



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 155604**

(51) Int. Cl.⁴ **B 01 J 23/88, C 10 G 45/08**

(21) Patentsøknad nr. **811761**

(22) Inngivelsesdag 25.05.81

(24) Løpedag 25.05.81

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **PHILLIPS PETROLEUM COMPANY,**
Fifth and Keeler,
Bartlesville, OK,
USA.

(83)

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 26.11.82

(44) Utlegningsdag 19.01.87

(72) Oppfinner **ALAN DAN EASTMAN,**
Bartlesville, OK,
LLOYD EARL GARDNER,
Bartlesville, OK,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Rolf Dietrichson,
Onsagers Patentkontor AS, Oslo.

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **KATALYSATOR OG FREMGANGSMÅTE TIL KATALYTISK HYDROAV-
SVOVLING ELLER -DENITROGENERING AV EN ORGANISK SVOVEL-
ELLER NITROGENFORBINDELSE.**

(57) Sammendrag

Den katalytiske hydroavsvovling og/eller
-denitrogenering av en organisk svovel- og/eller
nitrogenforbindelse utføres i nærvær av en kataly-
satorsammensetning omfattende aluminiumoksyd
av katalysatorkvalitet, titan, kobolt, zink og
molybden.

(56) Anførte publikasjoner Fransk (FR) patent nr. 2153373,
USA (US) patent nr. 3997431.

Oppfinnelsen angår en katalysator og en katalytisk prosess for hydroavsvovling (HDS) av organiske svovelforbindelser eller hydrodenitrogenering (HDN) av organiske nitrogenforbindelser.

Hydroavsvovling er en prosess som i første rekke er beregnet på omsetting av svovelet i organiske svovelforbindelser til hydrogensulfid. Hydrodenitrogenering er en prosess som først og fremst er beregnet på omsetting av nitrogenet i organiske nitrogenforbindelser til ammoniakk. Hydroavsvovling og -denitrogenering vil generelt finne sted på samme tid under lignende prosessbetingelser dersom både organiske svovelforbindelser og organiske nitrogenforbindelser foreligger i matestrømmen. Hydrogensulfid og/eller ammoniakk kan fjernes fra matestrømmen etter hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen. Hydroavsvovling og -denitrogenering er prosesser som typisk anvendes til fjerning av svovel og nitrogen fra en hydrokarbonholdig matestrøm som også inneholder organiske svovelforbindelser og/eller organiske nitrogenforbindelser for å fremstille brenslere som når de brennes vil tilfredsstille miljøvernkrav. Prosessene kan anvendes på matestrømmer andre enn hydrokarbonholdige matestrømmer dersom organiske svovelforbindelser og/eller organiske nitrogenforbindelser foreligger og fjerningen av svovel og/eller nitrogen er ønsket.

De tidligste hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringskatalysatorer var bauxitt og fullerjord. Senere ble disse tidligere katalysatorer erstattet med katalysatorer inneholdende koboltmolybdat på aluminiumoksid og nikkelframmat på aluminiumoksid, og disse katalysatorer er fortsatt i bruk i meget stor grad.

Både hydroavsvovlings- og -denitrogeneringsprosesser krever store energimengder på grunn av de høye temperaturer som er nødvendige, og krever også store mengder hydrogen, hvilket er dyrt. Hydrogen er nødvendig for å omsette svovelet i organiske svovelforbindelser til hydrogensulfid og nitrogenet i organiske nitrogenforbindelser til ammoniakk. Hvis den matestrøm som inneholder de organiske svovelforbindelser og/eller

organiske nitrogenforbindelser, også inneholder aromatiske forbindelser, kan store mengder hydrogen forbrukes til hydrogenering av de aromatiske forbindelser, hvilket er uønsket. En god hydroavsvovlings- eller -denitrogeneringskatalysator er således en som oppviser betydelig aktivitet ved lavere temperaturer, slik at den krever mindre energi, og også oppviser god selektivitet for konsumering av hydrogen slik at hydrogeneringen av aromatiske forbindelser reduseres når slike forbindelser er tilstede i den matestrøm som inneholder de organiske svovelforbindelser og/eller organiske nitrogenforbindelser. Den reduserte hydrogenering av aromatiske forbindelser fører til et lavere forbruk av hydrogen og et avsvovlet og/eller denitrogenert råmateriale eller matningsmateriale av høyere kvalitet.

Mange katalytiske forbindelser til hydrobehandling av matningsmaterialer som inneholder hydrokarboner, er beskrevet i teknikken. Således beskriver FR-A-2 153 373 en katalysator som inneholder kobolt, molybden og zink på aluminiumoksid.

