



F1000096096B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

96096

(45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 05 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

B 01J 37/20 // C 10G 49/02, 47/06

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	893617
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.07.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	28.07.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.01.90
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.96
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
29.07.88 NL 8801907 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Akzo N.V., Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, Netherlands, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. de Jong, Jan Ide, Noolseweg 61, 1261 EB Blaricum, Netherlands, (NL)
 2. Eisenhuth, Ludwig, Lauterhofstrasse 44, 8753 Obernburg, Germany, (DE)
 3. Schoonhoven, Johannes Wilhelmus Frederik Maria, Oude Singel 188, 2312 RH Leiden, Netherlands, (NL)
 4. van Hengstum, Antonius Johannes, Zebraspoor 372, 3605 GV Maarssen, Netherlands, (NL)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä esisulfatun katalyytin valmistamiseksi; menetelmä sulfatun katalyytin valmistamiseksi ja kyseisen katalyytin käyttö
 Förfarande för framställning av en försulfiderad katalyt, förfarande för en sulfiderad katalyt och användning av nämnda katalyt

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 130850 (B 01J 37/20), EP A 153233 (B 01J 37/20), US A 3477963 (B 01J 11/74),
 US A 4725571 (B 01J 27/049)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esitetään hydrauskatalyytin ex-situ esisulfaus orgaanisen rikkiyhdisteen, esim. 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatsoolin diammoniumsuolan tai 2,2'-ditioetanolin, vesiliuoksella, mitä seuraa imeytetyn materiaalin kuivaus. Kuivattu materiaali aktivoidaan saattamalla se kosketuksiin vetykaasun kanssa korotussa lämpötilassa.

Försulfidering ex-situ av hydreringskatalysatorer och omfattande impregnering av katalysatorerna med en vattenlösning av en organisk svavelförening, t.ex. diammoniumsaltet av 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol och 2,2'-ditiodietanol och sedan torkning av det impregnerade materialet. Det torkade materialet aktiveras genom kontaktande av detsamma med vätgas vid förhöjd temperatur.

Menetelmä esisulfatun katalyytin valmistamiseksi; menetelmä sulfatun katalyytin valmistamiseksi ja kyseisen katalyytin käyttö

- 5 Keksintö koskee menetelmää esisulfatun katalyytin valmistamiseksi, menetelmää sulfatun katalyytin valmistamiseksi sekä kyseisen sulfatun katalyytin käyttöä hiilivetypitoisen lähtöaineen katalyyttisessä hydrauskäsittelyssä.
- 10 Öllyteollisuudessa tunnetaan monia menetelmiä, joissa hiilivetypitoinen lähtöaine käsitellään katalyyttisesti vedyllä, kuten esimerkiksi hydrodesulfurointi, hydrodenitrogenaatio ja hydrokrakkaus. Näissä menetelmissä käytetään hyväksi kantaja-aineelle, esimerkiksi
- 15 alumiinille, rakennettua katalyyttiä, jossa alustalle on saostettu yksi tai useampi katalyyttisesti aktiivinen metalli; esimerkkejä näistä metalleista ovat molybdeeni, nikkeli, koboltti ja wolframi.
- On yleisessä tiedossa, että katalyyttien käytössä
- 20 saavutetaan optimitulokset, kun katalyyttisesti aktiiviset metallit ovat sulfatussa muodossa. Katso esimerkiksi H.Hallien artikkelia Oil&Gas Journal, joulukuu 20, 1982, ss. 69-74, jossa esitetään myös useita menetelmiä sulfattujen katalyyttien valmistamiseksi. Näissä menetelmissä tuore katalyytti käsitellään reaktorissa korotetussa lämpötilassa vetysulfidin ja vedyn yhdistelmällä, luonnollisella rikkilähtöaineella (terästämaton lähtöaine), tai lähtöaineella, johon on lisätty rikkiyhdistettä, esimerkiksi hiilidisulfidia tai dimetyylidisulfidia
- 25 (terästetty lähtöaine).
- 30 Vaikka näitä menetelmiä käytetäänkin laajassa mittakaavassa, niillä on kuitenkin monia haittoja. Esimerkiksi ne vaativat tarkan valvonnan halutun lopputuloksen saavuttamiseksi ja ne vievät aikaa, ja käytetyt rikkiyhdisteet aiheuttavat hajuhaittoja. Lisäksi varsinainen
- 35

hiilivetyjen hydrauskäsittely keskeytyy pitkäksi aikaa, jos reaktoria, jossa menetelmä suoritetaan, käytetään katalyytin sulfaukseen, kuten varsinaisessa käytännössä usein on laita.

