

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

347-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07. 08. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.08.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/95401850**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 07. 98**
(**Věstník č. 7/98**)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/03555**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/05948**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 23/63
B 01 J 29/08
C 10 G 35/09

(71) Přihlášovatel:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B. V., Hague, NL;

(72) Původce:

Barre Guy, Grand-Couronne, FR;
Grandvallet Pierre, Grand-Couronne, FR;
Lebigre Sylvie, Grand-Couronne, FR;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Katalyzátor a jeho použití

(57) Anotace:

Katalyzátor obsahuje od 0,1 do 15 % hmotn. platiny a/nebo palladia a od 2 do 40 % hmotn. alespoň jednoho kovu z aktiniové řady, přičemž uvedená hmotnostní procenta uvádějí množství kovu vztaženo na celkovou hmotnost kyselého nosiče. Použití tohoto katalyzátoru je v hydrokonverzním postupu, kdy se uhlovodíková surovina obsahující aromatické sloučeniny uvádí do kontaktu s katalyzátorem při zvýšené teplotě a tlaku za přítomnosti vodíku.

CZ 347-98 A3

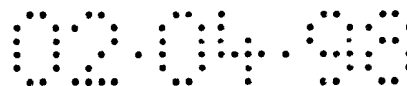
~~kk70759~~Použití ~~Katalyzátoru~~ a jehoOblast techniky:

Předložený vynález se týká použití katalyzátoru v hydrokonverzních postupech, kde se uhlovodíkový olej obsahující aromatické sloučeniny uvádí do kontaktu s vodíkem za přítomnosti tohoto katalyzátoru.

Dosavadní stav techniky:

Katalyzátory pro hydrogenační rafinace jsou ze stavu techniky dobře známé. Obvykle obsahují hydrorafinační katalyzátory alespoň jednu kovovou složku ze skupiny VIII a/nebo alespoň jednu složku kovu ze skupiny VIb nanesenou na nosiči ze žáruvzdorného oxidu. Složka kovu ze skupiny VIII může být na bázi nevzácného kovu, jako je nikl (Ni) a/nebo kobalt (Co), nebo může být na bázi vzácného kovu, jako je platina (Pt) a/nebo palladium (Pd). Výhodné složky kovů skupiny VIB zahrnují složky na bázi molybdenu (Mo) a wolframu (W). Nejběžněji používanými nosičovými materiály ze žáruvzdorného oxidu jsou anorganické oxidy jako silika, alumina a silika-alumina, a aluminosilikáty, jako je modifikovaný zeolit Y. Konkrétními příklady běžných hydrorafinačních katalyzátorů jsou NiMo/alumina, CoMo/alumina, NiW/silika-alumina, Pt/silika-alumina, PtPd/silika-alumina, Pt/modifikovaný zeolit Y a PtPd/modifikovaný zeolit Y.

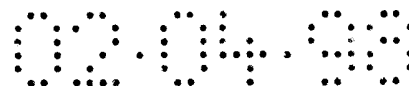
Hydrorafinační katalyzátory se běžně používají v postupech, kdy se přívod uhlovodíkového oleje uvádí do kontaktu s vodíkem, aby se v něm snížil obsah aromatických sloučenin, sloučenin síry a/nebo sloučenin dusíku. Typicky jsou hydrorafinační postupy, kde je hlavním úkolem redukce obsahu aromatických látek, označovány jako hydrogenační procesy, zatímco postupy, soustředující se převážně na



redukování obsahu síry a/nebo dusíku, jsou označovány jako hydrodesulfurační, resp. hydrodenitrogenační. Obvyklé standardy týkající se životního prostředí vyžadují, aby oba, obsah aromatických látek a obsah síry a dusíku v olejových produktech, byly velmi nízké, a obvykle je očekáváno, že specifikace aromatických látek, síry a dusíku se v budoucnu stanou mnohem a mnohem přísnější. Proto se při rafinaci frakcí uhlovodíkového oleje stává stále důležitější schopnost hluboké hydrogenace, hluboké hydrodesulfurace a hluboké hydrodenitrogenace.

