

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

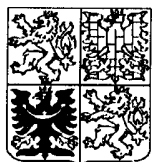
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

146-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 07. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.07.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94/94401691**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 09. 97**
(Věstník č. 9/97)

(86) PCT číslo: **PCT/EP95/02903**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/03208**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 23/64
B 01 J 23/86

(71) Přihlášovatel:

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

(72) Původce:

Barre Guy, Grand Couronne, FR;
Baudot Alain, Grand Couronne, FR;
Blomme Gerard, Grand Couronne, FR;
Lebigre Sylvie Claude, Grand Couronne, FR;
Moureaux Patrick, Grand Couronne, FR;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

Katalyzátor, způsob jeho výroby a jeho použití

(57) Anotace:

Katalyzátor obsahuje žáruvzdorný oxidový nosič, a jako katalyticky aktivní kovy obsahuje mezi 2 až 15 % hmotnostními alespoň jeden kov z VIII skupiny kovů, a mezi 5 až 40 % hmotnostními chromu, uvedená hmotnostní procenta vyjadřují množství základního kovu na celkové množství nosiče, ve kterém je chrom přítomen ve formě oxidu a/nebo jako sulfid. Katalyzátor je zvláště vhodný pro použití v postupu, ve kterém uhlovodíková surovina obsahuje aromatické sloučeniny, a je uvedena do styku s katalyzátorem, za zvýšené teploty a tlaku, v přítomnosti vodíku. Katalyzátor může být vhodně připraven začleněním katalyticky aktivních kovů do žáruvzdorného oxidového nosiče s následným sušením a kalcinací.

CZ 146-97 A3

č.j.	641064
DOŠLO	
29. V. 97	
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ PŘÍL.	

Katalyzátor, způsob jeho výroby a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátorů, které obsahují jako katalyticky aktivní kovy, jeden, nebo více kovů, ze skupiny VIII. periodické soustavy prvků a chróm, pro použití těchto katalyzátorů ve způsobu spočívajícím v tom že se uvede do styku uhlovodíková surovina s vodíkem, a způsob přípravy těchto katalyzátorů.

Dosavadní stav techniky

V US patentovém spisu č. 3,491,019 je popsán katalyzátor vhodný pro použití při selektivní hydrogenaci žáruvzdorných vícejaderných aromatických uhlovodíků, které jsou přítomné jako nízkovroucí cyklické oleje v kruhu monoaromatických uhlovodíků, tzn. že uhlovodíky jsou zde pouze nenasycené, v jediném benzenovém jádru.

Katalyzátor obsahuje kov ze skupiny VI.B, výhodně wolfram, a kov ze skupiny VIII. periodické soustavy prvků, výhodně nikl, přičemž kovy jsou naneseny na kompozitním materiálu tvořeném oxidem křemičitým,

(silikou) a oxidem hlinitým (aluminou), s obsahem od přibližně 35 hmotnostních do 65 % hmotnostních oxidu křemičitého.

V US patentovém spisu č. 4,469,590 je popsán způsob hydrogenace aromatických uhlovodíků, přičemž uvedené aromatické uhlovodíky jsou uvedeny do kontaktu za podmínek hydrogenace s určitým katalyzátorem v přítomnosti v přítomnosti vodíku, a za nepřítomnosti anorganických sloučenin síry, zvláště pak za nepřítomnosti sirovodíku.

Použitý katalyzátor obsahuje (i) kov skupiny VIII, výhodně paládium, a (ii) a parní nosič obsahující oxid přechodného kovu, vybraný z oxidu wolframu, oxidu niobu, a jejich směsi, složené z nezeolitického anorganického oxidu, výhodně aluminy. Parní nosič může případně obsahovat oxid kovu, vybraný z oxidu tantalu, oxidu hafnia, oxidu chrómu, oxidu titanu, oxidu zirkonia a jejich směsi.

Podstata vynálezu

Cílem tohoto vynálezu je poskytnutí katalyzátorů, které projevují zlepšenou hydrogenační aktivitu, pokud se použijí při způsobu, při kterém se uhlovodíky, obsahující aromatické sloučeniny, uvádějí do

