(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 892258 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 892258

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
B01J 27/188
C10G 45/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.05.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.05.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **11.11.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

10.05.1988 US 192379

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Union Oil Company of California,** 1201 West 5th Street Los Angeles, Cal. 90017, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Simpson, Howard D.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Borgens, Pauline B.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Hydroprosessointikatalysaattori
Katalysator för hydroprocessering

Hydroprosessointikatalysaattori

Tämä keksintö koskee hiilivedyn vetyprosessointikatalyyttejä, kuten niitä, joita käytetään katalysoimaan vedyn reaktiota orgaanisten rikki-, orgaanisten metalli- ja erityisesti orgaanisten typpiyhdisteiden kanssa. Tarkemmin sanoen tämä keksintö kohdistuu katalyyttiin, joka on hyödyllinen hiilivetyjen, kuten kaasuöljyjen ja jäännöksen vetyrikinpoistossa ja menetelmää tällaisten katalyyttien valmistamiseksi käyttämällä uutta vesipitoista kyllästysliuosta. Tämä keksintö kohdistuu erityisesti katalyytteihin, joilla on suuri kokonaistypenpoistoaktiivisuus ja stabiilisuus.

Hiilivetyjen jalostuksessa on usein välttämätöntä konvertoida hiilivetyöljyjae eri muotoihin. Tyypillisesti katalyyttejä käytetään rikinpoisto-, typenpoisto- tai metallinpoistoreaktioiden edistämiseen, kun syöttöraaka-aineita, kuten kaasuöljyä ja jäännöstä saatetaan kosketukseen katalyyttien kanssa korotetun lämpötilan ja paineen olosuhteissa ja vedyn läsnä ollessa, niin että rikkikomponentit konvertoituvat rikkivedyksi, typpikomponentit ammoniakiksi ja metallit kerrostuvat katalyytille.

Hiilivetyöljyjen vetyprosessointi voidaan suorittaa katalyytillä, joka sisältää ryhmän VIB ja ryhmän VIII metalleja ja fosforia tulenkestoisella oksiditukiaineella. Näitä ja muita alkuaineita sisältäviä koostumuksia on tutkittu aikaisemmin. Esimerkiksi katalyyttejä, jotka sisältävät ryhmän VIB metallia, erityisesti molybdeeniä tai volframia, ryhmän VIII metallia, erityisesti kobolttia ja nikkeliä ja fosforia alumiinioksidiperusaineella, on selostettu US-patenteissa 3 755 195, 3 840 472 ja 4 686 030. Tällaiset katalyytit valmistetaan hyvin usein kyllästämällä, ts. kerrostamalla aktiiviset komponentit tukiperusaineelle saattamalla tämä kosketukseen vesiliuoksen kanssa, joka sisältää aktiivisia aineosia liuenneessa muodossa.

Esimerkiksi US-patentissa 3 755 196 kuvataan kyllästysväliaineita ja menetelmiä katalyyttien valmistamiseksi käyttäen stabiloituja kyllästysliuoksia, jotka koostuvat molybdeeni- ynnä nikkeli- tai kobolttisuoloista fosforihapon ollessa liuotettu vesipitoiseen väliaineeseen. US-patentissa 3 840 472 selostetaan toista menetelmää stabiilin kyllästysliuoksen valmistamiseksi, jossa prosessissa liuotetaan nikkeli- tai kobolttiyhdistettä fosforin hapolla, mitä seuraa molybdeenioksidin liuottaminen tämän jälkeen. US-patentissa 4 686 030 kuvataan kyllästysliuosta, joka sisältää liuenneita ryhmän VIII metalleja ja liuennutta molybdeeniä, joka on valmistettu tekemällä molybdeeni liukoiseksi joko fosforihapolla, ammoniumhydroksidilla tai pelkällä sitruunahapolla.

Vaikka tavanomaiset katalyytit ovat aktiivisia ja stabiileja hiilivedyn vetyprosessointireaktioihin, aktiivisuuksiltaan ja stabiilisuuksiltaan vielä parempia katalyyttejä ollaan yhä etsimässä. Katalyytin aktiivisuuden nostaminen nostaa nopeutta, jolla kemiallinen reaktio tapahtuu annetuissa olosuhteissa ja katalyytin stabiilisuuden parantaminen parantaa sen vastustuskykyä deaktivoitumista vastaan, ts. katalyytin hyödyllinen elinikä pitenee. Yleisesti kun katalyytin aktiivisuutta nostetaan, olosuhteet, joita vaaditaan annetun lopputuotteen, kuten hiilivedyn valmistamiseen, jolla on annettu rikin, typen ja/tai epäpuhtausmetallien pitoisuus, tulevat lievemmiksi. Lievemmät olosuhteet vaativat vähemmän energiaa halutun tuotteen saavuttamiseen ja katalyytin elinikä pitenee johtuen sellaisista tekijöistä kuin pienemmästä koksinmuodostuksesta tai vähäisemmästä metallien kerrostumisesta.

Lyhyesti tämä keksintö kohdistuu katalyyttiin, joka on hyödyllinen hiilivetyöljyjen vetyprosessoinnissa ja menetelmään tällaisen katalyytin valmistamiseksi käyttäen uutta kyllästysliuosta. Eräässä toteutusmuodossa valmistetaan vesipitoinen kyllästysliuos, joka sisältää vähin-

tään yhtä liuennutta ryhmän VIB metallikomponenttiä, vähintään yhtä liuennutta fosforikomponenttiä ja sitruunahappoa, sitruunahapon ja ryhmän VIB metallikomponentin välisen moolisuhteen ollessa alle 1:1. Katalyyttikoostumus, joka sisältää ryhmän VIB metallikomponenttiä ja fosforikomponenttiä tulenkestoisella oksidilla, valmistetaan kyllästämällä tukiainehiukkasia tällä liuoksella ja sen jälkeen kalsinoimalla. Edullisessa toteutusmuodossa valmistetaan vetyprosessointikatalyytti menetelmällä, jossa kyllästetään laumiinioksidia sisältävät tukiainehiukkaset stabiililla vesipitoisella kyllästysliuoksella, jonka pH on alle 1 ja joka sisältää liuennutta molybdeenikomponenttiä, liuennutta nikkeli- tai kobolttikomponenttiä, fosforin hapanta yhdistettä ja sitruunahappoa, mitä seuraa kalsinointi. Tässä toteutusmuodossa liuos sisältää (1) molybdeenikomponenttejä (MoO_3:na) yli n. 10 paino-% kokonaisväkevyytenä, (2) fosforikomponenttejä (P:nä) yli n. yhden paino-%:n kokonaisväkevyytenä ja (3) sitruunahappokomponenttejä (monohydraattina) niiden ja molybdeenikomponenttien (MoO_3:na) välisessä moolisuhteessa välillä 0,05:1-0,9:1.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistetut katalyytit ovat hyödyllisiä hiilivetyöljyjen vetyprosessoinnin edistämisessä erityisesti vetytypenpoistolla. Katalyytillä, joka on valmistettu edellä kuvatulla kyllästysliuoksella, on suuri aktiivisuus ja stabiilisuus, kun sitä käytetään orgaanisten typpiyhdisteiden, erityisesti hiilivetykaasuöljyissä esiintyvien suurten konversioiden edistämiseen ammoniakiksi.

Tämän keksinnön hiilivedyn vetykäsittelykatalyytit valmistetaan kyllästysliuoksilla, joilla on suhteellisen alhaiset pH-arvot ja jotka sisältävät ryhmän VIB metallikomponenttiä, fosforikomponenttiä ja sitruunahappoa, sitruunahapon ja ryhmän VIB metallin trioksidin välisen moolisuhteen ollessa alle 1:1. Liuokset sisältävät liuen-

neita fosforikomponenttejä tavallisesti yli 0,5 paino-% väkevyytenä sitruunahappoa ja ryhmän VIB metallikomponenttejä edullisten ryhmän VIB metallien ollessa molybdeeni ja volframi ja molybdeenin ollessa kaikkein edullisin. Edullisesti liuos sisältää yhtä tai useampaa ryhmän VIB metallikomponenttiä vähintään 3 paino-%:n kokonaisväkevyytenä laskettuna metallioksideina ja edullisemmin n. 5-50 paino-%:n väkevyytenä. Sitruunahapon ja ryhmän VIB metallikomponenttien (trioksidina) välinen moolisuhde liuoksessa on edullisesti välillä n. 0,05:1 - 0,9:1 ja kaikkein edullisimmin välillä 0,1:1 - 0,5:1. Liuokset voivat sisältää myös ryhmän VIII metallikomponenttejä, erityisesti kobolttia tai nikkeliä tavallisesti vähintään 0,05 paino-%:n ja tavallisesti n. 1 - 10 paino-%:n kokonaisväkevyytenä monoksidina laskettuna.

