

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 970884 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 970884

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

B01J 21/16 (2006.01)

C10G 49/02 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 31.08.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.02.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.02.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 31.08.1995 PCT/EP1995/003429
Internationell ansökan - International
application

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

02.09.1994 NL 9401431

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Albemarle Netherlands B.V., Stationsplein 4, 3818 Le Amersfoort, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • de Boer, Mark, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

2 • Vogt, Eelco Titus Carel, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

3 • Leliveld, Robertus Gerardus, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

4 • Geus, John Wilhelm, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

5 • Vogels, Roland Jacobus Martinus Josephus, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Katalyytti, joka sisältää vähintään yhtä hydrausmetallikomponenttia ja yhtä synteettistä savea

Katalysator innehållande minst en hydrogeneringsmetallkomponent och en syntetiskt lera

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Tämä keksintö koskee katalyyttiä, joka sisältää vähintään yhtä hydrausmetallikomponenttia ja yhtä paisuvaa synteettistä savea, joka koostuu alkeissaviliuskeista, joiden saviliuskeiden keskihalkaisija ei ylitä 1 mikronia ja joiden saviliuskeiden keskimääräinen kerrostumisaste ei ylitä 20 liusketta pinoja kohti. Katalyytti on erityisen sopiva hiilivetysoyötyjen vetykäsittelyyn, joka termi "vetykäsittely" kattaa kaikki prosessit, joissa hiilivetysoyötyä käsitellään vedyllä. Savet, jotka soveltuvat käytettäväksi tämän keksinnön mukaisesti, voidaan valmistaa sillä tavoin kuin NL-patenttihakemuksessa nro 9 401 433 on kuvattu.

Föreliggande uppfinning avser en katalysator, som innehåller minst en hydreringsmetallkomponent och en svällbar, syntetisk lera, som omfattar elementärlerlameller, varvid medeldiametern hos lerlamellerna inte överskrider 1 mikron och medelstaplingsgraden hos lerlamellerna är högst 20 lameller per stapel. Katalysatorn är speciellt lämplig för behandling av tillförda kolväten med väte, varvid termen "behandling med väte" omfattar alla processer, vari de tillförda kolvätena behandlas med väte. Lerorna, som kan användas enligt föreliggande uppfinning, kan framställas på samma sätt som i NL-patentansökan nr 9 401 433 beskrives.

Katalyytti, joka sisältää vähintään yhtä hydrausmetallikomponenttia ja yhtä synteettistä savea

Tämä keksintö koskee katalyyttiä, joka sisältää vähintään yhtä hydrausmetallikomponenttia ja yhtä synteettistä savea. Mainittu katalyytti on erityisen sopiva hiilivetysyöttöjen vetykäsittelyyn. Termi "vetykäsittely" kattaa tässä yhteydessä kaikki prosessit, joissa hiilivetysyötön annetaan reagoida vedyn kanssa korotetussa lämpötilassa ja korotetussa paineessa. Näitä prosesseja ovat rikinpoisto vedyn avulla, typenpoisto vedyn avulla, metallinpoisto vedyn avulla, aromaattien poisto vedyn avulla, vetyisomerointi, vahanpoisto vedyn avulla, hydrokrakkaus ja hydrokrakkaus lieävissä paineolosuhteissa, josta käytetään normaalisti nimitystä lievä hydrokrakkaus.

Savet ovat kerrostuneita silikaatteja, jotka tunnetaan myös fyllosilikaatteina. Ne koostuvat pinosta saven alkeisliuskeita. Yksittäiset saviliuskeet koostuvat oktaedrisesti koordinoitujen metalli-ionien keskikerroksesta, joita ioneja happi-ionit yhdistävät toisiinsa. Tämän oktaedrikerroksen molemmilla puolilla on tetraedrisesti koordinoitujen metalli-ionien kerros, jossa happi-ionit toimivat yhdistäen tetraedrisesti koordinoituneet metalli-ionit sekä toinen toiseensa että oktaedriseen kerrokseen. Metallioneja yhdistävien happiatomien lisäksi savirakenne sisältää hydroksyyli-ryhmiä.

Neutraalin oktaedrisen kerroksen saamiseksi ko. kerroksessa olevien metalli-ionien on saatava aikaan kokonaisvaraus 6+ kullekin kolmelle oktaedriontelolle. Tämä voidaan saavuttaa täyttämällä kaksi jokaisesta kolmesta oktaedriontelosta kolmiarvoisilla metalli-ioneilla, esim. alumiini-ioneilla tai täyttämällä jokaisen kolmen sarjan kaikki oktaedriontelot kaksiarvoisilla metalli-ioneilla, esim. magnesiumioneilla. Tämä tuottaa kahdentyyppisiä oktaedrikerroksia, nimittäin trioktaedrikerroksia, joissa miehitettynä

on kolme (kaksiarvoista) kationipaikkaa, ja dioktaedrikerroksia, joissa miehitettynä on kaksi (kolmearvoista) kationipaikkaa. Oktaedrisissä kerroksissa kolmasosa happiatomien välisistä oktaedrisistä paikoista jää täyttämättä.

5 Neutraali tetraedrinen kerros vaatii, että tetraedrisellä kationilla on neliarvoinen varaus. Yleensä kationi on Si^{4+} .

Kun korkeamman valenssin kationeja korvataan alemman valenssin kationeilla saven liuskerakenteessa, saviliuske varautuu negatiivisesti. Tämä ilmiö tunnetaan isomorfisena substituointina. Esimerkiksi oktaedrisessä kerroksessa kolmiarvoisia metalli-ioneja, kuten alumiinia voi olla korvautunut kaksiarvoisilla metalli-ioneilla, kuten magnesiumilla, sinkillä tai nikkelillä. Tällä tavoin muodostuneita savia kutsutaan montmorilloniiteiksi. Vaihtoehtoisesti trioktaedrisessä kerroksessa kaksiarvoisia metalli-ioneja voi olla korvautunut yksiarvoisilla metalli-ioneilla, kuten litiumilla, mikä johtaa niinkutsuttuihin hektoriitteihin. Tetraedrisessä kerroksessa piiatomeja voi olla korvautunut kolmiarvoisilla metalli-ioneilla, esim. alumiiniatomeilla. Sellaisen saven tapauksessa, jossa on trioktaedrinen kerros, tällainen korvaus tuottaa saponiittia ja savella, jossa on dioktaedrinen kerros, tuloksena on beidelliitti.

Isomorfisen substituoinnin synnyttämää negatiivista varausta tasapainottaa myös vastaioneina tunnettujen hydratoitujen kationien liittäminen saviliuskeiden väliseen tilaan. Yleensä nämä kationit liittyvät hydratoidussa muodossa, mikä saa saven paisumaan. Tästä syystä savet, joissa on negatiivisesti varautuneita saviliuskeita, tunnetaan myös paisuvina savina. Juuri tästä negatiivisesta varauksesta johtuen paisuvat savet ovat edullisia käytettäväksi katalyyteissä. Syynä on, että ne voivat toimia kiinteinä happoina.

Savien käyttö vetykäsittelykatalyyteissä tunnetaan sellaisenaan esim. EP-patenttihakemuksesta 0 246 906. Tässä

julkaisussa kuvataan vetykäsittelykatalyyttejä, jotka sisältävät luonnon savea, jossa vastaionit on korvattu hydrausmetalleilla. GB-patentissa 1 528 982 kuvataan vetykäsittelykatalyyttiä, joka sisältää ryhmän VIB metallin disulfidia, jolla on heksagonaalinen kiderakenne kerrostuneen tukiaineen, esim. saven pinnalla. Tunnetut savea sisältävät katalyytit eivät kuitenkaan aina saa aikaan tyydyttäviä tuloksia, kun hiilivetysyöttöjen annetaan reagoida vedyn kanssa mm. siksi, että riittämätön määrä savimineraalista on syötön saavutettavissa eikä ole mahdollista säädellä täysin saven ominaisuuksia.

Tämän keksinnön mukainen katalyytti

On havaittu, että poikkeuksellisen edullinen vetykäsittelykatalyytti saadaan liittämällä siihen savea, joka täyttää tietyt ehdot mitä tulee saviliuskeiden halkaisijaan ja kerrostumisasteeseen. Tämän keksinnön mukainen katalyytti sisältää vähintään hydrausmetallikomponenttia ja savea, jossa saviliuskeiden keskihalkaisija ei ylitä 1 mikronia ja saviliuskeiden keskimääräinen kerrostumisaste ei ylitä 20 kerrosta pinoa kohti. Nämä kaksi parametria on helppo määrittää läpäisyelektronimikroskoopin avulla. Lisäksi saviliuskeiden on oltava negatiivisesti varautuneita. Luonnon saviliuskeet, ts. saviliuskeet, jotka eivät ole joutuneet isomorfisen substituoinnin alaiseksi, ovat katalyyttisesti inaktiivisia.

Koska saviliuskeiden halkaisijalle ja kerrostumisasteelle on olemassa rajoituksia, niiden pinta-ala on syötön helposti saavutettavissa, mikä aikaansaa erittäin aktiivisen katalyytin.