V US 4 469 590 je popsán způsob hydrogenace aromatických uhlovodíků, přičemž uvedené aromatické uhlovodíky se uvádějí za hydrogenačních podmínek do kontaktu s určitým katalyzátorem za přítomnosti vodíku a za nepřítomnosti anorganické sloučeniny síry, konkrétně hydrogensulfidu. Použitý katalyzátor obsahuje (i) kov ze skupiny VIII, výhodně palladium, a (ii) parní nosič obsahující oxid přechodového kovu vybraný z oxidu wolframu, oxidu niobu a jejich směsí, složených s nezeolitickým anorganickým oxidem, výhodně aluminou. Parní nosič může přídavně obsahovat oxid kovu vybraný z oxidu tantalu, oxidu hafnia, oxidu chromu, oxidu zirkonia a jejich směsí.

V EP-A-0 653 242 je popsán katalyzátor obsahující platinu a/nebo palladium a molybden a/nebo wolfram na nosičovém žáruvzdorném oxidu. Tento katalyzátor je popsán jako velmi účinný při hydrogenaci aromatických sloučenin přítomných v uhlovodíkovém oleji, dokonce za přítomnosti relativně velkých množství síry a/nebo dusíku, přičemž jeho výkonnost v hydrodesulfuraci a hydrodenitrogenaci je také dobrá. Katalyzátor je popsán jako zejména vhodný pro hydrogenaci plyných olejů, neboť také monoaromatické sloučeniny jsou účinně hydrogenované, což je mnohem obtížnější s tradičními hydrorafinačními katalyzátory. V EP-A-0 653 242 je dále popsáno, že katalyzátory, díky své vynikající hydrogenační aktivitě a dobré desulfurační a denitrogenační aktivitě,

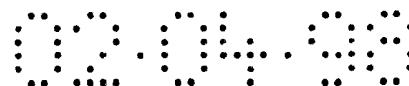


mohou být velmi výhodné při rozvoji jednostupňového postupu ke snižování obsahu aromatických a síru a dusík obsahujících sloučenin. Běžná cesta snižování množství aromatických a jmenovitě síru a dusík obsahujících sloučenin je přes dvoustupňový proces, kdy v prvním stupni dochází zejména k hydrodesulfuraci a/nebo hydrodenitrogenaci, a ve druhém stupni zejména probíhá hydrogenace aromatických sloučenin. Tento dvoustupňový postup je nezbytný, neboť běžné aromatické hydrogenační katalyzátory mají relativně nízkou toleranci k síře a/nebo dusíku, takže vykazují slabou hydrogenační aktivitu za přítomnosti podstatných množství sloučenin obsahujících síru a/nebo dusík. Toto platí zejména pro saturaci monoaromatických látek.

Stejně jako vynález, který je předmětem EP-A-0 653 242, poskytuje předložený vynález postup hydrogenační rafinace s vynikající hydrogenační aktivitou vůči aromatickým látkám, dokonce za přítomnosti podstatných množství síru a dusík obsahujících sloučenin. Předložený vynález také poskytuje postup hydrogenační rafinace umožňující účinnou redukci obsahu aromatických látek, síru obsahujících sloučenin a dusík obsahujících sloučenin v jediném stupni. Předložený vynález navíc poskytuje způsob, kterým se dosáhne vynikající hydrogenační aktivity vzhledem k aromátům, která je přinejmenším stejná jako hydrogenační aktivita postupu popsaného v EP-A-0 653 242, a který má zlepšenou hydrodesulfurační a/nebo hydrodenitrogenační aktivitu. Je zřejmé, že tento postup nabízí zlepšené možnosti pro splnění budoucích specifikací týkajících se nízkého obsahu (mono)aromátů, síry a dusíku.

Předmět vynálezu:

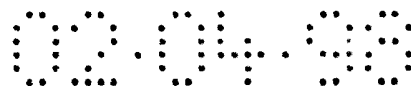
Předložený vynález jako první předmět poskytuje použití katalyzátoru, který obsahuje jako jediné katalyticky účinné kovové složky, od 0,1 do 15 % hmotnostních platiny a/nebo palladia a od 2 do 40 % hmotnostních alespoň jednoho kovu



z aktiniové řady, nanesených na kyselém nosiči, uvedená hmotnostní procenta označují množství kovu vztažené na celkovou hmotnost nosiče, v hydrokonverzním postupu, kde se uhlovodíková vstupní surovina obsahující aromatické sloučeniny uvádí do kontaktu s katalyzátorem při zvýšené teplotě a tlaku za přítomnosti vodíku.

