



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 144635

**[C] (45) PATENT MEDDELT
7.OKT. 1981**

(51) Int. Cl.³ C 10 G 49/02

(21) Patentsøknad nr. 753109

(22) Inngitt 11.09.75

(23) Løpedag 11.09.75

(41) Alment tilgjengelig fra 16.03.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.06.81

(30) Prioritet begjært 13.09.74, Nederland, nr. 7412155

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved avmetallisering av en katalysator med gjensidig avpassede middelveidier for porediameter, partikkeldiameter og prosentuell volumandel av porer med diameter over 100 nm.

(71)(73) Søker/Patenthaver SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.,
Carel van Bylandtlaan 30,
Haag,
Nederland.

(72) Oppfinner ROBERT HENDRIK VAN DONGEN, Amsterdam,
KAREL MAARTEN ADRIANUS PRONK, Amsterdam,
SWAN TIONG SIE, Amsterdam,
Nederland.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 141654

Norsk patentskrift nr. 138909 beskriver en fremgangsmåte ved avmetallisering av en resthydrocarbonolje som deretter skal omdannes katalytisk. Ifølge patentskriftet utføres avmetalliseringen ved å bringe oljen ved forhøyet temperatur og trykk og i nærvær av hydrogen i kontakt med en katalysator omfattende ett eller flere metaller med hydrogeneringsaktivitet og båret på et bærermateriale, idet katalysatoren tilfredsstiller en rekke krav hva gjelder partikkeldiameter og porøsitet. Ved fremstillingen av katalysatoren kan den velkjente noduliseringsmetode anvendes. Ved denne metode agglomereres katalysatorpartikler eller katalysatorbærerpartikler med en diameter på høyst 0,1 mm til partikler med en diameter på minst 1,0 mm ved hjelp av en granuleringsvæske.

Fra norsk patentskrift nr. 141654 er det kjent avmetalliseringskatalysatorer av lignende type som den ovenfor omtalte. Disse er imidlertid ikke fremstilt under anvendelse av nevnte noduliseringssteknikk.

En videre undersøkelse av avmetalliseringen av resthydrocarbonoljer under anvendelse av katalysatorer som tilfredsstiller kravene i nevnte norske patentskrift nr. 138909 hva gjelder partikkeldiameter og porøsitet, viste at aktiviteten av slike katalysatorer fremstilt ved hjelp av noduliseringsmetoden er sterkt avhengig av den andel av deres porevolum som består av porer med diameter over 50 nm. Det har vist seg at disse katalysatorer har en optimal aktivitet når denne andel av porevolumet er minst 0,3 ml/g.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved avmetallisering av en hydrocarbonrestolje, som innbefatter behandling av oljen ved forhøyet temperatur og trykk og i nærvær av hydrogen, i kontakt med en katalysator som har det til felles med tidligere katalysatorer for formålet at den omfatter ett eller flere metaller med hydrogeneringsaktivitet båret på et bærermateriale, at den er blitt fremstilt ved hjelp av noduliseringsmetoden og at den tilfredsstiller de følgende krav:

144635

2

- (1) $p/d > 3,5 - 0,02 v$, hvor p er den spesifikke gjennomsnittlige porediameter i nm, d den spesifikke gjennomsnittlige partikkeldiameter i μm og v den prosentuelle andel av det samlede porevolum som utgjøres av porer med diameter større enn 100 nm.
- (2) det samlede porevolum er større enn 0,40 ml/g,
- (3) v er mindre enn 50, og
- (4) det spesifikke overflateareal er større enn $100 \text{ m}^2/\text{g}$, idet når katalysatoren har en slik p og d at kvotienten p/d er større enn $3,5 - 0,02 v$, men høyst $10 - 0,15 v$, skal katalysatoren tilfredsstille de følgende ytterligere krav:
 - (a) nitrogenporevolumet er større enn 0,60 ml/g,
 - (b) det spesifikke overflateareal er større enn $150 \text{ m}^2/\text{g}$, og
 - (c) p er større enn 5 nm.

Den nye fremgangsmåte er særpreget ved at avmetalliseringen utføres i nærvær av en katalysator hvori porevolumet som utgjøres av porer med diameter over 50 nm, er minst 0,3 ml/g.