Saviliuskeiden keskihalkaisija ei ylitä 1 mikronia ja on edullisesti välillä 1 nm - 0,5 μ m, edullisemmin välillä 1 nm - 0,1 μ m ja kaikkein edullisimmin välillä 1 - 50 nm. Saviliuskeiden keskimääräinen kerrostumisaste on korkeintaan 20 liusketta pinoa kohti, edullisesti korkeintaan 10 liusketta pinoa kohti, edullisemmin korkeintaan 5

liusketta pinoa kohti ja kaikkein edullisimmin korkeintaan 3 liusketta pinoa kohti. On tarpeetonta sanoa, että alaraja muodostuu kerrostumattomista saviliuskeista, joiden "kerrostumisaste" on 1. Mitä tulee isomorfiseen substituointiin vähintään 0,1 atomiprosenttia kationeista verrattuna neutraaliin savimineraaliin voi olla korvattu alemman valenssin kationeilla. Edullisesti vähintään 1 atomiprosentti ja edullisemmin vähintään 5 atomiprosenttia saviliuskeissa olevista kationeista on korvattu alemman valenssin kationeilla. Oktaedrisessä kerroksessa edullisesti korkeintaan 50 atomiprosenttia metalli-ioneista on korvattu alemman valenssin ioneilla verrattuna neutraaliin tilanteeseen, edullisemmin korkeintaan 30 atomiprosenttia on korvattu. Tetraedrisen kerroksen kyseessä olleen edullisesti korkeintaan 30 atomiprosenttia läsnä olevista neliarvoisista metalli-ioneista on korvattu alemman valenssin metalli-ioneilla, edullisemmin korkeintaan 15 atomiprosenttia. Isomorfista substituointia voi tapahtua vain oktaedrisessä kerroksessa, vain tetraedrisessä kerroksessa tai molemmissa kerroksissa. Tässä yhteydessä termi isomorfinen substituointi viittaa myös kationien poistoon liittämättä hilaan korvaavia kationeja, millä tuotetaan tyhjiä tiloja. On selvää, että myös tämä poisto synnyttää negatiivisia varauksia.

Oktaedrisessä kerroksessa olevat kolmiarvoiset ionit ovat edullisesti alumiinia, kromia, koboltti(III):a, rauta(III):a, mangaani(III):a, titaani(III):a, galliumia, vanaadiinia, molybdeenia, wolframia, indiumia, rodiumia ja/tai skandiumia. Oktaedrisessä kerroksessa olevat kaksiarvoiset ionit ovat edullisesti magnesiumia, sinkkiä, nikkeliä, koboltti(II):a, rauta(II):a, mangaani(II):a, kupari(II):a ja/tai berylliumia ja yksiarvoiset ionit ovat edullisesti litiumioneja. Tetraedrisessä kerroksessa olevat neliarvoiset ionit ovat edullisesti piitä, titaani(IV):ä ja/tai germaniumia, jotka voidaan korvata kolmiarvoisilla ioneilla,

jotka on edullisesti valittu alumiinista, boorista, galliumista, kromista, rauta(III):sta, koboltti(III):sta ja/tai mangaani(III):sta. Haluttaessa osa saviliuskeissa olevista hydroksyyli-ryhmistä voidaan korvata fluorilla.

5 Tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä käytettäväksi sopivia savia ovat savet, joiden koostumus on seuraavassa taulukossa esitetty:

	Oktaedrinen kerros	Tetraedriset kerrokset
	Al, Mg	Si
10	Al, Mg	Si, Al
	Mg	Si, Al
	Al, Ni	Si
	Mg, Li	Si
	Mg, Ni	Si, Al
15	Al, Mo	Si, Al
	Al, Co	Si
	Al, Co	Si, Al
	Co	Si, Al
	Co, Li	Si
20	Mg, Co	Si, Al

Kuten edellä mainittiin, tämän keksinnön mukaiselle katalyytille on elintärkeää, että saviliuskeet ovat negatiivisesti varautuneita. Tämä voidaan saada aikaan yksinkertaisesti varmistamalla, että metalli-ioneja, joilla on alempi valenssi kuin mitä neutraalitilaan vaaditaan, liitetään oktaedriseen kerrokseen tai tetraedriseen kerrokseen tai molempiin. Tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä voidaan käyttää hyväksi savia, joiden oktaedrisessä kerroksessa on ollut isomorfista substituointia, samoin kuin savia, joiden tetraedrisessä kerroksessa on ollut isomorfista substituointia. Koska negatiivinen varaus on lähempänä saviliuskeiden pintaa, kun kysessä on substituointi tetraedrisessä kerroksessa, substituointi tetraedrisessä kerroksessa tuottaa yleensä vahvemmin happamia kohtia kuin subs-

tituointi oktaedrisessä kerroksessa. Isomorfinen substituointi tetraedrisessä kerroksessa tuottaa happamien kohtien rakenteen, joka muistuttaa jossain määrin seoliiteissa esiintyvää happamien kohtien rakennetta.

5 Saviliuskeiden välisessä kerroksessa olevat vastaionit voidaan valinnaisesti korvata H_3O^+ -ioneilla. Yleensä tällaiseen korvaamiseen ei liity saven suspendointi väkevään happoon, koska happo voi reagoida savirakenteessa olevien kationien kanssa, mikä johtaa kationien uuttumiseen ja päätymiseen välikerrokseen. Jos halutaan liittää H_3O^+ -ioneja saviliuskeiden väliseen kerrokseen, ensimmäinen vaihe on käyttää ioninvaihtoa hydrolysoivien metalli-ionien liittämiseen välikerrokseen. Hydrolyysi tuottaa sitten vettyioneja. Nämä Brønsted-happokohdat voidaan konvertoida Lewis-happokohdiksi kuumentamalla. Vaihtoehtoisesti Brønsted-kohtia voidaan saada korvaamalla kationeja ammoniumioneilla ja kuumentamalla koko seosta. Tämä prosessi johtaa ennen kaikkea ammoniakkin desorptioon, jolloin jäljelle jää protoni Brønsted-kohdan muodostamiseksi. Kuumentaminen korkeampaan lämpötilaan johtaa veden desorptioon, jolloin muodostuu Lewis-happokohta. Tällaiset Lewis-happokohdat ovat erityisen mielenkiintoisia katalyyttisiin tarkoituksiin.

25 Painuvia savia, jotka soveltuvat käytettäväksi tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä, on paljastettu mm. NL-patenttihakemuksessa nro 9 401 433. Tässä patenttihakemuksessa kuvataan savia, joiden saviliuskeet täyttävät liuskeiden kerrostumisastetta ja kokoa koskevat vaatimukset, mikä tekee ne sopiviksi käytettäväksi tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä. Tässä patenttihakemuksessa kuvataan lisäksi savimineraaleja, jotka koostuvat saviliuskeista, joilla on haluttu kerrostumisaste ja liuskeen koko ja joissa mineraaleissa saviliuskeet eivät ole kovin paljon pinottuja niiden ollessa asettuneet toistensa päälle "korttitalo"-rakennetta muistuttavassa kulmassa. Tämän korttitalo-

rakenteen etuna on, että se tuottaa verrattain suuria huokosia, joiden halkaisija on luokkaa 6 nm ja yli sen. Suurehko osa tällaisen saven ominaispinta-alasta on huokosis-
 5 kenteen eräs piirre on, että sen röntgendiffraktiokuviossa ei ole tai on tuskin lainkaan (001) heijastumia, mikä osoittaa, että kerrostumista tuskin esiintyy. Edellä mainitussa patenttihakemuksessa kuvataan myös menetelmää savien valmistamiseksi, jotka sopivat käytettäväksi esillä olevan
 10 keksinnön mukaisessa katalyytissä, jonka menetelmän etuna tavanomaisiin menetelmiin nähden on savien muodostuminen, joilla on halutut ominaisuudet koskien saviliuskeiden kokoa ja kerrostumisastetta. Lisäksi tunnettuihin menetelmiin verrattuna mainitun menetelmän mittakaavan suurentamisen
 15 toteutus on erityisen yksinkertaista.

Laajimmassa muodossaan mainitussa patenttihakemuksessa kuvatun menetelmän toteuttaminen tapahtuu seuraavasti. Niiden komponenttien vesiseos, joita tarvitaan synteesin aikaansaamiseen, nimittäin tetraedriseen kerrokseen
 20 liitettävien neliarvoisten ionien oksidien ja oktaedriseen kerrokseen liitettävien ionien, saatetaan pH-alueelle 3 - 9. Koko seosta vanhennetaan sitten jonkin aikaa, esim. 0,5 - 50 tuntia lämpötilavälillä 60 - 350 °C ja pH pidetään halutulla alueella. Tässä menetelmässä muodostuu kiinteä
 25 tuote, joka eristetään esimerkiksi suodattamalla ja niin haluttaessa pestään ja/tai saatetaan ioninvaihtoon ennen kuivatusta. Prosessi toteutetaan edullisesti kloridin poissa ollessa.

Eräs mahdollinen tapa toteuttaa tämä prosessi on sekoittaa lähtötuottet ennen valmistusta ja saattaa sitten
 30 nopeasti koko seos pH-arvoon, jossa savi on määrä muodostaa. Seuraavan kuumennuksen aikana pH pidetään tässä arvossa lisäämällä emästä samalla sekoittaen. Tämä voi saada muodon, jossa emästä ruiskutetaan nesteen pinnan alapuolel-
 35 le tai lisätään yhdistettä, joka hajoaa muodostaen emästä.