Kombinace kovu platinové skupiny a aktiniové v katalyzátoru byla navržena pro řadu dalších zpracování, a často je v katalyzátoru vyžadována jedna nebo více dalších složek. US-A-5051392 se týká zpracování výfukových plynů, např. z dieselových motorů, použitím katalyzátoru obsahujícího tři kovy; US-A-4886928 popisuje parní dehydrogenační postup použitím trojkového, ale čtyřsložkového, katalyzátoru. US-A-3788977 a ekvivalentní FR-A-2110236, US-A-3929624 a Derwent abstract 75-47166W všechny popisují reformovací postupy ke zvýšení aromatického obsahu uhlovodíkové suroviny použitím složky z platinové skupiny a uranové složky.

V předloženém vynálezu označuje aktiniová řada ty prvky Periodické soustavy prvků, které mají atomové číslo v rozmezí od 89 (Actinium, Ac) do 103 (Lawrentium, Lr). Tyto prvky jsou také někdy označovány jako aktinoidy. Pro účely předloženého vynálezu obohacené formy aktinoidů, např. radioaktivní izotopy, nejsou raději v praxi používány. Katalyticky aktivní kovy, např. platina a/nebo palladium, a kovová složka aktiniové řady, mohou být přítomny v elementární formě, jako oxid, jako sulfid, nebo jako směs dvou nebo více těchto forem. Jak bude podrobně popsáno dále, vhodné postupy přípravy používané pro přípravu předloženého katalyzátoru zahrnují finální stupeň kalcinace na vzduchu, který způsobuje, že katalyticky aktivní kovy budou alespoň částečně konvertovány na své oxidy. Obvykle tento konečný kalcinační stupeň zajistí, že v podstatě všechny katalyticky aktivní kovy konvertují na své oxidy. Pokud je katalyzátor následně uváděn do kontaktu se surovinou obsahující síru, potom



alespoň část z těchto oxidů bude sulfidovaná a tudíž konvertuje na odpovídající sulfidy ("in situ" sulfidace). Za této situace byla pozorována velmi dobrá účinnost katalyzátoru a tedy je považováno za výhodné provedení předloženého vynálezu, když jsou katalyticky aktivní kovy alespoň částečně přítomné v katalyzátoru jako sulfidy. Dále také může být katalyzátor podroben samostatnému předběžnému sulfidačnímu zpracování předtím, než je uveden do kontaktu se surovinou. Stupeň sulfidace kovových oxidů lze regulovat odpovídajícími parametry, jako je teplota a parciální tlak vodíku, hydrogensulfidu, vody a/nebo kyslíku. Oxidy kovů mohou být zcela přeměněny na odpovídající sulfidy, ale výhodně se vytvoří rovnovážný stav mezi oxidy a sulfidy katalyticky účinných kovů, takže katalyticky aktivní kovy jsou přítomny jak jako oxidy, tak jako sulfidy.

Jak bude popsáno mnohem podrobněji dále, katalyzátor použitý v předloženém vynálezu může být výhodně použit v řadě hydrokonverzních postupů. Bylo zjištěno, že katalyzátor je zejména vhodný při hydrorafinaci plynových olejů, tepelně a/nebo katalyticky štěpených destilátů (jako okruh lehkých olejů a okruh štěpených olejů) a směsí dvou nebo více z nich. Tyto oleje obvykle obsahují relativně velké množství aromatických sloučenin, sloučenin obsahujících síru a sloučenin obsahujících dusík. Obsah těchto sloučenin musí být obvykle snížen vzhledem k regulacím, týkajících se životního prostředí. Redukce aromatických sloučenin může být požadována pro dosažení konkrétních technických kvalitativních specifikací, jako je cetanové číslo v případě automobilových plynových olejů, bodu čadivosti v případě tryskových paliv a barvy a stability v případě frakcí mazacích olejů. Pokud se použije katalyzátor v hydrorafinaci plynových olejů, tepelně a/nebo katalyticky krakovaných destilátů a směsí dvou nebo více z nich, požadovaná redukce pro např. splnění specifikací pro automobilový plynový olej může být dosažena v jediném stupni. Bylo zjištěno, že katalyzátory jsou zejména účinné při snižování obsahu

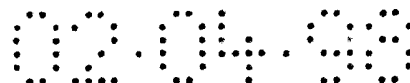


monoaromátů ve finálním produktu, dokonce za přítomnosti podstatných množství sloučenin obsahujících síru, jako je hydrogensulfid, a sloučenin obsahujících dusík.