Fosforin läsnäoloa yhdessä sitruunahapon kanssa kyllästysliuoksessa, jota käytetään tämän keksinnön lopullisen katalyytin valmistukseen, vaaditaan. Sitruunahappoa ja fosforikomponenttejä käytetään sen valmiin vetyprosessointikatalyytin aktiivisuuden parantamiseen, joka valmistetaan kyllästysliuoksesta, kun sitruunahappoa lisätään sellainen määrä, että sen ja ryhmän VIB metallikomponentin välinen moolisuhde on alle 1:1. Sitruunahappo voidaan lisätä liuokseen nestemäisessä tai kiinteässä muodossa. Edullinen yhdiste on sitruunahappomonohydraatti, vaikka mitä tahansa sopivaa sitruunahapon tai sen edeltävän muotoa voidaan käyttää. Kuten jäljempänä olevissa esimerkeissä osoitetaan, tämän keksinnön katalyytti, joka on valmistettu kyllästysliuoksella, joka sisältää fosforia ja jossa sitruunahapon ja ryhmän VIB metallin trioksidin (MoO_3) välinen moolisuhde on alle 0,9:1, on aktiivisempi, kun sitä käytetään typenpoistoreaktioiden edistämiseen hiilivetyöljyissä kuin olennaisesti sama katalyytti, mutta joka on valmistettu kyllästysliuoksesta, joka ei sisällä sitruunahappoa. Sitruunahapon ja ryhmän VIB metallin trioksidin välinen moolisuhde alle 0,5:1 on erittäin edullinen.

Tämän keksinnön kyllästysliuos voidaan sopivimmin valmistaa liuottamalla veteen ryhmän VIB metalliyhdistettä, fosforia sisältävää yhdistettä, sitruunahappoa ja valinnaisesti ryhmän VIII metallikomponenttiä. Saatavan liuoksen pH on edullisesti alle n. 4,0, edullisemmin alle n. 1,0 ja kaikkein edullisimmin n. 0 - alle 1,0. Yleensä joko sitruunahappo, fosforia sisältävä yhdiste tai ryhmän VIB metalliyhdiste liuotetaan ensin vesipitoiseen väliaineeseen olosuhteissa, jotka saavat aikaan liukenemisen ja komponenttien määritellyt väkevyydet. Ilmakehän paineessa voidaan käyttää mitä tahansa lämpötilaa välillä n. 1,7-98,9 °C, mutta yleensä on edullista käyttää lämpötilaa n. 23,9 - 65,6 °C. Edullisesti ryhmän VIB metallikomponentti liuotetaan ensin veteen lietteen muodostamiseksi, jossa käytetään vähintään n. 1 ml vettä grammaa kohti yhdistettä, joka sisältää ryhmän VIB metallikomponenttiä. Tyypillisesti fosforia sisältävä yhdiste on fosforin happo, kuten orto-fosforihappo (H_3PO_4) tai fosforihapon edeltäjäyhdiste, jota lisätään vesilietteeseen tai -liuokseen määrä, joka saa aikaan fosforia sisältävän yhdisteen ja ryhmän VIB metallikomponenttiä sisältävän yhdisteen liukenemisen. Fosforia sisältävän yhdisteen (P:nä laskettuna) määrä, joka tarvitaan aikaansaamaan ryhmän VIB metallikomponentin liukeneminen, on tavallisesti vähintään 10 paino-% ryhmän VIB metallikomponentistä (trioksidiksi laskettuna), joka esiintyy valmiissa vetyprosessointikatalyytissä, joka on valmistettu kyllästysliuoksesta.

On myös edullista, että sitruunahappo lisätään liuokseen sen jälkeen, kun ainakin osa ryhmän VIB metallikomponentistä on liuotettu, erityisesti kun halutaan kyllästysliuos, joka sisältää suhteellisen suuren määrän ryhmän VIB metallikomponenttejä, tyypillisesti yli n. 10 paino-%:n kokonaisväkevyyden ja erityisesti, kun se on suurempi kuin n. 17 paino-%. Sen lisäksi, että sitruunahappo alentaa vesiliuoksen pH-arvoa, arvellaan, että sen

läsnäolo kyllästysliuoksessa parantaa ryhmän VIB metallikomponentin annetun määrän dispergoitumista tukiainehiukkasten pinta-alalle ja mikä tärkeämpää, tekee mahdolliseksi fosforikomponenttien kokonaismäärän pienentämisen, joita komponenttejä vaaditaan liuotettavaksi kyllästysliuokseen ryhmän VIB metallikomponentin liukenemisen aikaansaamiseksi.

Lukuisia ryhmän VIB metallikomponenttejä voidaan käyttää tämän keksinnön stabiilin kyllästysliuoksen valmistamiseen. Yleisesti kaikkia ryhmän VIB metalliyhdisteistä, jotka ovat liukoisia vesipitoisiin väliaineisiin, erityisesti molybdeenin ja volframin yhdisteitä voidaan käyttää. Molybdeenin oksidit (esim. molybdeenitrioksidi) ovat edullisia samoin kuin monet suolat, jotka sisältävät molybdeeniä, erityisesti molybdeenitrioksidin edeltäjäyhdisteet. Hyödyllisiä ovat myös suolat, jotka sisältävät ryhmän VIB metallin että ammoniumionia, kuten ammoniumdimolybdaatti ja kaikkein edullisimmin ammoniumheptamolybdaatti.

Ryhmän VIB metallin, fosforia sisältävän yhdisteen ja sitruunahapon liuotuksen jälkeen kyllästysaineliuokseen on edullista lisätä ryhmän VIII metallikomponenttiä. Sopivat ryhmän VIII metallin yhdisteet ovat vesiliukoisia ja tavallisesti niihin kuuluvat koboltin, nikkelin ja raudan tai niiden yhdistelmien oksidi, karbonaatti ja edullisesti nitraatti. Koboltin ja nikkelin nitraatit ovat edullisia, nikkelinitraatin ollessa kaikkein edullisin. Lopullinen liuos sisältää edullisesti ryhmän VIII komponenttejä (monoksidina) n. 1 - 10 paino-%:n kokonaisväkevyytenä ja edullisemmin alle 6 paino-%.

Sen jälkeen, kun ryhmän VIII yhdiste on lisätty, liuoksen pH voi laskea alle arvon n. 1,0, mutta jos liuos pysyy arvossa yli n. 1,2, enemmän happoa lisätään tavallisesti pH:n laskemiseksi edullisesti alle arvon n. 1,2, edullisemmin alle arvon n. 1,0 ja kaikkein edullisimmin

alle n. 0,8. Happo, jota käytetään pH-arvon alentamiseen, voi olla mikä tahansa happo, joka sisältää termisesti hajotettavissa olevia anioneja tai anioneja, jotka eivät johda epämieluisiin yhdisteisiin lopullisessa katalyytissä. Sitruunahappo tai fosforihappo on luonnollisesti edullinen, mutta muut kuten laimea typpihappo, laimea rikkihappo, laimea kloorivetyhappo riippuen halutusta lopullisesta katalyyttikoostumuksesta, voi olla sopiva pH-arvon alentamiseen.