Som nevnt ovenfor agglomereres ved fremstillingen av katalysatoren ved hjelp av noduliseringsmetoden katalysatorpartikler eller katalysator-bærermaterialpartikler med en diameter på høyst 0,1 μm til partikler med en diameter på minst 1,0 mm ved hjelp av en granuleringsvæske. I praksis finner fremstillingen av katalysatoren ved hjelp av noduliseringsmetoden sted som følger: Katalysator-bærer materialet med en diameter på høyst 0,1 mm anbringes på en roterende skive som er forsynt med opphøyde kanter og med en avskrapningsinnretning. Skiven er anordnet med en spesiell vinkel i forhold til horisontalplanet. En granuleringsvæske sprøytes på bærer materialet som holdes i kontinuerlig bevegelse på skiven. Hvis aluminiumoxyd anvendes som et bærer materiale, vil i praksis som regel en fortynnet vandig oppløsning av eddiksyre eller sitronsyre anvendes som granuleringsvæske. Mens de små partikler befinner seg på ski-

ven, dannes større partikler av disse på grunn av agglomerering. Noduliseringsmetoden kan utføres satsvis eller kontinuerlig. Når den kontinuerlige prosess anvendes, tilføres et findispersert materiale kontinuerlig til den roterende skive, og agglomerert materiale fjernes kontinuerlig fra skiven via toppen av den opphøyde kant når denne befinner seg i sin nederste stilling. Etter at de agglomererte partikler er blitt fjernet fra skiven, separeres en siktfraksjon med den ønskede diameter fra disse. Partikler med en diameter som er mindre enn for partiklene i den ønskede siktfraksjon, kan resirkuleres til skiven. Hvis det agglomererte materiale inneholder partikler med en diameter som er større enn diameteren for partiklene i den ønskede siktfraksjon, kan disse partikler etter at partikkelstørrelsen er blitt redusert, f.eks. ved nedmaling, også resirkuleres til skiven. Omdannelsen av det agglomererte materiale med den ønskede partikkelstørrelse til et egnet bærer materiale utføres ved tørking og kalsinering. Anbringelsen av et eller flere metaller med hydrogeniseringsaktivitet på et således fremstilt bærer materiale utføres vanligvis ved impregnering med en vandig oppløsning av forbindelser av de angjeldende metaller, fulgt av tørking og kalsinering av det impregnerte materiale.

Ved den foreliggende fremgangsmåte anvendes fortrinnsvis katalysatorer omfattende 0,1 - 15 vektdeler av et eller flere metaller med hydrogeniseringsaktivitet pr. 100 vektdeler bærer materiale. Metallene med hydrogeniseringsaktivitet består fortrinnsvis av nikkel, kobolt, molybden eller vanadium. Det foretrekkes dessuten at katalysatorene omfatter minst ett av metallene nikkel og kobolt og minst ett av metallene molybden og vanadium og dessuten at atomforholdet mellom nikkel og/eller kobolt på den ene side og molybden og/eller vanadium på den annen side er mellom 0,05 og 3,0. Egnede metallkombinasjoner er nikkel-vanadium, kobolt-molybden og nikkel-molybden. Mengden av metaller med hydrogeniseringsaktivitet i katalysatorene er fortrinnsvis 0,5 - 10 vektdeler, helst 2,0 - 7,5 vektdeler, pr. 100 vektdeler bærer materiale. Avmetalliseringskatalysatorer som er spesielt foretrukne, er katalysatorer omfattende ca. 0,5 vektdeler nikkel og ca. 2 vektdeler vanadium pr. 100 vektdeler bærer materiale, og dessuten katalysatorer omfattende ca. 1 vektdel nikkel eller kobolt og ca. 4 vektdeler molybden pr.

100 vektdeler bærermateriale. Metallene kan være tilstede på bærermaterialet i metallisk form eller som oxyder eller sulfider. Det foretrekkes å anvende katalysatorer hvori metallene er tilstede på bærermaterialet i form av sulfider. Katalysatorene kan sulfideres ved hjelp av en hvilken som helst innen den berørte teknikk kjent metode for sulfidering av katalysatorer.