En annen publikasjon, US-A-3 997 431, beskriver en katalysator som fås ved impregnering av aluminiumoksid med ammoniumparamolybdat, og deretter med nikkelnitrat og endelig med titantetraklorid.

Der er et stadig behov for forbedrede katalysatorer og fremgangsmåter til hydrobehandling av hydrokarboner, spesielt i lys av den økende bruk av matningsmaterialer med høyt svovel- og nitrogeninnhold og behovet for å bruke slike materialer.

Det er således en hensikt med oppfinnelsen å skaffe en forbedret hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringskatalysator som oppviser høy aktivitet og god selektivitet for således å skaffe en forbedret fremgangsmåte til hydroavsvovling og/eller -denitrogenering av organiske forbindelser.

Ifølge den foreliggende oppfinnelse er der skaffet en båret katalysator inneholdende kobolt, molybden og titan på en bærer av aluminiumoksid av katalysatorkvalitet, idet titanet foreligger som zinktitanat. Denne katalysator blir anvendt i en hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosess. Hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen utføres under egnede betingelser. Katalysatoren oppviser betraktelig

aktivitet for hydroavsvovling og/eller -denitrogenering og oppviser også forbedret selektivitet for forbruket av hydrogen i forhold til den vanlige katalysator bestående av koboltmolybdat på aluminiumoksid. Dette fører til en redusert hydrogenering av aromatiske forbindelser, når disse foreligger, hvilket reduserer det volum av hydrogen som er nødvendig i hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen.

Hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen utføres fortrinnsvis i cykler bestående av en reaksjonsperiode og en regenereringsperiode for katalysatoren. Reaksjonsperioden omfatter å bringe et råmateriale eller matningsmateriale som inneholder organiske svovelforbindelser og/eller organiske nitrogenforbindelser, i berøring med katalysatoren for derved å omdanne svovelet i organiske svovelforbindelser i råmaterialet til hydrogensulfid og også omsette nitrogenet i organiske nitrogenforbindelser til ammoniakk. Etter reaksjonsperioden blir en oksygenholdig gass bragt i berøring med katalysatoren for å regenerere katalysatoren ved avbrenning av karbonholdige materialer som kan være dannet på katalysatoren.

Andre hensikter og fordeler med oppfinnelsen vil fremgå av den følgende beskrivelse og de tilhørende krav.

En hvilken som helst egnet organisk svovelforbindelse kan hydroavsvovles i henhold til oppfinnelsen. Egnede organiske svovelforbindelser omfatter sulfider, disulfider, merkaptaner, tiofener, benzotiofener, dibenzotiofener o.l. samt blandinger av to eller flere av disse.

En hvilken som helst egnet organisk nitrogenforbindelse kan hydrodenitrogeneres i henhold til oppfinnelsen. Egnede organiske nitrogenforbindelser omfatter aminer, diaminer, pyridiner, quinoliner, porfyriner, benzoquinoliner o.l. samt blandinger av to eller flere av disse.

Organiske svovelforbindelser og/eller organiske nitrogenforbindelser som foreligger i en hvilken som helst egnet fluidstrøm, kan hydroavsvovles og/eller hydrodenitrogeneres i henhold til oppfinnelsen. Egnede fluidstrømmer innbefatter lette hydrokarboner, f.eks. metan, etan, eten og naturgass, gasser såsom hydrogen og nitrogen, gassformede oksider av karbon, damp og edelgasser såsom helium og argon.

155604

4

Oppfinnelsen er særlig rettet mot hydrokarbonholdige matestrømmer som også inneholder organiske svovelforbindelser og/eller organiske nitrogenforbindelser. Egnede hydrokarbonholdige matestrømmer omfatter ikke bare de foran nevnte hydrokarbonholdige matestrømmer, men også petroleumprodukter og produkter fra ekstraksjon og/eller flytende-gjøring av kull og lignitt, produkter fra tjæresand, produkter fra skiferolje og lignede produkter. Egnede hydrokarboner omfatter nafta, destillater, gassolje med et kokepunktområde på 205 - 538°C, toppet råolje med et kokepunktområde som ligger høyere enn 343°C, og restolje.