styku s katalyzátorem v přítomnosti vodíku, a za zvýšené teploty a tlaku. Uvedeno přesněji, tento vynález se týká katalyzátorů, které se použijí při hydrogenační rafinaci uhlovodíkových frakcí, obsahujících aromatické sloučeniny, a sloučeniny obsahující síru a/nebo dusík. Právě takové uhlovodíkové frakce se obvykle podrobují dvoustupňovému procesu, za účelem snížení množství aromatických sloučenin. Při takovém dvoustupňovém procesu se uhlovodíkové frakce podrobují prvnímu stupni, ve kterém se hlavně snižuje množství sloučenin obsahujících síru a/nebo dusík, přítomných ve frakci, a následně druhému stupni, ve kterém se hlavně snižuje množství aromatických sloučenin. V takovém dvoustupňovém procesu je nutné, aby obvyklé hydrogenační katalyzátory pro snížení obsahu aromatických sloučenin, projevovaly nízkou hydrogenační aktivitu, v přítomnosti podstatných množství sloučenin, obsahujících síru a/nebo dusík.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu mají velmi dobrou hydrogenační aktivitu, k aromatickým sloučeninám, pokud jsou přítomna relativně velká množství sloučenin, obsahujících síru a/nebo dusík. Tento vynález poskytuje také katalyzátory, které jsou zvláště účinné při hydrogenaci monoaromatických

sloučenin, ve srovnání s di- a polyaromatickými sloučeninami.

Kromě toho katalyzátory mají dobrou desulfurační a/nebo denitrigenační aktivitu. To způsobuje, že množství jak aromatických sloučenin, tak sloučenin, obsahujících síru a/nebo dusík se může snížit v jediném stupni procesu, nebo v obecném dvoustupňovém procesu, který závisí na požadovaném obsahu dusíku a síry v produktu.

Tento vynález se týká katalyzátorů, které obsahují žáruvzdorný nosič, na bázi oxidu, a jako katalyticky aktivní kovy obsahují od 2 do 15 % hmotnostních alespoň jeden kov z VIII skupiny periodické tabulky prvků, a od 5 do 40 % hmotnostních chromu. Přičemž uvedená procenta uvádějí množství kovu vztažené na celkovou hmotnost nosiče, kde chrom je přítomen jako oxid, a/nebo jako sulfid.

Chrom obsažený v katalyzátoru podle tohoto vynálezu je přítomen ve formě svých oxidů, jako sulfid chromu, nebo směs těchto oxidů a sulfidů.

Jak bude dále detailně popsáno vhodnou metodou pro přípravu katalyzátoru podle tohoto vynálezu se katalyzátory obvykle v prvním stupni podrobí kalcinaci a sušení, přičemž chrom je převeden na formu svých oxidů.

Jestliže katalyzátor uvedeme do styku se surovinou, která obsahuje síru, potom alespoň část oxidu chrómu bude obvykle presulfidovat, do formy sulfidu chrómu.

(sulfidace "in situ").

Velmi dobrá účinnost katalyzátoru byla sledována, jestliže chróm je přítomen v katalyzátoru alespoň částečně jako sulfid chrómu. Podle tohoto vynálezu může katalyzátor presulfidovat před tím, než se uvede do styku se surovinou. Stupeň sulfidace oxidu chrómu může být řízen pomocí parametrů, jako je teplota a parciální tlak vodíku, sirovodíku, vody a/nebo oxodu. Je vhodné, aby byl utvořen rovnovážný stav mezi oxidem chrómu na jedné straně, a sulfidem chrómu na straně druhé, tak, že oba jsou přítomny v katalyzátoru.

Způsob podle tohoto vynálezu je zvláště vhodný pro hydrogenační rafinaci plynového oleje, a krakovaného cyklického oleje. Oba tyto oleje obsahují relativně malé množství jak aromatických sloučenin, tak sloučenin obsahujících síru, a/nebo dusík. Množství obou těchto druhů sloučenin, přítomných v plynovém, nebo krakovaném cyklickém oleji se obvykle musí snižovat s ohledem na regulační předpisy a životní prostředí.

Redukce aromatických sloučenin může být také vhodná pro dosažení určité technické kvality technických podmínek,

jako je cetanové číslo v případě samohybných plynových olejů, z hlediska zadýmování u paliv, která jsou určena pro letadla, a zabarvení a stabilita v případě frakcí mazacího oleje. Jestliže použijeme katalyzátory podle tohoto vynálezu, při hydrogenační rafinaci plynových olejů a krakovaných cyklických olejů, požadovaná redukce může být provedena v jediném stupni, takže například požadavek na samohybné plynové oleje může být uskutečněn.