Egnede bærermaterialer for de ifølge oppfinnelsen anvendte katalysatorer er oxyder av elementene i gruppe II, III eller IV av det periodiske system eller blandinger av disse oxyder, som siliciumoxyd, aluminiumoxyd, magnesiumoxyd, zirkoniumdioxyd, siliciumdioxyd-aluminiumoxyd og siliciumdioxyd-magnesiumoxyd. Hvis det for fremstillingen av katalysatorene anvendes et av de ovennevnte oxydiske bærermaterialer, foretrekkes det for dette formål å anvende aluminiumoxyd eller siliciumdioxyd. En annen materialtype som er meget vel egnet for anvendelse som bærermateriale for katalysatorene, er sot, og spesielt sot erholdt som biprodukt ved partiell oxydasjon av hydrocarboner med luft, oxygen eller blandinger av luft og oxygen og eventuelt i nærvær av vanndamp. Foruten at sot er egnet som bærermateriale for avmetalliseringskatalysatorene som anvendes ifølge oppfinnelsen, innebærer anvendelse av sot for dette formål en ytterligere fordel som ikke fåes ved anvendelse av noen av de ovennevnte oxydiske bærermaterialer. Dette kan forklares som følger: Selv om de for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte anvendte katalysatorer har en lang levealder ved avmetallisering av hydrocarbonrestoljer, vil selv disse katalysatorer i det lange løp bli deaktivert på grunn av avsetning av store mengder metaller, spesielt vanadium og nikkel, og de må derfor etter en viss driftstid erstattes. Hvis det er beregnet å utvinne de avsatte metaller fra den deaktiverte katalysator, vil anvendelse av en katalysator på sot som bærermateriale få den betydelige fordel fremfor katalysatorer på andre bærermaterialer at bærermaterialet ganske enkelt kan fjernes fra den deaktiverte katalysator ved forbrenning, hvorefter en blanding av de angjeldende metaller blir tilbake i form av oxyder for en videre bearbeidelse.

Ved undersøkelse av fremstilling av avmetalliseringskatalysatorer ved hjelp av noduliseringsmetoden ble det

funnet fem utførelsesformer av den vanlige metode som hver vil gi en gunstig virkning. Disse utførelsesformer vil bli mere detaljert beskrevet nedenfor.

1. Ved fremstilling av katalysatorer på basis av aluminiumoxyd som bærer materiale anvendes vanligvis en vandig oppløsning av eddiksyre eller sitronsyre som granuleringsvæske. Det har vist seg at når fortynnet salpetersyre anvendes som granuleringsvæske, kan aluminiumoxyd-baserte katalysatorer erholdes med en knusefasthet og tetthet som er betraktelig høyere enn når en vandig oppløsning av sitronsyre eller eddiksyre anvendes.
2. Når ved fremstillingen av katalysatoren utgangsmaterialet blandes med en viss mengde glasspulver og partiklene dannet ved hjelp av noduliseringsmetoden dessuten kalsineres ved en temperatur over mykningstemperaturen for glass, kan katalysatorer med en betraktelig øket knusefasthet erholdes. Den anvendte mengde glasspulver er fortrinnsvis 0,5 - 15 vekt% basert på den mengde utgangsmateriale som det blandes med.
3. Når fosfor innarbeides i katalysatorene, vil deres aktivitet ved avmetallisering av hydrocarbonrestoljer økes betraktelig. Innarbeidelsen av fosfor i katalysatorene kan finne sted under et hvilket som helst trinn ved fremstillingen av katalysatorene. Således kan innarbeidelsen av fosfor f.eks. med fordel utføres ved å tilsette en fosforforbindelse til granuleringsvæske og/eller til impregneringsvæske som tilføres for påføring av metallene med hydrogeneringsaktivitet på de dannede partikler. Mengden av fosforforbindelse velges fortrinnsvis slik at det fås en katalysator omfattende 0,5 - 5 vekt% fosfor pr. 100 vektdeler bærer materiale.
4. Ved fremstilling av katalysatorer ved hjelp av noduliseringsmetoden dannes større partikler som er mer eller mindre kuleformige, av utgangsmaterialet. De dannede partiklers størrelse er blandt andre variabel avhengig av materialets oppholdstid på den roterende skive. Etter at partiklene tilnærmet har fått den ønskede størrelse, fjernes de fra skiven og tørkes og kalsineres. Det har

vist seg at katalysatorer med en betraktelig høyere tetthet kan fremstilles når de dannede partikler etter at de er blitt fjernet fra den roterende skive, men før tørking og kalsinering, roteres i en viss tid, f.eks. i en roterende trommel. En slik rotering av de dannede partikler utføres fortrinnsvis i en tid som minst tilsvarer oppholdstiden for materialet på den roterende skive.