Koska liuotettu fosforia sisältävä yhdiste on tavallisesti erittäin hapan (ts. fosforihappo), sen suhteellisen suurten määrien läsnäolo kyllästysliuoksessa voi aiheuttaa epämieluisaa liuoksen pH-arvon laskua, mikä johtaa niiden tukiainehiukkasten fysikaaliseen tai kemialliseen hajoamiseen, joita käytetään katalyytin valmistuksessa. Tukiainehiukkasten fysikaalinen hajoaminen voi johtaa sen pinta-alan pienenemiseen, joka on käytettävissä ryhmän VIB metallikomponenttien kerrostamiseen kyllästysliuoksesta ja/tai ylimääräisen alumiinifosfaatin ($AlPO_4$) muodostukseen, kun tukiainehiukkaset sisältävät alumiinia. Ylimääräinen fosfori (ts. fosforihappo) voi aiheuttaa myös kemiallista hajoamista, jolloin epämieluisa määrä ryhmän VIII metallin aluminaattia (kuten $NiAlO_4$) voi muodostua kalsinoinnin aikana johtuen tukiaineen epämieluisasta tai liiallisesta peptisoitumisesta (ts. vuorovaikutuksesta tukiaineen pinnalla olevien ylimääräisten hydroksyyliryhmien kanssa), mikä aiheuttaa ryhmän VIII metallikomponentin edullisen oksidimuodon tuhoutumista kalsinoinnin jälkeen. Näin ollen kyllästysliuoksessa olevaa fosforipitoisuutta on säädettävä lisäämällä sitruunahappoa tässä paljastetut määrät.

Eräs tämän keksinnön epätavallinen piirre on, että kyllästysliuos on stabiili silloinkin, kun se sisältää suhteellisen suuren määrän ryhmän VIB metallikomponentteja, ts. yli n. 10 paino-%:n ja edullisesti yli n. 17 pai-

no-%:n kokonaispitoisuudella. Tämän keksinnön kyllästysliuoksessa ei havaita olennaisesti mitään kiteisiä kerrostumia tai kiteisiä kasautumia, jotka johtavat katalyyttisen aktiivisuuden pienenemiseen lopullisessa katalyytissä.

Useita tavanomaisia menetelmiä voidaan käyttää katalyyttisten tukiainehiukkasten kyllästämiseen tämän keksinnön liuoksella. Erääseen tällaiseen menetelmään, josta käytetään yleisesti nimitystä ruiskukyllästystekniikka, liittyy tukiaineen ruiskuttaminen kyllästysliuoksella. Toinen kyllästysmenetelmä, jota usein käytetään aktiivisten komponenttien suhteellisen pienten pitoisuuksien ylläpitämiseen liuoksessa, on kierrätys- tai monikastomenettely, jossa aktiivinen tukiaine saatetaan toistuvasti kosketukseen kyllästysaineliuoksen kanssa käyttäen välikuivausta tai ilman sitä. Jotta voitaisiin käyttää hyödyksi sitruunahapon dispergointiominaisuutta fosforia sisältävän yhdisteen yhteydessä ja myös keksinnön liuoksen stabiilisuutta (erityisesti, kun halutaan suhteellisen suuria ryhmän VIB metallien väkevyyksiä), muut menetelmät, joihin liittyy tukiaineen liuotus suuressa tilavuudessa kyllästysliuosta ja tukiaineen kierrätys siinä, ovat edullisia, kuten esimerkiksi huokostilavuus- tai huokoskyllästystekniikka, jatkuva liuoskyllästystekniikka (CSI) yms. Huokoskyllästysmenetelmään liittyy katalyytin tukiaineen kasto kyllästysliuokseen, jolla on tavallisesti riittävä tilavuus tukiaineen huokosten käyttämiseksi ja sopivassa tilanteessa sitä voi olla jopa n. 10 % ylimäärin. Aktiivisten komponenttien väkevyydet liuoksessa kyllästyksen aikana tällä tekniikalla voivat olla jonkin verran korkeammat kuin mitä käytetään muissa menetelmissä, koska liuoksen koostumus määrää suoraan aktiivisten komponenttien suhteet lopullisessa katalyytissä.

Tämän keksinnön kyllästysliuosta voidaan käyttää katalyyttisesti aktiivisten komponenttien liittämiseen mihin tahansa lukumäärään huokoisia, tulenkestoisia tuki-

ainehiukkasia. Tässä käytettäväksi sopivia tukiainehiukkasia ovat sellaiset huokoiset amorfiset, tulenkestoiset oksidit, kuten piidioksidi, magnesiumoksidi, piidioksidi-magnesiumoksidi, sirkoniumoksidi, piidioksidi-sirkoniumoksidi, titaanidioksidi, piidioksidi-titaanidioksidi, alumiinioksidi, piidioksidi-alumiinioksidi jne. ja erittäin edullisia ovat tukiaineet, jotka sisältävät gamma-, theta-, delta- ja/tai eta-alumiinioksidia. Gamma-alumiinioksidi on kaikkein edullisin tukiaine. Muita sopivia huokoisia, tulenkestoisia tukiaineita ovat luonnon ja synteettiset kiteiset ja morfiset alumiinisilikaatit ja kiteiset piidioksidit, esim. silikaliitti. Edullisia tukiainehiukkasia, joilla on tässä selostetut edulliset fysikaaliset ominaisuudet, on kaupallisesti saatavana yhtiöiltä Nippon-Ketjen Catalyst Division of Akzo-Chemie ja American Cyanamid, Inc. Edellä esitettyjen oksidien seokset ovat myös mahdollisia, erityisesti, kun ne on valmistettu mahdollisimman homogeenisesti.

Huokoinen, tulenkestoinen oksiditukimateriaali valmistetaan tavallisesti muotokappaleiden muotoon edullisen menetelmän ollessa pursottaa halutun tukiaineen edeltäjäainetta suuttimen läpi, jossa on halutun kokoiset ja muotoiset aukot, minkä jälkeen pursotettu aine leikataan halutun pituisiksi puristeiksi. Tukiainehiukkaset voidaan myös valmistaa hiertämällä (tai pulveroimalla) esikalsinoitu huokoinen, tulenkestoinen oksidi alle n. 100 mikronin hiukkaskokoon ja pursottamalla materiaali.

Geelipursotteiden muotoon valmistetut tukiainehiukkaset esikalsinoidaan yleensä ennen kyllästystä, erityisesti jos gamma-alumiinioksidi on haluttu tukiainemateriaali. Yli 482,2 °C:n lämpötiloja vaaditaan alumiinioksidigeelin konvertoimiseen gamma-alumiinioksidiksi. Tavallisesti käytetään yli n. 593,3 °C:n lämpötiloja tämän muunnoksen aikaansaamiseen ja yleensä käytetään 0,5 - 3 tunnin viipymisaikoja edullisten gamma-alumiinioksidipursotteiden valmistamiseen.

Pursotetuilla hiukkasilla voi olla mikä tahansa poikkileikkausmuoto, ts. symmtrinen tai epäsymmetrinen, mutta useimmiten niillä on symmetrinen poikkileikkausmuoto, erityisesti sylinterimäinen tai monilohkoinen muoto. Hiukkasten poikkileikkauksen halkaisija on tavallisesti n. 0,64 - 3,18 mm, edullisesti n. 0,79 - 2,12 mm ja kaikkein edullisimmin n. 1,06 - 1,69 mm. Edullisia katalyyttikonfiguraatioita ovat poikkileikkausmuodot, jotka muistuttavat kolmilehtistä apilaa, kuten on esitetty esimerkiksi US-patentin 4 028 227 kuvioissa 8 ja 8A. Edulliset apilan muotoiset kappaleet ovat sellaisia, että jokaista poikkileikkauksen "lehteä" rajoittaa n. 270°:n ympyränkaari, jonka halkaisija on n. 0,51 - 1,27 mm. Muita edullisia kappaleita ovat ne, joilla on nelilohkoiset poikkileikkausmuodot, mukaan luettuna asymmetriset muodot ja symmetriset muodot, kuten US-patentin 4 028 227 kuviossa 10. Muita kappaleita on saatavissa yhtiöltä Davison Chemical Company, joka on yhtiön W.R. Grace & Companyn teollisuusryhmä, joilla kappaleilla on rengasmaiset tai miniliittimuodot, kuten on selostettu US-patentissa 4 510 261.