5 Kyseisten haittojen voittamiseksi EP-patenttihakemuksessa 0 153 233 on ehdotettu, että tuore tai regeneroitu katalyytti pitäisi saattaa kosketuksiin diammoniumsulfidin vesiliuoksen kanssa ex situ, ts. sen reaktorin ulkopuolella, jossa suoritetaan varsinainen hiilivetytypitoisen lähtöaineen hydrauskäsittely, ja saatu materiaali pitäisi kuivata, jolloin saadaan esisulfattu katalyytti, minkä jälkeen esisulfattu katalyytti akti-
10 voidaan in situ tai vedyttömästi, ts. se saatetaan sulfattuun tilaan.

15 Tälläkin ehdotuksella on kuitenkin haittansa. Ensinnäkin diammoniumsulfidin vesiliuos on reagenssi, joka tuottaa erittäin vastenmielisen hajun. Toiseksi, jos katalyyttisesti aktiivisen metallin koko määrä on saatettava sulfattuun muotoon, esisulfauksen täytyy silloin,
20 hakemuksen selitysosan mukaan, sisältää ainakin kaksi diammoniumsulfidin imeytysvaihetta; tässä menetelmässä kutakin imeytysvaihetta pitäisi seurata kuivausvaihe, ja lopullinen kuivaus tulisi edullisesti suorittaa inerttiatmosfäärissä, esimerkiksi työssä. Kyseisen valmistusmenetelmän haittana on sen työläys todellisessa teollisuuskäytössä. Kolmanneksi on todettu, että mainitun
25 hakemuksen mukaista katalyyttiä valmistettaessa kuivauksessa on tarkkailtava vapautuvaa vetysulfidia, joka aiheuttaa ympäristöongelmia. Lopulta on todettu, että näillä katalyytteillä on moitittavan huono aktiivisuus.
30

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on voittaa ne haitat, joita on ilmennyt EP-julkaisun 0 153 233 ope-
tuksissa.

On havaittu, että tämä tarkoitus saavutetaan,
35 jos esisulfauksen aikana tuore tai regeneroitu katalyyt-

ti saatetaan kosketuksiin orgaanista rikkiyhdistettä sisältävän vesiliuoksen kanssa. Tällä tavoin voidaan valmistaa katalyyttejä, joiden rikkipitoisuus on melko korkea, yksinkertaisemmalla tavalla kuin esitetään julkaisussa EP-0 153 233, ja lisäksi niiden valmistuksesta ei aiheudu hajuhaittoja ja niiden aktiivisuus hiilivetypitoisen lähtöaineen hydrauskäsittelyssä on suurempi kuin mainitun hakemusjulkaisun mukaisilla katalyyteillä.

Tuoreet tai regeneroidut katalyytit, jotka on määrää esisulfata keksinnön mukaisella menetelmällä, ovat niitä, jotka tunnetaan tekniikan tasosta sopivina käytettäväksi sulfatusta muodossa hiilivetypitoisen lähtöaineen katalyyttisessä hydrauskäsittelyssä, esimerkiksi hydrodesulfuroinnissa, hydrodenitrogenaatiossa, hydrodemetalloinnissa, hydroreformoinnissa (joka menetelmä tässä yhteydessä myös katsotaan hydrauskäsittelyksi), hydroisomeroinnissa, hydrokrakkauksessa, hydroalkyloinnissa ja hydrodealkyloinnissa. Kyseiset katalyytit sisältävät yleensä kantaja-aineen, esimerkiksi alumiinin, piimman, piimaa-alumiinin tai kiteisen alumiinisilikatin, jolle on saostettu yksi tai useampi metalli tai metalliyhdiste, esimerkiksi -oksidi, metallin ollessa valittu jaksollisen järjestelmän ryhmistä Ib, Vb, VIb, VIIb, ja VIII. Tyypillisiä esimerkkejä näistä metalleista ovat rauta, koboltti, nikkeli, wolframi, molybdeeni, kromi, vanadiini, kupari, palladium ja platina samoin kuin niiden yhdistelmät. Etusijalla on molybdeeni, wolframi, nikkeli, koboltti, platina ja palladium sekä niiden yhdistelmät. Katalyytin metallipitoisuus on yleensä 0,1-30 paino-%, laskettuna koko katalyytin painosta.