Katalyzátor použitý v předloženém vynálezu obsahuje jako katalyticky aktivní kovy od 0,1 do 15 % hmotnostních platiny a/nebo palladia, a od 2 do 40 % hmotnostních alespoň jednoho kovu z aktiniové řady. Bylo zjištěno, že pokud se použije nižší obsah katalyticky účinných kovů, stává se aktivita katalyzátoru příliš nízká na to, aby byl komerčně atraktivní. Pokud je, na druhou stranu, množství katalyticky aktivních kovů vyšší než horní uvedené limity, neopravňuje další zvýšení katalytické aktivity cenu množství kovu navíc. To platí zejména pro platinu a palladium. Dobré výsledky mohou být získány s katalyzátory obsahujícími od 3 do 10 % hmotnostních platiny a/nebo palladia a od 5 do 30 % hmotnostních alespoň jednoho kovu z aktiniové řady.

Jak již bylo uvedeno výše, aktiniové řady pokrývají ty prvky z Periodické soustavy prvků, které mají atomové číslo od 89 (aktinium) až do 103 (lawrentium). Výhodně katalyzátor použitý v předloženém vynálezu obsahuje jeden kov z aktiniové řady a preferovanými kandidáty jsou thorium a uran. Z nich je nejvýhodnější uran. S ohledem na složku ze vzácného kovu je výhodné použít pouze palladium. Velmi výhodným katalyzátorem je proto katalyzátor obsahující palladium a uran jako katalyticky aktivní kovy.

Nosičem použitým pro podporu katalyticky aktivních kovů je kyselý nosič. Kyselé nosiče jsou ze stavu techniky známé. Příklady vhodných nosičů pro účely předloženého vynálezu potom zahrnují kyselé nosiče obsahující aluminosilikát nebo siliko-aluminofosfátový zeolit, amorfni silika-aluminu, aluminu, fluoridovou aluminu nebo směs dvou nebo více z nich. Lze očekávat, že typ kyselého nosiče, který se použije, závisí na další aplikaci katalyzátoru. Pro většinu aplikací se však preferuje, aby nosič obsahoval zeolit. Příklady



vhodných zeolitů jsou siliko-aluminofosfáty, jako je SAPO-11, SAPO-31 a SAPO 41, a aluminosilikátové zeolity, jako ferrierit, ZSM-5, ZSM-23, SSZ-32, mordenit, beta-zeolit a zeolity faujasitového typu, jako je faujasit a syntetický zeolit Y. Použití silikoaluminofosfátů se může například uvažovat v postupu pro výrobu olejů na lubrikační bázi, která zahrnuje stupeň hydrokonverze. Obecně je však dávana přednost použití aluminosilikátových zeolitů. Zejména výhodným aluminosilikátovým zeolitem je zeolit Y, který se obvykle používá v modifikované, tedy dealuminované, formě. Zejména při použití katalyzátoru v předloženém vynálezu, jako hydrorafinačního katalyzátoru pro snížení obsahu aromátů a sloučenin obsahujících síru a sloučenin obsahujících dusík, dává se nejvíce přednost použití kyselého nosiče obsahujícího modifikovaný zeolit Y. Zvláště výhodným modifikovaným zeolitem Y je ten, který má jednotnou velikost buněk pod 24,60 Å, výhodně od 24,20 do 24,45 Å a dokonce ještě výhodněji od 24,20 do 24,35 Å, a molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí od 10 do 150, výhodně od 15 do 110 a ještě výhodněji od 30 do 90. Tyto nosiče jsou známé ze stavu techniky, a jejich příklady jsou například popsány v EP-A-0247 678; EP-A-0 303 332 a EP-A-0 512 652. Modifikovaný zeolit Y, který má zvýšený obsah alkalického kovu, obvykle sodíku, jako je popsán v EP-A-0 519 573, může být také výhodně použit.

