



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **322403**

(13) **B1**

(51) Int Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20002557	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	2000.05.18	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	2000.05.18	(30)	Prioritet	1999.05.18, FR, 9906283
(41)	Alm.tilgj	2000.11.20			
(45)	Meddelt	2006.10.02			
(73)	Innehaver	Total Raffinage Distribution SA , Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Putcaux, FR Pedro da Silva, Le Havre, FR Marc Bisson, Gainneville, FR Alain Milan, Fontaine-la-Mallet, FR Sébastien Decker, Notre-Dame-de-Gravenchon, FR Joeri Denayer, Saint-Martens Lennik, BE			
(72)	Oppfinner				
(74)	Fullmektig	JK Thorsens Patentbureau AS , Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO, NO			
(54)	Benevnelse	Katalysatorbærer basert på et metalloksyd fra gruppe IVB i det periodiske system, og fremstilling og anvendelser derav, samt båret katalysator, og fremstilling derav.			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 9718892			
(57)	Sammendrag				

Katalytisk bærer som omfatter en betydelig mengde av minst ett oksyd av metall fra gruppe IVB i det periodiske system, hvori det er innlemmet silika. I samsvar med oppfinnelsen ligge masseforholdet mellom mengden av oksyd av metall fra gruppe IVB og mengden av silika som den inneholder mellom 5 og 70, oksydet av metall fra gruppe IVB er i krystallinsk form og den spesifikke overflate av bæreren er større enn eller lik 160 m² /g.

Oppfinnelsen vedrører en katalysatorbærer som er spesielt formålstjenlig for fremstilling av katalysatorer for behandling av hydrokarboner, og består hovedsakelig av minst ett oksyd av et metall fra gruppe IVB i det periodiske system, hvori silika er innlemmet. Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av en slik bærer. Videre vedrører oppfinnelsen en båret katalysator fremstilt fra en slik bærer. Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatoren. Til sist vedrører oppfinnelsen anvendelser av disse katalysatorene i reaksjoner for behandling av hydrokarboner slik som for eksempel hydrodesulfurerings-, hydrodenitrogenerings-, hydrogenerings- og hydroisomeriseringsreaksjoner etc.

Det er vel kjent at oljeindustrien tyr til mange prosedyrer hvor formålet er å selektivt omdanne visse forbindelser som er tilstede i oljefraksjonene for å oppnå produkter med egenskaper som er egnet for den tiltenkte anvendelse. Disse prosedyrene krever vanligvis en eller faste katalysatorer som må være spesifikt tilpasset til den kjemiske omdanning som det ønskes å fullføre og til kravene knyttet til implementeringen av prosedyren.

Mange av disse reaksjonene utføres i nærvær av en ganske betydelig mengde hydrogen. Dette er for eksempel tilfellet i hydrodesulfurerings- og hydrodenitrogeneringsreaksjonene som er beregnet for eliminering av de uønskede forbindelser, henholdsvis svovlede og nitrogenerte hydrokarboner, fra oljefraksjoner. Det er også tilfellet i reaksjoner som foregår i isomeriseringsprosedyren for paraffiner, som hovedsakelig gjelder for lette bensiner og tillater omdanning av rettkjedede paraffiner til forgrenede paraffiner, hvis oktantall er høyere.

I mesteparten av disse prosedyrene for behandling av oljefraksjoner består katalysatorene som tradisjonelt anvendes i dag hovedsakelig av en aluminabærer med høy porøsitet, hvorpå det er avsatt en aktiv fase som tilsvarer katalysatorens aktive steder. Denne aktive fasen består ofte av en funksjon

som favoriserer overføringen av hydrogen (spesielt et gruppe VIII metall i det periodiske system), vanligvis kombinert med en annen forbindelse, som er spesifikk for den etterstrebede aktivitet, nemlig reaksjonen som skal katalyseres.

5

Aktiviteten av de tradisjonelle katalysatorer viser seg imidlertid nå generelt å være utilstrekkelig, idet det tas hensyn til de økende krav hva angår ytelse av de industrielle prosedyrer. Nå for tiden er det for eksempel essensielt å øke
10 effektiviteten av hydrodesulfureringsprosedyrene som svar på strengere og strengere miljømessige standarder vedrørende det maksimale innhold av svovlede forbindelser i brennstoffer.

Dette er årsaken til at mye forskning er blitt utført for å
15 utvikle nye mer aktive katalysatorer som ville gjøre det mulig å oppfylle disse formålene uten i betydelig grad å måtte modifisere de eksisterende enheter, som da ville gjøre det mulig å unngå kostbare investeringer.

20 Det er vel kjent at naturen og egenskapene av bæreren har en betydelig innvirkning på aktiviteten til en katalysator, og forskerne har blant annet forsøkt å erstatte de tradisjonelle aluminabaserte bærere med nye bærere, som er istand til å gi katalysatorene en større aktivitet. Spesielt viste oksydene
25 av metaller fra gruppe IVB i det periodiske system, slik som for eksempel zirkonia, seg raskt å være relativt interessante potensielle kandidater.

Så tidlig som 1970 nevner US-patent nr. 3 686 095 den teoretiske mulighet med å erstatte alumina med zirkonia eller
30 magnesia. Dette patentet begrenser imidlertid seg selv til å beskrive en hydrodesulfureringskatalysator som består av en aktiv fase (hydrogenerende metall kombinert med et gruppe VI-metall) avsatt på en bærer med en svært høy porøsitet bestående av et alumina blandet med silika, hvilket betyr en fullstendig tradisjonell type aluminabasert katalysator. Om
35 dette på en teoretisk måte nevner den mulige anvendelse av alternative oksyder, beskriver det ikke på noen måte hvordan man effektivt kan fremstille bærere bestående av slike oksy-

der som har nok porøsitet til å tjene som en basis for fremstilling av industrielle katalysatorer.

Hvis oksydene av zirkonia-type har interessante egenskaper, har de faktisk til dags dato ikke vist seg å være særlig hensiktsmessige for fremstilling av bærere av industrielle katalysatorer, slik at oppnåelse av en tilstrekkelig porøsitet er resultatet av tapet av spesifikke egenskaper forårsaket av disse oksydene. Det er derfor blitt gjort mange forsøk på å forsøke og forbedre bærere med basiser av slike oksyder for å gjøre dem til katalytiske bærere som kan anvendes i industrien.

US-patent nr. 5 021 385 foreslår således en katalysator som består av en bærer med høy porøsitet dannet av ko-presipitert zirkonia og titanoksyd, hvorpå det er avsatt molybdenoksyd (2 til 30 vekt%) og nikkeloksyd eller koboltoksyd (1 til 10 vekt%) og eventuelt fosfor.

Fr-patent nr. 2 661 171 beskriver en prosedyre for en stabilisert zirkonia med en høy spesifikk overflate, som er utformet til å tjene som en bærer for en hydrogenbehandlingskatalysator. Den høye porøsiteten til denne katalysatoren oppnås takket være impregneringen, før kalsineringen, av det amorfe zirkonia ved hjelp av en oppløsning av et stabiliserende element voldt fra yttrium, nikkel, aluminium, titan og fosfor.

US-patent nr. 5 262 373 anbefaler metoden kalt metode med smeltede salter for fremstilling av en bærer med en zirkonia-, alumina-, silika- eller titanoksydbasis, alene eller blandet. Den foretrukne bærer inneholder zirkonia, alene eller blandet med alumina, og utformes etter avsetning av nikkel og molybden til å tjene som en hydrogenbehandlingskatalysator.

FR-patent nr. 2 709 432 er rettet på en katalysator som inneholder en bærer med en spesifikk overflate som er større enn eller lik $150 \text{ m}^2/\text{g}$, bestående av 60 til 99 vekt% zirkonia og

1 til 40 vekt% oksyd av minst ett metall valgt fra gruppen
bestående av metallene fra grupper V, VI, VII, edelmetaller
slik som rutenium, osmium, rodium, iridium, uran, fosfor-,
arsen- og svøvelforbindelser. Denne bæreren, hovedsakelig
5 utformet for hydrogenbehandlingskatalysatorer for hydrokar-
boner, er også fremstilt ved hjelp av metoden med smeltede
salter.

Katalysatorene foreslått i teknikkens stilling som alterna-
10 tiver til de tradisjonelle katalysatorer på en aluminabærer
har generelt ikke vist seg å være svært tilfredsstillende på
grunn av deres utilstrekkelige aktivitetsnivå, hvilket betyr
at det er mindre enn aktivitetsnivået til de tradisjonelle
katalysatorer. Oppnåelse av en høy porøsitet for bæreren ut-
15 føres faktisk til ugunst for den ytterligere aktivitet som
bevirkes av metalloksydet som er alternativet til alumina.
Med andre ord, når det er ønskelig å oppnå en bærer som er
tilstrekkelig porøs (som er uunnværlig for å garantere en god
tilgjengelighet av de aktive steder til molekylene som skal
20 omdannes), tapes de spesifikke katalytiske egenskaper som ut-
gjør hele interessen for disse metalloksyder. Dette er år-
saken til at slike katalysatorer generelt for tiden ikke an-
vendes i industrielle reaktorer.