5. Ved fremstillingen av katalysatoren ved hjelp av noduliseringsmetoden er den vanlige fremgangsmåte å tørke og kalsinere bærerematerialepartiklene etter at de er blitt dannet på skiven, fulgt av en påføring av de ønskede metaller med hydrogeneringsaktivitet på det kalsinerte materiale, f.eks. ved impregnering med en vandig oppløsning av salter av de angjeldende metaller. Tilslutt tørkes og kalsineres det impregnerte materiale. Det har vist seg at denne katalysatorfremstilling kan forenkles sterkt ved å innføre metallsaltene i granuleringsvæsken. Når metallene påføres på katalysatoren på denne måte, kan det adskilte impregneringstrinn og dessuten det annet tørkettrinn og kalsineringsstrinnet sløyfes, og dette innebærer selvsagt en betydelig besparelse ved fremstillingen av katalysatorene i teknisk målestokk.

Eksempler på egnede vannoppløselige metallforbindelser som kan anvendes ved fremstilling av de for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte anvendte katalysatorer, er nitrater, klorider, formiater og acetater av nikkel og cobolt, ammoniummolybdat, vanadyloxalat, vanadylsulfat og vanadylacetylacetonat og ammoniumvanadat.

For den katalytiske hydroavmetallisering av hydrocarbonrestoljer ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte anvendes fortrinnsvis katalysatorpartikler med en d på 1,0 - 4,0 mm, spesielt 1,5 - 3,5 mm.

Hvis ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte en katalysator anvendes med en slik p og d at kvotienten p/d er større enn 10 - 0,15 v, foretrekkes det å velge en katalysator med et samlet porevolum på minst 0,50 ml/g og et spesifikt overflateareal på over 150 m²/g.

Oppfinnelsen vil bli nærmere beskrevet ved hjelp av det nedenstående eksempel.

Eksempel

En hydrocarbonrestolje med et samlet vanadium- og nikkelinhold på 62 deler pr. million (ppm), et C₅-asfalteninnhold på 6,4 vekt% og et svovelinnhold på 3,9 vekt% og er holdt som en rest ved destillasjon ved atmosfæretrykk av en råolje fra midtøsten (olje B ifølge norsk patentskrift nr. 138909), ble katalytisk hydroavmetallisert ved forskjellige volumhastigheter og under anvendelse av fem forskjellige katalysatorer. For dette formål ble oljen sammen med hydrogen ledet nedad gjennom et sylindrisk, vertikalt anordnet, fast katalysatorlag ved en temperatur på 420° C, et samlet trykk på 150 bar og en avløpsgassmengde på 250 Nl H₂/kg nytt tilførselsmateriale. Katalysatorene ble anvendt i form av deres sulfider.

Fremstillingen av de fem katalysatorer som ble anvendt for avmetalliseringsforsøkene, og dessuten av tre andre katalysatorer ved utførelse av foreliggende fremgangsmåte og som var blitt fremstilt ved hjelp av noduliseringsmetoden, er beskrevet nedenfor. Resultatene av avmetalliseringsforsøkene, de anvendte volumhastigheter og katalysatorenes egenskaper er gjengitt i tabellen.

Katalysatorfremstilling

Katalysator A

Som utgangsmateriale ble et aluminiumoxyd erholdt ved sprøytetørking og med en d på under 0,09 mm anvendt. Aluminiumoxydet hadde et porevolum på 1,2 ml/g som utgjordes av porer med en diameter på over 50 nm. Av dette aluminiumoxyd ble 100 g hellet på en roterende skive, og 100 ml av en vandig oppløsning inneholdende 3,5 g sitronsyre ble gradvis sprøytet på aluminiumoxydet. Den roterende skive som var forsynt med en opphøyd kant med en høyde på 10 cm, hadde en diameter på 40 cm. Skiven roterte 40 ganger pr. minutt og var anordnet med en vinkel på 45° i forhold til horisontalplanet. Etter en oppholdstid på 15 minutter ble de dannede noduler fjernet fra skiven. Etter

144635

8

tørking ved 120° C ble en siktfraksjon med en d på 2,0 mm separert fra det tørkede materiale. Etter kalsinering i 1 time ved 600° C ble partiklene impregnert med en vandig oppløsning omfattende nikkelnitrat og ammoniummolybdat. Det impregnerte materiale ble tilslutt tørket ved 120° C og kalsinert i 1 time ved 500° C. Den således fremstilte katalysator omfattet 1 vektdel nikkel og 4 vektdeler molybden pr. 100 vektdeler aluminiumoxyd.