On kuitenkin edullista valmistaa suspensio, joka sisältää kiinteää piidioksidia ja oktaedriseen kerrokseen liittäviä metalli-ioneja ja nostaa hitaasti tämän lietteen pH-arvoa lisäämällä emästä tai hajottamalla osittain emäksen edeltäjäyhdistettä. Valmistetaan esimerkiksi piidioksidigeeli, jonka pH lasketaan arvoon, jossa oktaedriseen kerrokseen liitettävät metalli-ionit ovat yhä liukoisia. Seuraavaksi lisätään oktaedriseen kerrokseen liitettävät metalli-ionit. Ureaa lisätään ylimäärin ja koko seosta vanhennetaan sekoittaen. Emästä vapautuu urean hajotessa, mikä johtaa suspension pH-arvon hitaaseen kasvuun ja muodostuu savimineraalia. Saadun saveen luonnetta voidaan muuttaa vaihtelemalla lisättyjen metalli-ionien luonnetta. Esimerkiksi magnesiumionien ja sinkki-ionien seoksen lisääminen tuottaa savea, jonka oktaedrinen kerros sisältää sekä magnesiumioneja että sinkki-ioneja.

Saviliuskeiden koko riippuu vanhennuslämpötilasta ja vanhennusajasta. Mitä korkeampi vanhennuslämpötila on ja mitä pitempi vanhennusaika, sitä suurempia saviliuskeet ovat. Koko riippuu myös oktaedriseen kerrokseen liitettävien metalli-ionien luonteesta. Jos käytetään esimerkiksi sinkki-ioneja, saadut liuskeet ovat paljon suurempia kuin magnesiumioneja käytettäessä.

Kerrostumisaste riippuu liuoksen ionivahvuudesta. Suuri ionivahvuus tuottaa erittäin kerrostuneita rakenteita, kun taas pieni ionivahvuus johtaa rakenteisiin, joissa on vähäistä kerrostumista.

Yksinkertainen tapa valmistaa savea, jossa oktaedrisessä kerroksessa oleva pii on korvattu alumiinilla, on käsitellä piidioksidia emäksisellä aluminaattiliuoksella, hapottaa koko seos pH-arvoon, jossa oktaedriseen kerrokseen liitettävät metalli-ionit ovat vielä liukoisia, lisätä nämä metalli-ionit ja nostaa sitten liuoksen pH-arvoa homogeenisesti. Etusija annetaan tässä menetelmässä geelille, joka on valmistettu lisäämällä emäksistä aluminaattia piidioksi-

digeeliin. Hapotuksen jälkeen lisätään oktaedriseen kerrokseen liitettävät metalli-ionit ja ylimäärin yhdistettä, joka hajoaa muodostaen emästä, esim. ureaa pH-arvon nostamiseksi homogeenisesti. Seuraavaksi koko seosta vanhenne-

5 taan sekoittaen, missä prosessissa muodostuu liukenematonta savimineraalia. Tämä prosessi tuottaa savimineraaleja, jotka täyttävät keskimääräisen liuskehalkaisijan ja kerrostusasteen vaatimukset, jotka on asetettu saven käytölle tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä. Piiatomien ja alumiiniatomien välistä suhdetta tetraedrisessä kerroksessa ja

10 siten osaa saven happamuudesta voidaan säädellä geelissä olevien pii-ionien ja alumiini-ionien välisellä suhteella. Geelin piiatomit ja alumiiniatomit päätyvät suurelta osin muodostetun saven tetraedriseen kerrokseen.

15 Haluttaessa savi voidaan saattaa pilarimuotoon. Tähän liittyy esimerkiksi ioninvaihdolla hydratoidun alumiinin, kromin, sirkoniumin tai titaanin oligomeerien tai polymeerien aikaansaaminen saviliuskeiden väliin. Eräs esimerkki tunnetusta yhdisteestä, jota on käytetty pilarien aikaansaamiseen, on alumiini-13-kasautuma, kolmentoista alumiini-ionin kompleksi, joita ioneja hydroksyyli-ryhmät ja happiatomit yhdistävät. Pilarien liittäminen saviliuskeiden väliin varmistaa, että saviliuskeiden välinen tila pysyy

20 avoimena kuivauksen aikana, mikä suurentaa luoksepäästävää pinta-alaa. Menetelmiä pilarien aikaansaamiseksi saviliuskeiden väliin ovat ne, joita on kuvattu US-patenteissa 4 952 544, 4 637 991 ja 4 766 099. Tämä keksintö koskee edelleen katalyyttiä, joka sisältää hydrausmetallikomponenttia ja pilaroitua savea.

30 NL-patenttihakemuksessa nro 9 401 433 kuvataan menetelmää pilareiden valmistamiseksi, jossa niiden metalli-ionien liuoksen pH-arvoa, joiden on määrä muodostaa pilarit, nostetaan hitaasti esim. ureaa käyttäen. Tämä menetelmä tekee mahdolliseksi tuottaa suurempia pilareita kuin nykyisin tunnetut. Tämä suoritetaan esimerkiksi valmista-

35

mallalla alumiiniliuos, jolla on alhainen pH-arvo, jota pH-arvoa sitten nostetaan hallitulla tavalla. Tämä johtaa ensin alumiini-13-kompleksien muodostumiseen. Jos pH-arvoa nostetaan edelleen, alumiinia saostuu alumiini-13-komplekseille, mikä johtaa suurempiin alumiinikomplekseihin. Nämä voidaan liittää saviliuskeiden väliin ionivaihdon avulla. Katalyytit, jotka sisältävät hydrausmetallikomponenttia ja edellä mainitussa patenttihakemuksessa kuvattuja pilaroituja ja savimineraaleja, ovat myös osa esillä olevaa keksintöä.

Tästä huolimatta on huomattava, että koska tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä käytetyissä savimineraaleissa on niin pienet saviliuskeet ja alhainen kerrostumisaaste, mikä tekee saviliuskeiden pinta-alan helposti luoksepäästäväksi, ei millään muotoa ole aina välttämätöntä pilaroida savea.

NL-patenttihakemuksessa nro 9 401 433 selostetaan myös aktiivihiilen käyttöä esimerkiksi hiilifilamenttien muodossa saven tukimateriaalina. Tällä toteutusmuodolla on mielenkiintoa vetykäsittelysovellutuksissa ja esillä oleva keksintö kattaa vetykäsittelykatalyytin, joka sisältää hydrausmetallikomponenttia ja savea aktiivihiilitukiaineella, eräänä sen toteutusmuodoista.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa katalyytissä käytettyjen savien ominaispinta-ala on yleensä välillä 100 - 1 000 m²/g riippuen oktaedrisessä kerroksessa olevien metallien luonteesta. Huokostilavuus mitattuna typpisorption avulla on välillä 0,03 - 1,5 ml/g riippuen jälleen oktaedrikerroksessa olevien metallien luonteesta. Yleensä tämän keksinnön mukainen katalyytti sisältää 1 - 99 paino-% savea.

Tämän keksinnön mukainen katalyytti sisältää ainakin hydrausmetallikomponenttia. Kuten alaan perehtyneelle on selvää, sana "komponentti" tarkoittaa tässä yhteydessä metallin metallimuotoa, sen oksidimuotoa tai sen sulfidimuotoa tai mitä tahansa välituotetta tilanteesta riippuen.

Hydrausmetallit valitaan jaksollisen järjestelmän ryhmän VIB ja ryhmän VIII metalleista. Katalyytissä olevan hydrausmetallin luonne riippuu katalyytin aiotusta sovellutuksesta. Jos esimerkiksi katalyyttiä on määrä käyttää hiilivetysyötyöissä olevien aromaattien hydraukseen, käytetty hydrausmetalli on yksi tai useampia ryhmän VIII jalometalleista, edullisesti platina, palladium tai niiden seos. Tässä tapauksessa ryhmän VIII jalometallia on edullisesti läsnä 0,05 - 5 painoprosentin määrä, edullisemmin 0,1 - 2 painoprosentin määrä metalliksi laskettuna. Jos katalyyttiä on määrä käyttää rikin ja/tai typen poistoon, se sisältää yleensä ryhmän VIB metallikomponenttia yhdistettynä ryhmän VIII metallikomponenttiin. Tässä tapauksessa etusija annetaan molybdeenin, wolframin tai niiden seoksen ja nikkelin, koboltin tai niiden seoksen yhdistelmälle. Ryhmän VIB hydrausmetallia on edullisesti läsnä 2 - 40 painoprosentin määrä, edullisemmin 5 - 30 painoprosentin määrä ja kaikkein edullisimmin 5 - 25 painoprosentin määrä trioksidiksi laskettuna. Ryhmän VIII epäjaloa hydrausmetallia on edullisesti läsnä 1 - 10 painoprosentin määrä, edullisemmin 2 - 8 painoprosentin määrä oksidiksi laskettuna. Jos katalyyttiä on määrä käyttää hydrokrakkauksessa tai lievässä hydrokrakkauksessa, käytetään hyväksi joko ryhmän VIII jalometallia tai ryhmän VIB ja ryhmän VIII metallin yhdistelmää.

Savilla on huomionarvoinen ominaisuus verrattuna hyvin tunnettuihin happamiin komponentteihin, kuten piidioksidi-alumiinioksidin tai seoliitteihin, koska ne tekevät mahdolliseksi edellä kuvattujen hydrausmetallien liittämisen saviliuskeen rakenteeseen. Esimerkiksi kobolttia tai nikkeliä voi olla läsnä oktaedrisessä kerroksessa. Jotta nämä metallit olisivat katalyyttisesti aktiivisia, ne on poistettava saviliuskeen rakenteesta katalyytin käytön aikana. Tämä voidaan suorittaa esim. pelkistyksen tai sulfidoinnin avulla esimerkiksi, kun katalyytti sulfidoidaan pelkistävässä olosuhteissa ennen käyttöä. Vaihtoehtoisesti

hydrausmetallit voidaan liittää saviliuskeiden väliseen kerrokseen ioninvaihdolla.