25 Ved å gå videre med sin forskning på området katalysatorer
med en zirkoniabasis eller annen ekvivalent oksydbasis, har
søkeren forsøkt å innvirke på egenskapene til disse oksydene.
Ved å gjøre dette er det overraskende funnet at zirkonia
eller titanoksyd kan bli et material som kan velges og som
30 gjør det mulig å danne utmerkede katalytiske bærere, forut-
satt at dets struktur er av krystallinsk type og at det er
dopet på en passende måte med en liten mengde silika. Det
ble faktisk mulig å strengt styre alle egenskapene med porø-
sitet uten imidlertid å tape den spesifikke aktivitet som
35 forårsakes av disse alternative oksyder. Søkeren har således
vært istand til å utvikle industrielle katalysatorer fra en
matriks med høy porøsitet, bestående hovedsakelig av metall-
oksyder fra gruppe IVB (som zirkonia og titanoksyd), hvor de
nevnte katalysatorer har vist seg å ha et aktivitetsnivå som

er høyere sammenlignet med katalysatorene i henhold til teknikkens stilling.

Søkeren har også funnet en ny fremstillingsmetode som gjør
5 det mulig å oppnå slike bærere ved å styre deres porøsitet slik at de ønskede aktive strukturer oppnås.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en katalysatorbærer bestående hovedsakelig av minst ett metalloksyd fra
10 gruppe IVB i det periodiske system, hvori silika er innlemmet, kjennetegnet ved at vektforholdet mellom mengden av metalloksyd fra gruppe IVB og mengden av silika inneholdt i metalloksydet ligger mellom 5 og 70, idet metalloksydet fra gruppe IVB er i krystallinsk form, og idet overflatearealet
15 av bæreren er større enn eller lik $160 \text{ m}^2/\text{g}$.

Her og i det etterfølgende er porøsitetsegenskapene (spesifikk overflate, porevolum og gjennomsnittlig poreradius) gitt med referanse til metoden for bestemmelse som kalles B.E.T
20 (Brunauer, Emmett, Teller) som er velkjent for den fagkyndige på området.

Egenskapene med struktur og tekstur til bæreren ifølge oppfinnelsen er blitt optimalisert ved innvirkning på dens fremstillingsmetode, spesielt ved innlemmelse av en liten mengde
25 silika i metalloksydet fra gruppe IVB, basert på et bestemt masseforhold, og gjennomføring av de passende varmebehandlinger for således å nøyaktig styre krystalliniteten til gruppe IVB metalloksyder. Søkeren har således vært istand
30 til å kontrollere egenskapene til disse oksydene, hvilket gir anledning til å velge de mest aktive formler, idet dette er oppfinnelsens formål.

Sammenlignet med teknikkens stilling gjør bæreren ifølge oppfinnelsen det mulig å danne mer aktive katalysatorer som er
35 mer hensiktsmessige for anvendelse i en industriell reaktor. Den har faktisk en høy porøsitet som garanterer tilgjengeligheten av de aktive steder til reaktantene under ivaretagelse av den spesifikke ytterligere aktivitet som gis ved

erstatningen av alumina med et metalloksyd fra gruppe IVB. Med andre ord har katalysatorene utviklet fra slike bærere steder som er både mer aktive og mer tilgjengelige, hvilket bidrar til deres utmerkede yteevner.

5

I tillegg er egenskapene til bæreren ifølge oppfinnelsen stabile ved høye temperaturer. Spesielt forringes ikke dens høye porøsitet hverken ved driftsbetingelsene til en industriell reaktor eller når den underkastes en sterk varmebehandling, i motsetning til et stort antall tidligere kjente katalysatorer hvis bærer ikke er hovedsakelig alumina. Denne stabiliteten er en ubestridelig fordel ved bæreren ifølge oppfinnelsen. Spesielt vil katalysatorene fremstilt fra denne bæreren være perfekt regenerative under tradisjonelle betingelser for regenerering (for eksempel i tilfellet med katalysatorer for behandling av hydrokarboner, ved oksydasjon anordnet ved en økende temperatur, for således å fremkalle den progressive forbrenning av koksen avsatt på overflaten av katalysatoren).

20

Sammenlignet med tradisjonelle katalysatorbærere på alumina-basis gjør bæreren ifølge oppfinnelsen det dessuten mulig å fremstille katalysatorer som har en økt aktivitet under lignende reaksjonsbetingelser. Spesielt viser resultatene av kinetikktester av nitrogenadsorpsjon og -desorpsjon på denne bæreren at porene i den sistnevnte har en spesifikk form, som trolig ligner på et sylindrisk hulrom, som øker innløps- og utløpshastigheten av reaktantene i porene sammenlignet med bærere med en aluminabasis som har porer med en form som kan assimileres med formen av en blekkflaske, hvilket betyr med en begrensning av innløps/utløpsdelen av porene, hvilket forårsaker en risiko for opphopning i sistnevnte. Dette fenomenet hjelper til å forklare aktivitetsøkningen som observeres for katalysatorene fremstilt fra bæreren ifølge oppfinnelsen.

35

Til sist kan disse katalysatorene fullt ut anvendes i reaktorer av den tradisjonelle type hvor alt det som behøves er å bruke dem, fullstendig eller delvis, isteden for katalysa-

torene på en aluminabærer. Dette gjør det mulig på en enkel og rimelig måte i betydelig grad å øke yteevnene til de prosedyrer som betraktes, spesielt prosedyrer for hydrokarbonbehandling.

5

På samme tid har søkeren utviklet en fremstillingsmetode som gjør det mulig å styre strukturen og teksturen av katalysatorbærerene med en metalloksydbasis fra gruppe IVB og således fremstille en bærer som beskrevet i det foregående.

10

Til sist har søkeren anvendt denne bæreren til å fremstille et visst antall katalysatorer som er ment hovedsakelig for behandling av hydrokarboner.

15 Oppfinnelsen vedrører derfor også en fremgangsmåte for fremstilling av bæreren, såvel som enhver katalysator fremstilt fra denne bæreren. Disse aspektene vil forklares mer detaljert i beskrivelsen og eksemplene som følger.

20 Den foreliggende oppfinnelse vedrører således også en båret katalysator, kjennetegnet ved at den inneholder en eller flere forbindelser som utgjør den aktive fase, avsatt på en bærer ifølge oppfinnelsen.

25 Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre en fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator, kjennetegnet ved at den omfatter avsetning av minst en aktiv fase på en bærer fremstilt i samsvar med oppfinnelsen, hvor avsetningen utføres før og/eller etter den fullstendige fullføring av fremstillingen av bæreren.

30

Ved denne oppfinnelsen spiller katalysatorbæreren en essensiell rolle i den grad at den høyere aktivitet av hydrogenbehandlingskatalysatorene som oppnås til slutt, hvilket betyr
35 etter at de aktive faser er blitt avsatt, i høy grad avhenger av de intrinsiske egenskaper til bæreren. Disse egenskapene må derfor styres svært nøye.

Katalysatorbæreren ifølge oppfinnelsen inneholder en betydelig mengde av minst ett oksyd av minst ett metall fra gruppe IVB, hvor oksydet imperativt må være tilstede i krystallform, hvilket betyr at det ikke må være i den amorfe tilstand.

- 5 Foretrukket er gruppe IVB metalloksydet i en krystallform av tetragonal type. Bestemmelsen av krystallstrukturen til metalloksydet utføres på en i og for seg kjent måte ved røntgendiffraksjon.
- 10 I tillegg reguleres teksturen av bæreren takket være innlemelsen i metalloksydet fra gruppe IVB av en liten mengde silika, med et gitt vektforhold: innholdet av metalloksyd fra gruppe IVB på vektbasis av blandingen som ligger mellom 5 og 70 ganger dens innhold i silika, hvilket tilsvarer et silika-
15 innhold som ligger mellom 1,5 og 16 vekt% i en blanding som kun ville inneholde disse to oksydene. Foretrukket ligger masseforholdet mellom metallet fra gruppe IVB og silika mellom 8 og 30. Med silika menes ethvert silisiumoksyd.
- 20 Foretrukket velges metalloksydet fra gruppe IVB som er inneholdt i bæreren blant zirkonia, titanoksyd eller en blanding av disse to oksydene. Foretrukket er metalloksydet fra gruppe IVB zirkonia. Med zirkonia menes zirkoniumdioksyd.
- 25 Foretrukket er overflatearealet av bæreren større enn eller lik $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Den har fordelaktig et porevolum som er større enn eller lik $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, foretrukket i området 0,30 til $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$. Videre er dens gjennomsnittlige poreradius fordelaktig
30 større enn eller lik 20 Å , foretrukket i området 20 til 120 Å .

- Katalysatorbæreren ifølge oppfinnelsen inneholder hovedsakelig blandingen beskrevet i det foregående, bestående av
- 35 metalloksyd fra gruppe IVB (spesielt zirkonia, titanoksyd eller en blanding av begge) i krystallisert form, dopet med silika.

I tillegg kan den inneholde en variabel mengde av et annet ildfast metalloksyd som alminnelig anvendes i industrien og som den fagkyndige på området som kjent godt kan vurdere å innlemme for ulike formål, for eksempel for å oppnå eller styrke visse egenskaper, for å lette fremstillingen eller formingen av katalysatoren, eller enda for å redusere kostnadene ved fremstilling av katalysatoren ved å erstatte en del av bæreren med råmaterialer som er mindre kostbare eller mer tilgjengelige enn metalloksydene fra gruppe IVB.