Tukiainehiukkasiin jääneiden aktiivisten komponenttien määrät kyllästyksen aikana riippuvat suuresti tukiainehiukkasten fysikaalisista ominaisuuksista, mm. pinta-alasta, huokostilavuudesta ja huokoskokojakautumasta. Laajasti ottaen tukiainehiukkasilla on pinta-ala n. 10-400 m^2/g ja tyypillisesti yli 100 m^2/g ja edullisesti n. 125 - 400 m^2/g (mitattuna B.E.T.-menetelmällä). Amorfisen tukiaineen kokonaishuokostilavuus mitattuna tavanomaisilla elohopeahuokoisuusmittausmenetelmillä on tavallisesti n. 0,2 - 2,0 cm^3/g, edullisesti n. 0,25 - 1,0 cm^3/g ja kaikkein edullisimmin n. 0,3 - 0,9 cm^3/g. Amorfisilla tukiainehiukkasilla voi olla olennaisesti mikä tahansa huokoskokojakautuma huokoshalkaisijan alueella, joka vaihtelee vain n. 25 Å:sta aina n. 10 000 Å:iin. Tukiainehiukkasten määrätyn huokoskokojakautuman valinta riippuu suureksi

osaksi kulloisestakin vetyprosessointireaktiosta, jota on määrä edistää lopullisella katalyytillä. Esimerkiksi jos halutaan poistaa metallit jäännösöljystä, tukiainehiukkasille valitaan sellainen huokoskokojakautuma, että lopullisessa katalyytissä vähintään n. 5 % huokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on yli 100 Å ja edullisesti keskihuokoshalkaisija on n. 50 - 250 Å. Toisaalta sellaisten tukiainehiukkasten huokosjakautuman, joita käytetään lopullisen katalyytin valmistukseen, joka on tehokas kaasuöljyjen rikin- ja typenpoistossa, tulee sisältää sellaisia huokoskokoja, että lopullisessa katalyytissä on vähintään n. 50 % huokostilavuudesta huokosissa, joiden halkaisija on n. 50 - 150 Å. Kolmen edullisen amorfisen, tulenkestoisen oksiditukiaineen fysikaaliset ominaisuudet, joita tukiaineita käytetään tämän keksinnön katalyyttien valmistukseen, on koottu taulukkoon A seuraavasti:

Taulukko A

Huokoshalkaisija, Å	Tukiaine X, % huokostilavuudesta	Tukiaine Y, % huokostilavuudesta	Tukiaine Z, % huokostilavuudesta
40-50	-	-	4,0
<50	0,8	-	-
50-60	5,7	4,0	16,0
60-70	16,4	15,0	46,0
70-80	29,9	61,0	28,0
>80	-	-	6,0
80-90	24,6	13,0	-
>90	-	7,0	-
90-100	9,8	-	-
100-110	6,6	-	-
110-120	1,6	-	-
120-130	0,8	-	-
>130	5,7	-	-
Huokostilavuus cm^3/g (Elohopeahuokosmittari)	0,61	0,63	0,58
Keskivertohuokoshalkaisija, Å (Elohopeahuokosmittari)	88	76	67
Pinta-ala m^2/g (B.E.T.-menetelmä)	250	290	300

Kyllästyksen jälkeen tukiaine kuivataan ja kalsinoidaan katalyytin valmistamiseksi, joka sisältää aktiivisia komponenttejä halutuissa suhteissa. Kyllästetyt tukiainehiukkaset voidaan kuivata ja sen jälkeen kalsinoida vähintään 398,9 °C:n lämpötilassa ja edullisesti n. 371,1 - 760,0 °C:ssa aktiivisten metallien konvertoimisek-

si niiden oksidimuotoihin. Kuitenkin kyllästetyt tukiainehiukkaset, jotka sisältävät merkittävän osan nikkeliä, kalsinoidaan edullisesti alle n. 537,8 °C:n lämpötilassa, vaikka tukiainehiukkaset, jotka sisältävät merkittäviä määriä kobolttia, voidaan edullisesti kalsinoida aina n. 760 °C:ssa. Edelleen, kun kalsinoidaan tukiainehiukkasia, jotka on kyllästetty tämän keksinnön liuoksella, joka sisältää ryhmän VIII tukiainehiukkasten yli sekä typen oksidien (NO ja NO_2) että hiilidioksidin (CO_2) poistamiseksi, joita muodostuu eksotermisissä reaktioissa, joita liittyy nitraatti- ja sitruunahappokomponentin hajoamiseen.

Kyllästettyjen tukiainehiukkasten kalsinointi johtaa siihen, että oleellinen osa sitruunahaposta poistuu hajoamalla. Kuitenkin hivenmääriä hiiltä saattaa jäädä jäljelle kalsinoinnin jälkeen ja yleensä lopullinen koostumus sisältää alle 0,5, edullisesti alle 0,1 ja kaikkein edullisimmin 0 paino-% hiiltä alkuainehiileksi laskettuna.

Toinen tämän keksinnön epätavallinen piirre on, että kyllästettyjen tukiainehiukkasten kalsinoinnin jälkeen ei ole todettu mitään kiteisiä kerrostumia tai kiteisiä kasautumia, jotka johtavat lopullisen katalyytin aktiivisuuden tai stabiilisuuden huononemiseen. Suurempi aktiivisen komponentin tasaisuus katalyyttihiukkasissa parantaa tyypillisesti aktiivisuutta. Aktiivisten komponenttien, kuten metallien ja niiden oksidien tai sulfidien tasaisemmin jakautuneen kerroksen muodostus riittävänä pitoisuutena koko katalyytin tukiaineen pinta-alalle saa aikaan katalyytin kosketuspinnan tehokkaamman hyväksikäytön. Aktiivisten komponenttien paremmin dispergoitujen muotojen kerrostamisen tukiainehiukkasille kyllästysliuoksesta, joka sisältää sekä sitruunahappoa että fosforia, arvellaan vastaavan ainakin osittain keksinnön katalyyttien parnatuneesta aktiivisuudesta liuoksella vähentää katalyyttikomponenttien rikastumista epäaktiivisiksi kiteisiksi lajeiksi tukiaineelle.

Keksinnön katalyytin lopullinen koostumus sisältää ryhmän VIB metallikomponenttiä ja fosforikomponenttiä ja valinnaisesti ryhmän VIII metallikomponenttiä tukiainehiukkasten pinnalla. Lopullisen katalyyttikoostumuksen fysikaaliset ominaisuudet eroavat tavallisesti tukiainehiukkasten ominaisuuksista alle 25 %:lla. Lopullinen koostumus sisältää yleensä vähintään n. 3 ja edullisesti n. 5 - 50 paino-% ryhmän VIB metallikomponenttejä trioksideinä laskettuna ja vähintään n. 0,5 ja edullisesti 0,5-5 paino-% fosforikomponenttejä P:ksi laskettuna. Jos ryhmän VIII metallikomponenttejä on läsnä, lopullinen katalyytti sisältää n. 0,5 - 10 paino-% ja tavallisesti n. 2-6 paino-% niitä monoksidiksi laskettuna. Erittäin edullinen tässä käyttökelpoinen katalyytti sisältää n. 17-27 paino-% ryhmän VIB metallikomponenttejä trioksidiksi laskettuna, n. 0,5 - 5 paino-% ryhmän VIII metallikomponenttejä monoksidiksi laskettuna ja n. 1 - 4 paino-% fosforikomponenttejä P:ksi laskettuna.

Rikinpoisto- ja typenpoistotarkoituksiin on myös edullista, että lopullinen katalyyttikoostumus sisältää yli 10 paino-% ja kaikkein edullisimmin n. 17 - 30 paino-% ryhmän VIB metallikomponenttejä, edullisesti n. 1-4 paino-% fosforikomponenttejä ja edullisesti alle n. 6 paino-% ja kaikkein edullisimmin n. 1 - 5 paino-% ryhmän VIII metallikomponenttejä. ESimerkiksi katalyyttikoostumus sisältää n. 17 - 30 paino-% molybdeenikomponenttejä, n. 0,5 - 5 paino-% fosforikomponenttejä ja n. 1 - 6 paino-% nikkeli- tai kobolttikomponenttejä ja sen pinta-ala on n. 100 - 400 m^2/g, huokostilavuus n. 0,15 - 1,2 cm^3/g ja huokoskokojakautuma, jossa vähintään 50 % koko huokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on n. 50 - 150 Å.

Toisessa edullisessa toteutusmuodossa, jossa katalyyttiä käytetään metallinpoistoreaktioiden edistämiseen jäännösöljyraaka-aineessa, lopullinen koostumus sisältää n. 3 - 17 paino-% ryhmän VIB metallikomponenttejä MoO_3:ksi

laskettuna, korkeintaan n. 5 paino-% ryhmän VIII metallikomponenttejä monoksidiksi laskettuna ja korkeintaan n. 4 paino-% fosforikomponenttejä P:ksi laskettuna. Tällaisen katalyytin valmistukseen käytetyssä kyllästysliuoksessa sitruunahapon ja MoO_3:n välinen moolisuhde on tyypillisesti yli 0,5:1 ja tavallisesti välillä n. 0,5:1 - 1:1. Esimerkiksi katalyytti sisältää n. 3 - 17 paino-% molybdeenikomponenttejä korkeintaan n. 4 paino-% fosforikomponenttejä ja korkeintaan n. 3 paino-% koboltti- tai nikkelikomponenttejä ja sen pinta-ala on n. 25 - 300 m^2/g, huokostilavuus n. 0,4 - 1,5 cm^3/g ja huokoskokojakautuman, jossa vähintään 5 % kokonaishuokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on yli 100 Å. Erittäin edullisen katalyytin keskivertohuokoshalkaisija on n. 135 - 165 Å.