Lisäksi katalyytit voivat sisältää vielä muita komponentteja, kuten fosforia, halogeenia, booria, zeoliitteja ja savea - mukaanluettuna pylvässavet.

Katalyytin muoto riippuu menetelmästä, jossa niitä käytetään. Useimmin käytettyjä ovat suulakepuristetut

kappaleet (sylinterit, monitahokas) ja myös fluidisoitavat partikkelit.

Käytettävän rikkiyhdisteen tulee olla orgaaninen, ts. sen molekyylissä tulee olla ainakin yksi hiiliatomi.

5 Yhdisteen tulee olla joko vesiliukoinen tai veteen sekoittuva. On etua käyttää hyväksi yhdisteitä, jotka on mahdollista valmistaa vesiliuoksina, jotka 25°C:ssa ja 100 ml kohti sisältävät ainakin 1, edullisesti ainakin 2 ja vielä erityisemmin ainakin 3 g homogeenisesti jakaaan-

10 tunutta rikkiä, ts. joissa yhdiste on täydellisesti liuennut tai sekoittunut.

Esimerkkeinä sopivista yhdisteistä voidaan mainita

eteeni-(bisditiokarbaamihapon) suolat

15 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatsolin suolat,
dimetyyliditiokarbaamihapon suolat,
tiourea,
ammoniumtiosyanaatti,
tioglykolihapo ja sen suolat,

20 dimetyylisulfoksidi,
3,4-ditia-adipiinihapo ja sen suolat, sekä
2,2'-ditioidietanoli.

Voidaan käyttää myös yhdistelmiä rikkiyhdisteistä.

25 Etusijalla ovat rikkiyhdisteet, joiden molekyylissä on ainakin kaksi rikkiatomia.

Tulee huomata, että käytettäessä rikkiyhdisteen suolaa keksinnön mukaisessa esisulfausmenetelmässä, suola ei voi olla alkalimetallisuola tai maa-alkalimetallisuola. On yleisessä tiedossa, että katalyytissä olevilla alkalimetalli-ioneilla ja maa-alkalimetalli-ioneilla on negatiivinen vaikutus katalyytin aktiivisuuteen. Suolat, jotka ovat edullisia myös taloudelliselta kannalta, ovat ammoniumsuolat sekä mono-, di-, tri- ja tetra-alkyyliam-

35 moniumsuolat. Metyyliiryhmä on sopivin alkyyliiryhmä.

Tavanomaisia imeytysmenetelmiä voidaan käyttää saatettaessa tuore tai regeneroitu katalyytti kosketuksiin vesiliuoksen kanssa, esimerkiksi upotusta, spray-imeytystä, tyhjöimeytystä ja liotusta.

5 Käsittelyn pituus vaihtelee useista minuuteista useisiin tunteihin.

Yleensä imeytys suoritetaan huoneenlämpötilassa, . Valinnaaisesti se voi kuitenkin tapahtua korkeammassa lämpötiloissa.

10 Käytettävän rikkiyhdisteen määrä riippuu käyttövalmiin katalyytin halutusta sulfautumisasteesta. Tavanomaiset sulfautumisasteet ovat välillä 0,5 x stökiömetrinen - 1,5 x stökiömetrinen, millä perusteella ammattilaisen on helppo määrittää esisulfausmenetelmässä käytettävän rikkiyhdisteen määrä.

15 Sen jälkeen kun orgaaninen rikkiyhdiste on tuotu katalyyttiin, saatu materiaali on kuivattava ylimääräisen veden poistamiseksi. Tähän voidaan käyttää tavanomaisia laitteita, kuten uuneja ja hihnakuivaimia.