10

Spesielt kan bæreren ifølge oppfinnelsen fordelaktig inneholde et bindemiddel som er blitt innlemmet for å lette formingen derav. Et slikt bindemiddel kan bestå av ethvert ildfast mineraloksyd som alminnelig anvendes av denne årsak, og kan spesielt velges fra gruppen bestående av aluminatyper, silikatyper, silika-aluminatyper, alumino-silikater, leirer og blandinger av disse forbindelsene. Foretrukket består bindemiddelet av alumina. Det kan fordelaktig være innlemmet i en mengde som ligger mellom 0,1 og 30 vekt% i forhold til den totale vekt av bæreren.

20

Den katalysatorbæreren ifølge oppfinnelsen er en passende basis for fremstilling av alle sorter katalysatorer som betegnes som bærede, det vil si inneholdende en eller flere forbindelser, avsatt på bæreren, og som spiller rollen som aktiv fase. Svært forskjellige forbindelser kan således avsettes på denne bæreren basert på den type aktivitet som etterstrebes, eller med andre ord reaksjonen som skal katalyseres.

30

Når katalysatoren er ment å anvendes i en prosedyre for behandling av hydrokarbonfraksjoner, inneholder den aktive fasen fordelaktig minst ett metall eller en forbindelse av et metall fra gruppe VIII i det periodiske system. Metallene eller metallforbindelsene av denne familien er faktisk spesielt kjent for å hjelpe reaksjonene som involverer overføringer av hydrogen (som ofte er tilfellet i reaksjoner som foregår ved behandlinger av hydrokarboner).

35

I samsvar med en første utførelsesform består den aktive fasen av ett eller flere metaller eller forbindelser av metaller fra gruppe VIII i det periodiske system. Metallet fra gruppe VIII kan for eksempel være nikkel, med et innhold
5 som ligger mellom 15 og 30 vekt% i forhold til den totale vekt av katalysatoren. Som et ikke-begrensende eksempel kan det også velges blant platina og palladium, og kan være tilstede i et innhold som ligger mellom 0,1 og 2 vekt% i forhold til den totale vekt av katalysatoren.

10

Katalysatorene ifølge denne første utførelsesformen er spesielt formålstjenlige for anvendelse i hydrogeneringsreaksjoner for hydrokarboner.

15 På den annen side kan et metall eller metallforbindelse fra gruppe VIII være kombinert med en eller flere ytterligere forbindelser, metalliske eller ikke, som er valgt ut fra deres spesifikke aktivitet i reaksjonen som skal katalyseres.

20 I samsvar med en andre utførelsesform består således den aktive fasen av ett eller flere metaller eller metallforbindelser fra gruppe VIII i det periodiske system kombinert med minst en forbindelse av syre-type. Metallene fra gruppe VIII er da foretrukket valgt blant platina, palladium, rutenium,
25 rodium, osmium, iridium og nikkel. Platina, alene eller kombinert med palladium, er spesielt foretrukket. Disse metallene er fordelaktig tilstede i et totalt innhold som ligger mellom 0,1 og 2 vekt% i forhold til den totale vekt av katalysatoren. Forbindelsen av syre-type kan for eksempel inneholde sulfationer eller wolframationer hvis innhold er variabelt basert på den surhetsgrad som etterstrebes.
30

Katalysatorene beskrevet i samsvar med denne andre utførelsesformen er spesielt formålstjenlige for anvendelse i reaksjoner som krever anvendelse av en katalysator av syre- eller
35 supersyre-type, slik som spesielt paraffin- eller olefin-isomeriseringsreaksjoner, naftenisk hydrokarbon-decykliseringsreaksjoner, alkyleringsreaksjoner, oligomeriseringsreak-

sjoner, hydrokarbon-dehydratiseringsreaksjoner og oljefraksjon-hydrogeneringsreaksjoner.

Disse katalysatorene er også spesielt fordelaktige for dyp-
5 hydrodearomatiseringsreaksjoner og/eller desulfurering av oljefraksjoner, spesielt gassoljer.

Til sist har disse katalysatorene vist seg å virke spesielt bra i prosedyrer for behandling av hydrokarbonfraksjoner som
10 inneholder en betydelig mengde paraffiner med lang kjede (mer enn 7 karbonatomer), enten rettkjedede eller svakt forgrenede, slik som for eksempel paraffiner fra en syntese av Fischer-Tropsch-type (hydrokarbonsyntese fra blandingen $\text{CO} + \text{H}_2$). Omdanning av disse paraffiner ved hydrokraking og/-
15 eller hydroisomerisering er ofte nødvendig for å oppnå enten "store" produkter (bensintyper, nafta, mellomdestillater), eller spesialprodukter (paraffiner, sofistikerte smøremidler). Driftsbetingelsene må da justeres basert på den reaksjon som det er ønskelig å favorisere (hydrokraking
20 eller hydroisomerisering), og den ønskede omdanningsgrad. De kan fordelaktig være de følgende: en temperatur som ligger mellom 20°C og 400°C (foretrukket mellom 150°C og 300°C), et trykk som foretrukket ligger mellom $5 \cdot 10^5$ og $200 \cdot 10^5$ Pa, et molekylært forhold hydrogen/hydrokarbon H_2/HC mellom 1 og 20
25 (foretrukket mellom 5 og 15).

I samsvar med en tredje utførelsesform, som er den foretrukne utførelsesform i henhold til oppfinnelsen, består den aktive fasen av minst ett metall eller en forbindelse av et metall
30 fra gruppe VIII i det periodiske system, kombinert med minst ett metall eller forbindelse av et metall fra gruppe VIB i det periodiske system. Fordelaktig er disse to typer metaller avsatt på bæreren i form av metalloksyder, som deretter omdannes, fullstendig eller delvis, til tilsvarende sulfider
35 (metallsulfider) under et aktiveringstrinn som ligger forut for anvendelsen av katalysatoren.

Foretrukket er metallet fra gruppe VIII kobolt og/eller nikkel. Katalysatoren ifølge oppfinnelsen omfatter foretrukket 2 til 10 vekt% av det tilsvarende metalloksyd.

- 5 Foretrukket er metallet fra gruppe VIB molybden og/eller wolfram. Katalysatoren ifølge oppfinnelsen omfatter foretrukket 10 til 25 vekt% av tilsvarende metalloksyd.

Katalysatorene ifølge denne tredje utførelsesformen er spesielt formålstjenlige for anvendelse i hydrogenbehandlingsprosedyrer slik som spesielt prosedyrer for hydrodesulfurering, hydrodenitrogenering, hydrostripping eller hydrogenering av oljefraksjoner slik som bensintyper, gassoljer, vakuundes-

10 tillater, atmosfæriske rester eller vakuumrester.

15 Betingelser for gjennomføring av disse hydrogenbehandlingsprosedyrer vil optimaliseres i samsvar med den type hydrogenbehandling som planlegges, men også i samsvar med naturen av den ladning som skal behandles og behandlingsgraden som det

20 er ønsket å nå. Driftsbetingelsene ved hydrogenbehandlingsprosedyrene er ikke vesentlig modifisert i nærvær av en katalysator ifølge oppfinnelsen, ved sammenligning med de vanlige betingelser i nærvær av en tradisjonell katalysator på en aluminabærer. Disse betingelsene er vanligvis de følgende:

25 en temperatur som ligger mellom 260°C og 400°C, et totaltrykk som ligger mellom 20 og $200 \cdot 10^5$ Pa (mellom 20 og 200 bar), et volumforhold hydrogen/hydrokarbon som ligger mellom 50 og 2000 normal-liter/liter, en volumhastighet pr. time av ladningen som foretrukket ligger mellom 0,2 og 10 t^{-1} .

30 Katalysatorene beskrevet i det foregående er de foretrukne utførelsesformer i henhold til oppfinnelsen. Den fagkyndige på området kan fremstille en rekke forskjellige bærede katalysatorer fra den katalytiske bæreren som er formålet for

35 oppfinnelsen ved avsetning av de passende aktive faser derpå.

Katalysatorene ifølge oppfinnelsen er av fast type. De kan komme i alle de former som den fagkyndige på området vanligvis griper til for realisering av faste katalysatorer, og

spesielt i form av partikler slik som kuler, ekstrudater og pelleter. De har en tilsynelatende fyllingsdensitet som vanligvis ligger mellom 0,7 og 1,2 g/cm³.

- 5 Metoden som anvendes for fremstilling av bæreren ifølge oppfinnelsen må gjøre det mulig å strengt regulere dens egenskaper med hensyn til struktur og tekstur for å oppnå en bærer som oppfyller de karakteristiske trekk i henhold til oppfinnelsen og som utgjør en passende basis for fremstilling av
- 10 svært aktive katalysatorer som oppfyller kravene til de industrielle prosedyrer.

Søkeren har utviklet en foretrukket prosedyre for fremstilling av en slik katalysatorbærer.

