(19) Octrooiraad Nederland

(11) 9420024

(12) A TERINZAGELEGGING

(21) Aanvrage om octrooi: 9420024

(22) Ingediend: 21.04.94

(86) Oorspronkelijke internationale aanvrage: PCT/US94/04394

(87) Publicatienummer en -datum oorspronkelijke internationale aanvrage: WO 94/25157 10.11.94

(51) Int.Cl.[6] B01J33/00, B01J37/20, C10G49/02, B01D53/94

(30) Voorrang:
01.04.94 US 219163
04.05.93 US 57596

(43) Ter inzage gelegd:
01.05.96 I.E. 96/05

(71) Aanvrager(s):
CRI International, Inc te Houston, Texas, Verenigde Staten van Amerika (US).

(72) Uitvinder(s):
James Dallas Seamans te The Woodlands, Texas(US)
John Alexander Partin te The Woodlands, Texas(US)
Edward Roy Samonte te Lafayette, Louisiana(US)
John Robert Lockemeyer te Sugar Land, Texas(US)

(74) Gemachtigde:
Mr. G.L. Kooy c.s. te 2514 BB Den Haag.

(54) **Werkwijze voor het behandelen van spontaan ontbrandbare katalysatoren.**

(57) De zelfopwarmende eigenschappen van een spontaan ontbrandbare katalysator worden verminderd door de katalysator te behandelen met een zuurstofbevattende koolwaterstof die ten minste 12 koolstofatomen bevat. De behandeling is in het bijzonder geschikt voor het verminderen van de zelfopwarmende eigenschappen van sulfideerbare metaaloxyde(n)-bevattende katalysatoren, voorgezwavelde katalysatoren, voorgesulfideerde katalysatoren of gereduceerde katalysatoren. Wanneer toegepast op zwavelbevattende katalysatoren, geeft de behandeling een katalysator die onderdrukte zelfopwarmende eigenschappen heeft, nagenoeg zonder compromissen te moeten sluiten voor wat betreft de zwavelretentie of de activiteit. Verder geven hydrokraak-katalysatoren die met de zuurstofbevattende koolwaterstoffen zijn behandeld verbeterde produktopbrengsten. Tenslotte wordt een werkwijze voor het veilig uitladen van een katalysator uit een reactor verschaft, waarbij de katalysator in de reactor wordt behandeld met een vloeibaar mengsel dat de zuurstofbevattende koolwaterstof bevat om de katalysator te bevochtigen.

NL A 9420024

Deze octrooiaanvrage werd ingediend als internationale octrooiaanvrage onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en). De Nederlandse octrooiaanvrage wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvrage.

WERKWIJZE VOOR HET BEHANDELEN VAN SPONTAAN ONTBRANDBARE KATALYSATOREN

Deze uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het behandelen van spontaan ontbrandbare katalysatoren en katalysatorsamenstellingen die het gevolg zijn van een dergelijke behandeling. Volgens één aspect betreft de uitvinding een werkwijze voor het bereiden van katalysatoren die katalysatorsamenstellingen geeft met verminderde zelfopwarmende eigenschappen. Volgens een ander aspect betreft de uitvinding werkwijzen voor het hydrobehandelen en/of hydrokraken.

Een spontaan ontbrandbare katalysator is elke katalysatorsamenstelling die de neiging heeft tot zelfopwarming of -verbranding in aanwezigheid van lucht of zuurstof bij een temperatuur van 200°C of lager. In het bijzonder kunnen veel koolwaterstofbehandelingskatalysatoren, zoals katalysatoren voor het hydrobehandelen, hydrokraken en afvalgasbehandelen, die gewoonlijk zwavel bevatten en gereduceerde katalysatoren zoals hydrogeneringskatalysatoren, worden geclassificeerd als spontaan ontbrandbare katalysatoren. Sommige van de koolwaterstofbehandelingskatalysatoren kunnen eveneens gereduceerde katalysatoren zijn.

Een hydrobehandelingskatalysator wordt gebruikt om de hydrogenering van koolwaterstofvoedingen te katalyseren, en meer in het bijzonder om bepaalde bestanddelen van de voeding te hydrogeneren, zoals zwavel-, stikstof- en metaalbevattende organoverbindingen en onverzadigde verbindingen. Een hydrokraakkatalysator wordt gebruikt om grote en complexe uit olie verkregen moleculen te kraken om zodoende kleinere moleculen te verkrijgen, met de gelijk-

tijdige toevoeging van waterstof aan de moleculen. Dergelijke hydrokraakkatalysatoren omvatten katalysatoren die worden gebruikt voor de omzetting van zware oliën. Een afvoergaskatalysator wordt gebruikt om de omzetting van gevaarlijke effluentgasstromen te katalyseren tot minder schadelijke produkten en meer in het bijzonder om oxiden van zwavel om te zetten tot waterstofsulfide dat kan worden teruggewonnen en eenvoudig kan worden omgezet in elementair zwavel. Een gereduceerde katalysator is elke katalysator die een metaal in de gereduceerde toestand bevat, zoals een olefinehydrogeneringskatalysator. Dergelijke metalen worden kenmerkend gereduceerd met een reduceermiddel, zoals waterstof of mierezuur. De metalen op deze gereduceerde katalysator kunnen volledig gereduceerd of gedeeltelijk gereduceerd zijn.

Hydrogeneringskatalysator zijn bekend en verscheidene zijn in de handel verkrijgbaar. Kenmerkend is de actieve fase van de katalysator gebaseerd op ten minste één metaal uit groep VIII, VIB, IVB, IIB of IB uit het periodiek systeem, gewoonlijk Pt, Pd, Ru, Ir, Rh, Os, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ti, Hg, Ag of Au, gewoonlijk gedragen op een drager zoals aluminiumoxide, siliciumdioxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide of koolstof. Dergelijke gereduceerde katalysatoren kunnen spontaan ontbrandbaar zijn.

Katalysatorsamenstellingen voor het hydrobehandelen en/of hydrokraken of het behandelen van afvalgas zijn bekend en verscheidene zijn in de handel verkrijgbaar, in het bijzonder metaaloxidekatalysatoren waaronder kobaltmolybdeen, nikkelwolfraam en nikkelmolybdeen, gewoonlijk gedragen op aluminiumoxide, siliciumdioxide en/of siliciumdioxide-aluminiumoxide, met inbegrip van zeolieten en dragers. Andere overgangsmetaalelementkatalystoren kunnen worden toegepast voor deze doeleinden, met inbegrip van die welke ten minste één van de metalen V, Cr, Mn, Re, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Rh, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Cd, Sn, Sb, Bi en Te bevatten.

Voor maximale effectiviteit worden de metaaloxide-katalysatoren tenminste gedeeltelijk omgezet in metaalsulfiden. De metaaloxidekatalysatoren kunnen worden gesulfideerd in de reactor door ze bij verhoogde temperatuur in contact te brengen met waterstofsulfide of een zwavel bevattende olie of voeding ("in situ").

Het heeft echter het voordeel voor de gebruiker wanneer die de metaaloxidekatalysator toegeleverd krijgt met zwavel, als element of in de vorm van een organozwavelverbinding, daarin opgenomen. Deze voorgezwavelde katalysatoren kunnen in de reactor worden gebracht en op reactieomstandigheden worden gebracht in aanwezigheid van waterstof waardoor het zwavel of de zwavelverbinding met waterstof en de metaaloxiden reageert waardoor die worden omgezet in sulfiden zonder enige extra werkwijzestappen. Deze voorgezwavelde katalysatoren verschaffen een economisch voordeel en vermijden vele van de gevaren zoals ontvlambaarheid en giftigheid, die de operator tegenkomt wanneer hij gebruik maakt van waterstofsulfide, vloeibare sulfiden, polysulfiden en/of mercaptanen om de katalysatoren te sulfideren.

Er zijn verscheidene werkwijzen voor het voorzwavelen van metaaloxidekatalysatoren bekend. Hydrobehandelingskatalysatoren zijn voorgezwaveld door het opnemen van zwavelverbindingen in een poreuze katalysator voorafgaand aan het hydrobehandelen van een koolwaterstofvoeding, met gebruikmaking van bijvoorbeeld organische polysulfiden, of elementair zwavel in welk geval waterstof wordt gebruikt als reduceermiddel om het elementaire zwavel om te zetten in waterstofsulfide, in situ. US-A-4.943.547 beschrijft het sublimeren van elementair zwavel in de poriën van de katalysator en het vervolgens verwarmen van het zwavel-katalysatormengsel tot een temperatuur boven het smeltpunt van zwavel in aanwezigheid van waterstof waardoor de katalysator wordt geactiveerd. WO-A-93/02793 beschrijft een werkwijze waarbij elementair zwavel wordt opgenomen in een poreuze katalysator en tegelijkertijd of vervolgens de

katalysator wordt behandeld met een vloeibare olefinische koolwaterstof.

Deze ex-situ voorgezwavelde katalysatoren, die spontaan ontbrandbaar zijn en pyrofoor of zelfopwarmend kunnen zijn, deze twee groepen verschillen in de mate van spontane ontbranding, moeten echter naar de gebruiker of de operator worden getransporteerd. Pyrofore substanties ontsteken, zelfs in kleine hoeveelheden, binnen 5 minuten na het in contact komen met lucht terwijl zelfopwarmende substanties in lucht slechts ontsteken wanneer zij in grote hoeveelheden aanwezig zijn en na een tijdsbestek die veel langer is. Pyrofore substanties worden gewoonlijk geklassificeerd als Division 4.2 Packing Group I en zelfopwarmende substanties worden geklassificeerd in ofwel Packing Group II of Packing Group III volgens de testprocedures die worden voorgesteld in de Dangerous Goods Special Bulletin, april 1987, gepubliceerd door TDG Ottawa, Transport Canada for Class 4, Division 4.2. Deze spontaan ontbrandbare substanties moeten worden verpakt in een UN aangeduid 250 kg metalen vat of in een kleinere verpakking van 100 kg gemaakt van kunststofvezel, of een nog kleinere verpakking.

Het is duidelijk dat het gewenst is dat deze voorgezwavelde katalysatoren in grotere hoeveelheden kunnen worden getransporteerd, bijvoorbeeld in vloeivaten of super sacks, maar zij moeten uiteraard de testen voor spontaan ontbrandbare substanties doorstaan.

Verder leden sommige van de in de techniek bekende ex-situ werkwijzen voor het voorzwavelen van gedragen metaaloxidekatalysatoren aan excessief strippen van zwavel bij het opstarten van een hydrobehandelingsreactor in aanwezigheid van een koolwaterstofvoeding. Als gevolg daarvan werd een afname in katalysatoractiviteit of katalysatorstabiliteit gezien en bovendien kan een vervuiling van benedenstroomse uitrusting ontstaan.

Derhalve is het een doelstelling van de onderhavige uitvinding om spontaan ontbrandbare katalysatoren op een

zodanige wijze te behandelen dat hun zelfopwarmende eigenschappen worden onderdrukt.

De onderhavige uitvinding verschaft een samenstelling omvattende een spontaan ontbrandbare katalysator waarvan ten minste een gedeelte is bekleed met een substantie, omvattende ten minste één zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 koolstofatomen; dit kan worden verkregen door het in contact brengen van de katalysator met de zuurstofbevattende koolwaterstof bij een temperatuur van ten minste 0°C. Een dergelijke samenstelling heeft een verminderde zelfopwarmende eigenschap wanneer vergeleken met de spontaan ontbrandbare katalysator die niet is bekleed.

Verder verschaft de onderhavige uitvinding een verbeterde werkwijze voor het voorzwavelen van een zwavelbare metaal- of metaaloxide-bevattende katalysator die de zelfopwarmende eigenschappen onderdrukt, en welke omvat:

(a) het in contact brengen van de katalysator met elementair zwavel, een zwavelverbinding of een mengsel daarvan bij een zodanige temperatuur dat ten minste een deel van het zwavel of de zwavelverbinding worden opgenomen in de poriën van de katalysator door impregnering, sublimatie en/of smelten; en

(b) voorafgaand daaraan, gelijktijdig daarmee of daarop volgend het in contact brengen van de katalysatordeeltjes met een zuurstofbevattende koolwaterstof die ten minste 12 koolstofatomen heeft.

De werkwijze is in het bijzonder geschikt voor het aanbrengen op hydrobehandelings- en/of hydrokrakings- of afvalgasbehandelingskatalysatoren, voor het hydrokraken van koolwaterstofstromen.