20 Seuraavaksi saatu esisulfattu katalyytti täytyy aktivoida, jotta katalyytti saadaan sulfattuun muotoon. Aktivointi suoritetaan vetykaasulla, yhdessä hiilivety-pitoisen lähtöaineen kanssa tai ilman sitä, antamalla sen virrata esisulfatun katalyytin yli lämpötilassa, joka on välillä 100-600°C, edullisesti 100-400°C, ja vety-
25 paineen ollessa 1-300 bar, edullisesti 5-100 bar. Menetelmän tämä vaihe voidaan suorittaa joko ex situ, ts. erillisessä reaktorissa, tai in situ, ts. reaktorissa, jossa katalyyttiä käytetään.

30 Näin valmistettu katalyytti on sopiva käytettäväksi hiilivetytypitoisten lähtöaineiden katalyyttisessä hydrauskäsittelyssä. Merkittävimpiä näistä menetelmistä ovat hydrodesulfurointi, hydrodenitrogenaatio, hydrodemetallointi, hydroreformointi, hydroisomerointi ja hydrokrakkaus. Käytettävät prosessilaitteistot ja olosuh-

teet, joissa reaktiot suoritetaan, vaihtelevat käytetyn menetelmän myötä ja tekniikan tasossa niitä on kuvattu yksityiskohtaisesti. Katso esimerkiksi M. De Wind et al., Proceedings of symposium on catalyst performance testing, maaliskuu 28/29 1988 ss. 29-42; joulkaisija Unilever Research Laboratories, Vlaardingen, Alankomaat. Varsin yleisesti soveltuvat seuraavat reaktio-olosuhteet: lämpötila välillä 200-550°C, LHSV-arvot välillä 0,1-10 tuntia⁻¹, vedyn osapaine välillä 10-300 bar ja vety/hiilivety-suhde välillä 50-5000 Nm³/m³.

Keksintöä kuvataan edelleen seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

Esisulfaus

Pyörivässä imeyttäjässä imeytettiin huoneen lämpötilassa 1 kg tuoretta katalyyttiä KF-165^R (ent. Akzo Chemicals; katalyytin koostumus: 15 paino-% MoO₃, 4,2 paino-% CoO, alumiini; PV (H₂O: 0,46 ml/g) vesiliuoksen kanssa, joka oli valmistettu liuottamalla 0,88 moolia 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatsolin diammoniumsualetta sel-
laiseen vesimäärään, että lopullinen tilavuus oli 460 ml, käyttäen huokostilavuustyydytys-tekniikkaa. Seuraavaksi saatua materiaalia kuivatettiin uunissa 15 tuntia 100°C:ssa. Esisulfatun katalyytin rikki-
pitoisuus ja siitä laskettu katalyytin rikki-
pitoisuus sulfatussa tilassa on esitetty taulukossa 1.

Aktivointi ja hydrauskäsittely

75 ml saatua katalyyttiä pantiin reaktoriputkeen. Reaktoriputken halkaisija oli 21 mm ja pituussuunnassa se sisälsi termopari-
putken, jonka halkaisija oli 6 mm. Katalyyttipatjan korkeus oli 45 cm. Aktivointi tapahtui seuraavasti.

Ensin reaktori huuhdottiin typellä ilman poistamiseksi. Seuraavaksi vetykaasun annettiin virrata ylöspäin katalyytin yli 60 kg/cm² paineella ja nopeudella

65 l/tunnissa, nostaen lämpötilaa huoneen lämpötilasta 150°C:seen 1 tunnin jakson aikana. Sen jälkeen kevyt kaasuöljy (LGO), jota koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2, sekoitettiin vetykaasuvirtaan nopeudella 200 ml/tunti ja lämpötilaa nostettiin vähitellen 368°C:seen 12 tunnin jakson aikana.