15

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således også en fremgangsmåte for fremstilling av en katalysatorbærer ifølge oppfinnelsen, kjennetegnet ved at den omfatter hovedsakelig de følgende trinn:

- 20 a) fra en oppløsning av minst ett salt av minst ett metall fra gruppe IVB, presipiteres det eller de tilsvarende metalloksyder,
- b) modning under tilbakeløpsbetingelser av det resulterende presipitat ved å bringe til tilbakeløpsbetingelser oppløsningen hvori metalloksydgelen fra gruppe IVB presipiteres i en periode mellom 1 og 50 timer,
- 25 c) tilsetning av silika i en slik mengde at forholdet mellom mengden av metalloksydet fra gruppe IVB og mengden av silika tilstede i den endelige bæreren ligger mellom 5 og
- 30 70,
- d) modning av blandingen, ved opprettholdelse av en kraftig omrøring av blandingen av silikagel og metalloksydgel fra gruppe IVB i en periode som ligger mellom 1 og 100 timer,
- e) vasking, filtrering og deretter tørking av det resulterende faststoff,
- 35 f) forming av faststoffet,
- g) kalsinering av faststoffet.

Fordelaktig kan trinnet (a) med presipitering av metalloksydet eller -oksydene fra gruppe IVB utføres ved tilsetning av en basisk oppløsning til en oppløsning (for eksempel vandig) som de passende metallsalter er oppløst i. Den anvendte basiske oppløsningen kan være enhver oppløsning som ved å øke pH gjør det mulig å utføre presipiteringen av et hydratisert oksyd fra en oppløsning av et forløpersalt av oksydet. Den kan for eksempel være en ammoniakkoppløsning eller enhver annen base som er kjent for den fagkyndige på området.

10

Salter av metaller fra gruppe IVB som er egnet for anvendelse for å oppnå et presipitat av et metalloksyd fra gruppe IVB er velkjente for den fagkyndige på området. Når det er ønskelig å oppnå en bærer med en zirkoniabasis anvendes det et zirkoniumsalt som for eksempel kan velges fra gruppen som utgjøres av nitrat, klorid, acetat, formiat, zirkonium eller zirkonyloksalat, såvel som zirkoniumalkoholater. Når det er ønskelig å oppnå en bærer med en titanoksydbasis anvendes det et titansalt som for eksempel kan velges blant titanklorider eller titanalkoholater.

20

Trinnet (b) med modning utføres ved å bringe oppløsningen hvori metalloksydgelen fra gruppe IVB presipiteres til tilbakeløp i en tilstrekkelig tidsperiode, fordelaktig mellom 1 og 50 timer og foretrukket mellom 12 og 36 timer.

25

Hva angår trinn (c), tilsettes silika til metalloksydgelen fra gruppe IVB. Denne tilsetningen kan foregå på ulike måter, for eksempel ved direkte tilsetning av silika, eller ved tilsetning av en oppløsning av et silisiumsalt etterfulgt av en in situ presipitering. I det første tilfellet tilsettes en oppløsning inneholdende en kolloidal silikagel til metalloksydgelen fra gruppe IVB. I det andre tilfellet tilsettes en oppløsning av silisiumsalt (slik som etylortosilikat eller natriumsilikat) til metalloksydgelen fra gruppe IVB og presipiteringen av silika bevirkes ved tilsetning av en syre.

35

Trinnet (d) med modning utføres ved å holde blandingen av silikageler og metalloksyd fra gruppe IVB under kraftig omrøring i en varighet som fordelaktig ligger mellom 1 og 100 timer. Denne modningen kan være under tilbakesløp eller ved romtemperatur. Når metalloksydet fra gruppe IVB er titanoksyd, foregår den foretrukket under tilbakesløp.

Trinn (e) tilsvarende en filtrering av den resulterende suspensjon for å utvinne oksydgelen. Den sistnevnte blir deretter vasket og tørket ved moderat temperatur (foretrukket rundt 100°C), for eksempel i en ovn.

Trinnet (f) med forming av faststoff gjør det mulig å agglomerere faststoffet til et pulver for således å danne partikler (for eksempel kuler, ekstrudater eller pelleter) for å oppnå en bærer som er kvalifisert for fremstilling av katalysatorer som kan anvendes direkte i en industriell reaktor. For å gjøre denne operasjonen lettere kan det være nødvendig å tilsette et bindemiddel (alumina-xerogeler eller ethvert annet industrielt bindemiddel) til pulveret, og deretter å blande denne blandingen før bearbeiding med den faktiske formingen ved ekstrudering, "oljedråpe" metode eller enhver annen metode som er kjent for forming av industrielle katalysatorer.

25

Den således oppnådde bærer undergår et kalsineringstrinn (g) som må finne sted ved en temperatur som er tilstrekkelig høy, fordelaktig mellom 550 og 850°C, i en varighet som foretrukket ligger mellom 2 og 6 timer. Dette trinnet er essensielt siden det fører til krystallisering av metalloksydet fra gruppe IVB. Denne kalsineringen kan fordelaktig finne sted under en regulert luftstrøm.

Fremstillingen av katalysatorer fra bæreren ifølge oppfinnelsen utføres på tradisjonell måte, ved avsetning av minst en aktiv fase på bæreren, i samsvar med metoder som er velkjent for den fagkyndige på området. Naturligvis vil den anvendte metoden i stor grad avhenge av naturen av de aktive faser som skal avsettes på bæreren.

For avsetning av metalliske forbindelser kan man fordelaktig gå frem ved impregnering av bæreren ved anvendelse av oppløsninger av metallforbindelsene som skal avsettes, etterfulgt av en tørkefase. Hvis det for eksempel er ønskelig å avsette platina på bæreren kan man gå frem ved impregnering ved anvendelse av en oppløsning av en platinaforbindelse som kan velges fra gruppen bestående av klorplatinsyre og komplekse platinaforbindelser.

- 10 Når den aktive fasen av katalysatoren som skal fremstilles består av ulike forbindelser kan de, avhengig av sin natur avsettes enten i rekkefølge eller samtidig.

Spesielt for fremstilling av en katalysator som inneholder minst ett metall (eller metallforbindelse) fra gruppe VIII kombinert med minst ett metall (eller metallforbindelse) fra gruppe VIB, er det foretrukket å avsette disse ulike forbindelser samtidig, gjennom impregnering med en oppløsning av en blanding av tilsvarende salter, etterfulgt av en tørkefase.

20

En slik avsetning av en aktiv fase etterfølges vanligvis av et kalsineringstrinn for katalysatoren.

Videre kan det for noen typer av aktive faser være fordelaktig å gå frem med avsetningen før fullføring av fremstillingen av bæreren og spesielt før trinnet g) med kalsinering av bæreren. Dette er tilfellet for eksempel for de aktive faser som består av sulfider, wolframater eller andre lignende forbindelser, hvis poding til overflaten av bæreren er best når den utføres før den første kalsineringen (trinn g). For slike aktive faser er det derfor foretrukket å innføre, i sekvensen for fremstilling av bæreren, minst ett trinn for avsetning av denne aktive fase. Fordelaktig innføres trinnet med avsetning mellom trinnene e) og f), eller mellom trinnene f) og g).

35

Før katalysatoren kan anvendes i en industriell reaktor er det til sist vanligvis nødvendig å underkaste den for et siste aktiveringstrinn (ofte fullført in situ) for hvilket

betingelsene, som er velkjente for den fagkyndige på området, avhenger hovedsakelig av den type prosedyre som vurderes.

I for eksempel hydrodesulfurerings-, hydrodenitrogeniserings- og hydrostrippingsprosedyrene, etter å ha tilført katalysatoren i reaktoren, går man frem med et forutgående aktiveringstrinn in situ som består i forsulfurering av de aktive steder av katalysatoren ved anvendelse av kjente metoder: etter generelt å ha anbrakt hydrogenet under trykk mellom 50 og 200°C økes temperaturen til omtrent 300 til 400°C, hvilket gjør det sannsynlig at forbindelsene frembringer passering av svovel over katalysatoren, slik som blandingen av hydrogen og hydrogensulfid, tioler, disulfider eller karbonsulfider eller til og med en gassolje som inneholder svovel.

15

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også anvendelse av en katalysator ifølge oppfinnelsen i en fremgangsmåte for behandling av hydrokarbonfraksjoner.

20 Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre anvendelse av en katalysator som angitt i krav 13 i en hydrogeneringsreaksjon for hydrokarboner.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre anvendelse av en katalysator som angitt i kravene 14 og 15 i en reaksjon som krever anvendelse av en katalysator av syre- eller supersyre-type, slik som spesielt paraffin- eller olefin-isomeriseringsreaksjoner, decykliseringsreaksjoner for nafteniske hydrokarboner, alkyleringsreaksjoner, oligomeriseringsreaksjoner, dehydratiseringsreaksjoner for hydrokarboner og hydrogeneringsreaksjoner for oljefraksjoner.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre anvendelse av en katalysator som angitt i kravene 14 og 15 i hydrodearomatiserings- og/eller dyp-desulfureringsreaksjoner av oljefraksjoner, spesielt av gassoljer.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre anvendelse av en katalysator som angitt i kravene 14 og 15 i hydrokrakkings-

og/eller hydroisomeriseringsreaksjon av lange paraffiner, med mer enn 7 karbonatomer.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre anvendelse av en
 5 katalysator som angitt i ett av kravene 16 til 19 i en frem-
 gangsmåte for hydrogenbehandling slik som spesielt en frem-
 gangsmåte for hydrodesulfurering, hydrodenitrogenering, hydro-
 stripping eller hydrogenering av oljefraksjoner slik som
 bensintyper, gassoljer, vakuumdestillater, atmosfæriske
 10 rester eller vakuumrester.