Tavallisesti edullinen vetyprosessointikatalyytti valmistetaan sellaisista tukiaineista kuin taulukossa A on selostettu siten, että sillä on kapea huokoskokojakautuma, jossa vähintään n. 75 %, edullisesti vähintään n. 80 % ja kaikkein edullisimmin vähintään 85 % kokonaishuokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on n. 50 - 130 Å. Tavallisesti katalyytissä (kuten katalyytissä, joka on valmistettu tukiaineesta X taulukossa A) on alle n. 10 % kokonaishuokostilavuudesta huokosissa, joiden halkaisija on alle n. 50 Å ja edullisesti alle n. 10 % tai 0,05 cm^3/g huokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on yli n. 130 Å. Lopullisessa katalyytissä on edullisesti alle n. 0,05 cm^3 tai alle n. 10 % kokonaishuokostilavuudesta huokosissa, joiden halkaisija on yli 110 Å (kuten katalyytillä, joka on valmistettu tukiaineista Y tai Z taulukossa A).

Toinen tämän keksinnön edullisen katalyytin huokoisuuspiirre on niiden huokosten kapea huokoskokojakautuma, joiden halkaisija on suurempi kuin keskivertohuokoshalkaisija. (Tässä käytettynä keskivertohuokoshalkaisija on huokoshalkaisija, joka edustaa katalyyttiä tai tukiainetta

huokoskoon jakautumakäyrällä, jossa ordinaatalle merkityn kokonaishuokoskoon derivaatta abskissalle merkityn huokoshalkaisijan funktiona on maksimissaan.) Katalyytin keskivertohuokoshalkaisija on tavallisesti välillä n. 50-115 Å, edullisesti n. 55 - 100 Å ja kaikkein edullisimmin n. 60 - 90 Å. Tavallisesti vähintään n. 40 % kokonaishuokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on välillä, joka on keskivertohuokoshalkaisijasta n. 90 Å, edullisesti alle n. 50 Å ja kaikkein edullisimmin alle n. 25 Å keskivertohuokoshalkaisijan yläpuolelle. Mitä pieniin huokosiin tulee, vähintään n. 40 % kokonaishuokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on välillä, joka on keskivertohalkaisijasta alle n. 50 ja edullisesti alle 25 Å keskivertohuokoshalkaisijan alapuolelle.

Eräs edullinen katalyytti, jota käytetään tässä keksinnössä, sisältää n. 1 - 6 paino-% ryhmän VIII metallikomponenttejä monoksidiksi laskettuna, n. 17 - 35 paino-% ryhmän VIB metallikomponenttejä trioksidiksi laskettuna ja n. 1 - 6 paino-% fosforikomponenttja P:ksi laskettuna huokoisella tulenkestoisella oksiditukiaineella, joka koostuu olennaisesti gamma-alumiinioksidista (kuten tukiaine X taulukossa A). Kaikkein edullisimpia ryhmän VIII ja ryhmän VIB metalleja tässä toteutusmuodossa ovat koboltti ja molybdeeni samassa järjestyksessä. Tämän katalyytin fysikaalisia ominaisuuksia ovat kokonaishuokostilavuus n. 0,30 - 0,50 cm^3/g, pinta-ala n. 125 - 225 m^2/g ja keskivertohuokoshalkaisija n. 80 - 110 Å.

Toinen erittäin edullinen katalyytti, joka on valmistettu sellaisista tukiaineista kuin taulukon A tukiaineet Y ja Z, sisältää n. 1 - 6 paino-% nikkelikomponenttiä NiO:ksi laskettuna, n. 17 - 30 paino-% molybdeenikomponenttejä MoO_3:ksi laskettuna ja n. 1 - 6 paino-% fosforikomponenttejä P:ksi laskettuna tukiaineella, joka sisältää gamma-alumiinioksidia. Tämän katalyytin pinta-ala on n. 125 - 250 m^2/g, keskivertohuokoshalkaisija n. 60 - 90 Å

ja edullisesti n. 70 - 85 Å ja huokoskokojakautuma, jossa alle 10 % huokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on yli 110 Å. On myös edullista, että tämä katalyytti sisältää vähintään n. 70 % huokostilavuudesta huokosissa, joiden halkaisija on välillä, joka on n. 20 Å keskivertohuokoshalkaisijan yläpuolelta n. 20 Å sen alapuolelle. Kuten jäljempänä esimerkissä I esitetään, erittäin edullinen katalyyttitoteutusmuoto sisältää alle 2 ja edullisesti n. 22 - 24,5 paino-% molybdeenikomponenttejä, alle 4,5 ja edullisesti n. 2 - 3,8 paino-% nikkelikomponenttejä ja alle 3 ja edullisesti n. 1,5 - 2,8 paino-% fosforikomponenttejä P:ksi laskettuna.

Kalsinoinnin jälkeen lopullinen katalyytti aktivoidaan yleensä tavanomaisin keinoin sen aiottuun käyttöön asennetussa hiilivetyöljyn vetyprosessoinnissa. Katalyytti voidaan esimerkiksi aktivoida pelkistämällä aktiiviset komponentit vapaan metallin muotoon, käyttää kalsinoidun oksidin muodossa tai konvertoimalla oksidimuoto sulfidimuodoksi. Kun katalyyttiä käytetään aktiivisten komponenttien ollessa sulfidimuodossa, se voidaan esisulfidoida aktiivisten metallikomponenttien konvertoimiseksi vastaaviksi sulfideiksi. Tavallisesti katalyytit esisulfidoidaan ennen käyttöä saattamalla ne kosketukseen sulfidointikaasun, kuten rikkivety-vetyseosten kanssa, jotka sisältävät n. 1 - 10 tilavuus-% rikkivetyä, lämpötiloissa n. 93,3-648,9 °C. Vaikka katalyytin esisulfidointi on edullista, se ei ole välttämätöntä, koska katalyytti saattaa sulfidoitua "itse seoksessa" lyhyessä ajassa joutuessaan kosketukseen rikkiä sisältävän syöttöraaka-aineen kanssa, jota prosessoidaan vetyprosessointiolosuhteissa.

Tämän keksinnön katalyyttiä voidaan käyttää missä tahansa useista prosesseista, joilla vetyprosessoidaan hiilivetyjä sisältäviä öljyjä ja joissa katalyyttisten komponenttien, jotka sisältävät ryhmän VIB metalleja ja fosforikomponenttejä tai ryhmän VIB ja ryhmän VIII metal-

leja ja fosforikomponenttejä, tiedetään olevan katalyyttisesti tehokkaita, kuten hydrauksessa, dehydrauksessa, vetyrikinpoistossa, hapetuksessa, vetytypenpoistossa, vetymetallinpoistossa, vetyisomeroinnissa, hydrokrakkauksessa, lievässä hydrokrakkauksessa, vetyreformoinnissa yms. Tämän keksinnön prosessilla on ajateltu käsiteltäväksi suhteellisen korkealla kiehuvia, hiilivetyä sisältäviä öljyjä, kuten raakaöljyjä ja synteettisiä raakaöljyjä. Ajateltuja tyypillisiä öljyjä ovat raakaöljyjen yläjakeet, alipaine- ja normaalipainetislauksen jäännösjakeet, kevyesti ja raskaat normaalipaine- ja alipainetisleöljyt, deasfaltoidut öljyt, liuskeöljyt ja bitumihiekasta saadut öljyt, kivihiilikoostumukset jne. Tässä käytettäväksi tarkoitetut tyypilliset hiilivetyöljyt tai niiden seokset voivat sisältää vähintään n. 10 tilavuus-% komponenttejä, jotka kiehuvat normaalisti yli n. 537,8 °C:ssa ja joissakin tapauksissa vähintään 20 tilavuus-%. Muita hiilivetyöljyjä ovat voiteluöljyt, vahat, keroseeni, liuotinnaftat, polttoöljyt, dieselpolttoaineet, suihkumoottoripolttoaineet, raskaat naftat, kevyet naftat, krakkausoperaatioiden kierrätysöljyt, koksaamotisleet, krakattu bensiini, dekantointiöljyt yms.

