

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 970219 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 970219

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J 23/64
B01J 23/86
C10G 45/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 20.07.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 17.01.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 17.01.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 20.07.1995 PCT/EP1995/002903
Internationell ansökan - International
application

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

21.07.1994 EP 9441691

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel Van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Barre, Guy, Grand Couronne, RANSKA, (FR)

2 • Baudot, Alain, France, RANSKA, (FR)

3 • Blomme, Gerard, France, RANSKA, (FR)

4 • Lebigre, Sylvie Claude, France, RANSKA, (FR)

5 • Moureaux, Patrick, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Katalyytti, sen käyttö, sekä menetelmä sen valmistamiseksi

Katalysator, dess användning, samt förfarande för framställning av den

Katalyytti sen käyttö, sekä menetelmä sen valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee katalyyttejä jotka sisältävät katalyyttisesti aktiivisina metalleina yhden tai useampia metalleja alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmästä VIII sekä kromia, näiden katalyyttien käyttöä menetelmissä jotka käsittävät hiilivetysoittövirran kontaktoimisen vedyn kanssa, sekä menetelmää näiden katalyyttien valmistamiseksi.

10 US-patentissa 3 491 019 on kuvattu katalyyttiä käytettäväksi kevyessä kiertoöljyssä olevien tulenkestävien polynukleaaristen aromaattisten hiilivetyjen selektiivisessä hydrauksessa monoaromaattisiksi hiilivedyiksi, eli hiilivedyiksi joissa ainoa tyydyttymättömyys on yhdessä bentseenirenkaassa. Tämä katalyytti sisältää ryhmän VI-B metallia, edullisesti volframia, sekä ryhmän VIII metalleja, edullisesti nikkeliä, saostettuina piioksidialumiinoksidikomposiitille joka sisältää 35 - 65 paino-% piioksidia.

20 US-patentissa 4 469 590 on kuvattu aromaattisten hiilivetyjen hydrausmenetelmää jossa mainittuja aromaattisia hiilivetyjä kontaktoidaan hydraavissa olosuhteissa tietyllä katalyytillä vedyn läsnä ollessa ja ilman epäorgaanista rikkiyhdistettä, erityisesti vetysulfidia. Käytettävä katalyytti sisältää (i) ryhmän VIII metallia, edullisesti palladiumia sekä (ii) höyrytettyä kantajaainetta joka koostuu siirtymämetallioksidista joka on volframioksidia, niobiumoksidia tai näiden seos, komposiittina ei-zeoliittisen epäorgaanisen oksidin kanssa, edullisesti alumiinioksidin. Höyrytetty kantaja-aine voi lisäksi sisältää metallioksidia joka on tantaalioksidia, hafniumoksidia, kromioksidia, titaanioksidia, zirkoniumoksidia tai näiden seos.

35 Tämä keksintö tähtää sellaisten katalyyttien tuottamiseen joilla on parantunut hydrausaktiivisuus käytettä-

5 essä niitä prosessissa joissa aromaattisia yhdisteitä sisältäviä hiilivetyjä kontaktoidaan katalyytillä kohotetussa lämpötilassa ja paineessa vedyn läsnä ollessa, erityisemmin käytettäessä niitä sellaisten hiilivetyfraktioiden hydrauskäsittelyssä jotka sisältävät aromaattisia yhdisteitä ja yhdisteitä jotka sisältävät rikkiä ja/tai typpeä. Tällä hetkellä tällaisille hiilivetyfraktioille suoritetaan tavallisesti kaksivaiheinen prosessi aromaattisten yhdisteiden määrän pienentämiseksi. Tällaisessa kaksivaiheisessa prosessissa hiilivetyfraktiolle suoritetaan ensimmäinen vaihe jossa pääasiassa fraktiossa olevien rikki- ja/tai typpipitoisten yhdisteiden määrää pienennetään, ja sen jälkeen toinen vaihe jossa vähennetään pääasiassa aromaattisten yhdisteiden määrää. Tällainen kaksivaiheinen prosessi on tarpeen koska tavanomaisilla aromaattipitoisuuden vähentämiseen tarkoitetuilla katalyyteillä on heikko hydrausaktiivisuus, erityisesti monoaromaattien tyydyttämässä, merkittävien määrien rikki- ja/tai typpipitoisia yhdisteitä läsnä ollessa.

20 Tämän keksinnön kohteena on tuottaa katalyyttejä joilla on erinomainen hydrausaktiivisuus aromaatteja kohtaan, myös merkittävien määrien rikki- ja/tai typpipitoisia yhdisteitä läsnä ollessa. Tämä keksintö tähtää myös sellaisten katalyyttien tuottamiseen jotka ovat erityisen edullisia hydraamaan monoaromaatteja di- ja polyaromaattien ohella. Edelleen tämän keksinnön kohteena on se että näillä katalyyteillä on myös hyvä rikinpoisto- ja/tai typenpoistoaktiivisuus siten että aromaattisten yhdisteiden määrän ohella myös rikki- ja/tai typpipitoisten yhdisteiden määrää voidaan merkittävästi vähentää yksivaiheisessa menetelmässä tai tavanomaisesti käytetyssä kaksivaihemenetelmässä, riippuen tuotteen rikki- ja typpipitoisuudelle asetetuista vaatimuksista.