Verder verschaft de onderhavige uitvinding een werkwijze voor het uitnemen van een katalysator gedurende het uit bedrijf nemen van de reactor waarin de katalysator in contact wordt gebracht met een mengsel, omvattende een zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 koolstofatomen voorafgaand aan het uitnemen.

Het is gebleken dat door het behandelen van een spontaan ontbrandbare katalysator door deze in contact te brengen met een zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 koolstofatomen, de verkregen katalysator onderdrukte zelfopwarmende eigenschappen heeft, in het algemeen zodanig dat deze niet langer aangeduid dient te worden als spontaan ontbrandbaar. Derhalve maakt de werkwijze het mogelijk een anderszins spontaan ontbrandbare katalysator mogelijk om te worden getransporteerd of verpakt in elke geschikte verpakking zoals bijvoorbeeld vloeivaten, super sacks of slingvaten.

Zoals hier gebruikt is een spontaan ontbrandbare katalysator elke heterogene of vaste metaal-, metaaloxide-, metaalsulfide- of andere metaalverbindingbevattende katalysator, eventueel op een drager die kan worden aangeduid als een spontaan ontbrandbare substantie volgens de testprocedure die wordt voorgesteld in de Dangerous Goods Special Bulletin, april 1987, gepubliceerd door TDG Ottawa, transport Canada voor klasse 4, divisie 4.2 of die een begin van een exotherm heeft onder 200°C zoals gemeten met de zelfopwarmende gelijkmatig verhoogde temperatuurtest, die verderop in deze beschrijving wordt uiteengezet. De term metaal- metaaloxide en metaalsulfidebevattende katalysatoren omvatten katalysatorvoorlopers die kunnen worden gebruikt als katalysator na een verdere behandeling of activering. Verder betekent de term metaal ook metaal in de gedeeltelijk geoxideerde vorm. De term metaaloxide houdt ook metaaloxiden in die zich in de gedeeltelijk gereduceerde vorm bevinden. De term metaalsulfide omvat metaalsulfiden die gedeeltelijk gesulfideerd zijn evenals volledig gesulfideerd metaal. Verder moeten metaal, metaaloxide, metaalsulfide of andere metaalverbindingen eveneens in de meervoudsvorm worden gelezen.

Het moet worden begrepen dat hoewel de gebruikelijke katalysatorbereidingstechnieken metaaloxiden zullen geven, het mogelijk is om speciale bereidingstechnieken toe te passen die katalytische metalen in een gereduceerde vorm

geven, zoals de nulvalentietoestand. Aangezien metalen in de nulvalentietoestand evenals de oxiden gesulfideerd zullen worden, wanneer zij worden onderworpen aan zwavelomstandigheden, zullen katalysatoren die dergelijke sulfideerbare metalen zelfs in de gereduceerde of nulvalentietoestanden bevatten worden beschouwd als sulfideerbare metaaloxidekatalysatoren. Ook de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan worden toegepast op geregenereerde katalysatoren die het metaalsulfide in de niet volledig omgezette oxidevorm hebben. Andere componenten zoals carbiden, boriden, nitriden, oxihalogeniden, alkoxiden en alcoholaten kunnen eveneens aanwezig zijn.

In één uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding wordt een spontaan ontbrandbare katalysator in contact gebracht met ten minste één zuurstofbevattende koolwaterstof bij een temperatuur van ten minste ongeveer 0°C, bij voorkeur ten minste 15°C tot 350°C en meer in het bijzonder 20°C tot 150°C. Bij het in contact brengen wordt de zuurstofbevattende koolwaterstof geïmpregneerd in de spontaan ontvlambare katalysator zodat het oppervlak van de katalysator wordt bekleed met de zuurstofbevattende koolwaterstof. Hierbij omvat het oppervlak van de katalysator het externe oppervlak van de katalysator evenals de interne porie-oppervlakken van de katalysator. Het werkwoord bekleden vlakt niet de reacties zoals hieronder gedefinieerd uit.

Het mechanisme waarmee het zuurstofbevattende koolwaterstof de zelfopwarmende eigenschappen van de spontaan ontbrandbare katalysator onderdrukt is niet bekend en zal voor het gemak worden aangeduid als reactie of reageert. De onderdrukte zelfopwarming kan eenvoudig worden bepaald zonder uitgebreide experimenten door het meten van de exotherme verbrandingstemperatuur voor een specifiek stijgend temperatuurprofiel van katalysatoren die worden onderworpen aan verschillende temperatuur/tijd-behandelingen, zowel met als zonder de zuurstofbevattende koolwaterstof, zoals verder in deze beschrijving wordt uiteengezet.

Wanneer zwavelbevattende katalysatoren worden behandeld betekent dit geen echte achteruitgang van de zwavel-retentie of activiteit. De gesulfideerde katalysatoren kunnen katalysatoren zijn die gesulfideerd zijn door een in situ voorsulfideringswerkwijze of een ex situ voorsulfiderings- of voorzwavelingswerkwijze. Dergelijke katalysatoren kunnen nieuw of oxy-geregenereerd zijn, bijvoorbeeld die welke staan beschreven in US-A-4.530.917; 4.177.136; 4.089.930; 5.153.163; 5.139.983; 5.169.819; 4.530.917 of 4.943.547 of WO-A-93/02893, of gereduceerde hydrogeneringskatalysatoren zoals beschreven in US-5.032.565.

De behandeling kan eveneens worden aangebracht voorafgaand aan, gelijktijdig met, of opvolgend aan de voorzwaveling van een voorzwavelbare metaal- of metaaloxidekatalysator. Bij voorkeur wordt de katalysator verhit na het in contact brengen met het elementaire zwavel of een zwavelverbinding bij een verhoogde temperatuur en tijd die voldoende is om het zwavel op de katalysator te fixeren. Dergelijke verwarmingswerkwijzen kunnen voorafgaand aan of na de behandeling met de zuurstofbevattende koolwaterstof plaatsvinden.

In het algemeen hebben de katalysatoren van de onderhavige uitvinding ook een verbeterde weerstand tegen het zwavelstrippen gedurende het opstarten in een hydrobehandelings- en/of hydrokraakreactor in aanwezigheid van een koolwaterstofvoeding. Het mechanisme waarbij dit plaatsvindt is niet bekend en zal hierna worden aangeduid als reactie of reageert. Een geschikte werkwijze voor het bepalen van de weerstand tegen zwavelstrippen wordt hieronder beschreven waarbij tolueen wordt gebruikt als stripmiddel.

Verder, voor redenen die niet bekend zijn voor met elementair zwavel beladen katalysatoren, wordt het percentage zwavelretentie in het algemeen verbeterd door de behandeling, in het bijzonder voor sommige katalysatoren met een groot porievolume.

Er zijn drie algemene werkwijze voor het uitvoeren van de voorzwavelingswerkwijze.

Volgens de eerste werkwijze worden poreuze katalysatordeeltjes in contact gebracht met elementair zwavel of zwavelverbindingen of mengsels daarvan om zodoende er voor te zorgen dat het zwavel of de zwavelverbindingen worden opgenomen in de poriën van de katalysator door middel van impregnering, door middel van sublimatie, door middel van smelten of door middel van een combinatie daarvan om zodoende met zwavel beladen katalysatoren te vervaardigen.

De met zwavel beladen katalysatordeeltjes worden in contact gebracht met de zuurstofbevattende koolwaterstof bij temperaturen en tijden die voldoende zijn om de katalysatordeeltjes een onderdrukte zelfopwarmende eigenschap te geven.

Bij gebruikmaking van elementair zwavel, wordt de katalysator in contact gebracht bij een temperatuur zodanig dat het elementair zwavel grotendeels wordt opgenomen in de poriën van de katalysator door middel van sublimatie en/of smelten. Hoewel de katalysatordeeltjes in contact kunnen worden gebracht met zwavel in de gesmolten toestand, heeft het de voorkeur om eerst de katalysatordeeltjes met poedervormig elementair zwavel te mengen en vervolgens het mengsel te verhitten boven een temperatuur waarbij sublimatie van het zwavel optreedt.

In het algemeen worden de katalysatordeeltjes in aanwezigheid van poedervormig elementair zwavel verhit op een temperatuur die hoger ligt dan ongeveer 80°C. Kenmerkend worden de katalysator en het gepoederde zwavel in een vibrerende of roterende menger gebracht en verhit tot een gewenste temperatuur voor een voldoende tijd, kenmerkend 0,1 tot 10 uur of meer, om de belading te verkrijgen.

Bij voorkeur wordt de zwavelimpregneringsstap uitgevoerd bij 90°C tot 130°C of hoger, tot aan het kookpunt van zwavel (ongeveer 445°C). De onderste temperatuurlimiet is bepaald door de sublimatie/smelteigenschappen van zwavel onder de specifieke omstandigheden van impregnering,

terwijl de bovenste temperatuurlimiet hoofdzakelijk is bepaald door economische aspecten, waarbij hoge temperaturen duurder zijn en eveneens moeilijker zijn om mee te werken.

De met zwavel beladen katalysator wordt vervolgens behandeld met de zuurstofbevattende koolwaterstof, zoals hieronder zal worden beschreven.

De met zwavel beladen katalysator kan verder worden verhit vóór en/of na de zuurstofbevattende koolwaterstofbehandeling bij een temperatuur van hoger dan ongeveer 150°C, bij voorkeur van 175°C tot 350°C en meer in het bijzonder bij 200°C tot 325°C, om het beladen zwavel op de katalysator te fixeren.

De zwavelverbindingen die de voorkeur hebben omvatten bijvoorbeeld ammoniumsulfide, organische mono-, di- en polysulfiden, dialkylsulfoxiden en verbindingen die zijn afgeleid daarvan door middel van verhitting of reductie in aanwezigheid van een sulfideerbaar metaaloxide en mengsels daarvan. Voorbeelden van organische sulfiden omvatten polysulfiden van de algemene formule R-S(n)-R' of HO-R-S(n)-R-OH, waarin n een geheel getal voorstelt van 3 tot 20 en R en R' onafhankelijk van elkaar organische groepen met 1 tot 50 koolstofatomen voorstellen zoals ditertiair dodecylpolysulfide en diethanoldisulfide; mercapto-alcoholen zoals 2-mercaptoethanol; alkylmercaptanen zoals n-butylmercaptaan; thioglycolen zoals dithiopropyleenglycol; dialkyl- of diarylsulfiden zoals di-n-butylsulfiden en difenylsulfiden; dialkylsulfoxiden zoals dimethylsulfoxiden; en mengsels daarvan.

Voor gebruik worden de zwavelverbindingen gewoonlijk geïmpregneerd met een waterige of organische oplossing zoals een koolwaterstof of een niet-koolwaterstof maar daarmee overeenkomende lichte benzine, hexaan of benzine van het soort terpentine, bijvoorbeeld zoals beschreven in US-A-5.153.163; 5.139.983; 5.169.819; en 4.530.917. De verkregen katalysatoren worden gewoonlijk gereduceerd door middel van waterstof of andere organische reduceermiddelen

zoals mierezuur, methylformiaat, ethylformiaat, aceetaldehyde of methanol. De met een zwavelverbinding beladen katalysator kan worden behandeld met de zuurstofbevattende koolwaterstof voordat en/of nadat de reduceerstap onder de bovenbeschreven omstandigheden voor de met elementair zwavel beladen katalysator is uitgevoerd.

Volgens de tweede werkwijze wordt een poreuze sulfideerbare metaaloxidebevattende katalysator in contact gebracht met een mengsel van poedervormig elementair zwavel en/of een zwavelverbinding en de zuurstofbevattende koolwaterstof, bij voorkeur terwijl het resulterende mengsel tot een temperatuur van groter dan ongeveer 80°C wordt verhit.

In deze uitvoeringsvorm worden de katalysatordeeltjes in contact gebracht met het elementaire zwavel, bij voorkeur in de poedervorm, en/of ten minste één zwavelverbinding en de zuurstofbevattende koolwaterstof, wat gelijktijdig gebeurt. Andere koolwaterstoffen zoals olefinen kunnen eventueel gelijktijdig worden toegevoegd. Een mengsel van poedervormig elementair zwavel en/of zwavelverbinding en zuurstofbevattende koolwaterstof wordt eerst gemaakt. Wanneer elementair zwavel wordt gebruikt is de verhouding van koolwaterstof tot zwavel in het algemeen van 1:2 tot 30:1, bij voorkeur van 1:1 tot 6:1. Het mengsel kan worden verhit om de homogeniteit te verbeteren, in het bijzonder indien de koolwaterstof niet vloeibaar is bij omgevingsomstandigheden of het mengsel kan ook een suspensie zijn. Tolueen of andere laagmoleculaire koolwaterstofoplosmiddelen kunnen worden toegevoegd om de viscositeit van het mengsel te verlagen. Toenemende verhitting kan hetzelfde effect geven. Wanneer een zwavelverbinding wordt gebruikt als zwavelbron, is de verhouding van koolwaterstof tot zwavelverbinding, in gewichtsverhoudingen, kenmerkend van 1:2 tot 30:1. Het mengsel wordt vervolgens toegevoegd aan een van te voren afgewogen katalysatormonster en er mee vermengd. Wanneer een mengsel van elementair zwavel en zwavelverbinding wordt gebruikt als zwavelbron, is de

verhouding in gewichtsdelen van koolwaterstof tot totale hoeveelheid zwavel van 1:2 tot 30:1 op een geschikte wijze.