Den hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringskatalysator som anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er en kalsinert blanding omfattende aluminiumoksid av katalysator-kvalitet som har fått tilsatt titan, kobolt, zink og molybden. Titan, kobolt, zink og molybden kan foreligge i oksidform (TiO_2 , Co_3O_4 , ZnO og MoO_3). Kobolt og molybden kan også foreligge som koboltmolybdat (CoMoO_4). Zink og titan foreligger som zinktitanat (Zn_2TiO_4). En hvilken som helst egnet konsentrasjon av oksidene av titan, kobolt, zink og molybden kan anvendes. Den samlede konsentrasjon av oksidene av titan, kobolt, zink og molybden ligger fortrinnsvis i området 3-35 vektprosent regnet på den samlede katalysatorvekt. Et hvilket som helst egnet atomforhold mellom zink og titan eller kobolt og molybden kan anvendes. Atomforholdet mellom zink og titan ligger fortrinnsvis i området fra 1:1 til 3:1 og helst i området fra 1,8:1 til 2,2:1. Atomforholdet mellom kobolt og molybden ligger fortrinnsvis i området fra 0,1:1 til 3:1 og helst i området fra 0,6:1 til 0,7:1. Konsentrasjonen av zinktitanat (uttrykt som zinkoksid pluss titanoksid) ligger fortrinnsvis i området 2-25 vektprosent og fortrinnsvis i området 5-15 vektprosent regnet på vekten av den samlede katalysatorsammensetning. Konsentrasjonen av koboltoksid pluss molybdenoksid ligger fortrinnsvis i området 2-25 vektprosent og helst i området 10-20 vektprosent regnet på vekten av den samlede katalysatorsammensetning.

Et hvilket som helst aluminiumoksid av katalysator-kvalitet som er kjent i faget, kan anvendes innbefattet de former av aluminiumoksid av katalysator-kvalitet som er kjent som eta- eller gamma-aluminiumoksid.

Promotorene kan anvendes enten i form av grunnstoff eller en hvilken som helst egnet forbindelse for dannelsen av katalysatoren.

Titanforbindelser som er egnet for bruk som promotor, er titanylsulfat, titantetraalkoksid ($Ti(OR)_4$) hvor R kan være etyl, isopropyl eller lignende, eller andre oppløselige titanforbindelser omfattende halogenidene og oksyhalogenidene o.l. og blandinger av to eller flere derav.

Koboltforbindelser som er egnet til bruk som promotor, er koboltacetat, koboltkarbonat, koboltnitrat, koboltoksid, koboltsulfat, kobolttiocyanat o.l. samt blandinger av to eller flere av disse.

Zinkforbindelser som er egnet til bruk som promotor, er zinkacetat, zinknitrat, zinkkarbonat, zinksulfat, zinkoksid o.l. samt blandinger av to eller flere av disse.

Molybdenforbindelser som er egnet til bruk som promotor, er ammoniummolybdat, ammoniumheptamolybdat, natriummolybdat, kaliummolybdat, molybdenoksider såsom molybden(IV)oksid og molybden(VI)oksid o.l. samt blandinger av to eller flere av disse.

Promotorelementene kan tilsettes katalysatoren ved en hvilken som helst metode som er kjent i faget. Titan, kobolt, zink og molybden kan tilsettes hver for seg ved impregnering av aluminiumoksidet med en oppløsning - vandig eller organisk - som inneholder et promotorelement. Aluminiumoksid av katalysator-kvalitet kan være et 0,8 mm eller større ekstrudat, fortrinnsvis et ca. 1,6 mm ekstrudat, skjønt dette er ikke nødvendig. Etter at promotorelementet er blitt tilsatt aluminiumoksidet av katalysator-kvalitet, blir katalysator-sammensetningen tørket. Når det gjelder titanet, blir den behandlede katalysator fortrinnsvis behandlet med en base fra et gruppe 1A-grunnstoff, f.eks. natriumhydroksid eller kaliumkarbonat, før tørkingen. Katalysatoren blir deretter vasket

for fjerning av sulfater eller halogener før tørkettrinnet. Etter tørking for fjerning av stort sett alt oppløsningsmiddel blir en oppløsning av et annet promotorelement tilsatt ved impregnering. Disse prosesser gjentas inntil alle fire elementer er blitt tilsatt aluminiumoksidet. Behandlingen med en base fra et gruppe 1A-grunnstoff blir dog fortrinnsvis benyttet bare for tilsetningen av titanforbindelsene. Rekkefølgen som promotorelementene tilsettes i, er uvesentlig. Etter at alle promotorelementene er blitt tilsatt, blir katalysatoren kalsinert i nærvær av oksygen ved en temperatur på 500 - 650°C inntil flyktige bestanddeler er fjernet og promotorelementene stort sett er omsatt til sine oksider. Den tid som er nødvendig for kalsineringstrinnet, kan variere fra 0,1 til 10 timer. Det skal bemerkes at koboltmolybdat på aluminiumoksid er et i handelen tilgjengelig materiale. Dersom det i handelen tilgjengelige koboltmolybdat på aluminiumoksid blir benyttet, er det bare nødvendig å tilsette zink og titan til katalysatoren.