35 Edellä olevan mukaisesti tämä keksintö ensimmäisessä näkökulmassaan koskee katalyyttiä joka koostuu tulen-

kestävästä oksidikantaja-aineesta ja katalyyttisesti aktiivisina metalleina 2 - 15 paino-%:sta ainakin yhtä ryhmän VIII metalleja ja 5 - 40 paino-%:sta kromia, mainittujen painoprosenttiosuuksien ilmaistessa metallin määrää perustuen kantaja-aineen kokonaismäärään, jolloin kromi on läsnä oksidina ja/tai sulfidina.

Kromia voi olla mukana tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä kromioksidina, kromisulfidina tai näiden yhdistelmänä. Kuten jäljempänä yksityiskohtaisemmin kuvataan, johtaa sopiva valmistusmenetelmä tämän keksinnön mukaista katalyyttiä valmistettaessa siihen että olennaiselta osin kaikki kromi on aluksi läsnä kromioksidina viimeisen kuivaus/kalsinointivaiheen jälkeen. Mikäli tätä katalyyttiä kuitenkin kontaktoidaan rikkipitoisella syöttöllä, sulfidoituu tavallisesti ainakin osa kromioksidista ja siten muuttuu kromisulfidiksi ("in situ" sulfidoituminen). Tässä tapauksessa on havaittu erittäin hyvä katalyytin suorituskyky ja siitä syystä pidetään tämän keksinnön edullisena suoritusmuotona sellaista jossa kromi on ainakin osittain läsnä katalyytissä kromisulfidina. Tämän mukaisesti katalyytille voidaan suorittaa myös erillinen esisulfidoitukäsittely ennen syötön kontaktointia sillä. Kromioksidin sulfidoitumisastetta voidaan säätää sopivilla parametreilla kuten lämpötilalla ja vedyn, vetysulfidin, veden ja/tai hapen osapaineilla. On sopivaa että toisaalta kromioksidin ja toisaalta kromisulfidin välille muodostuu tasapainotila niin että molempia on läsnä katalyytissä.

Kuten jäljempänä yksityiskohtaisesti kuvataan, on tämän keksinnön mukainen katalyytti erityisen hyödyllinen käytettäessä kaasuöljyjen ja krakattujen kierrätysöljyjen hydrauskäsittelyssä. Kumpikin näistä öljyistä sisältää tavallisesti suhteellisen suuren määrän sekä aromaattisia yhdisteitä että rikki- ja/tai typpipitoisia yhdisteitä. Kaasuöljyissä tai krakatussa kiertoöljyissä olevien näiden yhdisteiden määriä on yleensä alennettava ympäristösään-

nösten vuoksi. Aromaattisten yhdisteiden vähentäminen saattaa myös olla toivottavaa tiettyjen teknillisten laatuspesifikaatioiden, kuten setaaniluvun autokäyttöön tarkoitettujen kaasuöljyjen tapauksessa, savuamispisteen 5 suihkukonepolttoaineiden sekä värin ja stabiilisuuden voiteluöljyfraktioiden tapauksessa, saavuttamiseksi. Käytettäessä tämän keksinnön mukaista katalyyttiä kaasuöljyjen ja krakattujen kiertoöljyjen hydrauskäsittelyyn, voidaan tarvittava väheneminen saavuttaa yhdessä vaiheessa siten 10 että esimerkiksi autokäyttöön tarkoitettujen kaasuöljyn vaatimukset voidaan saavuttaa. On havaittu että tämän keksinnön mukaiset katalyytit ovat erityisen aktiivisia vähennettäessä lopputuotteen monoaromaattien määrää, myös silloin kun läsnä on huomattavia määriä rikkipitoisia yhdisteitä kuten vetysulfidia, sekä typpipitoisia yhdisteitä. 15

Tämän keksinnön mukainen katalyytti sisältää katalyyttisesti aktiivisina metalleina 2 - 15 paino-% ainakin yhtä ryhmän VIII metallia ja 5 - 40 paino-% kromia. On havaittu että käytettäessä pienempiä määriä katalyyttisesti 20 aktiivisia metalleja tulee katalyytin aktiivisuus liian pieneksi jotta se olisi kaupallisesti houkutteleva. Toisaalta jos katalyyttisesti aktiivisten metallien määrä on suurempi kuin esitetyt ylärajat, ei katalyytin aktiivisuuden kasvu korvaa ylimääräisen metallimäärän aiheuttamia kustannuksia. Tämä koskee erityisesti ryhmän VIII metalleja. Hyviä tuloksia voidaan saavuttaa katalyyteillä jotka sisältävät 2,5 - 12 paino-% ainakin yhtä ryhmän VIII metallia ja 8 - 35 paino-% kromia. Edullisesti katalyytissä 25 on läsnä 3 - 10 paino-% ainakin yhtä ryhmän VIII metallia ja 10 - 30 paino-% kromia. Ryhmän VIII metalleista, eli nikkelistä, platinasta ja palladiumista, on edullista käyttää nikkeliä ja/tai palladiumia. 30

On havaittu että eivät pelkästään molempien katalyyttisesti aktiivisten metallien määrät vaikuta katalyytin aktiivisuuteen, vaan myös ryhmän VIII metallien moo- 35

lisuhde kromiin. Sellaiset ryhmän VIII metallien moolisuh-
teet kromiin joiden on havaittu antavan erittäin hyvät
hydrausaktiivisuudet, ovat välillä 0,10 - 1,20, edullises-
ti välillä 0,15 - 1,10. Eriytyisen hyviä tuloksia on saatu
5 katalyytillä jossa suhde on välillä 0,20 - 0,50.