Wanneer in ieder geval elementair zwavel gedeeltelijk wordt gebruikt, wordt het mengsel vervolgens verwarmd om zwavel bij een temperatuur van hoger dan ongeveer 80°C op te nemen. De tijden en temperatuur kunnen hetzelfde zijn als die bij de eerste werkwijze. Wanneer zwavelverbindingen worden gebruikt kan de katalysator worden gereduceerd zoals hierboven is beschreven in de eerste werkwijze.

Volgens de derde werkwijze wordt een poreuze sulfideerbare metaaloxidebevattende katalysator in contact gebracht met de zuurstofbevattende koolwaterstof voor de voorzwavelingsstap. Het verkregen mengsel kan eventueel worden verhit tot een temperatuur van boven ongeveer kamertemperatuur (oftewel ongeveer 25°C) voor een vaste of halfvaste koolwaterstof om deze geschikt te maken om de katalysator te impregneren. De katalysator en/of zuurstofbevattende koolwaterstof wordt bij voorkeur verhit tot ten minste een temperatuur waarbij de koolwaterstof vloeibaar of halfvloeibaar wordt. De met koolwaterstof behandelde katalysator wordt vervolgens voorgezwaveld door deze in contact te brengen met elementair zwavel en/of een zwavelverbinding zoals beschreven bij de eerste werkwijze. Eventueel kan de met koolwaterstof behandelde voorgezwavelde katalysator worden verhit gedurende de zwavelingsstap of na impregnering van de zwavelverbindingen, of er nu wel of geen warmtebehandeling is geweest. De katalysator dient bij voorkeur te worden verhit tot een bepaald punt na het in contact brengen met het zwavel tot temperatuur van boven ongeveer 150°C, om zodoende het zwavel op de katalysator te fixeren.

De katalysator wordt bij voorkeur behandeld met de zuurstofbevattende koolwaterstof na het opnemen van het zwavel en/of de zwavelverbinding voor een verbeterde onderdrukking van de zelfopwarmende eigenschappen. Indien het zwavel en/of de zwavelverbinding en de koolwaterstof in contact worden gebracht met de metaal- of de metaaloxideka-

talysator, wat dan gelijktijdig gebeurt, heeft het de voorkeur dat de katalysator in contact wordt gebracht op een zodanige wijze, dat het zwavel en/of de zwavelverbindingen worden opgenomen of geïmpregneerd in de poriën van de katalysator voorafgaand aan de katalysatorreactie of aan het opbrengen van de koolwaterstof bij een temperatuur van hoger dan 80°C.

In elke van de bovenstaande werkwijze zal de hoeveelheid zwavel of zwavelverbinding die is gebruikt afhangen van de hoeveelheid katalytisch metaal die zich in de katalysator bevindt. Kenmerkend wordt de hoeveelheid die wordt gebruikt bepaald op basis van de stoechiometrische hoeveelheid zwavel of zwavelverbinding die nodig is om alle metaal op de katalysator in de sulfidevorm om te zetten. Een katalysator die bijvoorbeeld molybdeen bevat dient 2 mol zwavel of monozwavelverbinding te ontvangen om elk mol molybdeen om te zetten in molybdeendisulfide. Op geregenereerde katalysatoren kunnen bestane zwavelniveaus worden opgenomen in de berekeningen voor de hoeveelheid elementair zwavel die benodigd is.

Het is gebleken dat de toevoeging van voorzwavelend zwavel in hoeveelheden tot slechts 50% van de stoechiometrische benodigde hoeveelheden resulteert in katalysatoren met een verbeterde hydrodenitrificatie activiteit, wat een belangrijke eigenschap is van hydrobehandelings- en eerste staps-hydrokraakkatalysatoren. De hoeveelheid voorzwavelend zwavel die wordt gebruikt voor het opnemen in de katalysator zal in het algemeen van 0,2 tot 1½ keer, en bij voorkeur van ongeveer 0,4 tot ongeveer 1,2 maal, de stoechiometrische hoeveelheid zijn.

Voor hydrobehandelings-, hydrokraak- en afvalgasbehandelingskatalysatoren die groep VIB en/of groep VIII metalen bevatten is de hoeveelheid voorzwavelingszwavel die wordt toegepast in het algemeen 2% tot 15% en bij voorkeur 6% tot 12%, betrokken op het gewicht van de toegevoerde katalysator. Het heeft de voorkeur om niet zo veel zwavel of zwavelverbinding aan de katalysator toe te voegen dat de

poriën volledig worden opgevuld. Door een overblijvend porievolume achter te laten, kan de zuurstofbevattende koolwaterstof de poriën penetreren en er in reageren.

De hoofdstap in de onderhavige uitvinding is de katalysator in contact te brengen met een zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 koolstofatomen gedurende een voldoende tijd zodat de koolwaterstof de katalysator impregneert of met de katalysator reageert en een katalysator verschaft die minder gemakkelijk spontaan ontbrandt en, in het geval van een gezwavelde katalysator, beter bestand is tegen het uitlekken van zwavel dan één die niet in contact is gebracht met de koolwaterstof. Kenmerkend is de contacttemperatuur groter dan ongeveer 0°C, bij voorkeur van 15°C tot 350°C, en liever van 20°C tot ongeveer 150°C. De contacttemperatuur zal variëren, afhankelijk van het smeltpunt of de sublimatietemperatuur van de koolwaterstof. Wanneer de zuurstofbevattende koolwaterstof bijvoorbeeld een vaste stof of een halfvaste stof is, zoals reuzel, dient de temperatuur bij voorkeur tenminste zo hoog te zijn als het smeltpunt gedurende een tijd die voldoende is om de katalysator vrij te laten vloeien (het lijkt droog en niet kleverig of brokkelig), dat wil zeggen dat deze vloeibaar of halfvloeibaar is, om het mogelijk te maken dat de koolwaterstof de katalysator bekleedt en/of impregneert. Reuzel bijvoorbeeld wordt bij voorkeur er mee in contact gebracht bij een begingtemperatuur van ongeveer 80°C. De werkwijzetemperatuur kan eenvoudig worden bepaald door het smeltpunt van de vaste stof of halfvaste stof bij een bepaalde druk te bepalen of visueel door te controleren of de zuurstofbevattende koolwaterstof stroomt. Contacttijden zullen afhangen van de temperatuur en de viscositeit van de zuurstofbevattende koolwaterstof, waarbij hogere temperaturen kortere tijden vereisen en hogere viscositeit langere tijden vereist. In het algemeen zal de contacttijd variëren van 2 minuten tot 2 uur of meer.

Bij voorkeur is de zuurstofbevattende koolwaterstof voldoende vloeibaar of sublimeerbaar om voldoende

contact met de katalysator te geven. Een koolwaterstof die vloeibaar is bij de verhoogde temperatuur heeft meer de voorkeur vanwege het gemak van verwerken. Het heeft de voorkeur dat de koolwaterstof een hogere koolwaterstof is, dat wil zeggen eentje met meer dan 12, bij voorkeur meer dan 16, en nog liever meer dan 20 koolstofatomen. Het hoogste koolstofatoom wordt bepaald door het smeltpunt, het stollingspunt of het rookpunt van de betreffende koolwaterstof. Hoewel vaste vette zuurstofbevattende koolwaterstoffen met koolstofhoeveelheden van groter dan 100 gebruikt kunnen worden zijn zij ongeschikt aangezien zij zo ver verhit moeten worden tot zodanige hoge temperaturen om tot vloeistof omgevormd te kunnen worden, hoewel zij gebruikt kunnen worden met een oplosmiddel. Koolwaterstoffen met koolstofaantallen van 12 tot 100, bij voorkeur 16 tot 80 zijn het meest bevredigend gebleken.

De term zuurstofbevattende koolwaterstof zoals hier gebruikt heeft betrekking op koolwaterstofmoleculen die ten minste één zuurstofatoom bevatten, zoals bijvoorbeeld zuren, zuuresters, alcoholen, aldehyden, petroleum en ethers. Mengsels kunnen worden gebruikt zoals zure esters en alcoholen, en verschillende zure esters. Ze kunnen primair, secundair of tertiair zijn, lineair of vertakt, cyclisch, acyclisch of aromatisch, verzadigd of onverzadigd. Bij voorkeur bevat de koolwaterstofgroep ten minste enige onverzadigdheid voor een verbeterde activiteit als hydrobehandelings-, hydrokraak- of afvalgasbehandelingskatalysator, gewoonlijk een onverzadigde vetzuurester. De term onverzadigd zoals hier gebruikt betreft koolwaterstofmoleculen die ten minste één koolstof-koolstof dubbele binding of verbindingen die enige koolstof-koolstof dubbele bindingen bevatten en zal een joodgetal van ten minste 60 hebben, gemeten volgens standaard joodmeettechnieken zoals de AOCS Official Methods Cd 1-25 of IUPAC Method 2.205, zoals beschreven in Internation Union of Pure and Applied Chemistry, 7e editie, Blackwell Scientific Publications 1987 of enige andere standaard joodmeettechniek. De term

verzadigd zoals hier gebruikt betreft zuurstofbevattende koolwaterstofverbindingen die geen koolstof-koolstof dubbele bindingen of verbindingen met een minimaal aantal koolstof-koolstof dubbele bindingen, en hebben een joodgetal van minder dan 60, gemeten volgens AOCS Official Method Cd 1-25, IUPAC Method 2.205 of enige andere standaard joodmeettechniek.

Koolwaterstoffen die de voorkeur hebben zijn die met ten minste 12, bij voorkeur ten minste 16, en nog liever ten minste 20 koolstofatomen, zoals bijvoorbeeld hogere alcoholen waaronder dodecanol, hexadecanol, farnesol, hexestrol, oleylalcohol, cetylalcohol, hexacosanol, triacontanol, coccerylalcohol en octacosanol; hogere ethers zoals dicetylether; hogere ketonen zoals palmiton, 10-hydroxypalmiton en 3-octadecanon; hogere aldehyden zoals palmitaldehyde en olealaldehyde; hogere zuren zoals verzadigde zuren waaronder laurine-, myristine-, palmitine-, stearine en stearine-docosanoïnezuren of onverzadigde hogere zuren zoals palmitoleïne-, olie-, linol-, linoleen-, eleostearine-, ricinoleïne-, icoseen-, docoseen-, icosatetraeen-, icosapentaeen-, decosapentaeen- en docosahexaeenzuur; hogere zuuresters zoals mono-, di-, tri- en polyvetzuuresters met inbegrip van alkyl- en arylesters van de bovenstaande zuren (bijvoorbeeld benzyloleaat en butyloleaat) en esters van de bovenstaande zuren met monoglyceride, diglyceriden en triglyceriden en mengsels daarvan. Glyceride vetzuuresters met 16 tot 100, liever 18 tot 90 en het liefst 20 tot 80, koolstofatomen hebben de voorkeur.