Spolu s výše zmíněným nosičovým materiálem může nosič také obsahovat pojivový materiál. Použití pojiv v katalyzátorových nosičích je velmi dobře známo ze stavu techniky a výhodná pojiva tedy zahrnují anorganické oxidy, jako je silika, alumina, silika-alumina, boria, zirkonia a titania, a jíly. Z nich se dává pro účely předloženého vynálezu přednost použití siliky a aluminy, přičemž použití aluminy je nejvýhodnější. Pokud je přítomno, mění se obsah pojiva v nosiči od 5 do 95 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost nosiče. Ve výhodném provedení obsahuje nosič 10 až 60 % hmotnostních pojiva. Jako zvláště výhodný byl stanoven

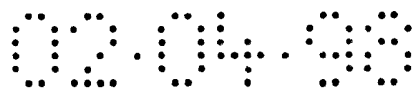
obsah pojiva od 10 do 40 % hmotnostních.

Katalyzátor použitý podle předloženého vynálezu může být použit v řadě hydrokonverzních postupů, kde se uhlovodíková surovina obsahující aromatické sloučeniny uvádí do kontaktu s katalyzátorem při zvýšené teplotě a tlaku za přítomnosti vodíku. Konkrétními příklady těchto postupů jsou hydrokrakování, výroba mazacích olejů (hydrokrakování/hydroisomerizace) a hydrogenační rafinace.

Jelikož nejsou katalyzátory aktivní pouze v hydrorafinaci aromatických sloučenin, ale také při odstraňování sirných a/nebo dusíkových sloučenin, jsou zejména vhodné uhlovodíkové suroviny obsahující síru a/nebo dusík obsahující sloučeniny spolu s aromatickými sloučeninami.

Pokud se má katalyzátor použít v hydrokrakovacím postupu, obvykle obsahuje nosič buď amorfni siliku-aluminu nebo aluminosilikátový zeolit se silikou a/nebo aluminou jako pojivem. Nosič, který se přednostně používá, obsahuje zeolit Y a aluminu. Hydrokrakování typicky zahrnuje uvedení do kontaktu uhlovodíkové suroviny vroucí mezi 100 a 500 °C za přítomnosti vodíku s vhodným katalyzátorem při teplotě mezi 300 a 500 °C a parciálním tlakem vodíku do 300 bar. Katalyzátor použitý v předloženém vynálezu je, díky své vynikající hydrorafinační výkonnosti, zejména vhodný jako první stupeň katalyzátoru ve dvoustupňovém hydrokrakovacím postupu.

Do výrobních postupů na bázi lubrikačních olejů může být zahrnut alespoň jeden stupeň hydrokonverze pro odstranění nečistot obsahujících síru a dusík ze suroviny a/nebo hydrogenaci aromatických sloučenin a/nebo hydroisomerizaci přímého řetězce a mírně větvených uhlovodíků na dále větvené uhlovodíky a/nebo hydrokrakování molekul vosku (obvykle dlouhé řetězce parafinických molekul nebo molekuly obsahující destilační zbytky tohoto typu) na menší molekuly. Pro použití



v takových výrobních postupech na bázi lubrikačního oleje obsahuje přednostně katalyzátor použitý v předloženém vynálezu nosič obsahující amorfnní silika-aluminu, fluorovanou aluminu nebo zeolit se silikou a/nebo aluminou jako pojivo. Pokud se uvažuje, že nastanou převážně hydrorafinační reakce, dává se přednost použití nosičů obsahujících modifikovaný zeolit Y. Pokud je krakování a/nebo hydroisomerizace voskových molekul hlavním úkolem, obsahují výhodné nosiče fluorovanou aluminu, amorfnní siliku-aluminu, nebo zeolity, jako ferrierit, ZSM-5, ZSM-23, SSZ-32 a SAPO-11. Hydrokonverzní stupeň ve výrobě na bázi lubrikačních olejů zahrnuje typicky uvedení do kontaktu suroviny mazacího oleje při teplotě mezi 200 a 450 °C a tlaku do 200 bar s vhodným katalyzátorem za přítomnosti vodíku. Příklady vhodných výrobních postupů na bázi lubrikačních olejů jsou popsány v GB-A-1 546 504, a EP-A-0 178 710.