Katalysator B

Katalysatoren ble fremstilt i det vesentlige på samme måte som katalysator A, men med den forskjell at det ble anvendt 100 ml av en vandig oppløsning omfattende 3,5 g salpetersyre som granuleringsvæske.

Katalysator C

Katalysatoren ble fremstilt på i det vesentlige samme måtesom katalysator A, men med den forskjell at for katalysator C ble 2 g glasspulver med en d mindre enn 0,09 mm satt til aluminiumoxydutgangsmaterialet og at etter kalsineringen ved 600° C ble en ytterligere kalsinering utført i 1 time ved 800° C.

Katalysator D

Katalysatoren ble fremstilt i det vesentlige på samme måte som katalysator C, men med den forskjell at for katalysator D ble så meget $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ satt til impregneringsvæsken omfattende nikkel og molybden at en katalysator ble erholdt som foruten 1 vektdel nikkel og 4 vektdeler molybden inneholdt 1 vektdel fosfor pr. 100 vektdeler aluminiumoxyd.

Katalysator E

Katalysatoren ble fremstilt i det vesentlige på samme måte som katalysator C, men med den forskjell at for katalysator E ble nodulene etter at de var blitt fjernet fra skiven, rotert i ytterligere 1 time i en roterende trommel.

Katalysator F

Katalysatoren ble fremstilt i det vesentlige på samme

måte som katalysator A, men med den forskjell at for katalysator F var utgangsmaterialet et aluminiumoxyd erholdt ved sprøyte-tørking og med et porevolum på 0,36 ml/g som utgjordes av porer med en diameter på over 50 nm.

Katalysator G

Utgangsmaterialet var sot med en diameter på under 0,1 mm og med et porevolum på 0,58 ml/g som utgjordes av porer med en diameter på over 50 nm. Soten var blitt erholdt som bi-produkt ved partiell oxydasjon av hydrocarboner med luft. Soten forelå som en oppslemning i vann og ble isolert fra denne ved filtrering, tørking av filterkaken og nedmaling av det tørkede materiale til den nevnte partikkelstørrelse. Nodulene ble fremstilt fra soten på i det vesentlige samme måte som nodulene fremstilt fra aluminiumoxyd som beskrevet i forbindelse med katalysator A, men med den forskjell at for katalysator E ble en vandig oppløsning av lignosulfonat anvendt som granuleringsvæske. Etter en oppholdstid på 15 minutter ble nodulene fjernet fra skiven. Etter tørking ved 120° C ble en siktfraksjon med en diameter på 1,8 mm separert fra det tørkede materiale. Etter kalsinering i 1 time i en nitrogenstrøm ved en temperatur på 700° C ble disse partikler impregnert med en vandig oppløsning omfattende nikkelnitrat og vanadyloxalat. Det impregnerte materiale ble tilslutt tørket ved 120° C og kalsinert i 1 time ved 500° C i en nitrogenstrøm. Den således fremstilte katalysator inneholdt 0,5 vektdel nikkel og 2 vektdeler vanadium pr. 100 vektdeler sot.

Katalysator H

Katalysatoren ble fremstilt i det vesentlige på samme måte som katalysatoren G, men med den forskjell at for katalysator H var utgangsmaterialet sot erholdt som biprodukt ved partiell oxydasjon av hydrocarboner med luft og med et porevolum på 0,26 ml/g som utgjordes av porer med en diameter på over 50 nm, og at de dannede noder etter at de var blitt fjernet fra skiven, ble rotert i ytterligere 1 time i en roterende trommel.