Bylo objeveno, že katalyzátory podle tohoto vynálezu jsou zvláště aktivní při redukcí množství monoaromatických sloučenin, v konečném produktu, dokonce v přítomnosti značného množství sloučenin obsahujících síru, jako je syrovodík a sloučeniny obsahující dusík.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu obsahuje jako katalyticky aktivní kovy od 2 do 15 % hmotnostních alespoň jednoho kovu ze skupiny VIII periodické soustavy prvků, a od 5 do 40 % hmotnostních chromu. Bylo nalezeno, že pokud katalyticky aktivní kovy jsou přítomny v nižších množstvích než je uvedeno, aktivita katalyzátoru se stává příliš nízkou k tomu, aby byla lákavá pro průmysl. Naproti tomu, pokud je množství katalyticky aktivních kovů vyšší, další zvýšení

katalytické aktivity nezajistí náklady na mimořádné množství kovu. Toto se aplykuje obzvláště na VIII skupinu kovů periodické tabulky prvků. Dobré výsledky se mohou dosáhnout, s katalyzátory, které obsahují od 2.5 do 12 % hmotnostních alespoň jednoho kovu z VIII skupiny prvků, a od 8 do 35 % hmotnostních chrómu. S výhodou od 3 do 10 % hmotnostních kovu VIII skupiny, a od 10 do 30 % hmotnostních chrómu, který je přítomen v katalyzátoru. Ze skupiny kovů VIII skupiny periodické tabulky prvků, to jest nikl platina, a paládium, je s výhodou používán nikl a/nebo paladium.

Bylo nalezeno , že nejen množství každého z katalyticky aktivních kovů ovlivňuje aktivitu katalyzátoru, ale toto ovlivnění také způsobuje molární poměr prvků VIII skupiny kovů ku chrómu. Molární poměry VIII skupiny k chrómu, které byly nalezeny, které byly nalezeny jako poměry poskytující dobrou hydrogenační aktivitu, jsou od 0.1 do 1.2, výhodně od 0.15 do 1.10. Zvláště dobré výsledky se dosahují pomocí katalyzátoru, který má poměr od 0,2 do 0,5.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu obsahuje alespoň jeden kov z VIII skupiny prvků, kterým je nikl, a/nebo paládium, na straně jedné a chróm na straně

druhé, jako katalyticky aktivní kovy. U všech možných kombinací kovů jsou nejvýhodnější katalyzátory s aktivními kovy, kterými jsou paládium a chróm.

Jak je uvedeno výše, chróm je přítomen jako oxid a/nebo jako sulfid. Kovy VIII skupiny mohou být přítomny v základní oxidické, nebo sulfidické formě. Cílem tohoto vynálezu je, že je přítomna VIII skupina kovů společně s chrómem, který je vhodně přítomen ve formě oxidu a/nebo jako sulfid.

Obecně nosiče mohou mít vliv na aktivitu katalyzátoru. Cílem tohoto vynálezu jsou žáruvzdorné nosiče na bázi oxidu, jako jsou zeolity, alumina, amorfni silika-alumina, fluorovaný oxid hlinitý, nebo jejich směs, které budou výhodně použity. Dalšími vhodnými oxidovými nosiči jsou fosforečnan křemičito hlinitý, a hlinka, buť samotný, nebo v kombinaci s jedním, nebo více výše uvedených nosičů. Výhodným oxidovým nosičem jsou zeolity s oxidem hlinitým, a/nebo oxidem křemičitým jako pojivem. Zvláště výhodnými pojivy jsou zeolity Y s oxidem hlinitým.

Kromě toho, katalyzátorr podle tohoto vynálezu bude mít plochu povrchu, která je taková, že poskytuje katalyzátor s dostatečně vysokou aktivitou. obvykle

plocha katalyzátoru bude alespoň 80 m²/g, měřeno dusíkovou adsorpční metodou BET. Výhodně je plocha katalyzátoru alespoň 120 m²/g.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu se mohou používat ve velké řadě procesů, pro konverzi uhlovodíkových surovin, které obsahují aromatické sloučeniny v přítomnosti vodíku. Tento vynález pojednává o užití katalyzátoru popsaného výše, ve způsobu, kde uhlovodíková surovina, která obsahuje aromatické sloučeniny je uvedena do kontaktu s katalyzátorem, za zvýšené teploty a tlaku a za přítomnosti vodíku. Katalyzátory podle tohoto vynálezu nejsou aktivní pouze pro hydrogenaci aromatických sloučenin, ale jsou vhodné pro odstranění sloučenin obsahujících síru a/nebo dusík. Zvláště vhodné jsou pro uhlovodíkové suroviny, obsahující sloučeniny dusíku a/nebo síry, v aromatických sloučeninách. Specifickými příklady procesu, ve kterém katalyzátor podle tohoto vynálezu může být vhodně použit je například hydrokrakování, hydroizomerace mazacího oleje, výroba mazacího oleje, z mžikové destilace, a odasfaltování olejů, a hydrogenační rafinace.