Bylo zjištěno, že katalyzátor použitý v předloženém vynálezu je zejména vhodný pro použití v hydrorafinačním postupu. Výhodnými hydrorafinačními podmínkami jsou teplota v rozmezí od 200 do 450 °C, výhodně mezi 210 a 350 °C, a celkový tlak v rozmezí od 10 do 200 bar, výhodně mezi 25 a 100 bar. Příklady vhodných hydrorafinačních postupů byly popsány v evropské patentové přihlášce EP 0 553 920 a 0 611 816. Vhodnými surovinami pro tyto hydrorafinační postupy jsou plynové oleje, lehké plynové oleje, tepelně a/nebo katalyticky krakované destiláty (jako jsou okruh lehkých olejů a okruh štěpených olejů) a směsi dvou nebo více z nich. Všechny tyto suroviny normálně obsahují alespoň 70 % hmotnostních uhlovodíků vroucích mezi 150 a 450 °C. Pokud se použije hydrorafinační katalyzátor, je výhodné, když nosič obsahuje pojivo v množství, jako je uvedeno výše. Výhodným kyselým materiálem nosiče v případě hydrorafinace je aluminosilikátový zeolit, ještě výhodněji modifikovaný zeolit Y. Bylo zjištěno, že přítomný katalyzátor vykazuje vynikající hydrorafinační aktivitu, a je zejména výhodný v hydrorafinaci monoaromatických látek, dokonce za přítomnosti vhodného



množství sloučenin obsahujících síru a dusík. Dále, předložený katalyzátor je také velice účinný v hydrogenaci diaromatických a více-aromatických látek (tri+ aromátů).

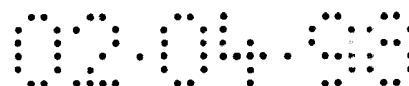
Katalyzátor popsaný výše může být připraven postupem, který obsahuje zabudování katalyticky aktivních kovů do žáruvzdorného oxidu nosiče, výhodně pomocí impregnace nebo iontově výměnných technik, následuje sušení a žíhání a volitelně předběžná sulfidace. Aby se získaly katalyzátory se zvláště dobrou katalytickou aktivitou, může se tento postup provádět následnými kroky:

(a) impregnační nosiče roztokem obsahujícím alespoň jednu sloučeninu kovu aktiniové řady a roztokem obsahujícím sloučeninu platiny a/nebo palladia; a

(b) sušením a žíháním takto impregnovaného nosiče při teplotě v rozmezí od 250 do 650 °C.

Výhodným postupem impregnace nosiče je tzv. impregnace objemu pórů, která zahrnuje zpracování nosiče s objemem impregnačního roztoku, přičemž uvedený objem impregnačního roztoku je v podstatě stejný, jako je objem pórů nosiče. V tomto případě je provedeno plné využití impregnačního roztoku. Pro účely předloženého vynálezu byla tato metoda impregnace stanovena jako zejména vhodná, kdy výsledné katalyzátory vykazují zejména dobrou výkonnost. Impregnační stupeň (a) se může provádět použitím impregnačního roztoku, který obsahuje všechny kovové složky, nebo se může provádět ve dvou samostatných impregnačních stupních, jeden stupeň pro impregnaci s platinou a/nebo palladiem, a jeden stupeň pro impregnaci s aktinoidem, popřípadě s mezistupněm sušení a/nebo kalcinačním stupněm.

Kovové sloučeniny, které lze použít v impregnačních roztocích pro přípravu katalyzátorů použitých v předloženém vynálezu, jsou ve stavu techniky známe. Typickými aktinovými



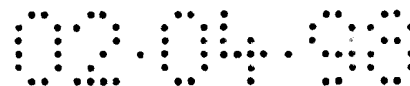
sloučeninami jsou jejich soli, které jsou rozpustné ve vodě, jako jsou chloridy, sulfáty, dusičnany a octany. V případě uranu jsou v impregnačním roztoku na bázi vody běžně používány dusičnan uranylu, síran uranu, diuranan amonný, uranylchlorid a octan uranu. Dále, uranové soli rozpustné v alkoholu a/nebo uhlovodíkových rozpouštědlech mohou být použity v impregnačních roztocích na bázi těchto rozpouštědel. Příkladem vhodné uranové soli v této souvislosti je acetylacetonát uranylu. Typickými sloučeninami palladia pro použití v impregnačních roztocích jsou kyselina tetrachloropalladnatá (H_2PdCl_4), dusičnan palladia, chlorid palladnatý a jeho aminový komplex. Přednost se dává použití H_2PdCl_4 . Typickými sloučeninami platiny pro použití v impregnačním roztoku jsou kyselina hexachloroplatičitá, výhodně za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové, hydroxid amino-platnatý a příslušné aminové komplexy platiny.