Promotorelementene kan også tilsettes aluminiumoksidet ved at zink og titan først kombineres for å danne zink-titanat. Zinktitanatet blir deretter tilsatt aluminiumoksidet på samme måte som tidligere beskrevet. Aluminiumoksidet, som har fått tilsatt zinktitanat, blir deretter behandlet med kobolt og molybden som kan være i form av koboltmolybdat, slik det er beskrevet tidligere. Etter at zinktitanatet, kobolt og molybden er blitt tilsatt aluminiumoksidet, blir katalysatoren pånytt kalsinert i nærvær av oksygen ved en temperatur på 500-650°C for omsetning av kobolt og molybden til disse oksider dersom kobolt og molybden er blitt tilsatt hver for seg eller i en annen form enn oksid. Den tid som er nødvendig for kalsineringstrinnet, vil igjen ligge i området 0,1 - 10 timer.

Zinktitanatet kan fremstilles ved grundig sammenblanding av egnede porsjoner av zinkoksid og titandioksid, fortrinnsvis i en væske såsom vann, og kalsinering av blandingen i nærvær av fritt oksygen ved en temperatur på 650 - 1050°C, fortrinnsvis 675 - 975°C. En kalsineringstemperatur i området 800 - 850°C er mest foretrukket fordi overflatearealet av katalysa-

toren blir størst mulig i dette temperaturområde, hvilket gir en mer aktiv katalysator. Det titandioksid som anvendes ved fremstillingen av zinktitanatet, har fortrinnsvis en meget fin partikkelstørrelse for å fremme grundig blanding av zinkoksidet og titandioksidet. Dette gir en hurtig reaksjon mellom zinkoksidet og titandioksidet, hvilket resulterer i en mer aktiv katalysator. Titandioksidet har fortrinnsvis en midlere partikkelstørrelse på mindre enn 100 nm og helst mindre enn 30 nm. Flammehydrolysert titandioksid har meget liten partikkelstørrelse og er særlig foretrukket ved fremstilling av katalysatoren.

Zinktitanatet kan også fremstilles ved samutfelling fra vandige oppløsninger av en zinkforbindelse og en titanforbindelse. De vandige oppløsninger blandes sammen, og hydroksidene felles ut ved tilsetning av et alkalimetallhydroksid. Utfellingen blir deretter vasket, tørket og kalsinert som beskrevet tidligere. Denne fremstillingsmetode er mindre foretrukket enn blandemetoden, fordi det zinktitanat som fremstilles ved samutfellingsmetoden, er bløtere enn det som fremstilles ved blandemetoden.

Overflatearealet av katalysatoren øker etter hvert som katalysatoren blir sulfidert, og når et maksimum når katalysatoren er fullstendig sulfidert. Katalysatoren kan bli sulfidert under hydroavsvovlingsprosessen, eller den kan være presulfidert. Katalysatoren blir fortrinnsvis presulfidert, selv når katalysatoren bare skal brukes for hydrodenitrogenering. Presulfidering av katalysatoren finner fortrinnsvis sted før katalysatoren brukes for første gang og etter hver regenerering av katalysatoren. Katalysatoren blir fortrinnsvis presulfidert i to trinn. Katalysatoren blir først behandlet med en blanding av hydrogensulfid i hydrogen ved en temperatur på 175 - 225°C, fortrinnsvis ca. 205°C. Temperaturen i katalysatoren vil stige under dette første presulfideringstrinn, og det første presulfideringstrinn fortsettes til temperaturstigningen i katalysatoren stort sett er opphørt, eller til hydrogensulfid påvises i utløpsstrømmen fra reaktoren. Blandingen av hydrogensulfid og hydrogen inneholder passende 5 - 20 %, fortrinnsvis ca. 10%, hydrogensulfid.

155604

8

Det annet trinn i presulfideringsprosessen består i en gjentakelse av det første trinn ved en temperatur i området 350-400°C, fortrinnsvis 370°C. Det skal bemerkes at andre blandinger som inneholder hydrogensulfid, kan anvendes for presulfidering av katalysatoren. Videre er ikke bruken av hydrogensulfid nødvendig. I en industriell prosess er det vanlig å anvende en lett nafta inneholdende svovel for å presulfidere hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringskatalysatorer.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres i et hvilket som helst apparat hvor der oppnås berøring mellom katalysatoren og de organiske forbindelser som skal hydroavsvovles og/eller -denitrogeneres. Fremgangsmåten er ikke på noen måte begrenset til anvendelsen av et spesielt apparat. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres ved bruk av et fast katalysatorskikt, et fluidisert katalysatorskikt eller et bevegelig katalysatorskikt. For tiden foretrekkes et fast katalysatorskikt.