Voorbeelden van commercieel verkrijgbare glyceride vetzuuresters omvatten sojaboonolie, lijnzaadolie, saffloerolie, maisolie, zonnebloemolie, katoenzaadolie, olijfolie, tongolie, castorolie, raapzaadolie, talolie, pinda-olie, kokosolie, palmolie, canbra-olie, perilla-olie, reuzel, talg, zeevet of zee-olie zoals vissevet of visseolie (bijvoorbeeld van de haring of van het sardientje), plantaardige residuen en mengsels daarvan. Sommige voor-

beelden van commerciële verkrijgbare hogere alcoholen omvatten alkanolmengsels zoals NEODOL alcoholen (Shell Chemical Company), met inbegrip van mengsels van C_9, C_{10} en C_{11} alkanolen (NEODOL 91), mengsels van C_{12} en C_{13} alkanolen (NEODOl 23, mengsels van C_{12}, C_{13}, C_{14} en C_{15} alkanolen (NEODOL 25), en mengsels van C_{14} en C_{15} alkanolen (NEODOL 45); de ALFOL alcoholen (Vista Chemical Company) met inbegrip van mengsels van C_{10} en C_{12} alkanolen (ALFOL 1012), mengsels van C_{12} en C_{14} alkanolen (ALFOL 1214), mengsels van C_{16} en C_{18} alkanolen (ALFOL 1618) en mengsels van C_{16}, C_{18} en C_{20} alkanolen (ALFOL 1620); de EPAL alcoholen (Ethyl Chemical Company), met inbegrip van de mengsels van C_{10} en C_{12} alkanolen (EPAL 1012), mengsels van C_{12} en C_{14} alkanolen (EPAL 1214) en mengsels van C_{14}, C_{16} en C_{18} alkanolen (EPAL 1418); en de TERGITOL-L alcoholen (van de Union Carbide Corporation), met inbegrip van de mengsels van C_{12}, C_{13}, C_{14} en C_{15} alcoholen (TERGITOL-L 125). Geschikte in de handel verkrijgbare alkanolen die zijn bereid door de reductie van natuurlijk voorkomende vetzure esters omvatten bijvoorbeeld de CO en TA produkten van Procter en Gamble Company en de TA alcoholen van Ashland Oil Company. Hogere oligomeren en polymeren van polyolen zoals alkyleenglycolen zijn eveneens geschikt als hogere alcoholen.

De met zuurstofbevattende koolwaterstof behandelde katalysator kan eventueel na, gelijktijdig met of voorafgaand aan de koolwaterstofbehandeling worden behandeld met olefinen om de katalytische activiteit bij het hydrokraken, het hydrobehandelen of het afvalgashandelen te verbeteren. De term olefine zoals hier gebruikt betreft koolwaterstoffen die ten minste één koolstof-koolstof dubbele binding bevatten. De olefinen kunnen monoölefinen of polyolefinen, cyclisch of acyclisch, lineair of vertakt zijn. Geschikte monoölefinen omvatten deceen, undeceen, dodeceen, trideceen, tetradeceen, pentadeceen, hexadeceen, heptadeceen, octadeceen, nonadeceen en eikoseen, ofwel vertakt, lineair of cyclisch, alfa of interne olefine. Overeenkomstige materialen in de vorm van di-, tri- en polyolefinen kunnen

worden gebruikt. Polycyclische olefinen en polyolefinen kunnen eveneens worden gebruikt. Dicyclopentadieen is bruikbaar gebleken. De zuurstofbevattende koolwaterstoffen kunnen eveneens worden gemengd met andere koolwaterstoffen, zoals alkanen of aromatische oplosmiddelen.

In het algemeen, voor een superieure activiteit van de katalysator bij het opstarten in de fabriek, dient het gewichtspercentage van onverzadigde verbindingen van elke gebruikte koolwaterstof in het proces (met inbegrip van onverzadigde zuurstofbevattende koolwaterstof en olefine) groter dan 5 gew.% zijn, bij voorkeur boven ongeveer 10 gew.% en het liefst boven ongeveer 30 gew.%. In het algemeen wordt een hoger gewichtspercentage van onverzadigde verbindingen gebruikt, zeg boven ongeveer 50 gew.%; het beste is het gewichtspercentage van de onverzadigde koolwaterstoffen 100 gew.% (onverdunde vorm en alleen onverzadigde zuurstofbevattende koolwaterstof en/of olefinen). Bijvoorbeeld, wanneer de katalysator wordt behandeld met olefinen en zuurstofbevattende koolwaterstoffen, kan de onverzadigdheid worden verschaft van olefinen alleen, door gebruik van verzadigde zuurstofbevattende koolwaterstoffen of van olefinen en sommige onverzadigde zuurstofbevattende koolwaterstof. Uiteraard kan ook de onverzadigde zuurstofbevattende koolwaterstof alleen worden gebruikt zonder olefinen. Het moet worden begrepen dat de zuurstofbevattende koolwaterstoffen kunnen worden verschaft als zuurstofbevattende koolwaterstofvoorlopers die worden omgezet in de zuurstofbevattende koolwaterstof voorafgaand aan of tijdens het bereiken van de reactietemperatuur zoals het reageren van laag moleculaire zuren (bij voorkeur lager dan C_{12} zuren) met glycerol onder vorming van een hoger triglyceride zuurester.

De minimumhoeveelheid van te gebruiken zuurstofbevattende koolwaterstof dient zodanig te zijn dat de te verkrijgen katalysator minder spontaan ontbrandbaar is. De maximumhoeveelheid van de gebruikte zuurstofbevattende koolwaterstof wordt hoofdzakelijk bepaald door economische

redenen. In een voorkeursuitvoeringsvorm zal de hoeveelheid van de substantie of de mengsels, die de zuurstofbevattende koolwaterstof bevatten, zodanig zijn dat het porievolume van de geïmpregneerde katalysator juist zal worden gevuld of net iets minder, bijvoorbeeld tot aan 50%, bij voorkeur tot minimaal 70% van het porievolume. Een algemeen traject is van 50 tot 95%, liever van 70 tot 90%. Een voorkeursdoeltraject is van 80 tot 95%, hoewel meer dan 100% koolwaterstof gebruikt kan worden. Op deze wijze zal de behandelde katalysator droog zijn (vrijvloeiend) en eenvoudiger te verwerken.

De voorgezwavelde katalysator, die volgens de bovenstaande voorzwavelingswerkwijze kan worden verkregen, kan worden omgezet in gesulfideerde katalysatoren door het in contact te brengen met waterstof bij temperaturen van ten minste ongeveer 200°C, liever van 200°C tot 425°C, of 450°C gedurende ongeveer 0,5 uur tot aan 3 dagen.

In voorkeursuitvoeringsvorm wordt de voorgezwavelde katalysator gebracht in een hydrobehandelings- en/of hydrokraakreactor of een afvalgasreactor, en de waterstofstroom wordt opgestart in de reactor en de reactor wordt verhit tot de bedrijfstemperatuur (hydrobehandelings- en/of hydrokraak- of afvalgasbehandelingstemperatuur) en -omstandigheden om activering van de katalysator te veroorzaken. De metaaloxiden en het waterstof reageren met nagenoeg al het zwavel dat in de katalysatorporiën is opgenomen, waardoor waterstofsulfide, water en metaalsulfiden worden verkregen. In de hydrobehandelings- en/of hydrokraakwerkwijze kan een koolwaterstofvoedingsstroom gelijktijdig met het waterstof of later worden opgestart.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is verder toepasbaar op de zwaveling van gebruikte katalysatoren die door middel van het oxyproces zijn geregenereerd. Na een gebruikelijke oxy-regeneratiewerkwijze kan een volgens het oxyproces geregenereerde katalysator worden voorgezwaveld als op de wijze dat verse katalysatoren

worden voorgezwaveld, dat wil zeggen op dezelfde manier als hierboven uiteengezet.

De onderhavige uitvinding verschaft eveneens een werkwijze voor het stabiliseren (minder spontaan ontbrandbaar of het verminderen van de zelfverwarmende eigenschappen) van een gedragen metaalkatalysator die elementair zwavel bevat, in het bijzonder een Groep VIB- en/of Groep VIII-metaalkatalysator, door het in contact brengen van de katalysator met een zuurstofbevattende koolwaterstof bij een temperatuur en een tijd die voldoende is om de katalysator te impregneren en/of met de katalysator te reageren.

Bij het toepassen van de zuurstofbevattende koolwaterstof op de katalysator, kan de zuurstofbevattende koolwaterstof worden toegevoegd op een ladingsgewijze manier en ermee gemengd of continu worden toegevoegd door de katalysator te besproeien met de zuurstofbevattende koolwaterstof.

De werkwijze volgens de uitvinding is bijzonder geschikt voor het toepassen op katalysatoren voor hydrobehandeling en/of hydrokraken of afvalgasbehandeling. Deze katalysatoren omvatten kenmerkend metalen uit de Groep VIB en/of Groep VIII, gedragen op poreuze dragers, zoals aluminiumoxide, siliciumdioxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide of zeoliet; zij kunnen worden vervaardigd volgens de technieken die zijn beschreven in bijvoorbeeld US-A-4.530.911, 4.520.128 en 4.584.287. Hydrobehandelings- en/of hydrokraak- of afvalgasbehandelingskatalysatoren, die Groep VIB-metaal bevatten, gekozen uit molybdeen, wolfraam en mengsels daarvan en een Groep VIII-metaal, gekozen uit nikkel, kobalt en mengsels daarvan, gedragen op aluminiumoxide, hebben de voorkeur. Algemeen toepasbare hydrobehandelings- en/of hydrokraakkatalysatoren, die goede activiteit vertonen onder verschillende reactie-omstandigheden, zijn door aluminiumoxide gedragen nikkel-molybdeen- en kobalt-molybdeenkatalysatoren en door zeoliet gedragen nikkel-molybdeen- en nikkel-wolfraamkatalysatoren. Fosfor wordt soms als promotiemiddel toegevoegd. Een algemeen

toepasbare afvalgasbehandelingskatalysator, die een goede activiteit onder verschillende reactie-omstandigheden vertoont, is een door aluminium gedragen kobalt-molybdeen-katalysator.

Hydrobehandelingskatalysatoren, die specifiek ontworpen zijn voor hydrodenitrificatiewerkwijzen, zoals door aluminiumoxide gedragen nikkel-molybdeenkatalysatoren, waarbij voorgezwavelde of voorgesulfideerde versies ervan zoals beschreven hebben gelijke activiteiten, in het bijzonder voor hydrodenitrificatie-activiteiten, indien vergeleken met katalysatoren zonder de zuurstofbevattende koolwaterstofbehandeling. Hydrokraakkatalysatoren, zoals nikkel-molybdeen of nikkel-wolfraam op een zeoliet- of siliciumoxide-aluminiumoxidedrager die, zoals hiervoor beschreven, zijn voorgezwaveld, verschaffen een verhoogde vloeistofopbrengst ten opzichte van katalysatoren zonder de zuurstofbevattende koolwaterstofbehandeling. De uitvinding behelst dus eveneens een verbeterde hydrobehandelings- en/of hydrokraakwerkwijze, welke omvat het in contact brengen bij hydrobehandelings- en/of hydrokraakomstandigheden van een koolwaterstofvoeding en waterstof met een katalysator die is voorgezwaveld, zoals beschreven en die is verhit tot de hydrobehandelings- en/of hydrokraaktemperatuur in aanwezigheid van waterstof en eventueel in aanwezigheid van een koolwaterstofvoeding. De mogelijkheid om momentane verbranding te voorkomen geeft de voorgezwavelde katalysatoren een aanzienlijk commercieel voordeel.

De ex-situ-voorzwavelingswerkwijze volgens deze uitvinding maakt het mogelijk dat de hydrobehandelings-, de hydrokraak- en/of de afvalgasbehandelingsreactor sneller kan worden opgestart in vergelijking met de in-situ-werkwijze door het elimineren van de voorsulfideringsstap. Verder kunnen de voorgezwavelde katalysatoren volgens de uitvinding gemakkelijker worden verwerkt dan de gebruikelijke ex-situ-voorgezwavelde katalysatoren. De onderhavige uitvinding verschaft derhalve een werkwijze voor het opstarten van een hydrobehandelings- en/of hydrokraakreac-

tor, omvattende het toevoeren van, zoals hiervoor beschreven, voorgezwavelde katalysator in de reactor en het activeren van de katalysator door het verhitten van de reactor tot bedrijfsomstandigheden in aanwezigheid van waterstof en eventueel een koolwaterstofvoeding. Verder is gebleken dat de katalysatoren die zijn geactiveerd door het verhitten van de katalysator in aanwezigheid van waterstof en ten minste één voeding of koolwaterstof met een kookpunt van ten minste 35°C, bij voorkeur vanaf 40°C, liever vanaf 85°C tot 700°C, bij voorkeur tot 500°C bij omgevingsdruk, verhoogde opbrengsten geven in vergelijking met door gas geactiveerde katalysatoren. Dergelijke koolwaterstoffen omvatten bijvoorbeeld vliegtuigbrandstoffen, kerosinen, dieselbrandstof, benzine, gasolie, restolie en koolwaterstofvoedingsstromen (voedingen). De katalysatoren worden geschikt geactiveerd bij een temperatuur van 25°C tot 500°C, bij voorkeur tot 450°C, en een waterstofdruk van 50, bij voorkeur 350, tot 3.000 psig. De koolwaterstofhoeveelheid zal gewoonlijk een op de vloeistof gebaseerde ruimtesnelheid (LHSV) van 0,1, bij voorkeur van 0,2, tot ongeveer 20, bij voorkeur 15, en liever nog tot 10, hebben [hr^{-1}].