Näin saatua katalyyttiä käytettiin samassa reaktorissa vakuumikaasuöljyn (VGO) hydrauskäsittelyyn, öljyä koskevien tietojen ollessa esitetty taulukossa 2. Ensimmäinen käsittely suoritettiin 368°C lämpötilassa, 50 barin vetyosapaineessa, vety/öljy-suhteen ollessa 300 Nm³/m³ ja LHSV-arvon 1,33 tunti⁻¹, muutoin samoissa olosuhteissa. Saatuja tuloksia käytettiin määrittämään katalyytin suhteellinen tilavuusaktiivisuus (RVA) hydrodesulfuroinnissa, käytettäessä standardina jäljempänä esimerkissä 6 kuvattua EP-hakemuksen 0 153 233 mukaista katalyyttiä. Todettu RVA-arvo on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menettely toistettiin sillä poikkeuksella, että esisulfaus suoritettiin käyttäen 0,64 moolia eteeni-bis(ditiokarbaamihapon) diammonium suolaa. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 menettely toistettiin sillä poikkeuksella, että esisulfaus suoritettiin käyttäen 1,32 moolia 3,4-ditia-adipiinihappoa. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 4

Esimerkin 1 menettely toistettiin sillä poikkeuksella, että esisulfaus suoritettiin käyttäen 1,27 moolia dimetyyliiditiokarbaamihapon dimetyyliammoniumsuolaa. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 5

Esimerkin 1 menettely toistettiin sillä poikkeuksella, että esisulfaus suoritettiin käyttäen 1,32 moolia 2,2'-ditiioetanolia. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 6 (vertailuesimerkki)

Tuore KF-165^R-katalyytti esisulfattiin käyttäen EP-hakemuksessa 0 153 233 s.19 r.12 - s.20 r.20 kuvattua diammoniumsulfidin vesiliuosta. Toisen kuivausvaiheen jälkeen typpi-atmosfäärissä esisulfatun vertailukatalyytin rikkipitoisuus oli 7,4 paino-%. Siitä on laskettu katalyytin rikkipitoisuudeksi sulfatussa tilassa 8,0 paino-%, joka mittausvirheiden puitteissa vastaa julkaisussa mainittua 8,6 g rikkiä 100 g katalyyttiä kohti.

Esisulfattu katalyytti aktivoitiin sitten ja käytettiin VGO:n hydrauskäsittelyssä esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tämän katalyytin aktiivisuus arvioitiin mieleltaisesti 100:ksi. Katso taulukko 1.

Taulukossa 1 esitetyt tulokset osoittavat selvästi, että katalyytti, joka oli valmistettu keksinnön mukaisella tavalla, oli desulfurointi-aktiivisuudeltaan ylivoimainen EP-julkaisun 0 153 233 mukaiseen katalyyttiin verrattuna.

TAULUKKO 1

	Rikkipitoisuus (p-%)			RVA
	Esimerkki	esisulfattu	sulfattu	
25	1	7,3	7,8	155
	2	7,1	7,6	152
	3	6,8	7,8	138
30	4	6,7	7,5	141
	5	7,1	7,8	152
	6*	7,4	8,0	100

* vertailuesimerkki

TAULUKKO 2

5	Lähtö- aine	N (ppm painosta)	S (p-%)	Tiheys 50°C g/ml	Kieh.pistefraktio				
					10%	30%	50%	70%	90%
	LGO	92	1,17	0,8145	224	262	288	313	349
	VGO	970	2,93	0,9018	391	421	451	486	527

10

Esimerkki 6Rikkiviipymä-koe

Tämä koe tarjoaa yksinkertaisen mutta tehokkaan menetelmän määrittäessä rikkiyhdisteen sopivuutta käytettäväksi (esi)sulfausreagenssina.

15

Koe suoritetaan seuraavasti.

Käytetään imeytettyä KF-165^R-katalyyttiä, joka on sittemmin kuivattu 100°C:ssa; katso esimerkiksi esimerkissä 1 valmistettua esisulfattua katalyyttiä. Sitä kuumennetaan 16 tuntia seisovassa ilmassa uunissa 160°C:ssa. On pidettävä huolta, että katalyyttimateriaali on tasaisesti levittyynyt ja että patjan maksimikorkeus on 1 cm.

20

Seuraavaksi lähtöaineen ja tuotemateriaalin koostumukset määritetään kemiallisella analyysillä ja rikkipitoisuus lasketaan kokonaispainon perusteella lukuunottamatta i) mukana mahdollisesti olevaa vetää ja ii) muita aineosia kuin rikkiä, joka on peräisin alkuperäisestä rikkiyhdisteestä. Saaduista rikkipitoisuuksista lähtöainelle (S_s) ja tuotemateriaalille (S_p) lasketaan rikkiviipymä (S_r) kaavasta

30

$$S_r = S_p / S_s \times 100 \%$$

Taulukossa on lueteltu S_r -arvot edellisissä esimerkeissä käytetyille yhdisteille.