Sen lisäksi, että savi täyttää edellä mainitut ehdot mitä tulee saviliuskeen kokoon ja saviliuskeiden maksimilukumäärään pinossa, katalyytti voi sisältää matriisimateriaaleja, esim. alumiinioksidia, piidioksidia, piidioksidi-alumiinioksidia, piidioksidi-magnesiumoksidia, sirkoniumoksidia, titaanidioksidia, piidioksidi-sirkoniumoksidia, piidioksidi-titaanidioksidia, muita savia, molekyyliseuloja, alumiinifosfaatteja ja näiden materiaalien seoksia. Nämä matriisimateriaalit voivat toimia saviliuskeiden sideaineena, mikä parantaa katalyyttihiukkasten kulutuskestoa. Ne voivat myös toimia täytemateriaalina vaikuttaen saviliuskeiden krakkausaktiivisuuden laimentimena, mikä tekee mahdolliseksi säädellä katalyytin krakkausaktiivisuutta. Toisaalta nämä matriisimateriaalit voivat antaa myös oman katalyyttisen aktiivisuuslisänsä tämän keksinnön mukaiselle katalyytille. Esimerkiksi piidioksidi-alumiinioksidi- tai molekyyliseulakomponentin liittäminen katalyyttikoostumukseen antaa katalyyttikoostumukselle määrätyn krakkausaktiivisuuslisän.

Matriisimateriaalin määrä, joka on läsnä tämän keksinnön mukaisessa katalyyttikoostumuksessa, riippuu sen tehtävästä. Edullisesti tämän keksinnön mukainen katalyytti sisältää vähintään 5 paino-% matriisimateriaalia laskettuna katalyyttikoostumuksen painosta. Sideaine/täytematriisimateriaaleja on yleensä läsnä 0 - 90 painoprosentin määrä laskettuna katalyyttikoostumuksen painosta. Voidaan esimerkiksi ajatella katalyyttejä, jotka sisältävät 10 - 50 paino-% savikomponenttia, 1 - 45 paino-% hydrausmetallikomponenttia ja loput, ts. 89 - 50 paino-% sideainetta/täyteainetta. Sopivia sideaine/täyteainematriirimateriaaleja ovat esimerkiksi alumiinioksidi, piidioksidi, titaanidioksidi ja sirkoniumoksidi, alumiinioksidin ollessa yleensä erityisen sopiva. Katalyyttistä krakkausaktiivisuutta omaavien mat-

riisimateriaalien määrä riippuu halutusta aktiivisuudesta. Jos näitä katalyyttisesti aktiivisten matriisimateriaalien tyyppejä on läsnä, niitä on edullisesti läsnä 10 - 80 painoprosentin määrä laskettuna katalyyttikoostumuksen painosta, edullisemmin 20 - 50 painoprosentin määrä. Luonnollisesti katalyyttejä, jotka sisältävät kahta matriisimateriaalin tyyppiä, voidaan myös ajatella esillä olevassa keksinnössä.

Valinnaisesti katalyytti voi lisäksi sisältää muita komponentteja, kuten fosforia. Alaan perehtyneelle on selvää, että fosforia voidaan liittää katalyyttiin sopivalla tavalla saattamalla katalyytti minkä tahansa muodostusvaiheensa aikana kosketukseen sopivan määrän kanssa fosforia sisältävää yhdistettä, esim. fosforihappoa. Katalyytti voidaan esimerkiksi kyllästää kyllästysliuoksella, joka sisältää fosforia minkä tahansa muiden komponenttien lisäksi. Jos tämän keksinnön mukainen katalyytti sisältää fosforia, tätä yhdistettä on edullisesti läsnä 0,5 - 10 painoprosentin määrä P_2O_5 :ksi laskettuna perustuen katalyyttikoostumuksen painoon.

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin ominaispinta-ala on yleensä välillä 50 - 600 m^2/g , edullisesti välillä 100 - 400 m^2/g ja huokostilavuus välillä 0,1 - 1,5 ml/g, edullisesti välillä 0,3 - 1,2 ml/g.

25 **Tämän keksinnön mukaisen katalyytin valmistus**

Tämän keksinnön mukainen katalyytti voidaan valmistaa useilla tavoilla. On esimerkiksi mahdollista pursottaa savi hiukkasiksi, kalsinoida puristeet ja kyllästää kalsinoidut puristeet kyllästysliuoksella, joka sisältää lisättävien hydrausmetallien suoloja valinnaisesti yhdessä muiden komponenttien, kuten fosforihapon ja/tai alalla tunnettujen kompleksointiaineiden kanssa. Vaihtoehtoisesti saveen voidaan sekoittaa muita tukimateriaaleja, joilla, kuten edellä selostettiin, voi olla oma katalyyttinen aktiivisuutensa, minkä jälkeen tämä seos voidaan pursottaa ja saadut

puristeet kalsinoida. Kalsinoidut puristeet voidaan sitten kyllästää edellä kuvatulla tavalla. On myös mahdollista lisätä tiettyjä hydrausmetallikomponentteja katalyyttikoostumukseen ennen pursotusta; tarkemmin sanoen on ehdotettu sekoitettavaksi saveen ja mahdollisiin muihin tukiaineisiin molybdeenioksidia, minkä jälkeen saatu seos pursotetaan ja kalsinoidaan.

Kuten edellä mainittiin, savia, jotka sisältävät omia hydrausmetallejaan, voidaan myös käyttää tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä. Hydrausmetallit voidaan lisätä esim. saven valmistuksen aikana, mikä johtaa niiden liittymiseen oktaedriseen kerrokseen. Vaikka katalyytti voi sisältää vain niitä hydrausmetalleja, jotka on lisätty saven mukana, on myös mahdollista liittää muita lisähydrausmetalleja katalyyttikoostumukseen. Sitä paitsi hydrausmetalleja voidaan liittää mukaan saviliuskeiden välisinä vastaaineina saviliuskeiden negatiivisen varauksen vastapainoksi.

Alaan perehtyneelle on selvää, että on myös mahdollista yhdistää edellä kuvattujen prosessien eri kohtia. Niinpä osa hydrausmetalleista voidaan lisätä kyllästäämällä, kun taas toinen osa sekoitetaan saveen, ennenkuin siitä muodostetaan tukiaine, tai osa hydrausmetalleista liitetään katalyyttikoostumukseen saven komponenttina, kun taas toinen osa lisätään katalyyttikoostumukseen kyllästäämällä muotoiltu tukiaine.

Katalyyttihiukkasilla voi olla monia eri muotoja. Sopivia muotoja ovat pallot, sylinterit, renkaat ja symmetriset tai epäsymmetriset monisärmiöt, esimerkiksi kolmi- ja nelisärmiöt. Hiukkasten halkaisija on tavallisesti välillä 0,5 - 10 mm ja niiden pituus on niinikään välillä 0,5 - 10 mm.

Jos katalyytti sisältää epäjaloja ryhmän VIII metalleja ja/tai ryhmän VIB metalleja hydrausmetalleina, se on edullista sulfidoida ennen käyttöä. Tämä käsittää katalyytissä olevien metallikomponenttien konvertoinnin niiden

sulfidoituun muotoon. Sulfidointi voidaan suorittaa alaan perehtyneen tuntemien prosessien avulla, esim. saattamalla katalyytti reaktorissa kohoavassa lämpötilassa kosketukseen vedyn ja rikkipitoisen syötön kanssa tai vedyn ja rikkivedyn seoksen kanssa. Jos katalyytti on ryhmän VIII jalometalli, sulfidointiin ei yleensä ole tarvetta ja pelkistysvaihe esim. vedyllä riittää.

Kuten edellä mainittiin, jos savikomponentti sisältää hydrausmetalleja, kuten kobolttia ja nikkeliä, nämä vapautetaan savesta sulfidoinnilla. Koska hydrausmetallit ovat homogeenisesti jakautuneena koko saveen, hydrausmetallit jakautuvat homogeenisesti katalyyttikoostumukseen sulfidoinnin jälkeen.

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin käyttö

Riippuen tämän keksinnön mukaisten katalyyttien koostumuksesta niitä voidaan käyttää olennaisesti kaikissa vetykäsittelyprosesseissa lukuisten syöttöjen käsittelyyn suuresti vaihtelevissa reaktio-olosuhteissa, esim. lämpötiloissa välillä 200 - 440 °C, vetypaineissa välillä 500 - 30 000 kPa ja tilavuusvirtausnopeuksilla (LHSV) välillä 0,05 - 10 h⁻¹.

Esimerkiksi tietyt tämän keksinnön mukaiset katalyytit soveltuvat käytettäväksi raskaiden syöttöraaka-aineiden hydrokrakkauksessa keskitisleiden muodostamiseksi. Näissä hydrokrakkausprosesseissa pätevät seuraavat asiaan kuuluvien prosessiparametrien arvot:

lämpötila: välillä 230 - 450 °C;

vetypaine: välillä 10 000 - 25 000 kPa;

tilavuusvirtausnopeus: välillä 0,2 - 3 h⁻¹;

H₂/öljysuhde: välillä 300 - 2 000 norm. l/l.