Hydrobehandelingsomstandigheden omvatten kenmerkend temperaturen van 100°C tot 450°C, bij voorkeur tot 425°C, en drukken van boven 40 atmosfeer. De totale druk zal in het algemeen variëren van 400 tot 2.500 psig. De partiële waterstofdruk zal kenmerkend variëren van 200 tot 2.200 psig. De waterstofvoedingssnelheid zal in het algemeen variëren van 200 tot 10.000 standaardkubieke voet per barrel (SCF/BBL). De voedingssnelheid zal in het algemeen een op de vloeistof gebaseerde ruimtesnelheid (LHSV) van 0,1 tot 15 hebben.

De hydrokraakomstandigheden omvatten kenmerkend temperaturen van 100°C, bij voorkeur van 150°C, liever nog van 200°C, tot 500°C, bij voorkeur tot 485°C, liever nog tot 450°C, en drukken vanaf 40 atmosfeer. De totale druk zal kenmerkend van 100 tot 3.500 psig zijn. De partiële waterstofdruk zal kenmerkend variëren van 100, bij voorkeur

van 300, liever nog van 600 psig, tot 3.500, bij voorkeur tot 3.000 psig. De waterstofvoedingssnelheid zal kenmerkend variëren van 1.000, bij voorkeur van 2.000, tot 15.000, liever nog tot 10.000 SCF/BBL. De voedingssnelheid zal kenmerkend een LHSV hebben van 0,05, bij voorkeur van 0,1 tot 20, bij voorkeur tot ongeveer 15, liever nog tot ongeveer 10. Eerste-stadium-hydrokrakers, die aanzienlijke hydrobehandeling van de voeding uitvoeren, kunnen bij hogere temperaturen werken dan hydrobehandelaars en bij lagere temperaturen dan tweede-stadiumhydrokrakers.

Reactoren voor afvalgasbehandeling werken in het algemeen bij temperaturen van 100°C, bij voorkeur van 200°C, tot ongeveer 450°C, bij voorkeur tot 400°C en bij atmosferische druk. Gewoonlijk zal 0,5 tot 5 vol.% van de afvalgasvoeding aan de reactor waterstof omvatten. Standaard op de gas gebaseerde ruimtesnelheden van het afvalgas door de reactor zal variëren van 500 tot 10.000 hr^{-1}. Voedingsgas of afvalgas van een Claus-eenheid kan gebruikt worden om de katalysatoren op te starten. Extra waterstof, indien gewenst, kan worden verschaft door een gasbrander, werkende bij een onder-stoechiometrische verhouding teneinde waterstof te produceren.

In een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding kunnen katalysatoren in een raffinaderij- of een chemische fabriekreactor, zoals een hydrokraak-, hydrobehandelings-, afvalgasbehandeling-, hydrogenerings-, dehydrogenerings-, isomeriserings- en ontwassingsinstallatie worden behandeld met de zuurstofbevattende koolwaterstof en eventueel draagolie inclusief een voedingsolie en/of een aromatische koolwaterstof met een gecondenseerde ring vóór het uit de reactor halen, in het bijzonder wanneer de werkwijze voor een korte tijd wordt stilgezet, gestopt of opgeschort door het stopzetten van de raffinage of de chemische reactie, bijvoorbeeld door het stopzetten van de voeding of door het verlagen van de temperatuur, welk proces een werkwijze verschaft voor het veilig uitladen van de katalysatoren met een minimale oxydatie en veroudering van de katalysator.

Het zuurstofbevattende koolwaterstof-bevattende mengsel (het mengsel kan ook onverdund zuurstofbevattende koolwaterstof zijn) penetreert naar het oppervlak van de katalysator en diffundeert in de poriën van de katalysator bij de temperatuur in de reactor na het opschorten (of het stopzetten) van de werkwijze, en bekleedt de katalysator met een film.

Het heeft de voorkeur dat de temperatuur in de reactorkolom lager is dan het rookpunt of het kookpunt (bij de reactor-bedrijfsdruk) van de zuurstofbevattende koolwaterstof wanneer het mengsel aan de katalysator in de reactor wordt toegevoegd. Wanneer de werking van de reactor dus wordt stopgezet, kan de voeding en/of de katalysator worden afgekoeld vanaf de bedrijfstemperatuur door de reactor in evenwicht te laten komen met de omgevingstemperatuur, door het terugvoeren of door het doorvoeren door een koeleenheid. De voeding aan de reactor kan eventueel worden stopgezet. Voor veel zuurstofbevattende koolwaterstoffen is de temperatuur van de reactor en/of de katalysator bij voorkeur minder dan ongeveer 175°C, bij voorkeur minder dan ongeveer 125°C, wanneer de koolwaterstof in contact wordt gebracht met de katalysator bij atmosferische druk. Indien de koolwaterstof bij verhoogde reactordruk met de katalysator in contact wordt gebracht, kan de reactor- en/of de katalysatortemperatuur ook hoger zijn. De contacttemperatuur kan zo laag zijn als de uitlaattemperatuur of lager. De katalysator wordt gewoonlijk uitgeladen bij een temperatuur van ongeveer kamertemperatuur tot ongeveer 70°C.

Het zuurstofbevattende koolwaterstof-mengsel kan worden toegevoerd in de reactorkolom na het uit bedrijf nemen van de reactor. Het mengsel kan worden toegevoegd aan een batch die de katalysatoren bevat of aan een terugvoerstroom. Eventueel kan zware olie of enig ander overeenkomstig ruw materiaal uit de reactorkolommen worden verwijderd, voordat de koolwaterstof wordt toegevoegd. De katalysator wordt bekleed met de koolwaterstof bij het in contact

brengen en het opnemen, waardoor de veiligheid van de uitlaatwerkwijze wordt verbeterd door de katalysator te beschermen tegen oxydatie en waardoor de katalysator minder makkelijk spontaan ontbrandbaar blijft.

Een mengsel, dat de zuurstofbevattende koolwaterstof bij voorkeur in een hoeveelheid van 1 tot 100 gew.% van het mengsel bevat, wordt in contact gebracht met de katalysator in de reactor gedurende een tijd die voldoende is om de katalysator te bekleden en de zelfverwarmende eigenschappen van de katalysator te verminderen. Bij voorkeur dient het mengsel, dat wordt gebruikt in een voldoende hoeveelheid, aanwezig te zijn om het oppervlak van de katalysator te bekleden.

De zuurstofbevattende koolwaterstof kan samen worden toegevoegd met een aromatische koolwaterstof met een gecondenseerde ring en/of een draagolie. Aromatische koolwaterstoffen met een gecondenseerde ring omvatten bij voorkeur bijvoorbeeld elke aromatische koolwaterstof met een gecondenseerde ring die ten minste 2 ringen bevat, bij voorkeur 2 tot 4 ringen, zoals nafthalenen, waaronder alkylnaftaleen; anthracenen, zoals alkylanthraceen; en pyrenen, zoals allylpyreen. Dergelijke aromatische koolwaterstoffen met een gecondenseerde ring kunnen ongesubstitueerd of gesubstitueerd zijn, bijvoorbeeld met alkyl- of arylgroepen. Dragerolie kan elke koolwaterstofstroom zijn die bij raffinagewerkwijzen wordt gebruikt of een mengsel daarvan met een verdampingspunt van hoger dan ongeveer 38°C. De dragerolie bevat bij voorkeur directe zware benzine (HGO), vacuümbenzine (VGO), dieselolie en dergelijke.

De zuurstofbevattende koolwaterstof en eventueel de aromatische koolwaterstof met gecondenseerde ring en/of de dragerolie kan door aparte toevoerleidingen worden toegevoegd en vervolgens gemengd, of kan worden toegevoegd na te zijn gemengd. Indien gewenst kan het mengsel worden verhit met alle verwarmingsmiddelen, zoals een verwarmings-

oven, een bandverwarmer, een verwarmingsspiraal of een warmtewisselaar, tot aan de gewenste temperatuur.

De uitvinding zal nu worden geïllustreerd aan de hand van de volgende niet-beperkende voorbeelden.

Voorbeeld I:

Dit voorbeeld demonstreert het geval dat de katalysator eerst wordt voorgezwaveld en vervolgens wordt behandeld met zuurstofbevattende koolwaterstof.

Deel A: Impregnering met zwavel

Een in de handel verkrijgbare hydrobehandelingskatalysator met de volgende eigenschappen werd gebruikt.

Tabel 1: Katalysatoreigenschappen

Nikkel	3,0 gew.%
Molybdeen	13,0 gew.%
Fosfor	3,5 gew.%
Drager	γ-aluminiumoxide
Spec. oppervlak, m^2/g	162
Water porievol., cc/g	0,47
Afmeting	1/16 inch, 3-lobbig

250 Gram van het hierboven gegeven monster werd bij 371°C gedurende één uur gedroogd en vervolgens afgekoeld tot omgevingstemperatuur onder vacuüm. Het monster werd vervolgens in een kolf geplaatst en genoeg zwavel, in poedervorm, werd bij 85°C toegevoegd om een zwavelniveau van ongeveer 10 gew.% te verkrijgen. Het zwavel werd in de gelegenheid gesteld de katalysator te bekleden en vervolgens werd de kolf, welke was voorzien van een langzame stikstofspoeling en in een verwarmingsmantel was geplaatst, verder verwarmd tot 120°C gedurende 30 minuten. In deze periode werd de kolf continu geschud om een goede menging van zwavel en katalysator te verschaffen. Het uiteindelijke

zwavelniveau was ongeveer 10 gew.%, betrokken op de totale katalysator. Het waterporievolume van de met zwavel geïmpregneerde katalysator werd bepaald op ongeveer 0,37 cc/g.

Deel B: Reactie met zuurstofbevattende koolwaterstof en vergelijkingsvoorbeelden

De met zwavel geïmpregneerde katalysator uit Deel A werd geïmpregneerd met de verschillende zuurstofbevattende koolwaterstoffen die staan vermeld in Tabel 2. De katalysator van Deel A werd eveneens geïmpregneerd met diesel en Neodeen 14/16/18-α-olefinen als vergelijkingsvoorbeelden. De impregnering was voldoende om 80% van de porievolume te vullen. Dit werd als volgt berekend:
(porievolume van katalysator uit Deel A) (80%) (ingesteld gewicht van de katalysator) (dichtheid van de zuurstofbevattende koolwaterstof of overeenkomstige verbindingen) = het aantal gram zuurstofbevattende koolwaterstof of overeenkomstige verbindingen.
Het porievolume van de katalysator werd bepaald met water (ml/g). Het ingestelde gewicht is de hoeveelheid van zwavel/katalysator die achterblijft en die na de porievolumebepaling wordt gemeten.

De reuzel, het plantaardige residu en de kokosolie, die vaste stoffen of halfvaste stoffen zijn bij kamertemperatuur, werden verhit tot ongeveer 80°C voordat zij bij de katalysator werden gebracht. Alle andere koolwaterstoffen werden eenvoudig aan de katalysator bij kamertemperatuur toegevoegd. De katalysator werd met de koolwaterstof geschud totdat de katalysator droog en vrijvloeiend voorkwam. Dit duurde ongeveer 10 minuten per monster. Wanneer de koolwaterstof eenmaal was geabsorbeerd, werd de katalysator de gelegenheid gegeven af te koelen tot kamertemperatuur.

150 Gram van de katalysator werd ingebracht in een 1 liter-vierhalskolf uitgerust met een thermokoppel door één van de halzen en in een verwarmingsmantel geplaatst.

Een andere hals van de kolf werd aangesloten op een andere kolf uitgerust met een condensor welke uitstak in een met siliconenolie gevulde houder om te voorkomen dat er lucht terugdiffundeerde in de kolf (uitlaat). De stikstofvloei werd ingesteld op de kolf door een andere hals van de kolf (inlaat) met een snelheid van 273 cc/min. De overblijvende hals werd afgesloten. De kolf werd aangesloten op een vibratietafel en gevibreerd gedurende de verwarmingsbehandeling, die hieronder staat beschreven.

