ : 7

C₅-130 °C : 46

130 °C -

300 °C : 47

A kémiai hidrogénfogyasztás 1,2 tömeg%.

2. példa

Az 1c) példa szerinti hidrokrakkolást nafta-üzemmódban megismételjük, azaz az 1b) példában ismertett katalizátort előszulfidáljuk, a betáplált anyag és a működési körülmények az 1c) példa szerintiék, de ebben az esetben a teljesítményt a betáplált anyag

180 °C⁺ forráspontú anyagai 70 tömeg%-os konverziójára adjuk meg.

Eredményeink a következők:

5 Szükséges hőmérséklet (a 180 °C⁺ anyag 70%-os konverziója): 321 °C,

a 180 °C⁻ termékek megoszlása (tömeg%):

C₁-C₄ : 11

C₅-65 °C : 21

65 °C -

10 180 °C : 68

A kémiai hidrogénfogyasztás 1,3 tömeg%.

Összehasonlító példa

15 Kereskedelmi forgalomban kapható, 24,56 Å cellaegység méretű, 24 tömeg% vízadszorpciós kapacitású (25 °C, p/p° = 0,2), 0,38 ml/g nitrogén-pórustérfogatú – ahol az össz-pórustérfogat 8%-át 8 nm-nél nagyobb átmérőjű pórusok teszik ki – ultrastabil Y zeolitot hidratált alumínium-oxiddal, és nikkelnitrát- és ammónium-metawolframát tartalmú oldattal kezelünk. Így 20 2,6 tömeg% Ni és 8,2 tömeg% W tartalmú katalizátort nyerünk.

Az összehasonlító-katalizátort az 1c) példában ismertett módon előszulfidáljuk, és azonos betáplált 25 anyaggal alkalmazzuk. Kerozin-üzemmód mellett, azaz a katalizátor teljesítményét 300 °C⁺ forráspontú kiindulási anyagok 70%-os konverziójával megadva, a katalizátor stabilizálódása után a következő eredményeket nyerjük:

30 szükséges hőmérséklet (a 300 °C⁺ anyagok 70%-os konverziója): 325 °C,

a 300 °C⁻ forráspontú termékek megoszlása (tömeg%)

C₁-C₄ : 13

35 C₅-130 °C : 57

130 °C -

300 °C : 30

A kémiai hidrogénfogyasztás 1,5 tömeg%.

40 Az összehasonlító-katalizátort a 2. példa szerinti eljárással, azaz nafta-üzemmódban is megvizsgáltuk. Eredményeink a következők:

szükséges hőmérséklet: 325 °C,

a 180 °C⁻ termékek megoszlása (tömeg%):

C₁-C₄ : 16

45 C₆-65 °C : 26

65 °C -

180 °C : 58

A kémiai hidrogénfogyasztás 1,5 tömeg%.

50 Az eredményekből nyilvánvaló, hogy a találmány szerinti katalizátorok aktívabbak és szelektívebbek, mint az ultrastabil Y zeolit alapú ismert katalizátorok. A kémiai hidrogénfogyasztás is némileg csökken a találmány szerinti katalizátorok alkalmazása mellett.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás szénhidrogének krakkolására, azaz alacsonyabb átlagos molekulatömegű és alacsonyabb forráspontú termékek előállítására szénhidrogén olajokból ze-

olítot és kötőanyagot tartalmazó katalizátoralapot és legalább egy, a periódusos rendszer VI és/vagy VIII oszlopába tartozó fém hidrogénező komponenszt tartalmazó katalizátor jelenlétében hidrogénezéssel, *azzal jellemezve*, hogy olyan módosított Y zeolitot tartalmazó katalizátort alkalmazunk, amelynek cellaegység mérete 24,35 Å alatti, kristályosságának mértéke növekvő $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarány mellett legalább megőrződik, vízadszorpciós kapacitása 25 °C hőmérsékleten $p/p^\circ = 0,2$ értéknél a módosított zeolit tömegére számítva legalább 8 tömeg%, pórustérfogata legalább 0,25 ml/g, és az össz-pórustérfogat 10–60%-a legalább 8 nm átmérőjű porusokból tevődik ki.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan katalizátor-készítményt alkalmazunk, amelynek módosított Y zeolit komponensében az össz-pórustérfogat 10–40%-a legalább 8 nm átmérőjű porusokból tevődik ki.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan módosított Y zeolitot alkalmazunk, amelynek vízadszorpciós kapacitása legalább a módosított zeolit tömegére számított 10 tömeg%.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan módosított Y zeolitot alkalmazunk, amelynek vízadszorpciós kapacitása legalább a módosított zeolit tömegére számított 10–15 tömeg%.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan katalizátoralapot alkalmazunk, amely 5–90 tömeg% módosított Y zeolitot és 10–95 tömeg% kötőanyagot tartalmaz.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan katalizátoralapot alkalmazunk, amely 50–85 tömeg% módosított Y zeolitot és 15–50 tömeg% kötőanyagot tartalmaz.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szervesen oxidot vagy szerves-

len oxidok elegyét tartalmazó kötőanyagot alkalmazunk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy kötőanyagként szilícium-dioxidot, alumínium-oxidot, szilícium-dioxid–alumínium-oxid elegyet, agyagot, szilícium-dioxid–cirkónium-oxid elegyet vagy szilícium-dioxid–bór-trioxid elegyet alkalmazunk.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 4 és 25 közötti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarányú módosított Y zeolitot alkalmazunk.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 8 és 15 közötti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mólarányú módosított Y zeolitot alkalmazunk.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy egy vagy több nikkel- és/vagy kobalttartalmú és egy vagy több molibdén- és/vagy wolframtartalmú vagy egy vagy több platina- és/vagy palládiumtartalmú komponenszt tartalmazó katalizátort alkalmazunk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 100 tömegérsz katalizátorra számítva és fémbe kifejezve 0,05–10 tömeg% nikkeltartalmú és 2–40 tömeg% wolframtartalmú hidrogénező komponenszt alkalmazunk.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a periódus rendszer VI. csoportjába tartozó, szulfidált formájú hidrogénező komponenszt alkalmazunk.

14. Az 1–13. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 250–500 °C hőmérsékleten, 30 MPa-ig terjedő nyomáson, 0,1–10 kg betáplált anyag/l katalizátor/óra térsebesség mellett hajtjuk végre.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 300–450 °C hőmérsékleten, 2,5–20 MPa nyomáson, 0,2–5 kg betáplált anyag/l katalizátor/óra térsebesség mellett hajtjuk végre.