Jestliže katalyzátor je použit při hydrogenační rafinaci, nosič bude obvykle obsahovat zeolit s oxidem křemičitým, a/nebo oxidem hlinitým jako pojivem. Výhodný nosič, který je použit obsahuje zeolit Y a oxid hlinitý. Při hydrokrakování se uvede do styku uhlovodíková surovina s teplotou varu od 100 do 500 °C s vhodným katalyzátorem, při teplotě od 300 do 500 °C a tlaku od 5 do 15 MPa (50 a 150 bar), za přítomnosti vodíku.

Při hydroizomeraci mazacího oleje se nečistoty obsahující síru a/nebo dusík odstraní z mazacího oleje použitého jako surovina, aromatické sloučeniny se hydrogenují a uhlovodíky s přímým, nebo rozvětveným řetězcem se izomerují na dále rozvětvené uhlovodíky. Pro použití při takovém hydroizomeračním způsobu zpracování mazacího oleje, katalyzátor podle tohoto vynálezu bude výhodně obsahovat nosič s obsahem oxidu hlinitého, oxidu křemičitého s oxidem hlinitým, fosforečnanu křemičitohlinitého, nebo zeolitu s oxidem křemičitým, a/nebo oxidem hlinitým jako pojivem. Obvykle používaný zeolit sestává z oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, a dále malého množství bóru. Fosforečnan křemičito hlinitý, který se má obvykle používat, má označení SAPO-11, jak popisuje Union

Carbide, nebo SM-3, jak popisuje Chevron. Způsob zpracování mazacího oleje obvykle zahrnuje uvedení mazacího oleje jako suroviny do styku s katalyzátorem, v přítomnosti vodíku za teploty od 200 do 450 °C, při tlaku až do 10 MPa (100 bar).

Konverzí mžikovou destilací a odasfaltováním olejů na mazací oleje jejich viskozita se značně zlepší. Jednou z cest, jak dosáhnout zlepšeného viskozitního indexu je hydrogenační rafinace, mžiková destilace a odasfaltování olejů, multifunkční hydrorafinační katalýza. Takováto katalýza by mohla hydrogenovat polycyklický aromatický kruhový systém, a mohlo by dojít k jistému otevření kruhu a izomerační aktivitě, a to by mohlo vést ke zvýšení selektivity pro odstranění heteroatomů (N,S), které jsou obsaženy v surovině. Dosud známé katalyzátory jsou vhodné pro produkci a zlepšení lubrikačních olejů.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu je zvláště vhodný při hydrogenační rafinaci která se provádí za teploty obvykle od 200 do 400 °C, výhodně od 210 do 350 °C, a za celkového tlaku od 2.0 do 20 MPa (20 až 200 bar), výhodně od 2.5 do 10 MPa (25 až 100 bar). Takový proces se obvykle provádí v uspořádání, jaké je popsáno v

evropských patentových spisech 0553920 a 0611816. Zvláště dobré výsledky byly dosaženy, jestliže plynový a krakovaný cyklický olej nebo jejich směs je použita jako uhlovodíková surovina, pro hydrogenační rafinační proces. Plynový olej a krakovaný cyklický olej obsahuje alespoň 70 % hmotnostních uhlovodíků s teplotou varu od 150 do 450 °C výhodněji od 200 do 450 °C. Zvláště krakované cyklické oleje obvykle obsahují vysoké množství sloučenin s obsahem síry, a dusíku. Katalyzátor je zvláště používán pro hydrogenační rafinaci primárního plynového oleje, lehkého plynového oleje, lehkých cyklických olejů a jejich směsí. Vyjádření " primární plynový olej " znamená plynový olej, který nebyl dosud podroben žádnému konverznímu procesu. Typické lehké oleje a cyklické lehké oleje obsahují alespoň 80 % hmotnostních uhlovodíků s teplotou varu od 150 do 450 °C. Bylo objeveno, že v takovémto procesu katalyzátor obsahuje nosič, který obsahuje oxid hlinito křemičitý, zeolit, nebo fluorovaný oxid hlinitý, který vykazuje dobré hydrogenační aktivity, kde nosič obsahuje zeolit Y, a oxid hlinitý jako pojivo, které vykazuje zvláště dobrou hydrogenační aktivitu. Tento katalyzátor je zvláště účinný při hydrogenaci mnoaromatických sloučenin,

dokonce v přítomnosti sloučenin obsahujících síru, jako je syrovodík, a sloučeniny obsahující dusík.

Tento katalyzátor má dobré hydrodesulfurizační (HDS) a hydrodenitrogenační (HDN) vlastnosti. Nicméně, jestliže zaměřený produkt má obsahovat pouze velmi nízké množství síry a/nebo dusíku, může být výhodou použití HDS- a/nebo HDN - katalyzátoru, jako katalyzátor prvního stupně, a přítomný katalyzátor, jako katalyzátor druhého stupně, v konvenční konfiguraci vrstveného lože, s HDS- a/nebo HDN - katalyzátorem, na povrchu přítomného katalyzátoru.