For å unngå enhver tilfeldig blanding av matestrømmen som inneholder den organiske svovelforbindelse og/eller organiske nitrogenforbindelse, og det oksygenholdige fluid som anvendes i regenereringstrinnet, er der fortrinnsvis tatt skritt til å avslutte matestrømmen til reaktoren og injisere et inert spylefluid, f.eks. nitrogen, karbondioksid eller damp. En hvilken som helst egnet spyletid kan anvendes. Varigheten av spylingen bør være tilstrekkelige til at hydrogen og hydrokarboner fjernes fullstendig. En hvilken som helst egnet strømningshastighet av spylefluidet kan anvendes. For tiden foretrekkes en strømningshastighet av spylefluidet i området 800-1200 GHSV.

En hvilken som helst egnet temperatur for hydroavsvovling og/eller -denitrogenering av de organiske svovelforbindelser og/eller organiske nitrogenforbindelser over katalysatoren ifølge oppfinnelsen kan anvendes. Temperaturen vil generelt ligge i området 205 - 538°C, fortrinnsvis 316 - 427°C for hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen.

Et hvilket som helst egnet trykk for hydroavsvovling og/eller -denitrogenering av de organiske svovelforbindelser og/

eller organiske nitrogenforbindelser over katalysatorsammensetningen ifølge oppfinnelsen kan anvendes. Alle trykk er angitt som absoluttverdier. I alminnelighet vil trykket ligge i området 1,38 - 20,7 MPa for det totale trykk i systemet for hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen. Det totale trykk i systemet er summen av partialtrykket av matningsmaterialet pluss partialtrykket av det tilførte hydrogen. Fortrinnsvis vil det totale trykk i systemet ligge i området 2,75 - 6,9 MPa for hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen.

En hvilken som helst egnet mengde hydrogen kan tilsettes til hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen. Mengden av hydrogen som anvendes for kontakt med matestrømmen som inneholder de organiske forbindelser som skal hydroavsvovles og/eller -denitrogeneres, vil ligge i området 0,017 - 1,80 m³/l og fortrinnsvis i området 0,085 - 0,53 m³/l.

En hvilken som helst egnet oppholdstid for matningsmaterialet sammen med katalysatoren ifølge oppfinnelsen kan anvendes. Generelt ligger oppholdstiden uttrykt som volum av væske pr. volum katalysator pr. time (LHSV) i området 0,1 - 20, fortrinnsvis 1 - 5, for både hydroavsvovlings- og -denitrogeneringsprosessen.

For opprettholdelse av aktiviteten av hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringskatalysatoren blir temperaturen av hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen gradvis øket for å kompensere for tap av katalysatoraktivitet på grunn av forurensning av katalysatoren. Når temperaturen av hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen ikke bekvemt kan økes ytterligere, blir katalysatoren typisk regenerert ved stansing av matestrømmen til reaktoren og spyling med et inert fluid, f.eks. nitrogen, for å fjerne brennbare materialer, hvoretter et fluid inneholdende fritt oksygen føres inn for å oksidere de karbonholdige avleiringer som har dannet seg på katalysatoren i løpet av hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen. Katalysatoren vil vanligvis bli anvendt i et år eller mer før den regenereres.

Den mengde oksygen, som kan være fra en hvilken som helst kilde, som tilføres under regenereringstrinnet, vil være

tilstrekkelig til at karbonholdige materialer fjernes fra katalysatoren. Regenereringstrinnet utføres ved hovedsakelig det samme trykk som er angitt i forbindelse med hydroavsvovlings- og/eller denitrogeneringstrinnet. Temperaturen i regenereringstrinnet holdes fortrinnsvis i området 425-650°C. Hvis hydroavsvovlings- og/eller -denitrogeneringsprosessen har foregått ved en temperatur på under 425°C, bør temperaturen av katalysatoren før starten av regenereringen økes til ca. 425°C for å fjerne eventuelle karbonholdige avleiringer på katalysatoren i løpet av en rimelig tid. Etter avsluttet regenerering blir presulfidierungsprosessen gjentatt for oppnåelse av optimal katalysatoraktiviteten.

De følgende eksempler belyser oppfinnelsen ytterligere.