35

TAULUKKO 3

	Esimerkki	S_r (%)
5	1	92
	2	91
	3	98
	4	80
	5	75
10	6*	51

* Vertailuesimerkki

Yleensä sellaiset rikkiyhdisteet sopivat käytet-
 15 täväksi keksinnön mukaisessa esisulfausmenetelmässä,
 joiden S_r -arvo rikkiviipymäkoeksessa on ainakin 55%,
 edullisesti ainakin 65% ja vielä erityisemmin ainakin
 80%.

Esimerkki 7

20 Esisulfaus

Pyörivässä imeyttäjässä imeytettiin huoneen läm-
 pötilassa 1 kg tuoretta kaupallista katalyyttiä lievään
 hydrokrakkaukseen (katalyyttikoostumus: 10,0 p-% MoO_3 ,
 2,7 p-% CoO , piimaa-alumiinialusta; PV (H_2O): 0,60
 25 ml/g) vesiliuoksen kanssa, joka oli valmistettu liuotta-
 malla 0,86 moolia 2,2'-ditiodietanolia sellaiseen vesi-
 määrään, että lopullinen tilavuus oli 600 ml käyttäen
 huokostilavuustyydytys-tekniikkaa. Seuraavaksi saatu ma-
 teriaali kuivattiin uunissa 15 tuntia 100°C:ssa. Tällä
 30 tavoin esisulfatun katalyytin rikkipitoisuus oli 4,8
 p-% ja siitä laskettu sulfatun katalyytin rikkipitoisuus
 oli 5,2 p-%.

Aktivointi ja hydrauskäsittely

100 ml saatua katalyyttiä tuotiin reaktoriputkeen, jonka yksityiskohtia on kuvattu esimerkissä 1. Aktivointi suoritettiin menetelmällä, jota myös on kuvattu esimerkissä 1.

Näin aktivoitu katalyytti käytettiin samassa reaktorissa vakuumikaasuöljyn, jota koskevat tiedot on esitetty taulukossa 2, hydrauskäsittelyyn.

Ensimmäisessä hydrodesulfuroinnissa ja hydrodenitrogenaatiossa käsittelyolosuhteet (I) olivat: lämpötila 370°C, vedyn osapaine 50 bar, vedyn suhde öljyyn 600 Nm³/m³ ja LSHV-arvo 1,50 tunti⁻¹. Sen jälkeisessä muutoksessa lieväksi hydrokrakkaus-käsittelyksi olosuhteet (II) olivat: lämpötila 407°C, vedyn osapaine 50 bar, vedyn suhde öljyyn 320 Nm³/m³ ja LSHV-arvo 0,5 tunti⁻¹.

Saatuja tuloksia käytettiin katalyytin RVA-arvojen määrittämisessä hydrodesulfuroinnille (HDS), hydrodenitrogenaatiolle (HDN) ja lievälle hydrokrakkaukselle (MHC), käyttäen standardina esimerkissä 8 jäljempänä esitettyä EP-julkaisun 0 153 233 mukaista katalyyttiä. RVA-arvot on esitetty taulukossa 4.

Esimerkki 8

Tuore kaupallinen katalyytti lievään hydrokrakkaukseen (saman tyyppinen kuin esimerkissä 7 käytetty) esisulfattiin käyttäen diammoniumsulfidin vesiliuosta, jota on kuvattu julkaisussa EP- 0 153 233 s.19 r.12 - s.20 r.20. Toisen kuivausvaiheen jälkeen typpi-atmosfäärissä esisulfatun vertailukatalyytin rikkipitoisuus oli 5,0 p-%. Siitä laskettu katalyytin rikkipitoisuus sulfatusta tilassa oli 5,3 p-%.

Esisulfattu katalyytti aktivoitiin sitten ja käytettiin VGO:n hydrauskäsittelyssä esimerkissä 7 kuvatulla tavalla. Tämän katalyytin RVA-arvot arvioitiin mieltävaltaisesti 100:ksi. Katso taulukko 4.