Yleensä valitut olosuhteet ovat sellaiset, jotka antavat vähintään 70 painoprosentin konversion. Termi konversio viittaa tässä yhteydessä sen saadun tuotteen painoon prosenteissa, jonka kiehumispiste on alle 391 °C (soveltuvien osin tätä painoa korjataan ottamalla huomioon sen syöttö-

raaka-aineen osan paino, joka jo kiehuu alle 391 °C:ssa), verrattuna kehitetyn syöttöraaka-aineen painoon. Eräs esimerkki tämän keksinnön mukaisesta katalyytistä, joka soveltuu käytettäväksi hydrokrakkauksessa keskitisleiden valmistamiseksi, on katalyytti, joka sisältää 3 - 40 paino-% hydrausmetalleja, jotka koostuvat edullisesti Ni:n ja Mo:n tai W:n yhdistelmästä, 1 - 60 paino-% savikomponenttia, edullisesti 10 - 50 paino-%, 3 - 55 paino-% seoliittia, edullisesti 10 - 50 paino-%, ja loput alumiinioksidia.

Eräs esimerkki tämän keksinnön mukaisesta katalyytistä, joka soveltuu diesel-polttoaineen valmistukseen hydrokrakkauksella, sisältää ryhmän VIB hydrausmetallikomponenttia, epäjaloa ryhmän VIII hydrausmetallikomponenttia ja kahta kiteistä hapanta komponenttia, nimittäin savikomponenttia, jolla on vaaditut ominaisuudet liuskekoon ja kerrostumisasteen suhteen, yhdessä Y-seoliitin kanssa, jonka yksikkökopin koko on välillä 2,400 - 2,480 nm. Savikomponentti on esimerkiksi magnesiumsaponiittia.

Tämän keksinnön mukaisten katalyyttien käyttöä lievässä hydrokrakkausprosesseissa voidaan myös ajatella. Lievässä hydrokrakkausprosesseissa pätevät seuraavat asiaankuuluvien prosessiparametrien arvot:

lämpötila: välillä 350 - 450 °C;
 vetypaine: välillä 2500 - 10 000 kPa, edullisesti välillä 4 000 - 8 000 kPa;
 tilavuusvirtausnopeus: välillä 0,2 - 3 h⁻¹;
 H₂/öljysuhde: välillä 200 - 1 000 norm. l/l.
 Yleensä valitut olosuhteet ovat sellaiset, jotka antavat vähintään 20 painoprosentin konversion. Konversion määritelmä on sama kuin edellä esitettiin.

Eräs esimerkki tämän keksinnön mukaisesta katalyytistä, joka soveltuu käytettäväksi lievässä hydrokrakkauksessa keskitisleiden tuottamiseen, on katalyytti, joka sisältää 3 - 40 paino-%, edullisesti 10 - 40 paino-% hydrausmetallikomponentteja, jotka ovat edullisesti Ni:n ja Mo:n

tai W:n yhdistelmä, 5 - 75 paino-% savikomponenttia, edullisesti 15 - 50 paino-% ja 0 - 95 paino-%, edullisesti 5 - 50 paino-% alumiinioksidisideainetta.

Esillä olevan keksinnön mukaiset katalyytit ovat
 5 myös erittäin sopivia käytettäväksi hydroisomeroinnissa, tarkemmin sanoen pitkäketjuisten parafiinien difunktionaaliosessa hydroisomeroinnissa. Nämä pitkäketjuiset parafiinit, jotka tunnetaan myös vahoina, ovat molekyylejä, joilla on negatiivinen vaikutus diesel-polttoaineiden ja voitelu-
 10 öljyjen laatuun. Diesel-polttoaineissa vahamolekyyli pyrkivät kiteytymään ei-hyväksyttävän korkeissa lämpötiloissa tehden siten diesel-öljyn soveltumattomaksi polttoainesovellutuksiin talviaikana. Voiteluöljyissä vahat vaikuttavat pääasiassa viskositeettiin. Tästä syystä nämä molekyylit on
 15 poistettava. Kirjallisuudessa tunnetaan kaksi tapaa saavuttaa tämä, nimittäin molekyylien krakkaus alempana kiehuviksi molekyyleiksi ja molekyylien isomerointi isoparafiineiksi. (Hydro)krakkaava vahanpoistokatalyytti konvertoi luonnostaan osan syöttöraaka-aineesta, nimittäin n-parafiinit
 20 tuotteiksi, jotka ovat halutun kiehumisalueen ulkopuolella, mikä rajoittaa keskitisleen saavutettavissa olevia saantoja. Toisaalta hydroisomerointiprosessi konvertoi n-parafiinit isoparafiineiksi, joiden kiehumispisteet ovat halutulla alueella, mutta sulamis/kiteytymispisteet (ts. samenumis-
 25 pisteet) paljon alempana kuin n-parafiineilla. On havaittu, että tämän keksinnön mukainen katalyytti soveltuu myös käytettäväksi vahaa sisältävien syöttöraaka-aineiden hydroisomeroinnissa. Tällainen katalyytti sisältää hydrauskomponenttia, joka koostuu yhdestä tai useammista ryhmän VIB
 30 metallin komponenteista ja ryhmän VIII metallin komponenteista, tarkemmin sanoen ryhmän VIII jalometalleista. Kaikkein edullisimmin hydrauskomponentti on platina, palladium tai näiden kahden yhdistelmä. Savikomponentin läsnäolo tämän keksinnön mukaisessa katalyytissä on edullista vahaa
 35 sisältävien syöttöraaka-aineiden hydroisomeroinnissa, koska

sillä on toivottujen ominaisuuksien yhdistelmä. Saven al-
hainen happamuus estää tuoteisoparafiinien hydrokrakkautu-
misen. Saven ominaisuudet ovat sellaiset, että hydrauskomp-
onentin hyvä dispergoituminen varmistetaan. Massadiffuusion
5 rajoituksen vaikutukset eliminoidaan säätämällä tukiaineen
ominaisuuksia. Tässä erikoissovellutuksessa on edullista
estää hydrokrakkaus sideaineen ja tukiaineen vuorovaikutuk-
silla käyttämällä sideainetta, joka ei aiheuta tällaisia
vuorovaikutuksia, esim. piidioksidia tai titaanidioksidia.
10 Vaihtoehtoisesti voi olla edullista muotoilla synteettinen
hapan saponiittitukiaine ilman minkäänlaista sideainetta.
Erityisen edullinen katalyytti käytettäväksi hydroisome-
roinnissa on katalyytti, joka sisältää 0,1 - 2,0 paino-%
platinaa, palladiumia tai niiden seosta, 1 - 99,9 paino-%,
15 edullisesti 10 - 50 paino-% savikomponenttia ja 0 - 98,9
paino-%, edullisesti 50 - 90 paino-% piidioksidia, titaani-
dioksidia tai niiden seosta.

Esillä olevaa keksintöä kuvataan seuraavilla esimer-
keillä.

20 Esimerkki 1

**Mg-, Zn-, Co- ja Ni-savien valmistus, joiden Si/Al-
suhde on 39 ja 12,3**

Si/Al-geelin valmistamiseksi, jonka Si/Al-suhde on
12,3, 100 ml demineraloitua vettä lisättiin 43,6 g:aan ve-
25 silasia (noin 27 paino-% piidioksidia) 250 ml:n keittola-
sissa. Tähän lisättiin voimakkaan sekoituksen jälkeen
liuos, jossa oli 5,95 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 80 ml:ssa 2 M natrium-
hydroksidia. Si/Al-geelin saamiseksi, jonka Si/Al-suhde on
39, 2,30 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 88,5 ml:ssa 65 %:sta typpihappoa
30 lisättiin liuokseen, jossa oli 43,6 g vesilasia (noin 27
paino-% piidioksidia) 100 ml:ssa demineraloitua vettä. Val-
mistettuja geelejä kovetettiin yksi tunti huoneenlämpöti-
lassa.

Seuraavaksi geeli, jolla oli haluttu Si/Al-suhde,
35 siirrettiin saostusastiaan, jonka ovat määritelleet Van

Dillen et al. (A. J. van Dillen, J. W. Geus, L. A. M. Hermans, J. van der Meyden, Proc. 6th Int. Conf. on Cat. 11, 5 (1977)), ja suspendoitiin 1,8 litraan demineraloitua vettä. Suspensio lämmitettiin 90 °C:seen, minkä jälkeen
 5 lisättiin 36 g ureaa ja haluttu määrä Mg-, Zn-, Co- tai Ni-nittraattia. Tämä määrä oli 0,16 mol ja 0,185 mol geeleille, joiden Si/Al-suhde samassa järjestyksessä oli 12,3 ja 39. 20 tunnin sekoituksen jälkeen 90 °C:ssa suspensio suodatettiin, minkä jälkeen jäännös pestiin 500 ml:lla demineraloitua vettä ja suodatettiin kolme kertaa. Saatua savea
 10 kuivatettiin 120 °C:ssa 16 tuntia ja sitä kalsinoitiin 450 °C:ssa 16 tuntia.

Esimerkki 2

7,5-painoprosenttisen MoO₃/savikatalyytin valmistus
 15 **kyllästämällä**

10 g:aan jauhettua savea (seulajae 150 - 425 µm), joka oli valmistettu esimerkissä 1 kerrotulla tavalla, lisättiin alipaineessa (vesisuihkupumppu) 100 ml:n pyöreäpohjaisessa kolvissa liuos, jossa oli 0,99 g (NH₄)Mo₇O₂₄·6H₂O
 20 demineraloidussa vedessä. Käytetty veden määrä oli yhtä suuri kuin saven huokostilavuus määritettynä typpiadsorptiolla. Sen jälkeen kun liuos oli adsorboitunut alipaineessa pidettyyn saveen 5 minuutin ajan, katalyyttiä kuivatettiin ilmavirrassa (5 l/min) 3 tuntia samalla, kun pyöreäpohjaista kolvia pyöritettiin. Tätä seurasi 16 tunnin kuivaus
 25 120 °C:ssa ja 16 tunnin kalsinointi ilmassa 450 °C:ssa.