144635

10

Tabell

Katalysator nr.	A	B	C	D	E	F	G	H
Spesifikt overflateareal m ² /g	312	270	248	264	239	230	450	495
Samlet porevolum, ml/g	1,28	1,18	1,41	1,39	1,10	0,85	1,50	1,24
Nitrogenporevolum, ml/g	0,73	0,69	0,69	0,74	0,65	0,70	0,80	0,88
Porevolum bestående av porer med en diameter på over 50 nm, ml/g	0,59	0,63	0,75	0,80	0,55	0,10	0,36	0,14
v, %	36	41	44	47	38	7	8	6
d, mm	2,0	2,3	2,4	2,9	2,5	1,5	1,8	1,2 ⁵
p, nm	38	62	67	90	60	7,8	38	27
Knusefasthet, kg/cm ²	8,0	9,5	9,4	9,1	9,3	7,8	6,5	7,2
Tetthet, g/cm ³	0,29	0,36	0,31	0,30	0,39	0,35	0,31	0,35
Forsøk nr.			1	2		3	4	5
Volumhastighet, l.l ⁻¹ .h ⁻¹			4,6	4,6		3,0	3,1	3,1
V+Ni-fjernelse (vekt%) etter behandling av 5 tonn tilført materiale pr. kg katalysator			50	55		41	51	42

Alle i tabellen angitte katalysatorer er katalysatorer som kan anvendes ifølge norsk patentskrift nr. 138909. Katalysatorene A - E, G og H med $p/d > 10,0 - 0,15$ v tilfredsstiller også de øvrige krav ifølge nevnte patentskrift hva gjelder $v(<50 \%)$, samlet porevolum ($>0,40$ ml/g) og spesifikt overflateareal (>100 m²/g). Katalysatoren F med $10,0 - 0,15$ v $> p/d > 3,5 - 0,02$ v tilfredsstiller også de andre krav ifølge patentskriftet hva gjelder $v(<50 \%)$, $p(>5$ nm), nitrogenporevolum ($>0,60$ ml/g) og spesifikt overflateareal (>150 m²/g).

Av de i tabellen angitte katalysatorer er katalysatorene A - E og G som ble fremstilt ved hjelp av noduliserings-

metoden og som har et porevolum på minst 0,2 ml/g som utgjøres av porer med en diameter på over 50 nm, katalysatorer som kan anvendes ifølge den foreliggende oppfinnelse. Katalysatorene F og H faller, selv om de ble fremstilt ved hjelp av noduliseringsmetoden, men har et porevolum på under 0,2 ml/g som utgjøres av porer med en diameter på over 50 nm, utenfor omfanget av den foreliggende oppfinnelse. De er blitt tatt med i tabellen for sammenlignings skyld.

En sammenligning mellom knusefastheten og tettheten for katalysatorene A og B viser den gunstige virkning ved bruk av fortynnet salpetersyre som granuleringsvæske isteden for en vandig sitronsyreoppløsning.

Den gunstige virkning av å innarbeide glasspulver i utgangsmaterialet, sammen med kalsinering ved en temperatur over mykningstemperaturen for glass, er tydelig ved en sammenligning mellom knusefastheten for katalysatorene A og C.

En sammenligning av tettheten for katalysatorene C og E viser den gunstige virkning av en etter-rotasjon av nodulene etter at disse har fått den ønskede størrelse på den roterende skive.

Ifølge norsk patentskrift nr. 138909 katalysator under de betingelser som anvendes for de foreliggende avmetalliseringsforsøk, tilfredsstille den betingelse at katalysatorene fremdeles skal være istand til å fjerne over 40 vekt% av den samlede mengde vanadium og nikkel i olje B etter at 5 tonn av denne olje er blitt behandlet over katalysatoren med en volumhastighet på minst $2,9 \text{ l} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Alle i tabellen gjengitte forsøk (hvor katalysatorene tilfredsstiller de ovennevnte krav til fjernelse av Ni+V i vekt%) er avmetalliseringsforsøk innen omfanget av norsk patentskrift nr. 138909. Av de i tabellen gjengitte forsøk er forsøkene 1, 2 og 4 (hvor i katalysatorene hhv. C, D og G ble anvendt) avmetalliseringsforsøk ifølge den foreliggende oppfinnelse. Forsøkene 3 og 5 (hvor i katalysatorene hhv. F og H ble anvendt) faller utenfor omfanget av den foreliggende oppfinnelse. De er blitt tatt med for sammenlignings skyld.