De reactor werd op een temperatuur van 260°C gebracht in tien à twintig minuten en daar steeds gedurende dertig minuten op gehouden. Nadat de verwarmingsbehandeling voltooid was, werd de inhoud van de reactor afgekoeld tot kamertemperatuur onder een stikstofstroming. De monsters werden geanalyseerd op zwavelgehalte en de exotherme aanzettemperatuur van de monsters werd beproefd.

Deel C: Zelf-opwarmende gelijkmatig verhoogde temperatuurtest

Een monster van ongeveer 12 gram van het testmonster werd in een 3,1 cm in diameter, en 4,6 cm hoge houder gebracht, gemaakt van een stalen net van 250 mesh roestvrij staal, bedekt met een roestvrijstalen net van 30 mesh, met een vierkante bodemnet waarvan de hoeken waren gebogen onder vorming van vier poten om zodoende ervoor te zorgen dat de monsterhouder 0,8 cm van de ondergrond was verwijderd.

De monsterhouder werd in een programmeerbare oven geplaatst bij omgevingstemperatuur met een stilstaande atmosfeer. Er werd een thermokoppel in het centrum van het monster geplaatst. Een ander thermokoppel werd in de nabijheid van de houder geplaatst om de oventemperatuur te volgen. De oven werd gelijkmatig in temperatuur verhoogd met 0,4°C/minuut tot een eindtemperatuur van 450°C. De temperatuurgegevens werden verzameld en, zoals hieronder getoond, afgedrukt.

Een tijdtemperatuurprofiel werd getekend, waarbij de temperatuur in de y-as staat en de tijd in de x-as voor de katalysatortemperatuur en de oventemperatuur.

De exotherme aanzettemperaturen van de temperatuurprofieltest werden bepaald door een 45° schuine raaklijn op het monstertemperatuurtraject bij de aanzet van een exotherm te plaatsen. Vanaf het raakpunt werd een vertikale lijn getrokken naar het traject van de oventemperatuur en vervolgens vanaf dat punt horizontaal naar de y-as om de temperatuur af te lezen. De resultaten van deze test staan vermeld in de onderstaande Tabel 2.

Tabel 2: Exotherme aanzettemperaturen

Zuurstofbevattende koolwaterstof	Aanzet van exotherm (°C)
Reuzel[a)]	262
Plantaardig residu[b)]	250
Gedestilleerde methylesters[c)]	206
Linoleïnezuur[d)]	244
Vet alcohol[e)]	212
Lijnzaadolie[f)]	273
Sojaboonolie[g)]	237
Kokosolie[h)]	200
Vergelijkend	
Diesel[i)]	156
Neodeen® 14/16/18[j)]	158

a) Reuzel van Armour Foods.

b) Een plantaardige olieresidu van Arista Industries, een mengsel van glyceriden, polyglyceriden, polyglycerolen, dimeerzuren, koolwaterstof en alcoholen, omvattende 79 gew.% C_{18}-vetzuren en 17 gew.% C_{16}-vetzuren en met een joodgetal van 95-110.

c) Gedestilleerde methylesters van Arista Industries, Inc. met 100 gew.% van een samenstelling met CAS-registratienummer 68990-52-3.

d) 99% Zuivere linoleïnezuur van Aldrich Chemical.

e) Mengsel van alcoholen van Henkel Corporation, 87-95 gew.% oleïnealcohol en 2-10 gew.% cetylalcohol met een joodgetal van 90 tot 95.

f) Ruwe lijnzaadolie van Anlor Oil Company.

g) RBD-sojaboonolie van Lou Ana Foods.

h) Laxmi Brand, verhandeld door House of Spices.

i) No. 2 brandstofolie met een cetaanwaarde van 43 van de Exxon Refining and Marketing Company.

j) Een olefineprodukt, vervaardigd door de Shell Chemical Corporation, met minimaal 93,5 gew.% α-monoölefinen, omvattende 15 gew.% C_{14}-α-monoölefine, 50 gew.% C_{16}-α-monoölefine en 35 gew.% C_{18}-α-monoölefine.

Deel D: Zwaveluitloogtest

Tolueen werd als extractief oplosmiddel gebruikt voor het meten van de mogelijkheid van de katalysatoren om zwaveluitloging te weerstaan. Algemeen werden de monsters onderworpen aan een hete tolueenextractie en vervolgens gewassen met petroleumether en voor analyse gedroogd. De zwavelanalyse voor en na de extractie worden gebruikt om het percentage zwavel dat achterbleef te berekenen. Een grondige droging van het monster is noodzakelijk om kunstmatig hoge koolstof- en zwaveluitkomsten tijdens de analyse te voorkomen.

Een Soxhlet-extractor (200 ml), uitgerust met een kookkolf (500 ml) en een Allihn-condensor, werden gebruikt. De katoenen kous van de extractor werd gevuld met ongeveer 10 gram katalysator die geanalyseerd moet worden en in de Soxhlet-extractor gebracht. De kookkolf werd gevuld tot ongeveer 3/4 vol (ongeveer 350 ml) met tolueen. De tolueen werd snel tot koken gebracht, waardoor een cyclus van vullen en legen van de kous ongeveer elke 7-9 minuten plaatsvond. Het katalysatormonster werd geëxtraheerd gedurende minimaal 4 uur tot een maximum van 18 uur. De extractie werd gestopt wanneer het extract in de siffonbuis

waterhelder was. De katalysator werd afgekoeld en geplaatst op een filter in een Buchner-trechter en met 50 ml petroleumether gewassen om tolueen te verplaatsen en vervolgens gedroogd in een oven bij 100°C gedurende 1 uur. Langer drogen kan resulteren in zwavelverlies uit het monster. Een andere methode om te drogen is het monster te spoelen met stikstof gedurende 2 à 3 uur. De geëxtraheerde katalysatoren werden geanalyseerd op koolstof- en zwavelgehalte (gew.%) met een LECO Corporation CS-244 koolstof-zwavelanalysator. Het percentage zwavel dat na extractie achterbleef staat vermeld in Tabel 3 hieronder. Het percentage van achtergebleven zwavel is berekend als de hoeveelheid op de katalysator na de extractie van Deel D (verse basis na) gedeeld door het zwavel in de katalysator na de behandeling met zuurstofbevattende koolwaterstof uit Deel B (verse basis voor) vermenigvuldigd met 100%. De verse basis werd berekend volgens de volgende vergelijking:

Verse basis zwavel = Zwavel gew.%/ (100-(Koolstof gew.% + Zwavel gew.%)) x 100%.

Tabel 3: Zwaveluitloogresultaten

Reactant koolwaterstof	Hoeveelheid zwavel na extractie
Zuurstofbevattende koolwaterstof	Zwavelextraheerbaarheid (%)
Reuzel[a)]	>95
Plantaardig residu[b)]	85
Gedestilleerde methylesters[c)]	>95
Linoleïnezuur[d)]	86
Vet alcohol[e)]	66
Lijnzaadolie[f)]	85
Sojaboonolie[g)]	88
Kokosolie[h)]	96

9420024

Vergelijkend	
Diesel[i)]	77
Neodeen® 14/16/18[j)]	95

[a)-j)] Zie Tabel 2.

Deel E: Zwavelretentietest

Een in de handel verkrijgbare hydrobehandelingskatalysator met de onderstaande eigenschappen werd gebruikt om de gezwavelde katalysatoren te bereiden:

Tabel 4: Katalysatoreigenschappen

Nikkel	2,24 gew.%
Molybdeen	7,54 gew.%
Fosfor	3,5 gew.%
Drager	γ-aluminiumoxide
Spec. oppervlak, m^2/g	309
Waterporievol., cc/g	1
Afmeting	1/16 inch, 3-lobbig

Zwavel werd geïmpregneerd volgens de werkwijze van Deel A met gebruikmaking van 5,9 gew.% zwavel en sojaboonolie en Neodeen 14/16/18 werden geïmpregneerd volgens de werkwijze van Deel B. Koolstof- en zwavelgehalte van de katalysator werd geanalyseerd met gebruikmaking van de LECO Corporation CS-244 koolstof-zwavelanalysator. Verse basis zwavel werd berekend volgens de vergelijking die staat vermeld in Deel D. Het percentage stoechiometrisch zwavel werd berekend door (de verse basis zwavel) te delen door (de toegevoegde hoeveelheid zwavel) maal 100%.

Tabel 5: Zwavelretentie

Monster	Koolstof gew.%	Zwavel gew.%	Verse basis zwavel gew.%	Percentage stoechiometrisch
Neodeen*[a)]	26,7	3,0	4,3	73
Sojaboon[b)]	33,5	3,5	5,6	95

[a)] en [b)], als beschreven in Tabel 2 onder [j)] respectievelijk [g)].

Zoals blijkt uit de tabel is het percentage zwavelretentie aanzienlijk verbeterd door gebruikmaking van een glyceridevetzuurester.

Voorbeeld II:

Dit voorbeeld demonstreert de uitvoeringsvorm, waarbij de voorgesulfideerde of gezwavelde katalysator is bekleed met zuurstofbevattende koolwaterstof.

Een in de handel verkrijgbare gezwavelde hydrobehandelingskatalysator met de onderstaande eigenschappen werd gebruikt.

Tabel 6: Katalysatoreigenschappen

Nikkel	3,0 gew.%
Molybdeen	13,0 gew.%
Fosfor	3,5 gew.%
Zwavel	8 gew.%
Drager	γ-aluminiumoxide
Afmeting	1/16 inch, 3-lobbig

De zuurstofbevattende koolwaterstof, zoals vermeld in Tabel 7, werd toegevoegd aan de gezwavelde katalysator in de gespecificeerde hoeveelheid. De koolwaterstof werd toegevoegd aan de katalysator bij omgevingstemperatuur en de gelegenheid gegeven in de poriën te absorberen. De behandelde katalysator heeft enige tijd nodig om de stoffen

te absorberen, zodat deze niet kleverig is en wel vrijvloeiend wordt. De zelfopwarmende gelijkmatige, verhoogde temperatuurtest werd gemeten op dezelfde wijze als in Voorbeeld I, Deel C.

Tabel 7: Nabekleden

Zuurstofbevattende koolwaterstof	Hoeveelheid (gew.%)	Aanzet van exotherm (°C)
1:1 gew.verh. sojaboon:lijnzaad	8	280
1:3 gew.verh. sojaboon:lijnzaad	10	260

Voorbeeld III:

Een voorgezwavelde katalysator, die op dezelfde wijze als in Voorbeeld I was bereid, werd gebruikt in een hydrobehandelingswerkwijze. 7 Typen katalysatoren, (1 vergelijkingskatalysator) werden gebruikt. Deze waren:

1) Vergelijkingskatalysator - de commerciële hydrobehandelingskatalysator, die staat vermeld in Tabel 1, welke was gesulfideerd volgens een in de industrie geaccepteerde sulfideringswerkwijze met gebruikmaking van waterstof en waterstofsulfide, zoals hieronder beschreven.

2) A Catalyst - een katalysator, die was bereid volgens de illustratieve Uitvoeringsvorm I, met een 100% stoechiometrische hoeveelheid zwavel en met gebruikmaking van de reuzel, die staat beschreven in Tabel 2.

3) B Catalyst - een katalysator, die was bereid volgens de illustratieve Uitvoeringsvorm I, met een 100% stoechiometrische hoeveelheid zwavel en met gebruikmaking van het plantaardige residu, dat staat beschreven in Tabel 2.

4) C Catalyst - een katalysator, die was bereid volgens de illustratieve Uitvoeringsvorm I, met een 100% stoechiometrische hoeveelheid zwavel en met gebruikmaking van de kokosolie, die staat beschreven in Tabel 2.

5) D Catalyst - een katalysator, die was bereid volgens de illustratieve Uitvoeringsvorm I, met een 100%

stoechiometrische hoeveelheid zwavel en met gebruikmaking van de methylesters, die staan beschreven in Tabel 2.

6) E Catalyst - een katalysator, die was bereid volgens de illustratieve Uitvoeringsvorm I, met een 100% stoechiometrische hoeveelheid zwavel en met gebruikmaking van de plantaardige olie, die staat beschreven in Tabel 2, en Neodeen 14/16/18-α-olefine, die staat beschreven in Tabel 2 in een gewichtsverhouding van 1:1.

De katalysatoren werden in de reactor gebracht op de volgende wijze: 48 cc katalysator (basis samengeperste bulkdichtheid) werd verdeeld in 3 monsters. Het eerste monster bevatte 4 cc katalysator en werd verdund met 10 tot 14 mesh alundum in een verhouding van alundum tot katalysator van 10:1. De overblijvende twee monsters bevatten 22 cc katalysator elk en werden verdund in 1:1 met alundum. Deze monsters werden in de reactorbuis gebracht, waarbij de verdunde aan de bovenzijde lag (de inlaatzijde).