EKSEMPLER

Eksempel 1

15 A. Fremstilling av prøver av katalysatorbærer ifølge oppfinnelsen

Bærer S1

Denne testen vedrører fremstilling av en katalysatorbærer med en zirkoniabasis hvori det er innlemmet 4 vekt% silika.

20

En zirkoniumoppløsning fremstilles ved oppløsning av 49,7 g zirkolynitrat $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) i 497 ml destillert vann under omrøring. Zirkoniumhydroksydgelen presipiteres ved tilsetning av 76 ml av en ammoniakkoppløsning ved 28%
 25 under kraftig omrøring. Endelig pH er 10. Gelen får modne, fremdeles under omrøring, i 48 timer under tilbaketilbake. Den avkjøles ved romtemperatur. Dens pH er da 9,2. 20 ml av ammoniakkoppløsningen ved 28% tilsettes under kraftig omrøring for å innstille pH til 10.

30

34,5 ml vann tilsettes, under omrøring, til 2,76 g kolloidal silika AS40 (Dupont de Nemours). Denne silikaoppløsningen helles over zirkoniagelen og blandingen henses til å
 modne, under kraftig omrøring, i to timer.

35

Etter filtrering og vasking til en pH på 7 (redispergering i 350 ml vann) tørkes gelen over natten ved 120°C. Det oppnås 21,58 g faststoff.

Formingen utføres i en ekstrudersprøyte (diameter 1 mm) etter maling og blanding av faststoffet med 5,40 g aluminaxerogeler av typen Pural SB (Condes) og 23,5 ml destillert vann. Etter tørking over natten ved 120°C kalsineres ekstrudatene ved
5 640°C i 4 timer. Mengden av oppnådd bærer er omtrent 20 g.

Bærer S2

Denne testen vedrører fremstilling av en katalysatorbærer med en zirkoniabasis hvori det er innlemmet 5 vekt% silika.

10

Som med bæreren S1, begynnes det med 49,7 g $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Zirkoniagelen presipiteres på samme måte men tilbakesløpet varer kun 36 timer.

15 Gelen avkjøles ved romtemperatur. pH av sistnevnte er da 9,3. Det tilsettes 20 ml ammoniakkoppløsning ved 28% under omrøring for å innstille pH til 10.

43 ml vann tilsettes, under omrøring, til 3,48 g silika AS40.
20 Dette silikaet helles over zirkoniagelen og blandingen hen-settes til å modne under kraftig omrøring i to timer. Etter filtrering og tørking til pH 7 (redispersering i 350 ml vann) tørkes gelen over natten ved 120°C. Det oppnås 21,91 g faststoff.

25

Formingen utføres som for bæreren S1 men med 5,48 g Pural SB alumina og 22,9 ml vann. Ekstrudatene tørkes også over natten ved 120°C og kalsineres i 4 timer ved 640°C. Mengden av oppnådd bærer er omtrent 20 g.

30

Bærer S3

Denne testen vedrører presipitering av en katalysatorbærer med en zirkoniabasis hvori det er innlemmet 7,5 vekt% silika.

35 Som med bæreren S1, begynnes det med 49,7 g $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ og zirkoniagelen presipiteres på samme måte. Tilbakesløpet varer i 36 timer. Gelens pH, ved romtemperatur, er 9,4 og det tilsettes 13 ml ammoniakkoppløsning ved 28% for å innstille denne til 10.

Det tilsettes 68 ml vann, under omrøring, til 5,37 g silika AS40, og man går deretter videre på samme måte som for bæreren S1. Mengden av gjenvunnet stoff, etter tørking, er 22,75 g. Formingen utføres på samme måte som for bæreren S1
5 men med 5,69 g Pural SB alumina og 23,9 ml vann. Ekstrudatene tørkes over natten ved 120°C og kalsineres i 4 timer ved 640°C. Mengden av oppnådd bærer er omtrent 20 g.

Bærer S4

10 Denne testen vedrører fremstilling av en katalysatorbærer med en titanoksydbasis hvori det er innlemmet 5 vekt% silika.

Det fremstilles en oppløsning av titan ved tilsetning av 180 ml vann under omrøring til 231,4 g av en TiCl_3 -oppløsning
15 (Prolabo) til 15 vekt% i vann. Denne oppløsningen avkjøles i is.

Titanhydroksydgelen presipiteres ved tilsetning, dråpe for dråpe, av 150 ml av en ammoniakkoppløsning ved 28% under
20 kraftig omrøring. Endelig pH er 10.

Denne gelen hensettes til å modne, fremdeles under omrøring, i 6 timer under tilbakeløp. Den hensettes til å avkjøles ved romtemperatur. Dens pH er da 9,7. Det tilsettes 7 ml av en
25 ammoniakkoppløsning ved 28% under omrøring for å innstille pH til 10.

Det tilsettes 30 ml vann under omrøring til 2,37 g silika AS40. Dette silika helles over titanhydroksydgelen under
30 omrøring og denne gelen hensettes til å modne, fremdeles under kraftig omrøring i 24 timer under tilbakeløp. Etter filtrering og tørking inntil kloridionene er fullstendig fjernet (negativ AgNO_3 -test). Gelen tørkes over natten ved 120°C. Det oppnås 22,43 g faststoff.

35

Formingen utføres på samme måte som for bæreren S1 men med 5,86 g Pural SB alumina og 21,7 ml vann. Ekstrudatene tørkes over natten ved 120°C og kalsineres i 4 timer ved 575°C. Mengden bærer oppnådd på denne måten er omtrent 20 g.

B. Egenskaper til prøvene av katalysatorbærer

Den etterfølgende tabell 1 viser egenskapene til prøvene av katalysatorbærer som er oppnådd i samsvar med fremstillingsmetodene angitt i det foregående.

5

I disse fire prøvene har metalloksydet fra gruppe IVB en krystallinsk struktur av tetragonal type. I dette og de etterfølgende eksempler har strukturen av zirkoniaet blitt bestemt ved hjelp av røntgendiffraksjon.

10

Bæreren S5 er en gamma-aluminabærer av tradisjonell type. Den tilsvarende katalytiske bærere som tradisjonelt anvendes og er her tilstede som en typisk referanse for teknikkens stilling.

15

I tabell 1 betegner S, Vp og Rp henholdsvis overflatearealet, porevolumet og den gjennomsnittlige poreradius til katalysatoren.

20

I dette og de etterfølgende eksempler har disse egenskapene blitt bestemt ved anvendelse av metoden betegnet B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller) ved adsorpsjon av nitrogen, slik som det ble beskrevet i arbeidet til S. Lowell med tittelen "Powder Surface Area and Porosity", Society of Petroleum Engineers Advanced Technology Series (1984). Mer nøyaktig har overflatearealet og porevolumet blitt bestemt ved hjelp av B.E.T. metoden ved adsorpsjon av nitrogen under anvendelse av ASAP 2400 innretningen som markedsføres av Micromeritics. Overflateareat S er avledet fra den B.E.T. fempunkts lineære transformasjon (med relative P/Po trykk = 0,045, 0,08, 0,15, 0,25 og 0,33), porevolumet Vp bestemmes basert på den adsorberte mengde nitrogen ved P/Po = 0,985 og den gjennomsnittlige poreradius Rp beregnes ved anvendelse av formelen $R_p = \frac{2V_p}{S}$.

30

Før bestemmelse av disse egenskapene ble prøven underkastet en forbehandling med primær vakuumbavgassing ved 250°C i minst 8 timer.

Formen av porene var avledet fra nitrogenadsorpsjons/desorpsjonsisotermene. For prøvene av bærer ifølge oppfinnelsen (S1 til S4) er kinetikken for nitrogenadsorpsjon og -desorpsjon nesten identiske, mens desorpsjonskinetikken i tilfellet med aluminabasis-bæreren (S5) er klart mindre sammenlignet med adsorpsjonskinetikken. Spesielt kan denne forskjellen forklares ved formen av porene, som ligner på formen av et sylindrisk hulrom, i det første tilfellet, og formen av en blekkflaske i det andre tilfellet.

10

Tabell 1

15

Bærer	Oksydgruppe IVB/silika (masseforhold)	S (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Rp (10 ⁻¹⁰ m)	Krystal- linitet	Form av porene
S1	24	199	0,34	37	Tetragonal	Sylin- drisk hulrom
S2	19	203	0,36	37	Tetragonal	Sylin- drisk hulrom
S3	12	199	0,37	37	Tetragonal	Sylin- drisk hulrom
S4	19	211	0,38	32	Tetragonal	Sylin- drisk hulrom
S5	/	271	0,75	39	Gamma	"Blekk- flaske"

C. Fremstilling av katalysatorprøver

Bærere S1 til S5 beskrevet i det foregående ble anvendt til å fremstille katalysatorprøver for hydrogenbehandling av hydrokarboner ved avsetning av et metall fra gruppe VIB (molybden), i form av et oksyd, på deres overflate, og et metall fra gruppe VIII (kobolt) i form av et oksyd.