144635

12

Innvirkningen av katalysatorens porevolum som utgjøres av porer med en diameter på over 50 nm, på katalysatorens avmetalliseringsaktivitet fremgår ved en sammenligning av resultatene for forsøkene 1 og 2 med resultatene for forsøk 3, og av en sammenligning for resultatene for forsøk 4 med resultatene for forsøk 5. Det har vist seg at katalysatorene C og D (hvor porevolumet er over 0,20 ml/g) fremdeles er istand til å fjerne hhv. 50 og 55 vekt% V+Ni etter behandling av 5 tonn tilførselsmateriale pr. kg katalysator ved en volumhastighet på $4,6 \text{ l.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, mens katalysatoren F (hvor porevolumet er under 0,20 ml/g) bare er istand til å fjerne 41 vekt% V+Ni etter behandling av de samme mengder tilførselsmateriale pr. kg katalysator, mens dessuten volumhastigheten bare er $3,0 \text{ l.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. En lignende situasjon foreligger for katalysatorene G og H. Katalysatoren G (hvor porevolumet er over 0,20 ml/g) er fremdeles istand til å fjerne 51 vekt% V+Ni etter behandling av 5 tonn tilførselsmateriale pr. kg katalysator ved en volumhastighet på $3,1 \text{ l.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, mens katalysatoren H (hvor porevolumet er under 0,20 ml/g) bare er istand til å fjerne 42 vekt% V+Ni etter behandling av den samme mengde tilførselsmateriale pr. kg katalysator ved den samme volumhastighet.

En sammenligning av avmetalliseringsaktivitetene for katalysatorene C og D viser den gunstige innvirkning som fåes ved innarbeidelsen av fosfor i katalysatorene.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved avmetallisering av en hydrocarbon-restolje, som innbefatter behandling av oljen ved forhøyet temperatur og trykk og i nærvær av hydrogen i kontakt med en katalysator. omfattende ett eller flere metaller med hydrogeneringsaktivitet på et bærermateriale, idet det anvendes en katalysator som er blitt fremstilt ved hjelp av noduliseringsmetoden og som tilfredsstiller de følgende krav:

- (1) $p/d > 3,5 - 0,02 v$, hvori p er den spesifikke gjennomsnittlige porediameter i nm, d den spesifikke gjennomsnittlige partikkeldiameter i mm og v den prosentuelle andel av det samlede porevolum som utgjøres av porer med en diameter større enn 100 nm,
- (2) det samlede porevolum er større enn 0,40 ml/g,
- (3) v er mindre enn 50, og
- (4) det spesifikke overflateareal er større enn $100 \text{ m}^2/\text{g}$, idet ved anvendelse av en katalysator med en slik p og d at kvotienten p/d er større enn $3,5 - 0,02 v$, men høyst $10 - 0,15 v$, skal katalysatoren ytterligere tilfredsstille de følgende krav:
 - (a) nitrogenporevolumet er større enn 0,60 ml/g,
 - (b) det spesifikke overflateareal er større enn $150 \text{ m}^2/\text{g}$, og
 - (c) p er større enn 5 nm,

k a r a k t e r i s e r t v e d at avmetalliseringen utføres i nærvær av en katalysator hvori porevolumet som utgjøres av porer med diameter over 50 nm, er minst 0,3 ml/g.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at avmetalliseringen utføres i nærvær av en katalysator erholdt ved at utgangsmaterialet hvorfra større partikler dannes ved hjelp av noduliseringsmetoden, blandes med en viss mengde glasspulver, og ved at de ved hjelp av noduliseringsmetoden dannede partikler kalsineres ved en temperatur over mykningstemperaturen for glass.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den tilførte mengde glass-

144635

14

pulver er 0,5 - 15 vekt% basert på mengden av det utgangsmateriale som det blandes med.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3,
karakterisert ved at avmetalliseringen utføres i nærvær av en katalysator omfattende fosfor, fortrinnsvis i en mengde av 0,5 - 5 vekt% pr. 100 vektdeler bærermateriale.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 4,
karakterisert ved at avmetalliseringen utføres i nærvær av en katalysator erholdt ved at dannede partikler etterroteres i en viss tid etter at de er blitt fjernet fra den roterende skive, men før tørking og kalsinering, fortrinnsvis i en tid som minst tilsvare oppholdstiden for materialet på den roterende skive.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 5,
karakterisert ved at avmetalliseringen utføres i nærvær av en katalysator med en spesifikk gjennomsnittlig partikkeldiameter på 1,0 - 4,0 mm og fortrinnsvis 1,5 - 3,5 mm.