Tämän keksinnön mukainen katalyytti sisältää kata-
lyyttisesti aktiivisina metalleina toisaalta ainakin yhtä
ryhmän VIII metallia, eli nikkeliä, platinaa ja/tai palla-
diumia, ja toisaalta kromia. Kaikista mahdollisista metal-
liyhdistelmistä sellaiset katalyytit jotka sisältävät pal-
ladiumia ja kromia, ovat edullisia. Kuten edellä jo esi-
tettiin, on kromi läsnä oksidina ja/tai sulfidina. Ryhmän
VIII metalli voi olla läsnä alkuaineellisena, oksidin tai
sulfidin muodossa. Tämä keksinnön mukaista tarkoitusta
15 varten ryhmän VIII metalli on kuitenkin kromin tapaan so-
pivimmin läsnä oksidina ja/tai sulfidina.

Kantaja-aine voi yleisesti vaikuttaa katalyytin
aktiivisuuteen. Tämän keksinnön mukaisia tarkoituksia var-
ten voidaan käyttää tulenkestäviä oksidikantaja-aineita
20 kuten zeoliitteja, alumiinioksidia, amorfista piihappo-
alumiinioksidia, fluorattua alumiinioksidia tai seoksia
kahdesta tai useammasta näistä. Muita sopivia tulenkestä-
viä oksidikantaja-aineita ovat silikoaluminofosfaatit ja
kaoliini, joko yksinään tai yhdistelminä yhden tai useam-
man edellä mainituista kantaja-aineista kanssa. Edullisia
25 tulenkestäviä oksidikantaja-aineita ovat zeoliitit joissa
on sideaineena alumiinioksidia ja/tai piidioksidia. Näissä
Y-zeoliitti jossa on sideaineena alumiinioksidia, on edul-
linen.

Tämän keksinnön mukaisilla katalyyteillä on pinta-
ala joka on sellainen että se antaa katalyytille riittävän
korkean aktiivisuuden. Katalyytin pinta-ala on tyypilli-
sesti vähintään 80 m²/g, mitattuna BET-typpiadsorptiomene-
telmällä. Katalyytin pinta-ala on edullisesti vähintään
35 120 m²/g.

Tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan käyttää suuressa joukossa menetelmiä joissa konvertoidaan aromaattisia yhdisteitä sisältäviä hiilivetysyöttövirtoja vedyn läsnä ollessa. Edellä olevan mukaisesti tämä keksintö koskee myös edellä kuvattujen katalyyttien käyttöä menetelmissä joissa aromaattisia yhdisteitä sisältäviä hiilivetysyöttövirtoja kontaktoidaan tällä katalyytillä kohotetussa lämpötilassa ja paineessa vedyn läsnä ollessa. Koska nämä katalyytit eivät ole aktiivisia ainoastaan aromaattisten yhdisteiden hydrolyysissä, vaan myös poistamaan rikki- ja/tai typpipitoisia yhdisteitä, ovat sellaiset syöttövirrat jotka sisältävät rikki- ja/tai typpipitoisia yhdisteitä aromaattisten yhdisteiden lisäksi, erityisen sopivia. Erityisiä esimerkkejä menetelmistä joissa tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä voidaan käyttää, ovat hydrokrakkaus, voiteluöljyn hydroisomerointi, voiteluöljyn valmistus paineenalennustisleistä ja deasfaltoiduista öljyistä sekä hydrolyysit.

Mikäli katalyyttiä on tarkoitus käyttää hydrokrakkausprosessissa, on kantaja-aine tavallisesti zeoliittia jonka sideaineena on piidioksidi ja/tai alumiinioksidi. Edullisesti käytettävä kantaja-aine on Y-zeoliittia ja alumiinioksidi. Hydrokrakkausprosessi käsittää tyypillisesti välillä 100 - 500 °C kiehuvan hiilivetysyöttövirran kontaktoimisen sopivalla katalyytillä lämpötilassa joka on välillä 300 - 500 °C ja paineessa välillä 5 - 15 MPa (50 - 150 bar) vedyn läsnä ollessa.