25

Katalysatorprøver C1 til C5, fremstilt henholdsvis fra bærere S1 til S5, har alle den følgende sammensetning, illustrert i tabell II.

Tabell II

30

Mengde av bærer	81,5 vekt%
MoO ₃ -innhold	15,4 vekt%
CoO-innhold	3,1 vekt%

Disse katalysatorprøvene er blitt fremstilt på følgende måte:

a) Fremstilling av impregneringsoppløsninger

Molybdenoppløsning:

- 5 - oppløsning av 3,10 g ammoniakkheptamolybdat i en vandig oppløsning bestående av 7 til 14 cm³ destillert vann og 2,1 g diaminetylen.

Koboltoppløsning:

- oppløsning av 1,95 g koboltnitrat i 7 til 14 cm³ destillert vann.

10

Disse oppløsningene anvendes for impregnering av 20 cm³ bærer og anvendes alltid umiddelbart etter at de er fremstilt.

Volumet av vann som anvendes ble innstilt basert på porøsitetet av bæreren som skal impregneres. For prøvene som presenteres her ligger dette volumet alltid mellom 7 og 14 cm³.

15

b) Impregnering av prøvene av katalysatorbærer

Impregnering av bæreren som tidligere er tørket i en ovn ved 120°C utføres i en kolbe som beveges ved hjelp av en roterende bevegelse og under en permanent strøm av nitrogen. Tilsetningen av molybdenoppløsningen på bæreren i bevegelse garanteres ved en pumpe med en konstant strømming på 30 cm³/time. Etter denne operasjonen holdes den impregnerte bæreren i kolben i en time, men med en lavere rotasjonshastighet.

20

- 25 Denne bæreren tørkes deretter i to timer i en ovn ved 120°C før den anbringes en gang til i den roterende kolben for impregnering med koboltoppløsningen som utføres på samme måte som for molybdenet.

30 c) Tørrking og kalsinering av katalysatorprøvene

Etter en tørkeperiode på 16 timer i en ovn ved 120°C kalsineres hver prøve ved en temperatur på 500°C under en styrt luftstrøm (50 liter/time). Hastigheten som temperaturen stiger ved er 1,2°C/minutt og platået ved 500°C opprettholdes i en periode på 4 timer.

35

Tabell III nedenfor illustrerer egenskapene til katalysatorprøvene som er oppnådd på denne måten.

Tabell III

Katalysator	S (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Rp (10 ⁻¹⁰ m)
C1	171	0,31	34
C2	162	0,30	35
C3	158	0,30	37
C4	155	0,30	30
C5	238	0,55	37

D) Aktivitet av katalysatorprøvene

- 10 Aktiviteten av prøvene C1 til C5 ble bestemt i hydrodesulfureringsprosedyren for en oljefraksjon av gassolje-typen. Testene ble utført i en pilotreaktor, under betingelser som var identiske med betingelsene for de industrielle prosedyrer.

15

a) Påfylling og aktivering av katalysatoren

For hver test ble 20 cm³ av den involverte katalysatorprøve fortynnet i 47 cm³ silisiumkarbid og det hele ble fylt i en reaktor. Katalysatoren ble deretter aktivert in situ, gjennom forsulfurering av kobolt- og molybdenoksydene som er til-

20 stede på dens overflate, ved å la en forsulfureringsladning bestående av direktestillert gassolje ved 1,4 vekt% svovel tilsatt ved 1 vekt% dimetyldisulfid passere over katalysatoren under de følgende betingelser:

- 25 - temperatur: 360°C
 - totaltrykk: 30 · 10⁵Pa
 - vvt (ladningsvolum pr. enhet katalysatorvolum og pr. time): 3,0 t⁻¹
- 30 forhold hydrogen/hydrokarbon (H₂/HC): 150 Nl/l (normal-litære/liter)

b) Betingelser ved testen

- Katalysatorprøvene aktivert på denne måten ble anvendt til å
- 35 desulfurere en hydrokarbonladning som er en klassisk oljefraksjon, bestående av en isovolumetrisk blanding av direktestillert gassolje (50 volum%) og I.C.O. (fra engelsk "Light Cycle Oil", en gassolje produsert ved hjelp av en katalytisk

krakkingsprosedyre (50 volum%)). Denne ladningen inneholder 1,72 vekt% svovel.

Driftsbetingelsene som er bibeholdt for å teste katalysatorprøvene er de følgende:

- totaltrykk: $30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- romhastighet pr. time (v.v.t): $3,0 \text{ t}^{-1}$
- forhold (H_2/HC): 150 Nl/l

Hver gang ble katalysatorprøven underkastet et første trinn med stabilisering i minimum 24 timer, hvorunder ladningen føres over katalysatoren under driftsbetingelsene ved testen, ved en temperatur på 360°C .

Etter dette stabiliseringstrinnet går man videre med den faktiske testen ved å analysere effluentene som strømmer ut fra pilotreaktoren ved ulike reaksjonstemperaturer (tre temperaturer ble testet: 340°C , 360°C , 380°C).

c) Aktivitet av katalysatorprøvene

Tabell IV nedenfor illustrerer resultatene av desulfurerings-testene.

Tabell IV

Katalysator	Densitet av ladning (g/cm^3)	Svovelinnhold i effluenter (vekt%)		
		Ved 340°C	Ved 360°C	Ved 380°C
C1	0,96	0,186	0,075	0,031
C2	0,95	0,175	0,067	0,028
C3	0,97	0,184	0,101	0,034
C4	0,81	0,215	0,092	0,045
C5	0,75	0,218	0,122	0,055

De ovennevnte resultater viser at katalysatorene som overensstemmer med oppfinnelsen (det vil si katalysatorene C1, C2, C3, C4) gjør det mulig å oppnå effluenter hvis svovelinnhold er klart lavere enn det som oppnås med katalysatoren C5, som er en tradisjonell aluminabasis-katalysator.

Under betingelsene for testen, som tilsvarende de tradisjonelle hydrodesulfureringsbetingelser i en industriell reaktor, har katalysatorene utviklet fra bæreren ifølge oppfinnelsen med andre ord en utmerket aktivitet siden de gjør det mulig å desulfurere ladningen på en mer grundig måte enn de tradisjonelle katalysatorer.

Tabell V nedenfor tillater mer detaljert sammenligning av yteevnene til katalysatorprøvene ifølge oppfinnelsen (C1 til C4) med yteevnene til den tradisjonelle katalysatoren (C5). Denne tabellen tilsvarende resultatene oppnådd for desulfureringstestene utført ved en temperatur på 360°C.

Tabell V

Katalysator	Desulfureringshastighet av ladningen (vekt%)	ΔT (i °C)	RVA
C1	95,6%	-13	142
C2	96,1%	-15	154
C3	94,1%	-6	115
C4	94,6%	-8	123
C5	92,9%	0	100

Parameteren ΔT , beregnet for katalysatorene C1 til C4 ved anvendelse av den tradisjonelle katalysator C5 som en referanse, tilsvarende økningen i temperatur som ville finne sted med disse katalysatorene C1 til C4 når det arbeides ved en identisk desulfureringshastighet.

Parameteren RVA (fra engelsk "Relative Volume Activity") gjør det mulig å sammenligne aktivitetene av katalysatorprøvene, for et likt prøvevolum, med aktiviteten av referanseprøven C5.

$$RVA = \frac{(S_0/S_1)^{N-1} \text{ prøve-1}}{(S_0/S_1)^{N-1} \text{ referanse-1}}$$

35

hvor:

S_0 = initial svovelhastighet (på vektbasis)

S_1 = svovelhastighet av effluentene (på vektbasis)

N = reaksjonsorden = 1,6

De ovennevnte resultater viser de økte yteevnene til katalysatorene ifølge oppfinnelsen.

Under identiske driftsbetingelser tillater de på den ene siden en mer fullstendig desulfurering av ladningen.

På den annen side kan økningen i aktivitet gjennom katalysatorene anvendes for å arbeide under mildere betingelser. Parameteren AT viser faktisk at katalysatorene følge oppfinnelsen (C1 til C4) gjør det mulig å oppnå en lik desulfureringshastighet mens det arbeides ved en lavere temperatur enn de tradisjonelle katalysatorer (C5). Fordelene knyttet til en jevnere reaksjonstemperatur er velkjent for den fagkyndige på området. Spesielt er på den ene siden en reaksjonstemperatur som er for høy uforenlig med begrensningene knyttet til metallurgien til reaktoren, og på den annen side kan den for tidlig deaktivere katalysatoren ved avsetning av koks på dens overflate.

Til sist viser parameteren RVA at for å oppnå en identisk desulfureringshastighet, er den mengde katalysator som skal anvendes mindre betydelig hvis det anvendes en katalysator ifølge forbindelsen enn om det anvendes en tradisjonell katalysator.

Det sees fra de ovennevnte eksempler at bærerne ifølge oppfinnelsen gjør det mulig å utvikle utmerkede hydrogenbehandlingskatalysatorer som fordelaktig kan erstatte de tradisjonelle katalysatorer i industrielle prosedyrer.

30

Eksempel 2

Dette eksemplet illustrerer fremstilling av en katalysator av syre-type ved avsetning av en aktiv fase bestående av et metall fra gruppe VIII i det periodiske system kombinert med wolframationer på en bærer ifølge oppfinnelsen.