Taulukon 4 tulokset osoittavat, että keksinnön mukaisella menetelmällä esisulfatuttu katalyytti on aktiivisuudeltaan ylivoimainen verrattuna julkaisun EP-0 153 233 mukaiseen katalyyttiin.

5

TAULUKKO 4

10		RVA				
		Tilanne I		Tilanne II		
		HDS	HDN	HDS	HDN	MH
15	Esimerkki					
	7	>200	163	>200	120	125
	8*	100	100	100	100	100

* vertailuesimerkki

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä esisulfatun katalyytin valmistamiseksi, joka katalyytti esisulfausta seuraavan aktivoinnin
5 jälkeen soveltuu käytettäväksi hiilivetypitoisen lähtöaineen katalyyttisessä hydrauskäsittelyssä, jossa menetelmässä katalyytti, joka sisältää kantaja-aineelle saostetun yhden tai useamman katalyyttisesti aktiivisen metallin tai metalliyhdisteen, saatetaan kosketuksiin rikkiyhdistettä
10 sisältävän vesiliuoksen kanssa ja sen jälkeen kun riittävä määrä rikkiyhdistettä on tuotu katalyyttiin, saatu katalyyttimateriaali kuivataan, t u n n e t t u siitä, että rikkiyhdiste on orgaaninen rikkiyhdiste.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen rikkiyhdiste on valittu ryhmästä, jonka muodostavat
eteeni-bis(ditiokarbaamihapon) suolat,
2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiatsolin suolat,
dimetyyliditiokarbaamihapon suolat,
20 tiourea,
ammoniumtiosyanaatti,
tioglykoli happo ja sen suolat,
dimetyylisulfoksidi,
3,4-ditia-adipiinihappo ja sen suolat, sekä
25 2,2'-ditiodietanoli.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanisen rikkiyhdisteen molekyylissä on ainakin 2 rikkiatomia.

4. Menetelmä sulfatun katalyytin valmistamiseksi, joka soveltuu käytettäväksi hiilivetypitoisen lähtöaineen katalyyttisessä hydrauskäsittelyssä, jossa menetelmässä
30 esisulfattu katalyytti saatetaan kosketuksiin vetykaasun kanssa korotetussa lämpötilassa, t u n n e t t u siitä, että esisulfattu katalyytti on valmistettu jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä.
35

5. Patenttivaatimuksen 4 mukaisesti saadun katalyytin käyttö hiilivetytypitoisen lähtöaineen katalyyttisessä hydrauskäsittelyssä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en försulfiderad katalysator, vilken efter aktivering, som följer försulfideringen, är lämplig att användas vid katalytisk hydrobehandling av kolväteinnehållande råmaterial, i vilket förfarande en katalysator innehållande ett bärmaterial med därpå avsatta en eller flera katalytiskt aktiva metaller eller metallföreningar bringas i kontakt med en vattenlösning innehållande en svavelförening och efter att en tillräcklig mängd svavelförening har införlivats i katalysatorn torkas det resulterande katalysatormaterialet, k ä n n e t e c k n a t av att svavelföreningen är en organisk svavelförening.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den organiska svavelföreningen väljs ur den grupp som består av
salter av etylenbis(ditiokarbamidsyra),
salter av 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol,
salter av dimetylditiokarbamidsyra,
tiourea,
ammoniumtiocyanat,
tioglykolsyra och salter därav,
dimetylsulfoxid,
3,4-ditiaadipinsyra, och salter därav, och
2,2'-ditiolietanol.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att den organiska svavelföreningen har minst två svavelatomer i molekylen.

4. Förfarande för framställning av en sulfiderad katalysator lämplig för användning vid katalytisk hydrobehandling av kolväteinnehållande råmaterial, i vilket förfarande en försulfiderad katalysator bringas i kontakt vid förhöjd temperatur med vätgas, k ä n n e t e c k n a t av att den försulfiderade katalysatorn är en katalysator som

framställer medelst ett förfarande enligt något av de föregående patentkrav.

5. Användning av en katalysator, erhållen enligt patentkrav 4, vid katalytisk hydrobehandling av ett kolväteinnehållande råmaterial.
- 5