Voiteluöljyn hydroisomeroinnissa rikki- ja/tai typpipitoisia epäpuhtauksia poistetaan voiteluöljysyöttövirrasta, aromaattiset yhdisteet hydratuvat ja suoraketjuiset tai kevyesti haaroittuneet hiilivedyt isomeroituvat haaroittuneemmiksi hiilivedyiksi. Käytettäväksi tällaisessa hydroisomerointiprosessissa tämän keksinnön mukainen katalyytti käsittää edullisesti kantaja-aineen joka sisältää alumiinioksidiä, piidioksidiä/alumiinioksidiä, siliko-

aluminofosfaattia tai zeoliittia jossa on piidioksidia ja/tai alumiinoksidia sideaineena. Eräs zeoliitti jota voidaan tyypillisesti käyttää, sisältää piidioksidia ja alumiinioksidia sekä lisäksi pienen määrän booria. Esimerkki sopivasta silikoaluminofosfaatista on Union Carbiden kuvaama SAPO-11 tai Chevronin kuvaama SM-3. Voiteluöljyprosessi käsittää tyypillisesti voiteluöljysyöttövirran kontaktoimisen lämpötilassa välillä 200 - 450 °C ja paineessa 10 MPa:iin saakka (100 bar) sopivalla katalyytillä vedyn läsnä ollessa.

Painetta alentamalla tislattujen tisleiden ja deasfaltoitujen öljyjen muuttamiseksi voiteluöljyiksi on niiden viskositeettilukuja parannettava merkittävästi. Eräs tapa tällaisen viskositeettiparannuksen aikaan saamiseksi on painetta alentamalla tislattujen tisleiden ja deasfaltoitujen öljyjen hydrauskäsittely käyttäen multifunktionaalista hydrauskäsittelykatalyyttiä. Tällaisen katalyytin tulisi hydrata polysykliset aromaattiset rengasjärjestelmät, sillä tulisi olla tietty renkaita avaava ja isomeeroiva aktiivisuus ja sillä tulisi olla korkea selektiivisyys syöttövirrassa olevien heteroatomien (N, S) poistossa. Koska tämän keksinnön mukainen katalyytti täyttää kaikki nämä vaatimukset, saattaa se olla erittäin sopiva voiteluöljyjen tuottamiseen ja jalostamiseen.

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin on havaittu olevan erityisen sopiva käytettäväksi hydrauskäsittelyprosessissa joka suoritetaan lämpötilassa alueella 200 - 400 °C, edullisesti välillä 210 - 350 °C, ja kokonaispaineessa alueella 2 - 20 MPa (20 - 200 bar), edullisesti välillä 2,5 - 10 MPa (25 - 100 bar). Esimerkkejä sopivista hydrauskäsittelyprosesseista on kuvattu EP-patenttihakemuksissa 0 553 920 ja 0 611 816. Erityisen hyviä tuloksia on havaittu silloin kun käytetään kaasuöljyä, krakattua kiertoöljyä tai näiden seosta hydrauskäsittelyprosessin hiilivetysyöttönä. Sekä kaasuöljy että krakattu kiertoöljy

sisältävät vähintään 70 paino-% hiilivetyjä jotka kiehuvat välillä 150 - 450 °C, erityisemmin välillä 200 - 450 °C. Erityisesti krakatut kiertoöljyt sisältävät tavallisesti suuria määriä rikki- ja typpipitoisia yhdisteitä. Tämän keksinnön mukainen katalyytti on erityisen käyttökelpoinen hydrattaessa suoraan ajettua kaasuöljyä, kevyttä kaasuöljyä, kevyitä kiertoöljyjä sekä seoksia kahdesta tai useammasta näistä. Ilmaisulla "suoraan ajettu kaasuöljy" tarkoitetaan kaasuöljyä jolle ei vielä ole suoritettu muuta konversiomenettelyä. Tyypilliset kevyet kaasuöljyt ja kevyet kiertoöljyt sisältävät vähintään 80 paino-% hiilivetyjä jotka kiehuvat välillä 150 - 450 °C. On havaittu että tällaisessa prosessissa katalyyteillä jotka käsittävät kantaja-aineen joka sisältää amorfista piidioksidi-alumiinioksidia, zeoliittia tai fluorattua alumiinioksidia, on hyvä hydrausaktiivisuus, ja kantaja-aineella jossa on Y-zeoliittia ja alumiinioksidia sideaineena on erityisen hyvä hydrausaktiivisuus. Tämä katalyytti on erityisen tehokas hydraamaan monoaromaatteja, myös rikkipitoisten yhdisteiden, kuten vetysulfidin, sekä typpipitoisten yhdisteiden läsnä ollessa.