Eksempel I

Forsøk ble også utført ved anvendelse av en katalysator som var blitt fremstilt ved blanding av på forhånd dannet zinktitanat med aluminiumoksid, omdannelse til et ekstrudat og impregnering med kobolt og molybden. Denne katalysator, som er betegnet som katalysator G, ble fremstilt ved kombinasjon av 83 g pulverformet zinktitanat (Zn_2TiO_4) med 500 g Catapal-alfa-aluminiumoksidmonohydrat (bøhmitt) og 3 g metylcellulose. Disse tørre faststoffer ble blandet i et tvillingmantel-blandeapparat (twin shell blender), ført tre ganger gjennom en Raymond-hammermølle og deretter behandlet med 230 ml 0,31 N salpetersyre. Etter blanding i et Sigma-blandeapparat ble produktet ekstrudert fra en Greenlee hydraulisk ekstruder gjennom en 1,6-mm åpning og tørket i en ovn med kunstig trekk ved 121°C. Blandingen ble deretter kalsinert i luft i en muffelovn ved 538°C i flere timer, og ekstrudatene ble kappet opp i lengder på ca. 5 mm. Blandingen ble så impregnert med molybden ved at den ble tilsatt et overskudd av en oppløsning fremstilt ved oppløsning av 184 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ og 10 ml konsentrert ammoniumhydroksid i tilstrekkelig vann til å gi 500 ml oppløsning. Etter 5 minutters bløting ble overskytende oppløsning fraskilt i en filtertrakt med flat perforert bunn (Buchner funnel filter). Den behandlede katalysator ble tørket i en

ovn ved 121°C og kalsinert i 2 timer i luft ved 538°C i en muffelovn. Kobolt ble deretter tilsatt ved bløting av katalysatoren i 15 minutter i en oppløsning fremstilt ved oppløsning av 125 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i tilstrekkelig vann til å danne 317 ml oppløsning. Overskytende oppløsningsmiddel ble igjen fraskilt i filtertrakten, og katalysatoren ble tørket og kalsinert som i det foregående trinn.

Ved analyse ble katalysator G funnet å inneholde 3,9 vektprosent CoO , 15,5 vektprosent MoO_3 , 9,6 vektprosent ZnO , 4,3 vektprosent TiO_2 og resten Al_2O_3 . Atomforholdet mellom zink og titan i katalysator G var 2,19:1, mens atomforholdet mellom kobolt og molybden var 0,48:1. Katalysatorens overflateareal var 145 m^2/g .

Katalysator G ble anvendt til hydroavsvovling og -denitrogenering av en blanding av destillat og cyklusolje, heretter betegnet som matningsmateriale, som inneholdt 0,75 vektprosent organisk svovel og 221 ppm (regnet på vekt) organisk nitrogen. Forsøk ble utført i en automatisert prøve-enhet som kunne teste seks katalysatorer på samme tid. Seks reaktorer med en utvendig diameter på 25 mm og en innvendig diameter på 21 mm og fremstilt av rustfritt stål 316 ble anordnet symmetrisk i en eneste ovn. Reaktorene ble drevet med fast katalysatorskikt med nedadgående strøm. Matningsmaterialet ble tilført gjennom forvarmingsledninger som førte oppover gjennom ovnen og inn på toppen av reaktorene, hvor matningsmaterialet ble blandet med tilsatt hydrogen. Betingelsene i reaktorene var blandet fase, dvs. dryppskiktprosess. Forsøk ble utført med 25 ml katalysator eller med 5 ml katalysator pluss 20 ml inert fortynningsmiddel (korund). Berøringstiden mellom matningsmaterialet og katalysatoren uttrykt som volum matningsmateriale pr. volum katalysator pr. time (LHSV) ble variert enten ved variasjon av innstillingen av pumpen for matningsmaterialet eller ved bruk av fortynnet katalysator.

Den fremgangsmåte som ble fulgt for å vurdere en katalysator, var å først foreta en temperaturundersøkelse. Etter presulfidering med 10 % hydrogensulfid i hydrogen, først ved

204°C inntil hydrogensulfid ble oppdaget i utløpsstrømmen fra reaktoren, deretter ved 372°C inntil hydrogensulfid igjen ble oppdaget i utløpsstrømmen fra reaktoren, ble katalysatoren anvendt til hydroavsvovling og -denitrogenering av matningsmaterialet ved temperaturer på 399°C, 427°C, 316°C, 343°C, 371°C og 399°C. Sammenligning mellom de første og siste forsøk angir forandringer i aktivitet i løpet av undersøkelsen. Etter fullførelse av temperaturundersøkelsen, ble katalysatoren regenerert med gass inneholdende fritt oksygen og på nytt presulfidert ved 204°C og 372°C med 10 % hydrogensulfid i hydrogen.