A. Fremstilling og karakterisering av bæreren

Det fremstilles en zirkoniumoppløsning ved å oppløse 52,5 g zirkonylnitrat $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) i 525 ml destillert

- vann. Oppløsningen omrøres under varme for å fullføre oppløsningen av saltet, og den avkjøles deretter ved romtemperatur. Deretter presipiteres zirkoniumhydroksydgelen ved tilsetning av 80 ml av en ammoniakkoppløsning ved 28%, under
- 5 omrøring. Gelen henses til å modne, fremdeles under omrøring, i 36 timer under tilbakeløp. Den avkjøles ved romtemperatur og 17 ml av ammoniakkoppløsningen ved 28% tilsettes under kraftig omrøring for å innstille pH til 10.
- 10 Det tilsettes 45 ml vann, under omrøring, til 3,6 g kolloidalt silika AS40 (Dupont de Nemours). Denne silikaoppløsningen blandes deretter med zirkoniageloppløsningen ved tilsetning av 10 ml av ammoniakkoppløsningen ved 28% for således å opprettholde en pH på 10. Blandingen henses til å modne i
- 15 36 timer under tilbakeløp og under omrøring. Etter filtrering og vasking til en pH på 7 tørkes gelen ved 120°C.

En prøve av denne gelen tas og kalsineres i 3 timer ved 750°C for etter avkjøling å være istand til å karakterisere bærerprøven fremstilt på denne måten. Denne prøven har de følgende egenskaper:

- masseforhold zirkonia/silika: 19,
- overflateareal: 210 m²/g,
- volum av porer: 0,47 cm³/g,
- 25 - struktur av zirkonia: krystallinsk struktur av tetragonal type.

B. Fremstilling og karakterisering av katalysatoren

- 24,3 g tørket zirkonia-silikagel blandes med en oppløsning av
- 30 150 ml destillert vann hvori det er oppløst 5,4 g ammoniakkmetawolframmat. Løsningsmiddelet avdampes i en rotasjonsfordamper, og det oppnådde faststoff tørkes over natten ved 120°C.
- 35 Formingen utføres deretter i en ekstrudersprøyte (diameter 1 mm) etter maling og blanding av 23,25 g av faststoffet med 5,81 g aluminaxerogeler av typen Pural SB (Condea) og 22 ml destillert vann. Etter tørking over natten ved 120°C kalsineres ekstrudatene ved 750°C i 3 timer.

Platinaet avsettes deretter slik at det oppnås et platina-innhold på 0,5 vekt% i forhold til den totale vekt av katalysatoren. Denne avsetningen utføres på tradisjonell måte ved impregnering, hvilket betyr å bringe ekstrudatene i

- 5 kontakt med en vandig oppløsning av $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Etter avdamping av vannfasen ved anvendelse av en rotasjonsfordamper tørkes faststoffet over natten ved 120°C og det kalsineres til sist i 4 timer ved 480°C .

- 10 Katalysatoren oppnådd på denne måten har et overflateareal på $179 \text{ m}^2/\text{g}$ og et porevolum på $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$.

C. Aktivitet av katalysatoren

- 15 Aktiviteten av katalysatoren er blitt undersøkt i en hydro-omdanningsreaksjon av lange paraffiner i en pilotreaktor og under betingelser som ligner på betingelsene ved de industrielle prosedyrer.

- 20 10 g katalysator ble anbrakt i reaktoren, og katalysatoren ble deretter aktivert in situ, ved reduksjon under en hydrogenstrøm på 6 l/t ved atmosfærisk trykk og en temperatur på 300°C i 16 timer.

- 25 Katalysatoren som er aktivert på denne måten ble anvendt til å isomerisere en hydrokarbonladning bestående av 100% normal-dodekan. Sistnevnte ble tørket maksimalt på zeolitt 3A før blanding med hydrogen og bringes i kontakt med katalysatoren.

Driftsbetingelsene er de følgende:

- | | | |
|----|---|----------------------------|
| 30 | - totaltrykk: | $30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ |
| | - romhastighet på vektbasis
pr. time (p.p.t.): | $1,0 \text{ t}^{-1}$ |
| | - molart forhold (H_2/HC): | 3 |

- 35 Flere tester ble utført ved ulike temperaturer. De oppnådde resultater er vist i tabell VI nedenfor:

Tabell VI

Temperatur (°C)	Omdanning (%)	Utbytte i-C12(%)	Utbytte C5-C11(%)	Selektivitet i-C12(%)	Selektivitet C5-C11(%)	Selektivitet C1-C4(%)
210	28,5	25,1	0,9	87,9	3,1	9,0
220	43,1	35,9	3,1	83,3	7,3	9,4
230	62,4	36,8	15,8	59,0	25,3	15,7
240	78,5	28,7	35,2	36,6	44,8	18,6
250	97,3	12,3	73,1	12,6	75,1	12,3

- 5 Som vist i den ovennevnte tabell er omdanningen substansiell fra 210°C hvilket indikerer en god aktivitet fra katalysatoren.

Essensielt foregår to reaksjoner:

- 15 - hydroisomerisering av normal-dodekanet til iso-dodekan (n-C12-iC12)
- hydrokraking av normal-dodekanet til lettere hydrokarboner, hver gang med en utmerket selektivitet i favør av mellomliggende hydrokarboner inneholdende fra 5 til 11 karbonatomer; den vedrører essensielt forgrenede heptaner og oktaner (C7 og C8) som er tilstrebede produkter fordi de er lett valoriserbare.
- 20

De ovennevnte resultater viser at ved temperaturer lavere enn 230°C gjør katalysatoren ifølge oppfinnelsen det mulig å hydroisomerisere normal-dodekanet til iso-dodekan med en utmerket selektivitet (høyere enn 80%). Ved høyere temperaturer avtar selektiviteten til denne reaksjonen til fordel for hydrokrakkingsreaksjonene. Katalysatoren ifølge oppfinnelsen har da en utmerket aktivitet for kraking av normal-dodekanet, med en svært god selektivitet til fordel for mellomliggende hydrokarboner (C5 til C11) som er valoriserbare. Omvendt, forblir dannelsen av lette hydrokarboner (C1 til C4), som ikke etterstrebes, svært begrenset.

25

30

35

Eksempel 3

Dette eksempelet illustrerer i det etterfølgende fremstillingen av en katalysator av syre-type ved avsetning av en

aktiv fase bestående av to metaller fra gruppe VIII i det periodiske system med wolframationer på en bærer ifølge oppfinnelsen.

5 **A. Fremstilling og karakterisering av katalysatoren:**

Det fremstilles en båret katalysator i samsvar med metoden beskrevet i eksempel 2. Den eneste forskjellen vedrører sluttrinnet med avsetningen av metallet fra gruppe VIII: i tillegg til platina avsettes palladium, også ved impregnering. Disse to metallene avsettes på en slik måte at katalysatoren har et sluttinnhold på 0,7 vekt% av hvert av de to metallene (0,7% Pt og 0,7% Pd).

Umiddelbart før avsetning av wolframationene ble en prøve av zirkonia-silikagelen tatt og kalsinert i 3 timer ved 750°C slik at prøven av bæreren fremstilt på denne måten kan karakteriseres etter avkjøling. Denne prøven har de følgende egenskaper:

- masseforhold zirkonia/silika: 19
- 20 - spesifikk overflate: 222 m²/g
- volum av porer: 0,41 cm³/g
- gjennomsnittlig poreradius: 37·10⁻¹⁰ m
- struktur av zirkonia: krystallinsk struktur av tetragonal type.

25

A. Aktivitet av katalysatoren

Aktiviteten av katalysatoren ble undersøkt i en hydrodearomatiseringsreaksjon av en hydrokarbonfraksjon som er rik på tunge aromatiske forbindelser, i en pilotreaktor under betingelser som ligner på betingelsene ved de industrielle prosedyrer.

20 ml av katalysatoren ble anbrakt i reaktoren, og katalysatoren ble deretter aktivert in situ på følgende måte:

35 kalsinering under en strøm av tørr luft ved 440°C i 4 timer, avkjøling ved romtemperatur, spyling med nitrogen, og deretter reduksjon under hydrogenstrøm ved 300°C i 8 timer.

5

- 15

25

30

- 35

Det skal anføres at parallelt med disse hydrodearomatiseringsreaksjonene hydroisomeriseres en betydelig del av normal-dodekanet til iso-dodekan, eller hydrokrakkes til forgrenede mellomliggende paraffiner som består av 5 til 11 karbon-
5 atomer.

Dannelsen av uønskede lette hydrokarboner (1 til 4 karbon-atomer) forblir svært liten (1,8 vekt% i effluentene).

- 10 Katalysatoren i eksempel 3 har derfor en utmerket aktivitet for hydrodearomatisering av hydrokarbonfraksjoner siden den ikke bare gjør det mulig å hydrogenere men også å decyklisere de aromatiske forbindelser som er tilstede mens fenomenene med krakking til uønskede lette hydrokarboner begrenses. Det
15 viser seg for eksempel å være spesielt interessant for hydrogenbehandlingsprosedyrer av fraksjoner av gassoljer, hvori den ikke bare har virkningen med å redusere innholdet av uønskede aromatiske forbindelser og å øke cetantallet men også med å forbedre strømningsegenskapene uten varme (takket være
20 isomeriseringen av normal-paraffinene til iso-paraffiner).