Tämän keksinnön mukaisella katalyytillä on hyvä hydraavan rikinpoiston (HDS) ja hydraavan typenpoiston (HDN) aktiivisuus. Mikäli tavoitteena olevien tuotteiden pitää sisältää ainoastaan erittäin matalia määriä rikkiä ja/tai typpeä, saattaa olla hyödyllistä käyttää tähän tarkoitukseen tarkoitettua HDS- ja/tai HDN-katalyyttiä ensimmäisen vaiheen katalyyttinä ja tämän keksinnön mukaista katalyyttiä toisen vaiheen katalyyttinä, mieluiten kerros-
petimuodossa niin että HDS-/HDN-katalyytti on tämän keksinnön mukaisen katalyytin päällä. Tällaiset tarkoitukseen kehitetyt HDS-/HDN-katalyytit ovat alalla hyvin tunnettuja ja tavallisesti ne sisältävät ainakin yhtä ryhmän VIII metallikomponenttia ja/tai ainakin yhtä ryhmän VI B metallikomponenttia tulenkestävällä oksidikantaja-aineella,

kuten piidioksidilla, alumiinioksidilla, piidioksidi-alumiinioksidilla, zeoliiteilla tai näiden seoksilla. Esimerkkejä ovat katalyytit jotka sisältävät nikkeliä ja/tai kobolttia ryhmän VIII metallina ja molybdeeniä ja/tai volframia ryhmän VI B metallina, sopivimmin alumiinioksidi- tai amorfisella alumiinioksidi-piidioksidi-kantaja-aineella. Sopivia tarkoitukseen kehitettyjä HDS- ja/tai HDN-katalyyttejä on kuvattu esimerkiksi GB-patenttijulkaisussa 2 073 770 ja eurooppalaisissa patenttihakemuksissa 0 183 283 ja 0 203 228. Olosuhteet joissa HDS ja/tai HDN tapahtuvat ovat myös alalla hyvin tunnettuja ja ne ovat samanlaisia kuin ne joita käytetään tämän keksinnön mukaista katalyyttiä käytettäessä, eli tavanomaiset hydrauskäsittelyolosuhteet.

Katalyyttikoostumus jossa kromisulfidin esimuoto, sopivasti kromioksidi, ei vielä ole osittain tai kokonaan sulfidoitu, muodostaa myös erään tämän keksinnön näkökulman.

Tämä keksintö koskee myös menetelmää edellä kuvattujen katalyyttien valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää katalyyttisesti aktiivisten metallien lisäämisen tulenkestävälle oksidikantaja-aineelle, sopivasti impregnoimalla tai ioninvaihtotekniikalla, mitä seuraa kuivaus ja kalsinointi. Jotta saataisiin katalyyttejä joilla on erityisen hyvä katalyyttinen aktiivisuus, voidaan tämä prosessi suorittaa seuraavilla vaiheilla:

(a) tulenkestävä oksidikantaja-aine impregnoidaan liuoksella joka sisältää kromiyhdistettä

(b) kantaja-aine impregnoidaan edelleen liuoksella joka sisältää ainakin yhtä ryhmän VIII metalliyhdistettä, ja

(c) kuivataan ja kalsinoidaan näin impregnoitu kantaja-aine lämpötilassa joka on alueella 250 - 400 °C. Vielä edullisemmassa suoritusmuodossa impregnoitu kantaja-aine kuivataan ja kalsinoidaan lämpötilassa joka on alueella

300 - 650 °C, edullisesti 350 - 550 °C, vaiheen (a) jälkeen ja ennen vaihetta (b).

Edullinen menetelmä kantaja-aineen impregnoimiseksi on niin kutsuttu huokostilavuusimpregnointi joka käsittää
 5 kantaja-aineen käsittelyn tietyllä tilavuudella impregnoivaa liuosta, jossa mainittu impregnoivan liuoksen tilavuus on olennaisesti sama kuin kantaja-aineen huokostilavuus. Tällä tavoin käytetään impregnointiliuos täydellisesti hyväksi. Tämän keksinnön mukaista tarkoitusta varten tämän
 10 impregnointimenetelmän on havaittu olevan erityisen sopiva koska tuloksena olevilla katalyyteillä on erityisen hyvä suorituskyky.

Metalliyhdisteet joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisten katalyyttien valmistamiseen, ovat alalla
 15 hyvin tunnettuja. Tyypillisiä kromiyhdisteitä ovat kromi(III)nitraatti ja kromi(III)asettaatti. Nikkeliyhdisteitä joita voidaan käyttää ovat nikkelinitraatti ja nikkelikloridi. Tyypillisiä palladiumyhdisteitä käytettäväksi liuosten impregnointiin ovat H_2PdCl_4 , palladiumnitraatti, palladium(II)kloridi ja sen amiinikompleksi. H_2PdCl_4 :n käyttö on
 20 edullista. Tyypillisiä platinayhdisteitä käytettäväksi impregnointiliuoksessa ovat heksaklooriplatinahappo, valinnaisesti vetykloridihapon läsnä ollessa, platina-amiinihydroksidi sekä sopivat platina-amiinikompleksit.

Mikäli kantaja-aineena käytetään fluorattua alumiinioksidia, saattaa ongelmaksi muodostua metallioksidien kiteytyminen fluoratun alumiinioksidin impregnoinnin metallisuoloilla aikana. Valmistusprosessi jolla tämä ongelma voidaan välttää, koostuu seuraavista vaiheista:

30 (a) impregnoidaan alumiinioksidin sisältävä tulenkestävä oksidikantaja-aine liuoksella joka sisältää kromiyhdistettä

(a') kuivataan ja kalsinoidaan impregnoitu kantaja-aine lämpötilassa joka on alueella 350 - 550 °C

(a") fluorataan kalsinoitu kantaja-aine ja kuivataan ja kalsinoidaan fluorattu kantaja-aine lämpötilassa joka on välillä 300 - 500 °C

5 (b) impregnoidaan fluorattu kantaja-aine vielä liuoksella joka sisältää ainakin yhtä ryhmän VIII metalliyhdistettä, ja

(c) kuivataan ja kalsinoidaan näin impregnoitu kantaja-aine lämpötilassa joka on välillä 250 - 400 °C, jossa kukin kalsinointi suoritetaan alemmassa lämpötilassa
10 kuin edeltävä kalsinointi.