Alle forsøk ble utført ved 5,0 LHSV, 3,45 MPa med 0,089 m³ H₂ pr. liter matningsmateriale. Sammenligningsforsøk ble også utført ved bruk av en American Cyanamid HDS-20A-katalysator, en hydroavsvovlingskatalysator i henhold til teknikkens stand, ved tilnærmet identiske forhold. Den sistnevnte katalysator, som er betegnet som katalysator H, inneholdt 4,95 vektprosent CoO og 15,9 vektprosent MoO₃ og resten Al₂O₃. Dens overflateareal var 241 m²/g. En fraksjon på -20 - +40 mesh av hver katalysator ble anvendt i sammenligningsforsøkene.

Tabellen viser de relevante resultater fra disse forsøk, som ble utført ved fem forskjellige temperaturer i området 288-399°C. Med unntagelse av de to laveste temperaturer, hvor handelskatalysatoren oppviste større hydroavsvovlingsaktivitet, viste de to katalysatorer stort sett identisk hydroavsvovlingsaktivitet til tross for at den industrielle katalysator hadde et mye høyere overflateareal. Ved alle temperaturer var hydrogenforbruket for katalysator G ifølge oppfinnelsen betydelig mindre enn for handelskatalysatoren. Dette kommer også til uttrykk i produktets egenskaper, idet produktet fra katalysator G hadde konsekvent lavere forhold mellom mettede og aromatiske forbindelser og konsekvent høyere konsentrasjon av polyaromatiske forbindelser (bestemt ved massespektrometri), hvilket tyder på et lavere forbruk av hydrogen via hydrogenering av hydrokarbonet.

Tabell

	G	G	G	G	G	H	H	H	H	H
Katalysator	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Forsøk	287	317	344	372	399	292	349	343	375	398
Temperatur, °C	61,3	83,6	92,3	95,6	96,4	80,1	88,3	93,0	95,5	97,0
Hydrogenvovling, vekt %	0,023	0,028	0,040	0,034	0,032	0,029	0,035	0,044	0,044	0,035
H ₂ -forbruk, m ³ /l										
Produkt										
S, vekt % mettede	0,271	0,115	0,054	0,031	0,025	0,141	0,083	0,050	0,032	0,021
Mettede/aromatiske forbindelser, vektforhold	1,12	1,43	1,86	2,04	1,58	1,38	1,63	2,37	2,05	1,70
Polyaromatiske for- bindelser, vekt %	13,2	12,2	9,5	9,5	11,5	12,1	10,8	8,7	8,8	10,8

* Hydrodenitrogeneringen ble ikke målt for disse forsøk.

P a t e n t k r a v :

1. Båret katalysator inneholdende kobolt, molybden og titan på en bærer av aluminiumoksid av katalysator kvalitet, karakterisert ved at titanet foreligger som zinktitanat.
2. Katalysator som angitt i krav 1, karakterisert ved at den fremstilles ved kalsinering av en blanding av zinkoksid og titanoksid i nærvær av fritt oksygen ved en temperatur i området 650-1050°C for dannelse av zinktitanat, tilsetning av det således dannede zinktitanat til aluminiumoksid av katalysator kvalitet, tilsetning av kobolt og molybden til aluminiumoksidet av katalysator kvalitet, og kalsinering av aluminiumoksidet av katalysator kvalitet med tilsatt zinktitanat, kobolt og molybden i nærvær av oksygen ved en temperatur på 500-650°C, idet det nevnte kobolt og molybden foreligger i katalysatoren i oksidform etter kalsineringstrinnet.
3. Katalysator som angitt i krav 1 eller 2 og inneholdende kobolt- og molybdenoksid, karakterisert ved at den samlede konsentrasjon av zinktitanat (uttrykt som zinkoksid pluss titanoksid) og oksidene av kobolt og molybden ligger i området 3-35 vektprosent regnet på den samlede vekt av katalysatoren.
4. Katalysator som angitt i et av de foregående krav og inneholdende kobolt- og molybdenoksid, karakterisert ved at konsentrasjonen av zinktitanat (uttrykt som titanoksid pluss zinkoksid) ligger i området 2-25 vektprosent, og at konsentrasjonen av koboltoksidet pluss konsentrasjonen av molybdenoksidet ligger i området 2-25 vektprosent, alt regnet på vekten av den samlede katalysator.
5. Katalysator som angitt i krav 4, karakterisert ved at konsentrasjonen av zinktitanat (uttrykt som titanoksid pluss zinkoksid) ligger i området 5-15 vektprosent, og at konsentrasjonen av koboltoksidet pluss konsentrasjonen av molybdenoksidet ligger i området 10-20 vektprosent, alt regnet på vekten av den samlede katalysator.