Yleensä oleellinen osa (ts. vähintään n. 90 tilavuus-%) hiilivetysyötöistä, kuten kaasuöljyissä yms. kiehuu alle n. 593,3 °C:n lämpötilassa, edullisesti alle n. 565,6 °C:ssa ja tavallisesti ne kiehuvat kokonaan välillä n. 37,8 - 593,3 °C ja useimmiten välillä n. 204,4-593,3 °C.

Vaikka olennaisesti mitä tahansa korkealla kiehuvaa hiilivetysyöttöraaka-ainetta voidaan käsitellä vetyprosessoimalla tämän keksinnön katalyytillä, prosessi soveltuu erityisesti (1) kaasuöljyjen käsittelyyn, edullisesti kevyen ja raskaan alipainekaasuöljyn ja vahapitoisten liuskeöljyjen ja (2) raskaiden jäännösjakeiden käsittelyyn, erityisesti käsiteltyjen normaalipaine- ja tyhjötislaus-

jäännösöljyjen, jotka sisältävät alle n. 25, edullisesti alle 5 ppm ja kaikkein edullisimmin alle 3 ppm painosta epäpuhtausmetalleja (vanadiinia, nikkeliä yms.). Rikkiä on tavallisesti läsnä tällaisissa öljyissä määrä, joka ylittää 0,1 paino-% ja usein ylittää 1,0 paino-%; kuitenkin erityisen edullinen määrä on n. 0,1 - 0,5 paino-%. Syöttöraaka-aine sisältää epämieluisia määriä typpeä, tavallisesti yli n. 22 ppm:n ja usein n. 2 - 5 000 ppm:n pitoisuuksia painosta. Tavallisesti syöttöraaka-aine sisältää alle 200 ppm painosta nikkeli- ja vanadiiniepäpuhtausmetalleja laskettuna Ni:ksi ja V:ksi edullisten syöttöraaka-aineiden sisältäessä alle 20 ppm ja kaikkein edullisimmin alle 5 ppm painosta mainittuja materiaaleja. Syöttöraaka-aine voi sisältää vahamaisia komponenttejä, esim. n-parafiinejä ja hieman haarautuneita parafiinejä ja sillä voi näin ollen olla korkea jähmettymispiste, esim. vähintään n. -1,1 °C.

Katalyyttiä voidaan käyttää joko kiinteänä, kuohuvana, lietettynä tai leijutettuna hiukkasten kerroksena (mutta tavallisimmin kiinteänä kerroksena) sopivassa reaktioastiassa, johon käsiteltävä hiilivetyöljy syötetään ja saatetaan vetyprosessointiolosuhteisiin, joita ovat korotettu kokonaispaine, lämpötila ja vedyn osapaine. Tällaisissa olosuhteissa hiilivetyöljy ja katalyytti saatetaan vedyn osapaineesee, joka on tavallisesti välillä n. 790-27 681 kPa, tilavuusvirtausnopeudella, joka on tavallisesti välillä n. 0,05 - 20 LHSV halutunasteisen vetyprosessoinnin, esimerkiksi metallinpoiston, rikinpoiston ja/tai typenpoiston aikaansaamiseksi, ts. esimerkiksi rikkiä, typpeä ja metallia sisältävien yhdisteiden halutunasteisen konversion aikaansaamiseksi rikkivedyksi, ammoniakiksi ja metallimuodoiksi, jotka kyetään kerrostamaan katalyyttiin. Tämän keksinnön katalyytti on erityisen tehokas rikinpoisto-, typenpoisto- ja metallinpoistoreaktioihin erityisesti, kun sitä käytetään hiilivetyöljyjen, kuten kaasuöljyjen ja jäännösjakeiden prosessointiin.

Hiilivetyöljyjen vetyprosessoinnissa katalyytti pidetään tavallisesti vetyprosessointireaktorissa kiinteänä kerroksena syöttöraaka-aineen kulkiessa kerran alaspäin sen läpi. Joissakin tapauksissa yksi tai useampia lisäreaktoreita voidaan lisätä tähän yhteen reaktoriin joko sarjaan tai rinnan. Jos syöttöraaka-aineessa on epätavallisen paljon organometalliyhdisteitä, sitä voidaan esikäsitellä yhdessä tai erikseen käyttäen tavanomaista vetymetallinpoistokatalyyttiä tai tämän keksinnön vetymetallinpoistokatalyyttiä ja erityisesti vetymetallinpoistokatalyyttiä, jonka huokostilavuudesta oleellinen määrä on huokosissa, joiden halkaisija on suurempi kuin halkaisija, joka vastaa tämän keksinnön katalyytin keskimääräistä huokostilavuutta.

Tyypilliset vetyprosessointiolosuhteet, jotka soveltuvat vetytypenpoistoon, vetyrikinpoistoon tai jotka tuottavat yli n. 10 tilavuus-%:n konversion yli 537,8 °C:ssa kiehuvasta öljyjakeesta nestemäisiksi tuotteiksi, jotka kiehuvat 537,8 °C:ssa tai sen alapuolella, esitetään seuraavassa taulukossa I:

Taulukko I

Käyttöolosuhteet	Sopiva alue	Edullinen alue
Vetypaine, kPa	260,0 - 482,2	315,6 - 454,4
Tilavuusvirtausnopeus	1 480 - 27 680	3 549 - 17 339
LHSV	0,05 - 5,0	0,1 - 3,0
Vedyn kierrätysnopeus m^3/m^3	89,2 - 2 675	178,3 - 1 873

Yleensä vetyprosessoinnin aikana ylläpidetty vedyn osapaine on yli 50 % kokonaispaineesta. Tavallisesti kertaläpäisyoperaatiossa vedyn osapaine on välillä n. 85-95 % kokonaispaineesta, kun kierrätysoperaatiossa vedyn osapaine on jonkin verran alempi, ts. välillä 80 - 85 % kokonaispaineesta.

Tämän keksinnön vetyprosessointi voi sisältää syöttöraaka-aineen rikinpoiston ja typenpoiston joko sarjassa tai samanaikaisesti. Samanaikaiseen rikinpoistoon, typenpoistoon ja raskaan komponentin (yli 537,8 °C:n komponenttien) konversioon, jollaista tässä käytetään, liittyy hiilivetyöljyraaka-aineen saattaminen kosketukseen tässä paljastetun hiukkasmaisen katalyytin kanssa olosuhteissa, jotka saavat aikaan (1) pienemmän rikki- ja typpipitoisuuden poistovirtaan ja (2) suuremman prosenttimäärän nestemäisiä tuotteita, jotka kiehuvat 537,8 °C:ssa tai sen alapuolella, poistovirtaan kuin syöttöraaka-aineessa on. Syöttöraaka-aineen sarjassa tapahtuvaan rikinpoistoon ja typenpoistoon kosketuksessa tämän keksinnön katalyyttiin liittyy rikin ja typen poisto syöttöraaka-aineesta joko ennen tai jälkeen syöttöraaka-aineen joutumista kosketukseen katalyytin kanssa, joka on tehokas poistamaan oleellisen osan epäpuhtausmetalleista syötöstä.

Edullinen toteutusmuoto, jossa käytetään hyväksi tämän keksinnön katalyyttiä, käsittää yhdistetyn vetymetallinpoisto-, vetyrikinpoisto- ja vetytypenpoistoreaktiovyöhykkeen, jossa keksinnön katalyytti on sijoitettu kiinteän kerroksen alavirtausosaan suhteessa katalyyttikerroksen ylävirtausosaan, joka sisältää metallinpoistokatalyyttiä, jonka keskihuokoshalkaisija on vähintään 30 Å suurempi kuin tämän keksinnön katalyytin huokoshalkaisija. Verrattuna vastaavan kapean huokoskokojakautuman katalyytin käyttöön, joka on valmistettu ilman sitruunahappoa kyllästysliuoksessa tai tarkemmin sanoen ilman sitruunahappoa, jonka moolisuhde MoO_3:iin on alle 1:1, katalyyttikerroksen alavirtauksen puolella, tämän keksinnön katalyytillä on parempi aktiivisuus ja se saa yllättäen aikaan stabiilimman prosessin typen ja rikin poistamiseksi ja yli 537,8 °C:ssa kiehuvien komponenttien konvertoimiseksi alle 537,8 °C:ssa kiehuviksi komponenteiksi öljyssä.