Katalyyttien valmistuksessa on yleinen käytäntö suorittaa katalyyttien viimeinen kalsinointivaihe ilmassa, jolloin metallit saadaan niiden oksidien muotoon. Kromioksidin muuttamiseksi ainakin osittain sen sulfidiksi, voidaan katalyytti esisulfidoida ennen kontaktia syöttövirran
15 kanssa. Alalla tunnetaan sopivia esisulfidointimenetelmiä, kuten esimerkiksi EP-patenttihakemuksesta 0 181 254. Tämän keksinnön edullisessa suoritusmuodossa edellä kuvatut menetelmät katalyytin valmistamiseksi käsittävät lisäksi
20 esisulfidointivaiheen (d) vaiheen (c) jälkeen, eli viimeisen kuivaus- ja kalsinointivaiheen jälkeen.

Tyypillinen menetelmä tämän keksinnön mukaisen katalyytin esisulfidoimiseksi käsittää katalyytin kontakttoimisen sulfidoivan aineen kanssa, kuten esimerkiksi hiilivetyöljyn joka sisältää merkittävän määrän rikkipitoisia yhdisteitä, lämpötilassa joka asteittain kohoaa ympäristön lämpötilasta lämpötilaan joka on välillä 150 -
25 250 °C. Katalyyttiä pidetään tässä lämpötilassa 10 - 20 tunnin ajan. Seuraavaksi lämpötila kohotetaan asteittain käyttölämpötilaan.
30

Monissa tapauksissa voidaan erillinen esisulfidointivaihe jättää kuitenkin pois. Nimittäin useimmissa tapauksissa hiilivetyövirta sisältää merkittäviä määriä rikkipitoisia yhdisteitä joten kromi(oksidi) muuttuu ainakin osittain sulfidiksi joutuessaan kosketukseen mainitun
35

hiilivetyttövirran kanssa prosessiolosuhteissa. Tyypillisesti esisulfidointi voidaan jättää pois mikäli hiilivetyttövirta sisältää ainakin 0,5 paino-% rikkipitoisia yhdisteitä, mainitun paino-osuuden ilmaistessa alkuaineri-

5 kin määrää suhteessa syöttövirran kokonaismäärään. Edellytetään että tämä saattaa olla edullista taloudellisesta näkökulmasta, koska erillinen esisulfidointivaihe veisi aikaa jona aikana reaktoria ei voitaisi käyttää.

Tämän keksinnön mukainen katalyytti deaktivoituu tavallisesti hitaasti käytön hiilivetyjen konvertointi-

10 prosessissa aikana. Jos katalyytin aktiivisuus alenee liikaa, voidaan katalyytti regeneroida. Sopivat menetelmät katalyyttien regeneroimiseksi ovat alalla tunnettuja. Joissakin tapauksissa katalyytti ei kuitenkaan regeneroi-

15 du. Näissä tapauksissa katalyyttisesti aktiiviset metallit otetaan tavallisesti talteen ennen katalyytin hävitystä. Näiden metallien talteenotto voidaan suorittaa tunnetuilla tavoilla. Tyypillinen menetelmä katalyyttisesti aktiivisen metallin talteenottamiseksi käytetystä katalyytistä käsittää deaktivoituneen katalyytin poistamisen reaktorista,

20 katalyytin pesun hiilivetyjen poistamiseksi, hiilen pois polttamisen ja sen jälkeen platinan ja/tai palladiumin, kromin, ja mikäli nikkeli- ja kobolttiyhdisteitä on läsnä, niin myös niiden talteen ottamisen.

25 Tätä keksintöä kuvaavat seuraavat esimerkit.

Esimerkki 1

Tulenkestävänä oksidikantaja-aineena käytettiin sideainetta joka koostui 80 paino-%:sta dealuminoitua Y-

30 zeoliittia (faujasiitti) ja 20 paino-%:sta alumiinioksidisideainetta. Tämä kantaja-aine impregnoitiin $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:n vesiliuoksella niin että saavutettiin 20 paino-%:n pitoisuus Cr_2O_3 :a (mikä vastaa 14 paino-% Cr:a). Sitten osittain valmis katalyytti kuivattiin ja kalsinoitiin 2 tunnin aikana 400 °C:ssa minkä jälkeen tapahtui

35 impregnointi H_2PdCl_4 :n vesiliuoksella niin että saavutet-

tiin PdO-pitoisuus 5 paino-% (mikä vastasi 4,3 paino-% Pd:a). Lopuksi valmis katalyytti kuivattiin ja kalsinoitiin 2 tunnin aikana 350 °C:ssa ilmassa.