Je běžnou praxí při přípravě katalyzátorů podrobit katalyzátory ve finálním stupni žíhání na vzduchu, aby se kovy převedly do formy svých oxidů. Pro přechod kovů alespoň částečně na své sulfidy může být katalyzátor předsulfidován po finálním kalcinačním stupni a před uvedením do kontaktu se surovinou. Vhodné postupy předběžné sulfidace jsou ze stavu techniky známé, jako např. z EP-A-0 181 254.

Proto postup přípravy katalyzátoru může dále obsahovat stupeň:

- (c) podrobení sušeného a žíhaného katalyzátoru předsulfidačnímu zpracování.

Namísto výše zmíněných předsulfidačních postupů může předsulfidace proběhnout in situ předsulfidací, tedy uvedením do kontaktu kalcinovaného katalyzátoru s uhlovodíkovou surovinou obsahující síru. Ve většině případů obsahuje uhlovodík přivedený do hydrokonverzního postupu značná množství sloučenin obsahujících síru, a pokud ne, může se obohatit sloučeninami obsahujícími síru, jako

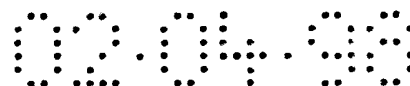


di-terc.nonylpolysulfidem, za účelem předsulfidace, takže kovové oxidy přítomné na kalcinovaném katalyzátoru jsou alespoň částečně konvertovány na odpovídající sulfidy, když se uvedou do kontaktu s uvedenou uhlovodíkovou surovinou. Výhodně se tento kontakt uskuteční za podmínek, které jsou méně náročné než skutečné provozní hydrokonverzní podmínky. Například předsulfidace in situ se může provádět při teplotě, která je postupně zvyšována z teploty okolí na teplotu mezi 150 a 250 °C. Katalyzátor se udržuje při této teplotě mezi 10 a 20 hodinami. Následně se teplota zvyšuje postupně na provozní teplotu skutečného hydrokonverzního postupu. Obvykle nastává předběžná sulfidace in situ tehdy, pokud má uhlovodíková surovina obsah síry alespoň 0,5 % hmotnostních, přičemž uvedená hmotnostní procenta označují množství elementární síry ve vztahu k celkovému množství suroviny. Je zřejmé, že in situ předsulfidace katalyzátoru má být výhodná pro oba postupy - z hlediska účinnosti i ekonomických důvodů.

Katalyzátor použitý v předloženém vynálezu se obvykle během použití při konverzi uhlovodíku pomalu deaktivuje. Pokud je účinnost katalyzátoru příliš nízká, je třeba katalyzátor regenerovat.

Vhodné postupy regenerace katalyzátorů jsou ve stavu techniky známé. V některých případech však katalyzátor není regenerován. V těchto případech jsou obvykle katalyticky účinné kovy před likvidací katalyzátoru odstraněny. Odstranění těchto kovů se může dosáhnout pomocí známých postupů. Typický postup odebrání katalyticky účinných kovů ze spotřebovaného katalyzátoru zahrnuje odebrání deaktivovaného katalyzátoru z reaktoru, promytí katalyzátoru pro odstranění uhlovodíků, spálení koksu a následně odebrání platiny a/nebo palladia a aktinoidu.

Vynález bude dále doložen následujícími příklady bez omezení vynálezu na tato konkrétní provedení.



Příklady provedení

Příklad 1

Použije se kyselý nosič sestávající z 80 % hmotnostních dealuminovaného zeolitu Y (jednotná velikost buněk 24,25 Å a molární poměr silika/alumina 80) a 20 % hmotnostních aluminového pojiva. Nosič se impregnuje vodným roztokem dusičnanu uranylu ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) k dosažení 20 % hmotnostních U_3O_8 (odpovídá 17,0% hmotnostních U). Částečně připravený katalyzátor se potom suší a žihá po 2 hodiny při 400 °C, potom se podrobí impregnaci vodným roztokem H_2PdCl_4 k dosažení obsahu PdO 5 % hmotnostních (odpovídá 4,3 % hmotnostních Pd). Konečně, hotový katalyzátor se suší a žihá po 2 hodiny při 350 °C na vzduchu.

Příklad 2

Katalyzátor získaný z příkladu 1 se předběžně sulfiduje postupem popsaným v EP-A-0 181 254. Tento postup zahrnuje impregnaci di-terciárním nonyl-polysulfidem zředěným v n-heptanu, následuje sušení 2 hodiny při 150 °C pod dusíkem při atmosferickém tlaku.