Takovéto HDS- a/nebo HDN - katalyzátory jsou známé z dosavadního stavu techniky, a obvykle obsahují alespoň jeden kov ze skupiny VIII a/nebo ze skupiny VI B periodické skupiny prvků, žáruvzdorný nosič na bázi oxidu, jako je oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid křemíto hlinitý, zeolity, nebo jejich směs.

Příkladem mohou být katalyzátory, které obsahují nikl a/nebo kobalt, jako prvky VIII skupiny kovů, a molibden a/wolfram jako VI B skupiny kovů, vhodné nosiče jako je oxid křemičitý, nebo amorfní oxid hlinito křemičitý.

Vhodné požadované katalyzátory HDS- a/nebo HDN jsou například popsány v britské patentové přihlášce

č. 2,073,770 a evropské patentové přihlášce č. 0,183,283 a 0,203,228.

Podmínky, za kterých tyto katalyzátory pracují jsou dobře známé z dosavadního stavu techniky, a jsou podobné, těm, které jsou zde použité, jestliže použijeme například katalyzátor, který se obecně používá pro obecné podmínky při hydrogenační rafinaci.

Dalším aspektem tohoto vynálezu je katalyzátor, ve kterém prekurzor sulfidu chrómu, výhodně oxid chrómu, nebyl dosud částečně, nebo celkově sulfidován.

Tento vynález se dále zabývá způsobem přípravy katalyzátorů, které jsou popsány výše, který zahrnuje začlenění katalyticky aktivních kovů na žáruvzdorný nosič na bázi oxidu, pomocí napouštění, nebo technickým postupem výměny iontů, s následujícím vysušením a kalcinací. Obdržené katalyzátory mají zvláště dobrou katalytickou aktivitu, a způsob výroby těchto katalyzátorů může být popsán následujícími kroky:

(a) napouštění žáruvzdorného oxidového nosiče roztokem, který obsahuje sloučeninu chrómu,

(b) další napouštění nosiče roztokem obsahujícím alespoň jeden kov z VIII skupiny kovových sloučenin, a

(c) sušení a kalcinování takto napuštěného nosiče za teploty od 250 do 400 °C.

Výhodným provedením podle vynálezu je napuštěný nosič je sušen a kalcinován při teplotě od 300 do 650 °C, výhodně od 350 do 550 °C mezi kroky (a), (b).

Výhodný způsob napouštění nosiče je tak zvaná impregnace na objemu pórů, která spočívá ve zpracování nosiče s objemem napouštěcího roztoku, který je v podstatě roven objemu pórů nosiče.

Kromě toho bylo nalezeno, že katalyzátory podle tohoto vynálezu, které se vyrobí tímto způsobem, projevují zvláště dobrý výkon.

Sloučeniny kovů, které se mohou používat pro přípravu katalyzátoru podle tohoto vynálezu, jsou dobře známy z dosavadního stavu techniky. Mezi běžné sloučeniny chrómu se zahrnuje nitrát chrómu a acetát chrómu. Sloučeniny niklu, které mohou být použity jsou nitrát, a chlorid niklu. Typickými sloučeninami paladia pro použití v napouštěcím roztoku, jsou kyselina tetrachloropalladičitá, dusičnan palladnatý, chlorid palladnatý, a jejich směsi. Použití kyseliny tetrachloropalladičité je výhodné. Obvyklé sloučeniny

platiny , které jsou výhodné k použití v roztoku, jsou kyselina hexachloroplatičitá, popřípadě v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové, hydroxyplatnan amonný a příslušné komplexy platiny s aminy.

Bylo také nalezeno, že nosič, který poskytuje obzvláště dobré výsledky, obsahuje fluorovaný oxid hlinitý. Kromě toho, při napouštění fluoroaného oxidu hlinitého příslušnými solemi kovů, se vyhne výskytu problému s krystalizací oxidů kovů, které jsou k tomu náchylné.

Byl nalezen výrobní způsob, při kterém se může tomuto způsobu zabránit a který zahrnuje následující kroky:

(a) napouštění žáruvzdorného oxidového nosiče obsahujícího oxid křemičitý, roztokem ,který obsahuje sloučeninu chrómu,

(a') sušení a kalcinace napuštěného nosiče při teplotě od 350 do 550 °C.

(a'') fluorace kalcinovaného nosiče, sušení a kalcinace fluorovaného nosiče při teplotě od 300 do 500 °C.

(b) další napouštění fluorovaného nosiče roztokem obsahujícím alespoň jeden kov z VIII supiny prvků periodické soustavy, a

(c) sušení a kalcinace takto napuštěného nosiče při teplotě od 250 do 400 °C, kde každá kalcinace je prováděna za nižší teploty, než předcházející kalcinace.