Seuraavaksi katalyytti esisulfidoitiin menetelmällä joka on kuvattu EP-patenttijulkaisussa 0 181 254. Tämä menetelmä käsittää impregnoinnin di-tert-nonyylipolysulfidilla joka on laimennettu n-heptaanilla, mitä seuraa kuivaus 2 tunnin aikana 150 °C:ssa typen alaisena ilmakehän paineessa.

Tämän jälkeen reaktoriin panostettiin 20 cm³ esisulfidoitua katalyyttiä sekoitettuna 80 cm³:een piikarbidi-partikkeleita joiden halkaisija oli 0,2 mm.

Sitten tapahtui katalyytin aktivoiminen seuraavalla tavalla. Reaktori saatettiin kokonaispaineeseen 10 Mpa (100 bar) vedyn avulla, kaasun syöttönopeudella 1 000 Nl/kg. Lämpötila kohotettiin ympäristön lämpötilasta 250 °C:een 2 tunnissa, mitä seurasi syötön lisäys ja lämpötilan kohottaminen 250:stä 310 °C:een nopeudella 10 °C/h. 310 °C:n lämpötilaa pidettiin yllä 80 tunnin ajan.

Seuraavaksi suoritettiin koe kokonaispaineessa 10 Mpa (100 bar), kaasun syöttömäärällä 1 000 Nl/kg, painon mukaisella tuntitilavuusnopeudella (WHSV) 1 kg/l.h ja reaktorin lämpötilaa vaihdeltiin välillä 310 - 410 °C.

Syöttönä käytettiin kevyttä kiertoöljyä jolla oli taulukossa I esitetyt ominaisuudet.

Taulukko I

Kevyen kiertoöljyn koostumus

	Lähtökiehumispiste 141 °C	Alkuainerikkiä 3,1 paino-%
30	Kiehumispistejakautuma: 10 paino-% 229°C	Alkuainetyypeä 0,070 paino-% Monoaromaatteja 114 mmol/ 100 g syöttöä
	50 paino-% 290°C	Diaromaatteja 144 mmol/ 100 g syöttöä
35	90 paino-% 377°C	polyaromaatteja 66 mmol/ 100 g syöttöä

Loppukiehumispiste 431 °C

Hydraavan typenpoiston aktiivisuus, hydraavan rikkinpoiston aktiivisuus sekä monoaromaattien hydrausaktiivisuus funktiona lämpötilasta käyttölämpötila-alueella on esitetty taulukossa II. Ne on ilmoitettu vastaavasti syötön N-pitoisuutena, S-pitoisuutena ja monoaromaattipitoisuutena (MA).

Syy siihen että MA-pitoisuus joissakin lämpötiloissa on korkeampi kuin alkuperäinen MA-pitoisuus 114 mmol/100 g, on se että hydrausreaktion aikana polyaromaatit muuttuvat monoaromaateiksi. Polyaromaattisen molekyylin aromaattisen renkaan hydrautuminen on nimittäin yleensä kineettisesti suositumpaa kuin monoaromaattisten molekyylien hydrautuminen. Polyaromaattien hydrautuminen tuottaa monoaromaatteja myös suhteellisen matalissa lämpötiloissa. Edellisen mukaisesti MA-pitoisuus kohoaa aluksi hydraavis-
sa olosuhteissa ja alkaa vasta myöhemmin taas alentua. Lopullinen MA-pitoisuus voi sen vuoksi olla suurempi kuin alkuperäinen MA-pitoisuus. Tätä kuvaa myös seuraava esimerkki 2. Taulukosta II käy kuitenkin ilmi että Pd-Cr-katalyytillä on hyvä hydraavan rikkinpoiston ja hydraavan rikkinpoiston aktiivisuus (98,7 % vähenemä S:ssä ja 99,8 % vähenemä N:ssä 390 °C:ssa) ja erinomainen monoaromaattien hydrausaktiivisuus.

Taulukko II

Katalyytin suorituskyky

Lämpötila	S-pitoisuus (mg/kg)	N-pitoisuus (mg/kg)	MA-pitoisuus (mmol/100 g)
310 °C	18 200	477	208
330 °C	12 900	296	193
350 °C	6 500	118	129
370 °C	2 000	21	87
390 °C	414	1,7	85
410 °C	310	< 1	171

Esimerkki 2

Samaa katalyyttiä jota käytettiin esimerkissä 1, esisulfidoitiin ja panostettiin reaktoriin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 kuvattiin. Aktivointi suoritettiin samoissa olosuhteissa paitsi että reaktori paineistettiin kokonaispaineeseen 50 bar vedyn avulla kaasun syöttönopeudella 500 Nl/kg.

Kokeet suoritettiin paineessa 5 MPa (50 bar), kaasun nopeudella 500 Nl/kg, WHSV-arvolla 1 kg/l.h ja reaktorin lämpötilassa jota vaihdeltiin 310:sta 390 °C:een.