Esimerkki 3

7,5-painoprosenttisen MoO₃/savikatalyytin valmistus
homogeenisella kerrostussaostuksella

30 Valmistettiin Mo(III):n vesiliuos sähkökemiallisella menetelmällä. Platinaelektrodeja käytettiin katodina ja anodina (9 cm²). Anoditila oli huokoinen posliiniastia (200 ml), joka oli täytetty 8 M kloorivetyhapolla. Tämä astia asetettiin 1 000 ml:n keittolasiin, joka oli täytetty
 35 liuoksella, jossa oli 17,2 g (NH₄)Mo₇O₂₄·6H₂O 650 ml:ssa 8 M

kloorivetyhappoa. Sekoittaminen tapahtui magneettisekoittimen avulla. Virtaa johdettiin läpi (3,8 V, anodivirrantiheys 0,003 A/cm²) 8 tunnin ajan, kunnes saatiin kirkas, vaaleanpunainen Mo(III)-liuos.

5 Sen jälkeen kun esimerkissä 1 kuvattu savi oli pesty ja suodatettu, se syötettiin esimerkin 1 saostusastiaan ja suspendoitiin 1,8 litraan demineralisoitua vettä. Toisin kuin edellisissä esimerkeissä esimerkistä 1 saatua Mg-savea Si/Al = 39 ja Zn-savea Si/Al = 12,3 kuivattiin ja kalsinoitiin ennen kuin ne suspendoitiin veteen. Typpikaasua johdettiin suspension läpi kaasunsyöttöputken kautta. Noin neljän tunnin aikana 80 ml esimerkistä 3 saatua Mo(III)-liuosta pumpattiin suspensioon nestepumpulla. Samanaikaisesti pH pidettiin vakiona arvossa 6,5 ruiskuttamalla 15 5-%:ista ammoniakkia. Seuraavaksi suspensio suodatettiin ja pestiin, minkä jälkeen jäännöstä kuivattiin 120 °C:ssa 16 tuntia. Kalsinointia suoritettiin ilmassa 450 °C:ssa 16 tunnin ajan.

Esimerkki 4

20 Savien synteesi, joilla on kokonaiskaava $Mg_{6-x}Z_xSi_8O_{20}(OH)_4$, jossa Z = Co tai Ni

25 Liuokseen, jossa oli 93,8 g vesilasia (noin 27 paino-% piidioksidia) 200 ml:ssa demineralisoitua vettä, lisättiin liuos, jossa oli 16 ml 65-%:ista typpihappoa 160 ml:ssa demineralisoitua vettä. Sekoituksen jälkeen muodostunutta geeliä kovetettiin tunti huoneenlämpötilassa ja se siirrettiin sitten esimerkiksi esimerkissä 1 kuvattuun saostusastiaan. Geeliä laimennettiin 2 l:lla demineralisoitua vettä ja se lämmitettiin 90 °C:seen. $Mg_3Co_3Si_8O_{20}(OH)_4$:n synteesiä varten lisättiin 40,5 g $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ja 98,0 g $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Co:n ja Ni:n suhde Mg:iin eri synteeseissä vaihteli 100 %:sta Co tai Ni 100 %:iin Mg. Sen jälkeen kun oli lisätty 72,0 g ureaa, seosta sekoitettiin 90 °C:ssa 20 tuntia. Suspensio suodatettiin ja pestiin vuorotellen 700 35 ml:lla demineralisoitua vettä kolme kertaa peräkkäin. Tuo-

tetta kuivattiin 120 °C:ssa 16 tuntia ja sitä kalsinoitiin ilmassa 450 °C:ssa 16 tuntia.

Esimerkki 5

Tiofeenin rikinpoisto Mo/savikatalyyteillä ilmakehän paineessa

5

Esimerkkien 1, 2, 3 ja 4 katalyyttien aktiivisuuden testaamiseksi tiofeenin (C_4H_4S) vedyn avulla tapahtuvassa rikinpoistossa käytettiin hyväksi automatisoitua mikrovirtausvarustusta. Tässä tarkoituksessa 1,0 ml katalyyttiä panostettiin kvartsisiristikolle kvartsiseen laboratorioreaktoriin (sisähalkaisija 8 mm). Katalyyttikerroksen päälle asetettiin 1 ml kvartsihelmiä (halkaisija 1,5 mm), minkä jälkeen reaktori asetettiin uuniin. Lämpötila mitattiin katalyyttikerrokseen työnnetyllä termoparilla.

10

15

20

25

30

Katalyytin aktivoimiseksi sitä sulfidoitiin kaasuvirralla, joka sisälsi 100 ml/min $H_2/H_2S/Ar$ (10/40/50). Tässä tarkoituksessa kaasuseosta johdettiin katalyytin yli 30 minuutin ajan huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen katalyytti kuumennettiin 400 °C:seen (5 °C/min). 30 minuutin kuluttua 400 °C:ssa kaasuvirtaus muutettiin 51,2 ml/min:ksi tiofeeni/ H_2/Ar :a (2,4/87,9/9,7). Mittaus suoritettiin ilmakehän paineessa. Reaktiotuotteet 1-buteeni, cis-buteeni, trans-buteeni, isobutaani, butaani, H_2S ja konvertoitumaton tiofeeni analysoitiin kaasukromatografilla käyttäen Chrompack CP-sil-5 CB-kolonnia, joka oli integroitu virtaussysteemiin (0,53 mm, $d_f = 2,0 \mu m$, 100 m, 30 °C, kantokaasu He). Seuraavassa taulukossa luetellaan konversio 6 tunnin reaktion jälkeen 400 °C:ssa erilaisilla (Mo)-savilla. Konversio määritellään prosentiksi, joka lasketaan jakamalla reaktiotuotteiden moolien lukumäärä reaktiotuotteiden ja konvertoitumattoman tiofeenin kokonaismoolimäärällä. Selektiivisyys tietyksi tuotteeksi määritellään prosentiksi, joka lasketaan mainitun tuotteen moolien lukumäärästä jaettuna saadun tuotteen kokonaismoolimäärällä. On selvästi osoitet-

tu, että ilman Mo:a Co- ja Ni-savet ovat aktiivisia myös tiofeenin vedyn avulla tapahtuvassa rikinpoistossa.

Taulukko 1

5 Konversio (%) 6 tunnin vetyrikinpoiston jälkeen 400 °C:ssa

	Savi	Ioni	Si/Al-suhde	Vetyrikinpoiston konversio (%) (400 °C)		
				Sokea	Mo-kyllästäetty	Mo kerrostus-saostettu
10	1	Zn	39	0,2	0,4	4,0
	2	Zn	12,3	0,1	0,3	0,6
	3	Mg	39	0,2	20,2	2,7
	4	Mg	12,3	0,06	20,7	13,4
	5	Co	39	90,8	86,2	61,3
	6	Co	12,3	42	19,7	21,4
	7	Ni	39	70,1	82,6	81,7
15	8	Ni	12,3	77,0	82,3	67,3

20 Taulukoissa 2 ja 3 luetellaan selektiivisyys eri tuotteiksi "sokeilla" savilla ilman Mo:a ja Mo-kyllästyillä savilla. Katalyyteillä, joissa Mo on lisätty saven homogeenisella kerrostussaostuksella, on sama selektiivisyyskäyttäytyminen kuin kyllästetyillä savilla. Isobutaanin muodostuminen haarautumattomista C₄-hiilivedyistä osoittaa happamien kohtien läsnäoloa katalyytissä.

25 Taulukko 2

Selektiivisyys (%) eri tuotteiksi savilla, joihin Mo:a ei ole lisätty, vetyrikinpoistoreaktiossa 400 °C:ssa

	Savi	Ioni	Si/Al	Vetyrikinpoiston selektiivisyys (%)				
				1-bu-teeni	cis-bu-teeni	trans-buteeni	bu-taani	iso-bu-taani
30	5	Co	39	20,1	17,1	24,2	29,7	8,9
	6	Co	12,3	20,6	20,8	30,0	20,0	8,6
	7	Ni	39	37,4	21,3	29,9	7,5	3,9
	8	Ni	12,3	37,6	20,7	29,4	7,1	5,2

Taulukko 3

Selektiivisyys (%) eri tuotteiksi 7,5-painoprosenttisella MoO_3 /savella (kyllästetty) vetyrikinpoistoreaktiossa 400 °C:ssa

5

	Sa- vi	Ioni	Si/Al	Vetyrikinpoiston selektiivisyys (%)				
				1-bu- teeni	cis-bu- teeni	trans- butee- ni	bu- taa- ni	iso- bu- taani
	3	Mg	39	22,8	24,7	34,8	16,6	1,1
10	4	Mg	12,3	20,5	24,0	34,2	20,8	0,5
	5	Co	39	19,8	17,3	24,6	29,9	8,4
	6	Co	12,3	21,2	21,6	32,2	17,2	7,8
	7	Ni	39	32,0	20,4	28,6	13,9	5,1
	8	Ni	12,3	33,6	20,0	28,2	12,4	5,8

15

Esimerkki 6

Tiofeenin rikinpoisto katalyyteillä, joiden kokonaiskaava on $\text{Mg}_{6-x}\text{Z}_x\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, jossa Z = Co tai Ni, ilmakehän paineessa

20

Koeolosuhteita ja tapaa, jolla nämä katalyytit aktivoitiin testausta varten, on kuvattu esimerkissä 5. Seuraavassa taulukossa luetellaan konversio ja selektivisyys eri tuotteiksi eri katalyyteillä 6 tunnin reaktion jälkeen 400 °C:ssa.