Často se používá způsob, při kterém je konečný krok kalcinace prováděn na vzduchu, kde kovy jsou přeměněny na své oxidy. Konverze oxidu chrómu alespoň částečně na jeho sulfidy, katalyzátor může být předsulfidován dříve, než se uvede do kontaktu se surovinou. Výhodné metody předsulfidování jsou známy z techniky, jako je například evropská patentová přihláška č. 0,181,254. Ve výhodném provedení podle tohoto vynálezu, způsob výroby katalyzátoru, jak je popsán výše obsahuje další presulfidační krok, (d), po kroku (c), to znamená, že je to po posledním sušení a kalcinačním kroku.

Typickou metodou pro presulfidaci katalyzátoru podle tohoto vynálezu je kontakt katalyzátoru s sulfidačním činidlem, jako je například uhlovodíkový olej obsahující značné množství sloučenin obsahujících síru, při teplotě, která značně vzrůstá z okolní teploty na teplotu od 150 do 250 °C. Katalyzátor je

udržován při této teplotě po dobu 10 až 20 hodin. Dále je teplota upravena na provozní teplotu.

V mnoha případech presulfidace není nezbytná. Tak tomu může být v případě, kdy uhlovodíková surovina obsahuje značné množství sloučenin obsahujících síru, takže chróm, nebo jeho oxidy je alespoň částečně převeden na svůj sulfid, během kontaktu s uhlovodíkovou surovinou, za podmínek procesu. Obvykle presulfidace není zapotřebí, pokud uhlovodíková surovina obsahuje alespoň 0,5 % hmotnostního sloučenin s obsahem síry, přičemž procento hmotnostní uvádí, množství elementární síry, vztažené na celkovou hmotnost suroviny. Je třeba vzít v úvahu, že to je výhodné, protože presulfidace by zabrala čas, během kterého by reaktor nemohl být v provozu.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu se bude obvykle pomalu dezaktivovat, během používání při hydrokonverzním procesu. Pokud se aktivita katalyzátoru stane příliš nízkou, katalyzátor se může regenerovat. Způsoby, které se obvykle mohou použít, jsou popsány v dosavadním stavu techniky.

V některých případech se však katalyzátor nebude regenerovat. V těchto případech katalyticky aktivní

kovy se budou obvykle získávat před odložením katalyzátoru. Získávání kovů se může provádět obvyklým způsobem. Takové způsoby získávání jsou popsány v dosavadním stavu techniky.

Obvyklý způsob získávání katalyticky aktivních kovů zahrnuje vyjmutí dezaktivovaného katalyzátoru z reaktoru, promytí katalyzátoru k odstranění uhlovodíků, vypálení ulpělého uhlíku (koku) a následující získání platinových a/nebo palladiových, chromových, a jestliže jsou přítomny také niklových a/nebo kobaltových sloučenin.

Tento vynález bude dále ilustrován některými příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Žáruvzdorný nosič na bázi oxidu a pojivo obsahuje 80 % hmotnostních dealuminovaného zeolitu Y, a dále bylo použito 20 % hmotnostních hliníkového pojiva.

Tento nosič se napouští vodným roztokem, který obsahuje $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ do dosažení 20 % hmotnostních Cr_2O_3 (odpovídá 14 % hmotnostním Cr)

Částečně připravená katalyzátor se potom suší, a kalcinuje za teploty 400 °C po dobu dvou hodin. Poté se napouští vodným roztokem H_2PdCl_4 až do dosažení obsahu 5 % hmotnostních PdO_2 (odpovídá to 4.3 % hmotnostním Pd).

Tento konečný katalyzátor byl sušen a kalcinován při 350 °C po dobu dvou hodin na vzduchu.

Katalyzátor byl dále presulfidován podle metody popsané v evropské patentové přihlášce č. 0,181,254. Tato metoda používá napouštění diternárním nonyl polysulfidem rozpuštěném v n-heptanu, a následující sušení při 150 °C po dobu dvou hodin pod dusíkem za atmosférického tlaku.

Poté se reaktor naplní 20 cm³ presulfidovaného katalyzátoru s 80 cm³ karbidu křemíku o velikosti částic 0,2 mm.

Aktivace katalyzátoru byla poté provedena následujícím způsobem. Reaktor se uvede vodíkem na celkový tlak 10 MPa (100 bar) při rychlosti plynu 1000

Nl/kg. Teplota se zvyšuje z teploty místnosti na 250 °C za dvě hodiny. Následuje nástřik a zvyšování teploty z 250 na 310 °C v poměru 10 °C/h. Po dosažení teploty 310 °C se tato teplota udržuje po dobu 80 hodin.