Käytetty syöttövirta oli 70/30 (tilavuuspohjalta) seos arabialaisesta suoraan ajetusta kevyestä kaasuöljystä ja kevyestä kiertööljystä. Syötön ominaisuudet on lueteltu taulukossa III. Polyaromaatit käsittävät aromaattit joissa on kolme tai useampia aromaattisia renkaita.

Taulukko III**Syötön ominaisuudet**

Alkuainerikkiä:	13 000 mg/kg
Alkuainetyyppeä:	228 mg/kg
Monoaromaatteja:	77,3 mmol/100 g
Diaromaatteja :	55,3 mmol/100 g
Polyaromaatteja:	20,4 mmol/100 g

Hydraavan typenpoiston aktiivisuus, hydraavan riikinpoiston aktiivisuus ja monoaromaattien hydrausaktiivisuus määritettiin lämpötilan funktiona toimintalämpötila-alueella. Tulokset on esitetty taulukossa IV. Ne on ilmoitettu vastaavasti N-pitoisuutena, S-pitoisuutena ja aromaattipitoisuutena (mono-, di- ja polyaromaatit).

Patenttivaatimukset

1. Katalyytti joka on t u n n e t t u siitä, että se sisältää tulenkestävää oksidikantaja-ainetta ja katalyyttisesti aktiivisina metalleina 2 - 15 paino-% ainakin yhtä ryhmän VIII metallia ja 5 - 40 paino-% kromia, mainittujen painoprosenttiosuuksien ilmaistessa metallin määrää perustuen kantaja-aineen kokonaispainoon, jolloin kromi on läsnä oksidina ja/tai sulfidina, mainitun katalyytin ollessa olennaiselta osin puhdsta ruteniumista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että kromi on ainakin osittain läsnä sulfidina.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että ryhmän VIII metalli on läsnä määränä 3 - 10 paino-% ja kromi on läsnä määränä 10 - 30 paino-%.

4. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että ryhmän VIII metallin moolisuhde kromiin on välillä 0,10 - 1,20.

5. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että katalyytti sisältää ryhmän VIII metallina palladiumia.

6. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävä oksidikantaja-aine on valittu ryhmästä johon kuuluvat zeoliitit, alumiinioksidi, amorfinen piidioksidi-alumiinioksidi, fluorattu alumiinioksidi tai seokset kahdesta tai useammasta näistä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävä oksidikantaja-aine on Y-zeoliitti jossa on sideaineena alumiinioksidia.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävä oksidikantaja-aine on fluorattu alumiinioksidi.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 8 mukaisen katalyytin käyttö menetelmässä jossa aromaattisia yhdisteitä sisältävää hiilivetysyöttövirtaa kontaktoidaan tällä katalyytillä kohotetussa lämpötilassa ja paineessa vedyn läsnä ollessa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että hiilivetysyöttö sisältää myös rikki- ja/tai typpipitoisia yhdisteitä.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että menetelmä on hydrauskäsittelymenetelmä joka suoritetaan lämpötilassa joka on alueella 200 - 400 °C ja kokonaispaineessa joka on alueella 2 - 20 MPa (20 - 200 bar).

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että hiilivetysyöttövirta on kaasuöljy, krakattu kiertoöljy tai näiden seos.

13. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 9 - 12 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että hiilivetyyöttövirtaa kontaktoidaan ensin tarkoitukseen suunnitellulla hydraavan rikinpoiston ja/tai hydraavan typenpoiston katalyytillä tavanomaisissa hydrauskäsittelyolosuhteissa, sopivasti pakatussa petirakenteessa siten että hydraavan rikinpoiston ja/tai hydraavan typenpoiston katalyytti on ylemmässä pedissä.

14. Menetelmä minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mukaisen katalyytin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää katalyyttisesti aktiivisten metallien lisäämisen tulenkestävälle oksidikantaja-aineelle mitä seuraa kuivaus ja kalsinointi.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää peräkkäiset vaiheet joissa:

(a) tulenkestävä oksidikantaja-aine impregnoidaan liuoksella joka sisältää kromiyhdistettä

(b) kantaja-aine impregnoidaan edelleen liuoksella joka sisältää ainakin yhtä ryhmän VIII metalliyhdistettä, ja

(c) näin impregnoitu kantaja-aine kuivataan ja kalsinoidaan lämpötilassa joka on alueella 250 - 400 °C.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen (a) jälkeen ja ennen vaihetta (b) impregnoitu kantaja-aine kuivataan ja kalsinoidaan lämpötilassa joka on alueella 300 - 650 °C.

17. Menetelmä patenttivaatimuksen 8 mukaisen katalyytin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää peräkkäiset vaiheet joissa:

10 (a) tulenkestävä oksidikantaja-aine impregnoidaan liuoksella joka sisältää kromiyhdistettä
(a') impregnoitu kantaja-aine kuivataan ja kalsinoidaan lämpötilassa joka on alueella 350 - 550 °C,
(a'') kalsinoitu kantaja-aine fluorataan ja fluorattu kantaja-aine kuivataan ja kalsinoidaan lämpötilassa joka on
15 välillä 300 - 500 °C.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP _____

WO _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

14.5.2001 PRH

Allekirjoitus