Activiteittesten

Een monster van 50 gew.% vacuümbenzine, 25 gew.% lichte cyclusolie en 25 gew.% CC zware benzine (VGO/LCO) werd als voeding gebruikt met de volgende eigenschappen:

Gew.% zwavel	1,93
ppm stikstof	1.420
Refractie-index	1,5377 (25°C)
API-graviteit	17,8°

1) Vergelijkingskatalysator-activering

De katalysator werd gedroogd in lucht bij 400°C gedurende één uur, afgekoeld in een desiccator en in de reactor gebracht. Het werd gesulfideerd in een stroom van 60 Nl/hr van 95 vol.% waterstof/5 vol.% waterstofsulfide volgens het onderstaande schema:

a. omgevingstemperatuur tot 218°C in één uur
b. één uur op 218°C gehouden
c. verwarmen van 218°C tot 329°C in één uur

d. verwarmen van 229°C tot 343°C in één uur

e. gedurende één uur op 343°C gehouden

f. afkoelen van de reactor en vasthouden op 246°C

2) Dieselactivering

Deze werkwijze werd gebruikt om katalysatoren te activeren met gebruikmaking van een geraffineerde diesel voor auto's en trucks en was als volgt:

a. De eenheid werd onder druk gebracht tot 700 psig en de waterstofcirculatie werd ingesteld op 1.000 SCF/BBL (Nl/hr).

b. De dieselvoeding werd opgestart naar de katalysator bij 1,5 LHSV en omgevingstemperatuur.

c. De reactortemperatuur werd verhoogd tot 121°C gedurende één uur, vervolgens verhoogd tot 343°C met een snelheid van 27,8°C per uur. De temperatuur werd op 343°C gehouden gedurende 30 minuten.

d. De reactor werd afgekoeld gedurende 2 uur tot 246°C.

3) Activiteit testen

Voor het testen van de activiteit werd de eenheid onder druk gebracht tot 700 psig en tot 246°C verhit met een waterstofgastoevoer van 220 SCF/BBL (13,2 Nl/hr). De VGO/LCO-voeding werd opgestart naar de eenheid in een hoeveelheid van 1,5 LHSV (66 g/uur). Nadat de voeding het gehele bed had bevochtigd, (en het produkt in de afscheider was waargenomen) werd de temperatuur tot 329°C verhoogd bij een snelheid van 22,2°C/uur.

Nadat de reactor op 329°C was aangekomen, werd een 12 uur durende pauzeperiode gestart. Het produkt uit deze periode werd niet geanalyseerd. De cyclus werd vervolgd met extra wachtperioden van 12 uur en de produkten uit de derde wachtperiode (37-48 uur) werden geanalyseerd op stikstof en zwavel. Uit deze waarden werden snelheidsconstanten berekend voor de hydrodenitrificatie(HDN)-reactie en de hydrodesulfurisatie(HDS)-reactie. Deze verschaffen een aandui-

ding van de activiteit van de katalysator, waarbij zoveelste hoger de snelheidsconstante is, zoveelste sneller de reactiewerkwijze is en zoveelste sneller de omzetting van zwavel en stikstof is bij een bepaalde ruimtesnelheid (voedingssnelheid). Voor HDN is de reactie-orde 1,0 en de k-waarde wordt berekend uit de vergelijking

$$k = (ruimtesnelheid)\ x\ ln\left\{\frac{conc.\ N\ in\ voeding}{conc.\ N\ in\ produkt}\right\}$$

Voor HDS is de reactie niet eerste orde en veel waarden worden gebruikt, maar de waarde 1,7 wordt het meest gebruikt en wordt hier gebruikt om de reactiesnelheidswaarde als volgt te berekenen:

$$R = \left\{\frac{ruimtesnelheid}{1,7-1}\right\}\left\{\frac{1}{(conc.\ S\ in\ produkt)^{0,7}} - \frac{1}{(conc.\ S\ in\ voeding)^{0,7}}\right\}$$

De relatieve snelheidsconstanten worden weergegeven in Tabel 8 genormaliseerd naar de waarden voor de derde wachtperiode voor de vergelijkingskatalysator.

Tabel 8: Activiteittesten
Wachtperiode

Katalysator	Activering	HDS Rel. k-waarde	HDN Rel. k-waarde
Verg.	1) Standaard	1,00	1,00
A	2) Diesel	0,94	0,88
B	2) Diesel	1,04	0,94
C	2) Diesel	0,87	0,87
D	2) Diesel	0,94	1,02
E	2) Diesel	1,00	1,01

Het kan worden gezien dat de katalysatoren volgens deze uitvinding een vergelijkbare hydrodenitrificatieactiviteit vertonen (zonder aanzienlijke afname in activiteit) als de traditionele hydrobehandelingskatalysator. Verder tonen de katalysatoren, die een onverzadigde koolwa-

terstof bevatten, voordelen ten opzichte van de katalysator met alleen een verzadigde koolwaterstof voor wat betreft de hydrodenitrificatie-activiteit.

Voorbeeld IV:

Z-753 Ni-W/Ultrastabiel Y-zeoliet gebaseerde hydrokraakkatalysator (van Zeolyst International Inc.) werd voorgezwaveld volgens de werkwijze die staat beschreven in Voorbeeld I.

Zwavel werd opgenomen volgens de werkwijze uit Deel A met gebruikmaking van 5,5 gew.% zwavel. Sojaboonolie en Neodeen werden geïmpregneerd op de katalysator volgens de werkwijze van Deel B. Koolstof- en zwavelgehalte van de katalysator werden geanalyseerd met gebruikmaking van de LECO Corporation CS-244 koolstof-zwavelanalysator. De verse basis zwavel werd berekend volgens de vergelijking die staat vermeld in Deel D. Het percentage stoechiometrisch zwavel werd berekend door het percentage verse basis zwavel te delen door het percentage zwavel dat was berekend voor de complete omzetting van het oxydische nikkel en wolfraam tot de overeenkomstige Ni_3S_2- en WS_2-fasen.

Tabel 9: Zwavelretentie

Monster	Koolstof gew.%	Zwavel gew.%	Verse basis zwavel gew.%	Percentage stoechiometrisch
Neodeen[a)]	11,1	1,4	1,6	43
Sojaboon[b)]	20,5	2,4	3,1	84

[a)] als beschreven in Tabel 2 onder [j)]

[b)] als beschreven in Tabel 2 onder [g)].

Zoals blijkt uit Tabel 9 wordt het percentage zwavelretentie aanzienlijk verbeterd door gebruikmaking van een glyceridevetzuurester, zoals sojaboonolie.

Werkzaamheidstesten

Een mengsel van 75 vol.% hydrobehandelde gekraakte zware gasolie en 25 vol.% hydrokrakerbodemstroom werd gebruikt als voeding voor de werkzaamheidstest van de op zeoliet gedragen hydrokraakkatalysatoren verkregen uit voorbeeld IV en de verse Z-753 (referentiekatalysator). Sommige van de voedingseigenschappen staan vermeld in tabel 10. DMDS en n-amylamine werden aan de voeding toegevoegd om de vereiste niveaus H_2S respectievelijk NH_3 te verkrijgen.

Tabel 10: Voedingseigenschappen voor de werkzaamheidstesten

ppm Zwavel	14
ppm Stikstof	25
gew.% Koolstof	87,334
gew.% Waterstof	12,69
API Graviteit	26,1°
338+ °C (gew.%)	71,4
DMDS (gew.%)	0,133
n-amylamine (gew.%)	0,079

Gesimuleerde destillatie van voeding

Gew.%	Temp. °C
IBP	181
5%	248
25%	330
50%	382
75%	434
90%	481
98%	537
FBP	572

Omstandigheden voor werkzaamheidstesten

De omstandigheden die zijn gebruikt voor de werkzaamheidstesten van de zeolietkatalysatoren die hierboven staan beschreven staan weergegeven in tabel 11.

Tabel 11: Omstandigheden voor de werkzaamheidstesten

Waterstof druk (psig)	1800
Waterstof circulatie (scf H_2/bbl voeding)	8935
LHSV (hr^{-1})	1,5
Snijpunt voor conversie-berekening (°C)	338°
Conversiedoel (Enkele doorgang, gew.%)	80,0

Procedures voor de activering van de katalysator

1) Zeolietreferentiekatalysator: gasfaseactivering

De verse Z-753 katalysator werd gedurende 1 uur in de lucht bij 482°C gedroogd, afgekoeld in een desiccator en in de reactor gebracht. Deze werd gesulfideerd in een stroom van 95 vol.% waterstof/5 vol.% waterstofsulfide bij een GHSV van 1500 hr^{-1}, volgens het volgende gasfaseschema:

a. van omgevingstemperatuur tot 149°C, en 1 uur daarop gehouden
a. 149°C tot 371°C in zes uur
b. op 371°C gehouden gedurende 2 uur
c. afkoelen van de reactor tot 149°C en daarop gehouden
d. omzetting naar zuivere waterstofstroom.

1b) Zeolietreferentiekatalysator: vloeistoffaseactivering

Om de zeolietkatalysator te activeren, na deze droog in de reactor te hebben gebracht, werd de reactor op 1800 psig zuiver waterstof gebracht, bij een circulatiesnelheid van 8935 scf waterstof/bbl voeding. De activeringsvoeding die werd gebruikt bestond uit de voeding die werd gebruikt voor de werkzaamheidstesten, en die voldoende dimethyldisulfide bevatte (DMDS) om 2,5 vol.% H_2S te produceren, en n-amylamine om 150 ppm NH_3 in de gasfase te produceren. De procedure voor de activering was als volgt:

a. de reactor op bedrijfsdruk en bedrijfswaterstofsnelheid brengen
b. inbrengen van de activeringsvoeding bij 149°C
c. opwarmen van 149°C tot 232°C in 3 uur

9420024.

d. verwarmen van 232°C tot 302°C in 18 uur
e. verwarmen van 302°C tot 315°C in 8 uur
f. op 315°C houden gedurende 8 uur
g. omschakelen naar de voeding voor de activiteitstesten en instellen van de temperatuur om 80 gew.% omzetting van de voeding te houden.

Gedurende de stappen c-f, werden H_2S en i-butaan continu bepaald in de uitgaande gasstroom van de reactor. De temperatuur werd langzaam verhoogd zolang de hoeveelheid H_2S boven de 2000 ppmv bleef, en de isobutaanconcentraties onder 0,4 vol.% bleven. In het andere geval werd de stijlheid van de temperatuurverhoging verminderd totdat deze niveaus werden verkregen.

2) Zeolitische katalysator:
Gasfaseactivering met 5,0 vol.% H_2S

De zeolitische hydrokraakkatalysator uit voorbeeld IV werd gedurende 1 uur in de lucht bij 482°C gedroogd, afgekoeld in een desiccator en in de reactor gebracht. Deze werd op dezelfde manier als de katalysator in het geval 1) van dit voorbeeld geactiveerd.

2a) Zeolitische katalystor:
Gasfaseactivering met 0,5 vol.% H_2S

Na het in de reactor brengen van 25 cc van de zeolitische hydrokraakkatalysator uit voorbeeld IV en het onder druk testen, werd de volgende procedure gebruikt voor een gasfaseactivering die 0,5% H_2S in het terugvoergas simuleert:

a. het op druk brengen van de reactor tot 450 psig met zuiver H_2 en het instellen van een GHSV van 320 hr^{-1}.
b. het gelijkmatig verhogen van de temperatuur met 14°C per uur tot 120°C; het starten van het monster nemen van het afvalgas uit de reactor voor het meten van H_2S elke 0,5 uur.

c. het omschakelen naar een mengsel van 0,5% H_2S en 95,5% H_2.

d. het langzaam laten stijgen van de temperatuur tot 205°C met 14° per uur.

e. bij het bereiken van 205°C het verhogen van de druk tot 1500 psig en het instellen van een GHSV van 850 per uur.

f. het gelijkmatig laten stijgen van de temperatuur tot 370°C met 14°C per uur, het stop zetten van de stijging wanneer de hoeveelheid H_2S in het afvalgas uit de reactor onder 2000 ppmv komt.

g. het houden van de temperatuur op 370°C gedurende 4 uur.

h. het afkoelen tot 149°C

i. het omschakelen naar zuiver H_2 en het instellen van de druk en de stroomsnelheden voor het uitvoeren van de testen voor het meten van de werkzaamheid.