25

Taulukko 4

Konversio (%) ja selektiivisyys (%) eri tuotteiksi $\text{Mg}_{6-x}\text{Z}_x\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ -katalyytillä, jossa Z = Co, vetyrikinpoistoreaktiossa 400 °C:ssa

30

	Co	Mg	Konver- sio (%)	Vetyrikinpoiston selektiivisyys (%)				
				1-bu- teeni	cis- bu- teeni	trans- butee- ni	bu- taani	iso- bu- taani
	0,2	5,8	20,8	25,8	30,0	42,3	1,9	0
	1,0	5,0	59,4	23,0	28,2	39,9	8,9	0
	3,0	3,0	88,6	19,4	23,2	33,0	23,9	0,5
35	6,0	0	97,4	17,5	19,8	28,0	32,8	1,9

Taulukko 5

Konversio (%) ja selektiivisyys (%) eri tuotteiksi $Mg_{6-x}Z_x-Si_8O_{20}(OH)_4$ -katalyytillä, jossa $Z = Ni$, vetyrikinpoistoreaktiossa 400 °C:ssa

5	Ni	Mg	Konver- sio (%)	Vetyrikinpoiston selektiivisyys (%)				
				1-bu- teeni	cis- bu- teeni	trans- butee- ni	bu- taani	iso- bu- taani
	0,2	5,8	11,1	25,1	30,0	43,4	1,5	0
	1,0	5,0	16,4	24,9	30,3	43,0	1,8	0
	3,0	3,0	48,3	24,4	29,0	41,0	5,6	0
10	6,0	0	36,6	24,3	29,3	41,6	4,8	0

Esimerkki 7

Synteettiseen happamaan saponiittisaveen perustuvat hydrokrakkauskatalyytit

- 15 Tämän keksinnön mukaista magnesiumsaponiittia valmistettiin seuraavasti: Liuos A valmistettiin lisäämällä 1 064 g vesilasia (27,7 % SiO_2 , 8,5 % Na_2O) 2 680 g:aan vettä. Liuos B valmistettiin lisäämällä 317 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Baker) 2 120 g:aan 2-N NaOH. Liuos B lisättiin liuokseen
- 20 A noin 20 minuutissa. Saadun viskoosin seoksen pH oli 11,8. Liuoksen B lisäämisen jälkeen reaktioastia lämmitettiin 90 °C:seen noin tunnin aikana. Lämmityksen jälkeen seoksen viskositeetti laski huomattavasti. Liuos C valmistettiin sekoittamalla 1 921 g ureaa (Baker), 1 084 g $Mg(NO_3)_2$:a
- 25 (Baker) ja 2 500 g vettä keskenään. Liuos C lisättiin reaktioseokseen 20 minuutissa. Tuloksena oleva pH oli 7,08. Tämän lisäyksen jälkeen lämpötila säädettiin 90 °C:seen ja tilavuutta korjattiin haihtumishäviöiden verran. Seosta pidettiin 90 °C:ssa 20 tuntia, minkä jälkeen pH-arvon havaittiin olevan 6,85.
- 30

Tuote suodatettiin pois ja lietettiin uudelleen 4 litraan 80 °C:ssa olevaa vettä. Tuotetta sekoitettiin 45 minuuttia 80 °C:ssa ja se suodatettiin sitten pois, minkä jälkeen se lietettiin uudelleen ja suodatettiin välittömäs-

ti pois kahdesti 5 litralla kuumaa vettä. Suotokakkua (1 080 g) kuivattiin yli yön 120 °C:ssa, minkä jälkeen 557 g synteettistä saponiittia kerättiin talteen. LOI-arvo oli 15,3 %, Al_2O_3 -pitoisuus oli 8,6 paino-% kuivaksi las-

5 kettuna (db), SiO_2 56,1 paino-% db, MgO 30,7 paino-% db ja Na_2O 1,9 paino-% db. Huokostilavuus typpidesorptiolla mitattuna oli 0,546 ml/g, keskihuokoshalkaisija oli 6,2 nm ja SABET-arvo 552 m²/g.

10 Kaksi eri katalyyttimateriaalia valmistettiin tätä materiaalia käyttäen.

Katalyytti A

Tukiaine A valmistettiin sekoittamalla 218 g:aan pseudoboehmiittialumiinioksidia (LOI 24 %) riittävästi laimeaa HNO_3 :a alumiinioksidin peptisoimiseksi osittain ja

15 sekoittamalla 15 minuuttia, minkä jälkeen 159 g edellä valmistettua synteettistä saponiittia lisättiin seokseen. Hie-

man lisää vettä lisättiin ja saatua seosta vaivattiin 40 minuuttia. Pasta pursotettiin sitten 1,5 mm:n sylinteri-

20 mäisten puristeiden muodostamiseksi, joita kuivattiin 120 °C:ssa yli yön ja kalsinoitiin sen jälkeen ilmassa 450 °C:ssa tunnin ajan. Puristeiden huokostilavuus vedellä mitattuna oli 1,0 ml/g. Huokostilavuus mitattuna elohopean

tunkeutumalla oli 0,88 ml/g ja keskihuokoshalkaisija oli 18,3 nm.

25 190,31 g tukiainetta A (LOI 7 %, huokostilavuus (H_2O) 1,0 ml/g) kyllästettiin kyllästysliuoksella, jossa oli $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ja $(\text{NH}_4)\text{Mo}_2\text{O}_7$ vedessä, jonka pH oli 3. Katalyyttiä kuivattiin 120 °C:ssa 1,5 tuntia ja se kalsinoitiin sitten. Näyte kuumennettiin hitaasti 420 °C:seen ja pidet-

30 tiin tässä lämpötilassa kolme tuntia ilmassa. Lopullisen katalyytin metallisisällöt olivat 11,5 paino-% MoO_3 :a ja 3,2 paino-% CoO :a.

Lopullisen katalyytin huokoskokojakautuma oli seuraava:

Hg-autopore:

Keskihuokoshalkaisija = 20,0 nm

Huokostilavuus > 2,1 nm = 0,737 ml/g

> 5,0 nm = 0,547 ml/g

5 > 10 nm = 0,373 ml/g

> 20 nm = 0,253 ml/g

Katalyytti B

Katalyytti B valmistettiin sekoittamalla 191 g:aan pseudoboehmiittialumiinioksidia (LOI 24 %) riittävästi laimeaa HNO_3 :a alumiinioksidin peptisoimiseksi osittain ja sekoittamalla 15 minuuttia, minkä jälkeen 140 g edellä valmistettua synteettistä saponiittia ja 37,1 g MoO_3 :a (Climax) lisättiin seokseen. Hieman lisää vettä lisättiin ja saatua seosta vaivattiin 40 minuuttia. Pasta pursotettiin sitten 1,5 mm:n sylinterimäisten puristeiden muodostamiseksi, joita kuivattiin 120 °C:ssa yli yön ja kalsinoitiin sen jälkeen ilmassa 450 °C:ssa tunnin ajan. Puristeiden huokostilavuus vedellä mitattuna oli 0,8 ml/g. Huokostilavuus mitattuna elohopean tunkeutumalla oli 0,67 ml/g ja keskihuokoshalkaisija oli 13,8 nm.

216,8 g tukiainetta B (LOI 7,9 %, huokoshalkaisija (H_2O) 0,8 ml/g) kyllästettiin $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:n vesiliuoksella. Katalyyttiä kuivattiin 120 °C:ssa 1,5 tuntia ja kalsinoitiin sen jälkeen ilmassa 420 °C:ssa 1 tunti. Lopullisen katalyytin metallisisällöt olivat 11,5 paino-% MoO_3 :a ja 3,2 paino-% CoO :a.

Lopullisen katalyytin huokoskokojakautuma oli seuraava:

Hg-autopore:

30 Keskihuokoshalkaisija = 13,7 nm

Huokostilavuus > 2,1 nm = 0,615 ml/g

> 5,0 nm = 0,400 ml/g

> 10 nm = 0,234 ml/g

> 20 nm = 0,128 ml/g

Esimerkki 8

Tämän keksinnön mukaisten, esimerkissä 7 valmistettujen katalyyttien aktiivisuus (lievässä) hydrokrakkauksessa

5 Esimerkissä 7 valmistettuja katalyyttejä testattiin hydrokrakkauksen suhteen. Tässä tarkoituksessa 100 ml kutakin katalyyttiä laimennettuna karborundumilla panostettiin putkireaktoriin, joka oli varustettu lämpölähteellä.

10 Katalyyttejä esikäsiteltiin DMDS-käsitellyssä LGO-raaka-aineessa 3 000 kPa:n paineessa. Katalyytit kuumennettiin vedyn alaisena 120 °C:seen, minkä jälkeen DMDS-käsitelty LGO-raaka-aine (2,2 paino-% DMDS, 3 paino-% kokonaisrikkiä) syötettiin reaktoriin. Katalyyttiä pidettiin 120 °C:ssa vielä 3 tunnin ajan samalla, kun käsiteltyä

15 syöttöä johdettiin läpi LHSV-arvolla 4. Tämän jälkeen aloitettiin H₂-virtaus H₂/öljysuhteen 200 norm. l/l ja LHSV-arvon 1,5 saavuttamiseksi. Lämpötila nostettiin kahdessa vaiheessa 320 °C:seen, jossa lämpötilassa katalyyttiä pidettiin 3 tuntia.