Předsulfidovaný katalyzátor se následně uvede do kontaktu s uhlovodíkovou surovinou sestávající ze směsi 25 % hmotnostních lehkého cyklového oleje a 75 % hmotnostních primárního plynového oleje. Charakteristiky suroviny jsou uvedeny v tabulce I (b.t. znamená bod tání).

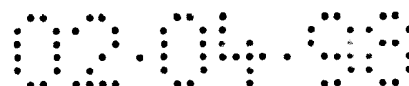
Provozní podmínky byly:

celkový tlak 50 barr,

hmotnostní hodinová prostorová rychlost (WHSV) 1,0 kg/l/h,

rychlost plynu 500 Nl/kg a

provozní teplota 360 °C.



Charakteristiky produktu a hodnoty konverze jsou uvedeny v tabulce I. Konverze (v %) jsou vypočteny s předpokladem, že aromáty jsou hydrogenovány cestou postupné reakce, tedy předpokládá se, že tri+ aromáty jsou konvertovány na diaromáty, diaromáty na monoaromáty a monoaromáty na nafteny. Tudíž monoaromatické látky, které jsou nalezeny v produktu, mohou pocházet ze tří zdrojů: (i) z nekonvertovaných monoaromatických látek již přítomných v surovině, (ii) z konvertovaných diaromatických látek, které byly původně přítomny v surovině a (iii) z konvertovaných diaromatických látek, které, naopak, pocházejí z konvertovaných tri+ aromatických látek přítomných v surovině.

TABULKA 1

Charakteristiky vstupní suroviny a produktu

	Surovina	Produkt	Konverze (%)
Aromáty (mmol/100 g)			
Mono-	77,3	77,3	46
Di-	55,3	8,9	88
Tri+	20,4	2,4	88
Síra (% hmotn.)			
	1,4	0,005	99,6
Dusík (ppmhmotn.)			
	230	6	97,4
b.t. distribuce (°C)			
Výchozí b.t.	150	79	
50% hmotn. b.t.	287	273	
Konečný b.t.	424	420	

~~"pozměněné nároky" pro vstup do národní fáze~~

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Použití katalyzátoru, který obsahuje, jako jediné katalyticky aktivní kovové složky, od 0,1 do 15 % hmotnostních platiny a/nebo palladia a od 2 do 40 % hmotnostních alespoň jednoho kovu z aktiniové řady nanesených na kyselém nosiči, přičemž uvedená hmotnostní procenta označují množství kovu vztažené na celkovou hmotnost nosiče, v hydrokonverzním postupu, kdy se uhlovodíková vstupní surovina obsahující aromatické sloučeniny uvádí do kontaktu s katalyzátorem při zvýšené teplotě a tlaku za přítomnosti vodíku.

2. Použití podle nároku 1, kdy vstupní surovina obsahuje také sloučeniny obsahující síru a/nebo dusík.

3. Použití podle nároku 1 nebo nároku 2, kde postupem je hydrogenační rafinace.

4. Použití podle nároku 3, kde vstupní surovinou je plynový olej, lehký plynový olej, tepelně a /nebo katalyticky štěpený destilát a nebo směs dvou nebo více z nich.

5. Použití podle některého z nároků 1 až 4, kde katalyzátor obsahuje od 3 do 10 % hmotnostních platiny a/nebo palladia a od 5 do 30 % hmotnostních alespoň jednoho kovu z aktiniové řady.

6. Použití podle některého z nároků 1 až 5, kde v katalyzátoru je kovem aktiniové řady uran.

7. Použití podle některého z nároků 1 až 6, kde katalyzátor obsahuje palladium.

8. Použití podle některého z nároků 1 až 7, kde kyselé nosič v katalyzátoru obsahuje modifikovaný zeolit Y, který má jednotnou velikost buněk pod 24,60 Å, výhodně od 24,20 do 24,45 Å, a molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí od 10 do 150, výhodně od 15 do 110.

9. Použití podle některého z nároků 1 až 8, kde kyselé nosič katalyzátoru také obsahuje od 5 do 95 % hmotnostních pojiva.

10. Použití podle některého z nároků 1 až 9, kde se katalyzátor předběžně sulfiduje.