6. Katalysator som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at atomforholdet mellom zink og titan i katalysatoren ligger i området fra 1:1 til 3:1, og at atomforholdet mellom kobolt og molybden i katalysatoren ligger i området fra 0,1:1 til 3:1.
7. Katalysator som angitt i krav 6, karakterisert ved at atomforholdet mellom zink og titan i katalysatoren ligger i området fra 1,8:1 til 2,2:1, og at atomforholdet mellom kobolt og molybden i katalysatoren ligger i området fra 0,6:1 til 0,7:1.
8. Katalysator som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at katalysatoren er fullstendig sulfidert.
9. Katalysator som angitt i krav 8, karakterisert ved at den er blitt fullstendig sulfidert ved berøring med hydrogensulfid ved en temperatur i området 175-225°C inntil hydrogensulfid blir oppdaget i utløpsstrømmen fra katalysatoren og etterfølgende berøring med hydrogensulfid ved en temperatur i området 350-400°C inntil hydrogensulfid blir oppdaget i utløpsstrømmen fra katalysatoren.
10. Fremgangsmåte til katalytisk hydroavsvovling eller hydrodenitrogenering av en organisk svovel- eller nitrogenforbindelse, hvor forbindelsen under hydroavsvovlings- eller -denitrogeneringsbetingelser bringes i berøring med en katalysator, karakterisert ved at der anvendes en katalysator som angitt i et av kravene 1-9.
11. Fremgangsmåte som angitt i krav 10, karakterisert ved at den organiske svovelforbindelse velges fra sulfider, disulfider, merkaptaner, tiofener, benzotiofener og dibenzotiofener samt blandinger herav, og at nitrogenforbindelsen velges fra aminer, diaminer, pyridiner, quinoliner, porfyriner og benzoquinoliner samt blandinger herav.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 10 eller 11, karakterisert ved at den organiske svovel- eller nitrogenforbindelse foreligger i en fluidummatestrøm.
13. Fremgangsmåte som angitt i krav 12, karakterisert ved at fluidummatestrømmen inneholder aromatiske hydrokarboner.
14. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 10-13, karakterisert ved at hydroavsvovlings- eller -denitrogeneringsbetingelsene omfatter en temperatur i området 205-538°C, et samlet trykk i systemet på 1,38-20,7 MPa, en hydrogenstrøm med en hastighet på 0,018-1,77 m³ pr. liter matningsmateriale og en oppholdstid for strømmen av fluidummatningsmateriale i nærvær av katalysatoren i området 0,1-20 væskevolumer fluidummatestrøm pr. volum katalysator pr. time.
15. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, karakterisert ved at hydroavsvovlings- eller -denitrogeneringsbetingelsene omfatter en temperatur på 316-427°C, et samlet trykk i systemet på 2,75-6,9 MPa, en hydrogenstrømningshastighet på 0,089-0,531 m³ pr. liter matningsmateriale og en oppholdstid for fluidummatestrømmen i nærvær av katalysatoren på 1-5 væskevolumer fluidummatestrøm pr. volum katalysator pr. time.
16. Fremgangsmåte som angitt i et av kravene 12-15, karakterisert ved at den ytterligere omfatter å avbryte strømmen av fluidummatningsmateriale over katalysatoren, og å bringe katalysatoren, etter at fluidummatestrømmen er avbrutt, i berøring med et fluidum inneholdende fritt oksygen under regenereringsbetingelser for derved å regenerere katalysatoren.
17. Fremgangsmåte som angitt i krav 16, karakterisert ved at regenereringsbetingelsene omfatter tilførsel av fluidet som inneholder fritt oksygen, med en hastighet som er tilstrekkelig til å fjerne stort sett alle de karbonholdige avleiringer fra katalysatoren, og anvendelse av en temperatur på 425-650°C og et trykk på 2,75-6,9 MPa.

18. Fremgangsmåte som angitt i krav 16, karakterisert ved at den dessuten omfatter det trinn å spyle katalysatoren med et inert fluidum etter det trinn hvor fluidstrømmen avbrytes, og før regenereringstrinnet for katalysatoren.

19. Fremgangsmåte som angitt i krav 16, karakterisert ved at den dessuten omfatter å avslutte strømmen av fluidum inneholdende fritt oksygen over katalysatoren etter at katalysatoren stort sett er regenerert, å spyle katalysatoren med et inert fluidum etter at strømmen av fluidum inneholdende fritt oksygen er stanset, å avslutte strømmen av inert fluidum over katalysatoren etter at fluidet inneholdende fritt oksygen stort sett er spylt ut av katalysatoren, og på ny å bringe katalysatoren i berøring med fluidummatestrømmen etter at strømmen av inert fluidum er avsluttet.