20 Aktiivisuuskokeisiin käytetty syöttö oli Kuwait VGO-öljyä, jolla oli seuraavat ominaisuudet:

ASTM D-1160

alkukiehumis-

25	piste	370 °C
	5 %	348 °C
	10 %	391 °C
	30 %	421 °C
	50 %	451 °C
	70 %	486 °C
30	90 %	527 °C
	95 %	540 °C

loppukiehumispiste 562 °C

	Tiheys (50 °C)	0,9018 g/ml
	Typpi	881 ppm
35	Rikki	2,98 paino-%

Taitekerroin 1,5061

Paino-% H₂ NMR:lla 13,26

Aromaatit

5 Mono 14,1 paino-%
Di 23,6 paino-%
Tri + 4,0 paino-%

Aniliinipiste 78 °C

Katalyyttejä testattiin kaksissa olosuhteissa.

		Olosuhde 1	Olosuhde 2
10	Lämpötila (°C)	395	395
	LHSV (h ⁻¹)	2,00	0,50
	H ₂ /öljy (norm. 1/1)	320	320
	Paine (kPa)	5 000	5 000
15	Vrk	2	3

Näiden kahden katalyytin suorituskyky edellä kuva-
tuissa olosuhteissa selostetaan seuraavassa. Annetut luvut
ovat keskiarvoja useista näytteistä, jotka otettiin molem-
missa olosuhteissa.

Katalyytti A

	MHC konv. 391-	K MHC	HDN ppm N syö- tössä	ppm N tuot- teessa	K HDN	HDS p-% S syö- tössä	p-% S tuot- tees- sa	K HDS
C1	18,9 %	0,418	881	480	1,20	2,98	0,190	7,55
C2	39,2 %	0,248	881	177	0,80	2,98	0,038	6,11

Katalyytti B

	MHC konv. 391-	K MHC	HDN ppm N syö- tössä	ppm N tuot- teessa	K HDN	HDS p-% S syö- tössä	p-% S tuot- teessa	K HDS
C1	19,2 %	0,426	881	454	1,33	2,98	0,163	8,51
C2	39,6 %	0,252	881	152	0,88	2,98	0,030	7,22

Konversio määritellään seuraavasti:

$$\text{Konv. 391-} = \frac{391+ (\text{syöttö}) - 391+ (\text{tuote})}{391+ (\text{syöttö})}$$

jossa 391+ (tuote) on tuotteen jae, joka kiehuu yli 391 °C:ssa ja 391+ (syöttö) on syötön jae, joka kiehuu yli 391 °C:ssa. K MHC on reaktion nopeusvakio lievälle hydrokrakkausreaktiolle, K HDN on reaktionopeusvakio HDN-reaktiolle ja K HDS on reaktionopeusvakio HDS-reaktiolle. Näitä kolmea reaktiota tapahtuu ilmeisesti samanaikaisesti.

Esimerkki 9

Tämän keksinnön mukaisen katalyytin isomerointiaktiivisuus

Esimerkissä 7 kuvatulla tavalla valmistettu Mg-saponiittinäyte muotoiltiin puristamalla materiaalista tabletteja ja murskaamalla tabletit. Hiukkasten se jae, joka oli mitoitiltaan 0,4 - 0,6 mm, seulottiin erilleen ja sitä käytettiin aktiivisuuskokeisiin. Muotoiltu näyte kalsinoitiin ilmassa 400 °C:ssa ennenkuin materiaaliin panostettiin Pt:a. Pt-panostus suoritettiin kilpailevalla ioninvaihdolla käyttäen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:a. Lopullinen Pt-lisäys oli 0,35 %. Noin 6 g näytettä kalsinoitiin ilmassa 650 °C:ssa 3 tunnin ajan. Näytettä pelkistettiin sitten 50 ml/h H_2 -virrassa 600 kPa:n paineessa 400 °C:ssa kahden tunnin ajan, minkä jälkeen katalyytti jäähdytettiin vedyn alaisena. Pelkistettyä katalyyttiä testattiin n-heptaanin kaasufaasissa tapahtuvassa hydroisomeroinnissa 320 °C:ssa 3 000 kPa:n kokonaispaineessa. Syöttö koostui n-heptaanin ja metyyllisykloheksaanin seoksesta suhteessa 2:1 vedyssä. Vedyn ja hiilivedyn välinen suhde oli 4 ja WHSV-arvo oli 1,5. Tuotteista otettiin näyte, kun katalyytti oli ollut käytössä noin 2 tuntia. Näissä olosuhteissa 56,7 paino-% n-heptaanista konvertoitiin, tuotteen C_7 -jakeen isomeerisisältö oli 99,5 % ja hydrokrakattujen tuotteiden jae oli 0,96 paino-% (tuote sisälsi 99,04 paino-% molekyylejä, jotka olivat suurempia kuin C_5).

Patenttivaatimukset

1. Katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää ainakin yhtä hydrausmetallikomponenttia ja paisuvaa synteettistä savea, joka koostuu alkeissaviliuskeista, joiden saviliuskeiden keskihalkaisija ei ylitä 1 mikronia ja saviliuskeiden keskimääräinen kerrostumisaste ei ylitä 20 kerrosta pinoa kohti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että vähintään 1 atomi-% saviliuskeissa olevista metalli-ioneista on korvattu metalli-ioneilla, joilla on alempi valenssi kuin mitä neutraaleille saviliuskeille vaaditaan.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että saviliuskeiden keskihalkaisija ei ylitä 0,5 mikronia ja saviliuskeiden keskimääräinen kerrostumisaste ei ylitä 10 liusketta pinoa kohti.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että katalyytti sisältää ryhmän VIB metallin ja/tai ryhmän VIII metallin komponenttia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että ainakin yksi hydrausmetalleista on läsnä savimineraalin oktaedrisessä kerroksessa.

6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 5 paino-% matriisimateriaalia.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että matriisimateriaali on valittu alumiinioksidista, piidioksidista, piidioksidi-alumiinioksidista, titaanidioksidista, sirkoniumoksidista tai niiden seoksista.

8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi matriisimateriaalia, jolla on katalyyttistä

aktiivisuutta ja joka on valittu piidioksidi-alumiinioksidista ja molekyyliseulakomponentista.

5 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hydroisomerointi-katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää paisuvaa synteettistä savea, joka koostuu alkeissaviliuskeista, joiden saviliuskeiden keskihalkaisija ei ylitä 1 mikronia ja joiden saviliuskeiden keskimääräinen kerrostumisaste ei ylitä 20 kerrosta pinoa kohti, ja ryhmän VIII jalometallia hydrausmetallikomponenttina ja valinnaisesti matriisimateriaalia, joka on valittu piidioksidista, titaanidioksidista ja niiden seoksista.

10. Menetelmä hiilivetysyöttöjen vetykäsittelymiseksi, t u n n e t t u siitä, että vetykäsitteltävä syöttöraaka-aine saatetaan korotetussa lämpötilassa ja paineessa kosketukseen minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisen katalyytin kanssa.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmä on hydrokrakkausmenetelmä.

20 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmä on hydroisomerointimenetelmä.



PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja innovaatiolinja
PL 1160
00101 Helsinki

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO	LUOKITUS	
970884	Int.Cl. B01J 21/16 (2006.01) C10G 49/02 (2006.01)	ECLA B01J 21/16 C10G 49/02
TUTKITUT PATENTTILUOKAT (luokitusjärjestelmät ja luokkatiedot)		
TUTKIMUKSESSA KÄYTETYT TIETOKANNAT		

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot ja tiedot sen olennaisista kohdista	Koskee vaatimuksia
A	GB 2063699 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTRUCT CO) 10. kesäkuuta 1981 (10.06.1981), vaatimukset 1, 18, 20, 22	1-12
A	GB 2090766 A (CHEVRON RES) 21. heinäkuuta 1982 (21.07.1982), sivu 1, rivit 5-7, 32-34, 40-41, 50, 60-61; sivu 2, rivit 28-32; sivu 3, rivit 60-61	1-12

Jatkuu seuraavalla sivulla ☐

*) X Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei ole uusi tai ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta.
Y Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu yhdessä.
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu.

O Tullut julkiseksi esitelmän välityksellä, hyväksikäyttämällä tai muutoin muun kuin kirjoituksen avulla.

P Julkaistu ennen hakemuksen tekemispäivää mutta ei ennen aikaisinta etuoikeuspäivää.

T Julkaistu hakemuksen tekemispäivän tai etuoikeuspäivän jälkeen ja valaisee keksinnön periaatetta tai teoreettista taustaa.

E Aikaisempi suomalainen tai Suomea koskeva patentti- tai hyödyllisyysmallihakemus, joka on tullut julkiseksi hakemuksen tekemispäivänä (etuoikeuspäivänä) tai sen jälkeen.

D Julkaisu, joka on mainittu hakemuksessa.

L Julkaisu, joka kyseenalaistaa etuoikeuden, osoittaa toisen julkaisun julkaisupäivämäärän tai johon viitataan jostakin muusta syystä.

& Samaan patenttiperheeseen kuuluva julkaisu.

Lisätietoja liitteessä ☐**Päiväys**

20.11.2008

Tutkijainsinööri

Niko Musakka

Puhelinnumero +358 9 6939 500