- Til slutt, illustrerer eksemplene 1 til 3 i det foregående det mangfold av katalysatorer som kan fremstilles fra bæreren ifølge oppfinnelsen ved avsetning av en eller flere aktive
25 faser tilpasset til reaksjonen som det er ønskelig å katalysere på denne bæreren. De illustrerer også den utmerkede grad av aktivitet til katalysatorene som kan fremstilles fra denne bæreren.

PATENTKRAV

1. Katalysatorbærer bestående hovedsakelig av minst ett metalloksyd fra gruppe IVB i det periodiske system, hvori
5 silika er innlemmet,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet mellom mengden av metalloksyd fra gruppe IVB og mengden av silika inneholdt i metalloksydet ligger mellom 5 og 70, idet metalloksydet fra gruppe IVB er i krystallinsk form, og idet over-
10 flatearealet av bæreren er større enn eller lik $160 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Katalysatorbærer som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet mellom metalloksydet fra gruppe IVB og silikaet ligger mellom 8 og
15 30.
3. Katalysatorbærer som angitt i ett av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metalloksydet fra gruppe IVB er valgt blant zirkonia, titanoksyd eller en
20 blanding av disse to oksyder.
4. Katalysatorbærer som angitt i krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metalloksydet fra gruppe IVB er zirkonia.
25
5. Katalysatorbærer som angitt i ett av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metalloksydet fra gruppe IVB er i krystallinsk form av tetragonal type.
- 30 6. Katalysatorbærer som angitt i ett av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at overflatearealet er større enn eller lik $180 \text{ m}^2/\text{g}$.
7. Katalysatorbærer som angitt i ett av de foregående krav,
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at den har et porevolum som er større enn eller lik $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, foretrukket i området $0,30$ til $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$.

8. Katalysatorbærer som angitt i ett av de foregående krav, karakterisert ved at dens gjennomsnittlige poreradius er større enn eller lik 20 Å, foretrukket i området 20 til 120 Å.

5

9. Katalysatorbærer som angitt i ett av de foregående krav, karakterisert ved at den også inneholder en variabel mengde av et annet ildfast metalloksyd som alminnelig anvendes i industrien.

10

10. Katalysatorbærer som angitt i ett av de foregående krav, karakterisert ved at den inneholder et bindemiddel som består av et ildfast mineraloksyd som alminnelig anvendes for denne reaksjonen, valgt spesielt blant gruppen bestående av aluminatyper, silikatyper, silika-aluminatyper, alumino-silikater, leirer og blandinger av disse forbindelsene.

15

11. Båret katalysator,

20

karakterisert ved at den inneholder en eller flere forbindelser som utgjør den aktive fase, avsatt på en bærer ifølge ett eller flere av kravene 1 til 10.

12. Katalysator som angitt i krav 11,

25

karakterisert ved at den aktive fase består av minst ett metall eller en metallforbindelse fra gruppe VIII i det periodiske system, eventuelt kombinert med en eller flere ytterligere forbindelser, metalliske eller ikke, valgt for deres spesifikke aktivitet i reaksjonen som skal katalyseres.

30

13. Katalysator som angitt i ett av kravene 11 og 12,

karakterisert ved at den aktive fase utgjøres av ett eller flere metaller eller metallforbindelser fra gruppe VIII i det periodiske system.

35

14. Katalysator som angitt i ett av kravene 11 og 12,

karakterisert ved at den aktive fase utgjøres av ett eller flere metaller eller metallforbindelser

fra gruppe VIII i det periodiske system, kombinert med minst en forbindelse av syre-type.

15. Katalysator som angitt i det foregående krav,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at metallene fra gruppe VIII er valgt blant platina, palladium, rutenium, rodium, osmium, iridium og nikkel og forbindelsen av syre-type er valgt blant sulfationer og wolframationer.
- 10 16. Katalysator som angitt i ett av kravene 11 og 12, k a r a k t e r i s e r t v e d at den aktive fase inneholder minst ett metall eller metallforbindelse fra gruppe VIII i det periodiske system, kombinert med minst ett metall eller metallforbindelse fra gruppe VIB i det peri-
15 odiske system.
17. Katalysator som angitt i krav 16,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet fra gruppe VIII er kobolt og/eller nikkel og at katalysatoren omfatter 2
20 til 10 vekt% av det tilsvarende metalloksyd.
18. Katalysator som angitt i ett av kravene 16 og 17,
k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet fra gruppe VIB er molybden og/eller wolfram og at katalysatoren inneholder
25 mellom 10 og 25 vekt% av det tilsvarende metalloksyd.
19. Katalysator som angitt i ett av kravene 16 til 18,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de to typene av metall-
er avsettes på bæreren i form av metalloksyder som deretter
30 omdannes, fullstendig eller delvis, til tilsvarende sulfider (metallsulfider) under et aktiveringstrinn som går forut for anvendelsen av katalysatoren.
20. Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysatorbærer
35 som angitt i ett av kravene 1 til 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter hovedsakelig de følgende trinn:

- a) fra en oppløsning av minst ett salt av minst ett metall fra gruppe IVB, presipiteres det eller de tilsvarende metalloksyder,
- b) modning under tilbakeløpsbetingelser av det resulterende presipitat ved å bringe til tilbakeløpsbetingelser oppløsningen hvori metalloksydgelen fra gruppe IVB resipiteres i en periode mellom 1 og 50 timer,
- c) tilsetning av silika i en slik mengde at forholdet mellom mengden av metalloksydet fra gruppe IVB og mengden av silika tilstede i den endelige bæreren ligger mellom 5 og 70,
- d) modning av blandingen, ved opprettholdelse av en kraftig omrøring av blandingen av silikagel og metalloksydgel fra gruppe IVB i en periode som ligger mellom 1 og 100 timer,
- e) vasking, filtrering og deretter tørking av det resulterende faststoff,
- f) forming av faststoffet,
- g) kalsinering av faststoffet.

20

21. Fremgangsmåte som angitt i det foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet (a) med presipitering av metalloksydet eller -oksydene fra gruppe IVB utføres ved tilsetning av en basisk oppløsning til en oppløsning hvori det er oppløst passende metallsalter.

25

22. Fremgangsmåte som angitt i ett av kravene 20 og 21, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet (b) med modning utføres ved å bringe oppløsningen til tilbakeløp hvori metalloksydgelen fra gruppe IVB presipiteres i en tilstrekkelig tidsperiode, fordelaktig mellom 1 og 50 timer og foretrukket mellom 12 og 36 timer.

30

23. Fremgangsmåte som angitt i ett av kravene 20 til 22, k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet (d) med modning utføres ved opprettholdelse av en sterk omrøring av blandingen av silika- og metalloksygeler fra gruppe IVB i en tidsperiode som fordelaktig ligger mellom 1 og 100 timer.

35

24. Fremgangsmåte som angitt i ett av kravene 20 til 23,
k a r a k t e r i s e r t v e d at trinnet (g) med
kalsinering foregår ved en temperatur som ligger mellom 550
og 850°C i en tidsperiode som foretrukket ligger mellom 2 og
5 6 timer.
25. Fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter avsetning
av minst en aktiv fase på en bærer fremstilt i samsvar med
10 ett av kravene 20 til 24, hvor avsetningen utføres før
og/eller etter den fullstendige fullføring av fremstillingen
av bæreren.
26. Fremgangsmåte som angitt i det foregående krav,
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at det mellom trinnene (e)
og (f), eller mellom trinnene (f) og (g) i sekvensen for
fremstilling av bæreren innføres minst et trinn med avsetning
av aktiv fase.
- 20 27. Anvendelse av en katalysator som angitt i ett av kravene
11 til 19 i en fremgangsmåte for behandling av hydrokarbon-
fraksjoner.
28. Anvendelse av en katalysator som angitt i krav 13 i en
25 hydrogeneringsreaksjon for hydrokarboner.
29. Anvendelse av en katalysator som angitt i kravene 14 og
15 i en reaksjon som krever anvendelse av en katalysator av
syre- eller supersyre-type, slik som spesielt paraffin- eller
30 olefin-isomeriseringsreaksjoner, decykliseringsreaksjoner for
nafteniske hydrokarboner, alkyleringsreaksjoner, oligomeri-
seringsreaksjoner, dehydratiseringsreaksjoner for hydrokar-
boner og hydrogeneringsreaksjoner for oljefraksjoner.
- 35 30. Anvendelse av en katalysator som angitt i kravene 14 og
15 i hydrodearomatiserings- og/eller dyp-desulfurerings-
reaksjoner av oljefraksjoner, spesielt av gassoljer.

31. Anvendelse av en katalysator som angitt i kravene 14 og 15 i en hydrokrakkings- og/eller hydroisomeriseringsreaksjon av lange paraffiner, med mer enn 7 karbonatomer.

- 5 32. Anvendelse av en katalysator som angitt i ett av kravene 16 til 19 i en fremgangsmåte for hydrogenbehandling slik som spesielt en fremgangsmåte for hydrodesulfurering, hydrodenitrogenering, hydrostripping eller hydrogenering av oljefraksjoner slik som bensintyper, gassoljer, vakuumdestillater,
10 atmosfæriske rester eller vakuumrester.