Tätä keksintöä valaistaan tarkemmin seuraavilla esimerkeillä, jotka kuvaavat tiettyjä tapoja tämän keksin-

nön toteuttamiseksi ja joiden ei ole tarkoitettu rajoittavan keksinnön suojapiiriä, joka määritellään liitteenä olevissa patenttivaatimuksissa.

Esimerkki I

Katalyytti, katalyytti A, joka on valmistettu tämän keksinnön mukaisesti, testataan tyypillisissä vetyrikinpoisto-olosuhteissa tarkistuskatalyyttiä, katalyyttiä X vastaan. Katalyyteillä A ja X on 1,27 mm:n kolmilohkoinen poikkileikkausmuoto ja niiden nimelliskoostumuksiin sisältyy 25,0 paino-% molybdeenikomponenttejä MoO_3:ksi laskettuna, 4,0 paino-% nikkelikomponenttejä NiO:ksi laskettuna, 3,0 paino-% fosforia P:ksi laskettuna ja loput gamma-alumiinioksidia. Tämän keksinnön katalyytti A valmistetaan seuraavasti.

Keksinnön kyllästysliuos valmistetaan asettamalla 47 g ammoniumheptamolybdaattia (AHM) dekantterilasiin, joka sisältää 47 ml vettä ja liuottamalla osittain AHM sekoittamalla yhden minuutin ajan. Liukenematon AHM liuotetaan sekoittamalla saatuun liuokseen n. 17 g 85-%:ista fosforihappoa (H_3PO_4). AHM:n liuotuksen jälkeen 14 g sitruunahappoa (monohydraatti) liuotetaan saatuun liuokseen, jolloin sitruunahapon (monohydraatiksi laskettuna) ja AHM:n (MoO_3:ksi laskettuna) väliseksi moolisuhteeksi saadaan 0,2:1. Nikkelinitraattia [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] liuotetaan sitten 24 g:n määrä saatuun liuokseen. Nikkelinitraatin liuotuksen jälkeen saadaan kyllästysliuos, jonka tilavuus on 70 ml ja pH 0,3. Tämä liuos on stabiili ja sitä voidaan säilyttää kaksi viikkoa tai pitempään ennen kyllästystä.

Gamma-alumiinioksiditukihiukkaset (100 g), joilla on taulukossa II esitetty huokoskokojakautuma, saatetaan sitten kosektukseen kyllästysliuoksen kanssa. Oleellisesti koko 70 ml kyllästysliuosta imeytyy tukiaineeseen.

Kyllästetyn koostumuksen annetaan seistä (vanhentua) kaksi tuntia, minkä jälkeen sitä uunikuivataan 110 °C:ssa ja kalsinoidaan sitten 482,2 °C:ssa puoli tun-

tia virtaavassa ilmassa. Lopullisella katalyytillä on taulukossa II esitetty huokoskokojakautuma. Katalyytti X valmistetaan samalla tavoin ja samasta tukiaineesta kuin katalyytti A, paitsi että sitruunahappoa ei lisätä kyllästysliuokseen.

Taulukko II

Huokoskokojakautumat ja pinta-alat

Huokoshalkaisija, Å	Tukiaine % kokonaishuokostilavuudesta	Katalyytti A % kokonaishuokostilavuudesta
<40	0,9	0,6
40-50	1,8	1,8
50-60	10,0	3,5
60-70	36,4	9,8
70-80	34,0	20,6
80-90	7,8	30,3
90-100	1,0	18,0
100-110	1,8	7,4
>110	6,3	8,0
Kokonaishuokostilavuus (Elohopeahuokosmittari)	0,55	0,34
Pinta-ala, m^2/g (B.E.T.-menetelmä)	300	175
Keskivertohuokoshalkaisija, Å (Elohopeahuokosmittari)	68	82

Koe suoritetaan saattamalla katalyytit eri ajoissa kosketukseen taulukossa III esitetyn syöttöraaka-aineen

kanssa vetyprosessointiolosuhteissa. Kuitenkin jokaisen ajon lopussa vastaavat katalyytit esisulfidoidaan saattamalla ne n. 16 - 20 tunniksi kosketukseen kaasun kanssa, joka sisältää 90 tilavuus-% H_2 ja 10 tilavuus-% H_2S, joka virtaa nopeudella 124,6 l/min (yhden ilmakehän paine). Lämpötila esisulfidoinnin aikana on aluksi huoneenlämpötilassa, nostetaan vähitellen, kunnes 371,1 °C on saavutettu ja lasketaan sitten 287,8 °C:seen, jolloin katalyytti saatetaan kosketukseen syöttöraaka-aineen kanssa.

Taulukko III

Syöttöraaka-aineen ominaisuudet

Syötön kuvaus	Alipainekaasuöljy
Omapaino, °API	23,2
Rikki, paino-%	1,8
Kokonaistyppi, paino-%	0,312
Emäksinen typpi, paino-%	0,129
Jähmettymispiste, °C	- 18
ASTM D-1160, tilavuus-%	tislaus, °C
Alkukiehumispiste/5	85,0/271,1
10/20	283,3/302,8
30/40	318,3/333,9
50/60	352,8/366,1
70/80	381,7/394,4
90/95	410,0/424,4
Loppupiste	436,1

Osa syöttöraaka-aineesta johdetaan alaspäin reaktoriastian läpi ja saatetaan erillisissä ajoissa kosketukseen katalyytin A ja katalyytin X kanssa yksivaiheisessa, yhden läpäisykerran systeemissä käyttäen kerran läpimenevää vetyä. Käyttöolosuhteet kummassakin ajossa kootaan yhteen seuraavasti: kokonaispaine 9 754 kPa, 2,0 LHSV, vedyn nopeus 1 070 m^3/m^3 ja alkulämpötila 382,2 °C.

Olettaen, että katalyyttiä käytetään 60 tunnin kohdalla tarkistusvetyprosessissa mielivaltaisella aktiivi-

suudella 100, keksinnön katalyytin A ja katalyytin X suhteelliset aktiivisuudet typenpoistossa ja rikinpoistossa määritetään laskemalla ja taulukoidaan katalyyttiin X verraten taulukkoon IV. Nämä typenpoiston aktiivisuusmääritykset perustuvat typenpoiston reaktionopeuksien vertailuun, jotka on saatu seuraavan standardiyhtälön mukaisen kokeen tuloksista, jossa typenpoistolle oletetaan ensimmäisen kertaluokan kinetiikka:

$$\text{Suhteellinen typen poistoaktiivisuus} = \frac{\ln [C_f/C_p]}{\ln [C_{fr}/C_{pr}]} \times 100$$

jossa C_{fr} ja C_{pr} ovat typenpitoisuudet syötössä ja tarkistusprosessissa käytetyllä katalyytillä saadussa tuotteessa samassa järjestyksessä ja C_f ja C_p ovat typen pitoisuudet syötössä ja tarkistukseen verrattavalla katalyytillä saadussa tuotteessa samassa järjestyksessä. Nämä rikinpoiston aktiivisuusmääritykset perustuvat reaktionopeuksien vertailuun rikinpoistossa, jotka on saatu seuraavan standardiyhtälön mukaisen kokeen tuloksista, jossa rikinpoistolle oletetaan puolentoista kertaluokan kinetiikka:

$$\text{Suhteellinen rikin poistoaktiivisuus} = \frac{(1/S_p)^{1/2} - (1/S_f)^{1/2}}{(1/S_{pr})^{1/2} - (1/S_{fr})^{1/2}} \times 100$$

jossa S_{fr} ja S_{pr} ovat rikin pitoisuudet syötössä ja tarkistuskatalyytillä saadussa tuotteessa samassa järjestyksessä ja S_f ja S_p ovat rikin pitoisuuksia syötössä ja tarkistukseen verrattavalla katalyytillä saadussa tuotteessa samassa järjestyksessä.