Následující experiment se provádí za celkového tlaku 10 MPa (100 bar), při rychlosti plynu 1000 Nl/kg, hmotnostní hodinové prostorové rychlosti (WHSV) 1 kg/l.h. a teplotě reaktoru, která se mění od 310 do 410 °C.

Nástřik, který se používá při tomto experimentu, je tvořen lehkým cyklickým olejem, který má charakteristické vlastnosti popsané v tabulce I.

TABULKA I Složení lehkého cyklického oleje

Počáteční teplota varu	141°C	elementární síra
		3.1 % hmotn.
Rozložení teploty varu		elementární dusík
		0.070 % hmotn.
10 % hmotn.	229 °C	monoaromatické slou.
		114 mmol/100 g nást.
50 % hmotn.	290 °C	diaromatické
		144 mmol/100 g.nást.

90 % hmotn. 377 °C

polyaromatické

66 mmol/100 g.nástř.

Konečná teplota varu 431 °C

Hydrodenitrogenační aktivita, hydrodesulfurizační aktivita, a monoaromatická hydrogenační aktivita, jako funkce teploty, v rozmezí provozní teploty jsou uvedeny v tabulce II. V tabulce II jsou uvedeny obsahy síry a dusíku a monoaromatických sloučenin (MA) v nástřiku.

Výsledný obsah MA sloučenin pro stejnou teplotu je vyšší než původní obsah MA, který je 114 mmol/100 g, a během hydrogenační reakce jsou polyaromatické sloučeniny přeměňovány na monoaromatické sloučeniny. Hydrogenace aromatického kruhu polyaromatické molekuly je zvláště obecně kineticky výhodnější než hydrogenace monoaromatických molekul. Hydrogenace polyaromatických sloučenin dokonce vytváří monoaromatické sloučeniny při poměrně nízkých teplotách. Původní obsah MA zvyšovaly hydrogenační podmínky a pouze pozdní začátek ho znovu snižuje. Konečný obsah MA může být vyšší, než je původní obsah MA. Toto je také uvedenov příkladu 2, který je uveden níže.

Z tabulky II vyplývá, že katalyzátor Pd-Cr má dobré hydrodesulfurizační a hydrodenitrogenační aktivity (98.7 % redukce je S a 99.8 % redukce v N při 390 °C.) a výborné monoaromatické hydrogenační aktivity.

Tabulka II, Složení katalyzátoru

Teplota	Obsah S (mg/kg)	Obsah N (mg/kg)	Obsah MA (mmol/100 g)
310 °C	18200	477	208
330 °C	12900	296	193
350 °C	6500	118	129
370 °C	2000	21	87
390 °C	414	1.7	85
410 °C	310	1	171

Příklad 2

Stejný katalyzátor použitý v příkladu 1 byl presulfidován a umístěn do reaktoru tím samým způsobem jak je popsáno v příkladu 1. Aktivace byla provedena za stejných podmínek, kromě toho, že reaktor byl uveden vodíkem na celkový tlak 50 bar při rychlosti plynu

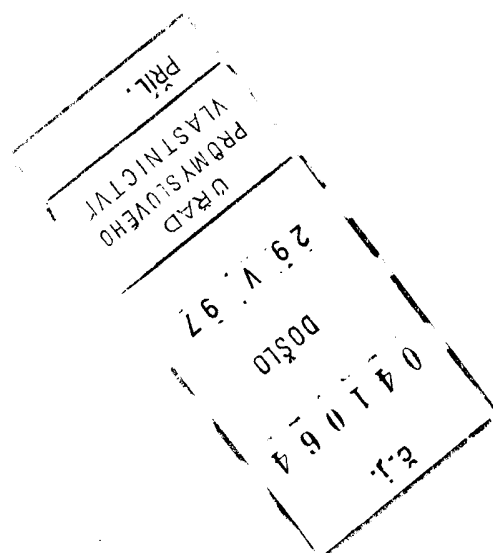
500 Nl/kg.

Experimenty byly provedeny při tlaku 5 MPa (50 bar)s rychlostí plynu 500 Nl/kg, WHSV 1 kg/l.h, areakční teplota kolísala od 310 do 390 °C.

Nástřík zde použitý byl 70/30 (základní objem) je tvořen lehkým plynovým olejem a lehkým cyklickým olejem, získaným při míchání primární arabské ropy, které mají charakteristické vlastnosti uvedené v tabulce III. Polyaromatické sloučeniny zahrnují aromatické sloučeniny mající tři, nebo více aromatických kruhů.