Suhteellinen tilavuusaktiivisuus (RVA) typen ja rikin kokonaiskonversiolle, joka saatiin kullakin katalyytillä, esitetään taulukossa IV. Taulukon IV tulokset osoittavat, että katalyytti A, joka on valmistettu kylläs-

tysliuoksesta, joka sisältää sitruunahappoa ja MoO_3:a moolisuhteessa alle 1:1, yhdensuuntaisesti aktiivisempi (ts. vähintään n. 10 %) kuin olennaisesti sama katalyytti, joka on valmistettu ilman sitruunahappoa kyllästysliuoksessa.

Taulukko IV

Katalyytti	RVA emäksisellä typellä $(N)_{(b)}$	Kokonaistypellä $N_{(t)}$	Rikillä, S
A	112	115	115
X	100	100	100

Esimerkki II

Esimerkin I katalyytti X ja keksinnön toinen katalyytti, katalyytti B, testataan erillisissä ajoissa esimerkin I syöttöraaka-aineen vetyprosessoinnissa samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä I.

Katalyytti B valmistetaan samalla tavoin kuin katalyytti A esimerkissä I, paitsi että AHM- ja fosforihappomääriä vähennetään. Sitruunahappoa (12 g) lisätään määrä, joka aikaansaa sitruunahapon ja MoO_3:n väliseksi moolisuhteeksi 0,2:1. Saatujen kyllästysliuosten pH on 0,35.

Kuivatulla ja kalsinoidulla valmiilla katalyytillä on taulukossa V esitetty nimelliskoostumus.

Taulukko V

Katalyytti	MoO_3	NiO	P	$N_{(b)}$	$N_{(t)}$	S
X	25,0	4,0	3,0	100	100	100
B	23,9	3,5	2,6	124	123	133

Taulukon V tulokset osoittavat, että katalyytti B, joka sisältää vähemmän fosfori- ja polybdeenikomponenttejä kuin katalyytti X (tai katalyytti A esimerkissä I), on myös aktiivisempi typenpoistossa ja rikinpoistossa kuin katalyytti X (tai katalyytti A esimerkissä I).

Vaikka nyt on kuvattu keksinnön erikoistoteutusmuotoja, on luonnollisesti ymmärrettävä, ettei keksintö ra-

joitu niihin, sillä monia ilmeisiä muunnoksia voidaan tehdä ja tarkoituksena on sisällyttää tähän keksintöön mitkä tahansa sellaiset muunnokset, jotka sattuvat liitteenä olevissa patenttivaatimuksissa määritellyn keksinnön suojapiirin puitteisiin.

Patenttivaatimukset:

1. Vesipitoinen kyllästysliuos katalyyttikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää yhden tai useampia liuenneita ryhmän VIB metallikomponenttejä, yhtä tai useampia fosforikomponenttejä ja sitruunahappoa moolisuhteessa mainittuihin ryhmän VIB metallikomponentteihin, joka on alle 1:1 laskettuna sitruunahapon suhteena ryhmän VIB metallin trioksidiin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi yhtä tai useampia ryhmän VIII metallikomponenttejä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kyllästysaineliuos, t u n n e t t u siitä, että sen pH on alle 1,0.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään n. 3 paino-% mainittuja ryhmän VIB metallikomponenttejä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään n. 17 paino-% mainittuja ryhmän VIB metallikomponenttejä.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään n. 1,0 paino-% mainittuja fosforikomponenttejä.

7. Patenttivaatimuksen 2 tai minkä tahansa siitä riippuvan patenttivaatimuksen mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään n. 0,5 paino-% mainittuja ryhmän VIII metallikomponenttejä.

8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että mainittu moolisuhde on välillä n. 0,05:1 - 0,9:1.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että mainittu moolisuhde on välillä n. 0,1:1 - 0,5:1.

10. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että mainitut ryhmän VIB metallikomponentit sisältävät molybdeeniä.

11. Patenttivaatimuksen 2 tai minkä tahansa siitä riippuvan patenttivaatimuksen mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että mainitut ryhmän VIII metallikomponentit sisältävät kobolttia ja nikkeliä.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää sekä molybdeenikomponenttejä että koboltti- tai nikkelikomponenttejä.

13. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että mainitut fosforikomponentit sisältävät fosforihappoa.

14. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että mainitut fosforikomponentit P:ksi laskettuna muodostavat vähintään 10 paino-% mainituista ryhmän VIB metallikomponenteista trioksidiksi laskettuna.

15. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää riittäviä pitoisuuksia mainittuja ryhmän VIB metallikomponenttejä, mainittuja fosforikomponenttejä ja mainittua sitruunahappoa lopullisen katalyyttikoostumuksen aikaansaamiseksi, joka sisältää vähintään n. 3 paino-% mainittuja ryhmän VIB komponenttejä ja vähintään n. 0,3 paino-% mainittuja fosforikomponenttejä.

16. Patenttivaatimuksen 2 tai minkä tahansa siitä riippuvan patenttivaatimuksen mukainen kyllästysliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää riittävät pitoisuudet mainittuja ryhmän VIB metallikomponenttejä, mainittuja fosforikomponenttejä, mainittuja ryhmän VIII metallikomponenttejä ja mainittua sitruunahappoa lopullisen katalyyttikoostumuksen aikaansaamiseksi, joka sisältää

vähintään n. 3 paino-% mainittuja ryhmän VIB metallikomponenttejä, vähintään 0,5 paino-% mainittuja ryhmän VIII metallikomponenttejä ja vähintään n. 0,3 paino-% mainittuja fosforikomponenttejä.

17. Menetelmä katalyyttikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa kyllästetään tukiainehiukkasia minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 16 mukaisella vesipitoisella kyllästysliuoksella ja kalsinoidaan kyllästetyt tukiainehiukkaset.

18. Katalyyttikoostumus, joka sisältää n. 22-24,5 paino-% ryhmän VIB metallikomponenttejä trioksidiksi laskettuna, n. 2 - 4,5 paino-% ryhmän VIII metallikomponenttejä monoksidiksi laskettuna ja n. 1,5 - 2,8 paino-% fosforikomponenttejä P:ksi laskettuna, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 17 mukaisella menetelmällä.

19. Katalyyttikoostumus, joka sisältää n. 17-27 paino-% ryhmän VIB metallikomponenttejä, n. 1,0-4,0 paino-% fosforikomponenttejä ja n. 0,5 - 5,0 paino-% ryhmän VIII metallikomponenttejä, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 17 mukaisella menetelmällä.

20. Patenttivaatimuksen 18 tai 19 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että sillä on huokoskokojakautuma, jossa vähintään 75 % koko huokostilavuudesta on huokosissa, joiden halkaisija on n. 50 - 130 Å ja jonka keskivertohuokoshalkaisija on n. 55 - 100 Å.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että sen koko huokostilavuudesta alle 10 % on huokosissa, joiden halkaisija on yli 110 Å.

22. Katalyyttikoostumus, joka sisältää n. 3-17 paino-% molybdeenikomponenttejä MoO_3:ksi laskettuna, n. 0,05 - 4,0 paino-% nikkeli- ja kobolttikomponenttejä mo-

noksidiksi laskettuna, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 17 mukaisella menetelmällä ja sillä on huokoskokojakautuma, joka sisältää vähintään n. 5 % huokostilavuudesta huokosissa, joiden halkaisija on yli 100 Å.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että sen keskivertohuokoshalkaisija on n. 135 - 165 Å.

24. Typpeä tai rikkiä sisältävän hiilivetyöljyn katalyyttinen vetyprosessi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan patenttivaatimuksen 17 mukaisella menetelmällä valmistettu tai minkä tahansa patenttivaatimuksen 18 - 23 mukainen katalyyttikoostumus kosketukseen mainitun hiilivetyöljyn kanssa vetyprosessointiolosuhteissa, niin että saadaan tuotehiilivetyöljy, joka sisältää vähemmän typpeä tai rikkiä kuin mainittu hiilivetyöljy.

25. Epäpuhtausmetalleja, typpeä tai rikkiä sisältävän hiilivetyöljyn katalyyttinen vetyprosessi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan patenttivaatimuksen 22 tai 23 mukainen katalyyttikoostumus kosketukseen mainitun hiilivetyöljyn kanssa vetyprosessointiolosuhteissa, niin että saadaan tuotehiilivetyöljy, joka sisältää vähemmän typpeä, rikkiä tai epäpuhtausmetalleja kuin mainittuun hiilivetyöljyyn sisältyy.