Tabulka III Vlastnosti nástřiku

elementární síra	13000 mg/kg
elementární dusík	228 mg/kg
monoaromatické sloučeniny	77.3 mmol/100 g
diaromatické sloučeniny	55.3 mmol/100 g
polyaromatické sloučeniny	20.4 mmol/100 g



Patentové nároky

1. Katalyzátor, vyznačený tím, že obsahuje žáruvzdorný oxidový nosič a jako katalyticky aktivní kovy obsahuje mezi 2 až 15 % hmotnostními alespoň jeden kov z VIII skupiny kovů, a mezi 5 až 40 % hmotnostními chromu, přičemž uvedená hmotnostní procenta vyjadřují množství základního kovu vztažené na celkovou hmotnost nosiče, ve kterém je chrom přítomen jako oxid a/nebo jako sulfid, a uvedený katalyzátor je hlavně bez ruthenia.

2. Katalyzátor podle nároku 1, vyznačený tím, že chróm je alespoň částečně přítomen ve formě sulfidu.

3. Katalyzátor podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že VIII skupina kovů je přítomna v množství od 3 do 10 % hmotnostních a chrom je přítomen v množství od 10 do 30 % hmotnostních.

4. Katalyzátor podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že molární poměr VIII skupiny kovů k chromu je mezi 0.10 a 1.20.

5. Katalyzátor podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že katalyzátor obsahuje paládium jako VIII skupinu kovů.

6. Katalyzátor podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že žáruvzdorný oxidový nosič je vybrán ze skupiny obsahující zeolity, aluminu, amorfni oxid křemičitý s obsahem oxidu hlinitého, fluorovaný oxid hlinitý, nebo směs těchto dvou, nebo více nosičů.

7. Katalyzátor podle nároku 6, vyznačující se tím, že žáruvzdorným oxidovým nosičem je zeolit Y s oxidem hlinitým jako pojivem.

8. Katalyzátor podle nároku 6, vyznačující se tím, že žáruvzdorným oxidovým nosičem je fluorovaný oxid hlinitý.

9. Použití katalyzátoru ve způsobu podle některého z nároků 1-8, vyznačující se tím, že uhlovodíková

surovina, která obsahuje aromatické sloučeniny se uvede do styku s katalyzátorem za zvýšené teploty a tlaku v přítomnosti vodíku.

10. Použití podle nároku 9, vyznačující se tím, že uhlovodíková surovina také obsahuje sloučeniny síry a/nebo dusíku .

11. Použití podle nároku 9 nebo 10, vyznačující se tím, že způsobem je proces hydrogenační rafinace, který se provádí za teploty od 200 do 400 °C a celkového tlaku od 2 do 20 MPa (20 až 200 bar.).

12. Použití podle nároku 11, vyznačující se tím, že uhlovodíkovou surovinou je plynový olej, krakovaný cyklický olej, nebo jejich směs.

13. Použití podle nároku 9 až 12, vyznačující se tím, že uhlovodíková surovina je nejprve uvedena do kontaktu s požadovaným hydrodesulfurizačním a/nebo hydrodenitrogenačním katalyzátorem, za obecných podmínek hydrogenační rafinace, ve vhodném sestavení vrstveného lože, s hydrodesulfurizačním a/nebo hydrodenitrogenačním katalyzátorem, v horní části lože.

14. Způsob přípravy katalyzátoru podle některého z nároků 1-7, vyznačující se tím, že tento způsob zahrnuje začlenění katalyticky aktivních kovů do žáruvzdorného oxidového nosiče, s následujícím sušením a kalcinováním.

15. Způsob přípravy katalyzátoru podle nároku 1-7, vyznačující se tím, že tento způsob zahrnuje následující kroky:

(a) napouštění žáruvzdorného oxidového nosiče roztokem, který obsahuje sloučeninu chrómu,

(b) další napouštění nosiče roztokem obsahujícím alespoň jeden kov z VIII skupiny kovových sloučenin, a

(c) sušení a kalcinování takto napuštěného nosiče za teploty od 250 do 400 °C.

16. Způsob přípravy katalyzátoru podle nároku 15, vyznačující se tím, že mezi krokem (a) a krokem (b) je napuštěný nosič sušen a kalcinován, při teplotě od 300 do 650 °C.

17. Způsob přípravy katalyzátoru podle nároku 8, vyznačující se tím, že tento způsob zahrnuje další kroky:

(a) napouštění žáruvzdorného oxidového nosiče obsahujícího oxid křemičitý, roztokem , který obsahuje sloučeninu chromu,

(a') sušení a kalcinace napuštěného nosiče při teplotě od 350 do 550 °C.

(a'') fluorace kalcinovaného nosiče, sušení a kalcinace fluorovaného nosiče při teplotě od 300 do 500 °C.