2b) <u>Zeolitische katalysator: vloeibare voedingactivering</u>

Dezelfde werkwijze als die was gebruikt voor de vloeistofactivering met de referentiekatalysator werd gebruikt om de zeolitische katalysator uit voorbeeld IV te activeren. Dezelfde activiteittestvoeding werd gebruikt met voldoende dimethyldisulfide (DMDS) en n-amylamine daaraan toegevoegd om 2000 ppm H_2S en 150 ppm NH_3 respectievelijk in de gasfase te produceren. DMDS werd aan de voeding toegevoegd teneinde een minimum niveau H_2S te simuleren die getolereerd kon worden gedurende het activeren van een gasterugvoercyclus in commerciële eenheden.

Alle in de gasfase geactiveerde katalysatoren (1), (2), (2a): na activering met het waterstofsulfide/waterstofmengsel, werd de reactor afgekoeld tot 149°C en de volgende opstartprocedure werd uitgevoerd:

a. het toevoeren van de activiteittestvoeding bij 149°C

b. het verwarmen van 149°C tot 260°C in 5 uur

c. 22°C per dag gedurende 4 dagen
d. 5,5°C per dag gedurende 5 dagen
e. het instellen van de reactortemperatuur om 80 gew.% omzetting te krijgen en te houden van een 338+ °C in de voeding.

De omzetting (in gew.%) wordt als volgt gedefinieerd:

$$100 \times \frac{\text{(gew.\% 338+ °C in voeding - gew.\% 338+ °C in produkt)}}{\text{(gew.\% 338+ °C in voeding)}}$$

Volgens deze omzettingdefinitie, zijn de gasvormige produkten eveneens in de omzetting betrokken.

Resultaten van de werkzaamheidstesten

De vloeibare en gasvormige produktstromen werden beide geanalyseerd en de op de massabalans betrokken opbrengsten, gebaseerd op de voedingsolie en het waterstof, werden berekend. De representatieve gewichtsperioderesultaten van het testen van de drie zeolietkatalysatoren zijn te vinden in tabel 12. Waarden voor de produktafnames staan vermeld als op de massabalans betrokken gewichtspercentages, gebaseerd op de voeding.

Tabel 12: Representatieve werkzaamheidsmetingen voor zeolitische hydrokraakkatalysatoren. [a] De waarden die staan vermeld zijn berekend voor 80% omzetting.

		Produktafname					
Katalysator[b]	Temp.	C_1-C_4	C_5-82°	82-190°	190-288°	288-338°	338°+
1	378	15,0	23,0	37,8	9,1	2,7	14,5
1b	381	17,1	23,5	35,4	8,0	3,3	14,5
2	378	12,1	18,5	40,6	12,3	3,6	14,5
2a	381	14,4	19,3	39,7	11,5	3,7	14,4
2b	377	11,8	19,1	42,0	10,9	3,2	14,5

Katalysator[c]	Temp.	C_1-C_4	C_5-82	82-190	190-288	288-338	338+
1	384	17,7	25,4	34,9	7,3	2,3	14,6
2a	387	17,3	22,9	35,1	8,8	3,3	14,5
2b	381	13,2	19,9	40,9	10,4	2,9	14,5

a) De afwezigheid van een letter volgende de katalysatorreferentie betekent gasfaseactivering met 5% H_2S/95% H_2, a volgende op het katalysatornummer betekent gasfaseactivering met 0,5% H_2S/99,5% H_2, en de letter b betekent vloeistoffaseactivering. (b) Waarden die staan vermeld zijn voor 700 uur durende voeding. (c) Waarden die staan vermeld zijn voor een 1400 uur durende voeding.

Zoals blijkt uit tabel 12, tonen de zeolitische katalysatoren volgens de uitvinding (2, 2a, 2b) een aanzienlijke verbetering in de vloeistofopbrengst, in vergelijking met de referentiekatalysatoren (1 en 1b). Deze verbetering vindt plaats, onafhankelijk van het feit of de referentiekatalysator was geactiveerd in de vloeistoffase of in de gasfase, maar de geschiktere vergelijking van de

twee vloeistoffaseactiveringen toont aan dat de katalysator volgens de uitvinding de beste is. In dit geval toont de katalysator eveneens een activiteitsvoordeel, met een 3°C lagere vereiste temperatuur bij een omzetting van 80 gew.%.

Tabel 13: Opbrengststabiliteit-gegevens op gekozen tijdstippen voor katalysatoren volgens de uitvinding en referentiekatalysatoren.

	C_1-C_4 Opbrengst			82-190°C Opbrengst		
Uur →	500	1000	1600	500	1000	1600
Katalysator						
1	13,8	16,6	18,3	38,6	36,4	34,5
1b	15,4	19,5	-	37,3	32,8	-
2	11,1	14,2	-	41,4	39,0	-
2a	11,6	14,8	16,8	40,6	37,8	35,5
2b	10,1	12,7	13,2	43,0	41,0	40,7

Tabel 13 toont het extra voordeel van de opbrengststabiliteit, die overeenkomt met de werkwijze van de vloeistoffaseactivering van de katalysatoren die zijn vervaardigd volgens voorbeeld IV. Zowel de door de gasfase geactiveerde referentiekatalysator (1) en de in de vloeistoffase geactiveerde katalysator volgens de uitvinding (2b) hebben een initiële C1-C4 opbrengstverlies-verhouding van 5,6 gew.% per 1000 uur. In het geval van (2b) echter, nam de opbrengstverlies-verhouding tussen 1000 en 1600 uur betrokken op de voeding af tot 0,8 gew.% per 1000 uur, terwijl die van (1) 2,8 gew.% per 1000 uur afnam. Het geval is nog duidelijker wanneer de vloeistofopbrengst in het naftatraject (82 tot 190°C) wordt bekeken. De opbrengstverlies-verhouding van 1000 tot 1600 uur voor (1) is 3,2 gew.% per 1000 uur terwijl die van (2b) slechts 0,5 gew.% per 1000 uur bedraagt.

Deze opbrengstabiliteit kan worden vertaald in een aanzienlijke verbetering in de uitkomst van waardevolle produkten voor de raffineerinstallatie, terwijl tegelijkertijd de produktie van de minder waardevolle C1-C4 stroom wordt verminderd.

Voorbeeld V

In dit voorbeeld worden spontaan ontbrandbare of zelfopwarmende katalysator uit een reactor gehaald na behandeling met zuurstofbevattende koolwaterstof.

Een zeer gemakkelijk zelfopwarmende, gebruikte hydrobehandelingskatalysator zoals hieronder vermeld (verkrijgbaar uit een hydrobehandelingsreactor) werd behandeld met 1,5 gew.% sojaboonolie in een dragerolie (voedingsstroom) en een tweede monster van hetzelfde materiaal werd behandeld met 100% sojaboonolie. De mengsels werden tot 140°C onder stikstof verwarmd gedurende 1 uur en vervolgens afgekoeld en gedroogd. Het materiaal werd getest op de zelfopwarmende eigenschappen volgens appendix E van 49 CFR 173 (test voor klasse 4, divisie 4.2 substanties in de Code of Federal Regulations), waarvoor een kubusvormig monster van 2,5 cm en een kubusvormig monster van 10 cm vereist is.

De monsters werden vervolgens geanalyseerd op de exotherme aanzet door een Differential Scanning Calorimetry, Mettler's TA 4000, met gebruikmaking van een DSC27HP DSC-meetcel. Voor doeleinden van deze test werden de aanzet en de helft van de afmeting langs het tracé tot aan de eerste piek, ingevoerd om de aanzettemperatuur en de helling van de curve te berekenen. Het monster werd verhit van 30°C tot 500°C met 10°C per minuut. Een luchtspoeling van 500 cc per minuut werd ingesteld gedurende de DSC-meting.

Katalysatoreigenschappen:

Kobalt/molybdeen op geactiveerd aluminiumoxide

Afmeting	1/20 inch
Vorm	Vierlobbig

Aanwezig als	Gebruikte katalysator
Koolstof	12,9 gew.%
Zwavel	7,9 gew.%

De beide monsters die waren behandeld met sojaboonolie (met 1,5 en 100%) voldeden aan de grote mandtest, zoals beschreven in appendix E van 49 CFR 173. Het niet-behandelde monster voldeed niet aan de grote mandtest.

De exotherme aanzettemperatuur voor de monsters die werden bepaald volgens DSC waren als volgt:

Tabel 14

Monster	Aanzet temperatuur (°C)	Integratie* (J/g)
Niet-behandeld monster	140	2857,6
1,5 gew.% sojaboonolie	238	392,6
100 gew.% sojaboonolie	232	261,0

* De monsters integreerden vanaf de aanzettemperatuur tot 500°C.

Monsters die waren behandeld met sojaboonolie hebben een verminderde zelfopwarming. Het monster dat was behandeld met 100% sojaboonolie heeft een kleinere overall exotherm dan het monster dat was behandeld met 1,5 gew.%, zoals blijkt uit de integratiewaarden voor elk monster

- C O N C L U S I E S -

1. Samenstelling omvattende een spontaan ontbrandbare katalysator waarvan ten minste een deel is bekleed met en/of geïmpregneerd met ten minste één zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 koolstofatomen, waardoor de zelfverwarmende eigenschappen van de katalysator worden verminderd.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de zuurstofbevattende koolwaterstof een zuur, een zuurester, een alcohol, een keton, een aldehyde of een ether is met ten minste 12 koolstofatomen.

3. Samenstelling volgens conclusie 2, waarbij de zuurester een glyceridevetzuurester is met 16 tot 100 koolstofatomen.

4. Samenstelling volgens één der conclusies 1 tot en met 3, waarbij de zuurstofbevattende koolwaterstof 16 tot 80 koolstofatomen heeft.

5. Samenstelling volgens conclusie 3 of 4, waarbij de zuurester een onverzadigd vetzuurester is.

6. Samenstelling volgens conclusie 5, waarbij de ester is afgeleid van palmitoleïne-, olie-, linol-, linoleen-, eleostearine-, ricinoleïne-, icoseen-, docoseen-, icosatetraeen-, icosapentaeen-, decosapentaeen- of docosahexaeenzuur of een mengsel daarvan.

7. Samenstelling volgens conclusie 5 of 6 waarbij de ester is afgeleid van sojaboonolie, lijnzaadolie, saffloerolie, zonnebloemolie, maïsolie, katoenzaadolie, olijfolie, tungolie, castorolie, raapzaadolie, talolie, pindaolie, canbraolie, perillaolie, plantaardige residuen, zeefruitolie of een mengsel daarvan.

8. Samenstelling volgens conclusie 3 of 4, waarbij de ester een verzadigde vetzuurester is.

9. Samenstelling volgens conclusie 8, waarbij de verzadigde vetzuurester is afgeleid van kokosolie, reuzel of talg of een mengsel daarvan.

10. Samenstelling volgens één der voorgaande conclusies, waarbij de katalysator ten minste één metaal, metaalsulfide of een metaaloxide van een metaal uit groep VIb of een groep VIII van het periodiek systeem omvat.

11. Samenstelling volgens conclusie 10, waarbij de katalysator wordt gedragen door aluminiumoxide, siliciumdioxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide, zeoliet of een mengsel daarvan.

12. Samenstelling volgens één der voorgaande conclusies, waarbij de katalysator een voorgezwavelde of een gesulfideerde katalysator is.

13. Samenstelling volgens één der conclusies 1 tot en met 11, waarbij de katalysator een gereduceerde katalysator is.

14. Samenstelling volgens één der conclusies 1 tot en met 11, waarbij de katalysator een hydrokraakkatalysator is.

15. Samenstelling volgens één der conclusies 1 tot en met 11, waarbij de katalysator een hydrobehandelingskatalysator is.

16. Werkwijze voor het verminderen van de zelfopwarmende eigenschappen van een spontaan ontbrandbare katalysator, omvattende het in contact brengen van de spontaan ontbrandbare katalysator met ten minste één zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 koolstofatomen.

17. Werkwijze volgens conclusie 16, waarbij de koolwaterstof een verbinding is zoals gedefinieerd in één der conclusies 1 tot en met 9.

18. Werkwijze volgens conclusie 16 of 17, waarbij de katalysator een verbinding is zoals gedefinieerd in één der conclusies 10 tot en met 15.

19. Werkwijze voor het bereiden van een katalysator die geschikt is voor hydrobehandeling en/of hydrokraken van een koolwaterstofvoeding of het behandelen van een afvalgas van een zwavelbevattende gasstroom, welke omvat het verwarmen van een voorgezwavelde samenstelling volgens

conclusie 12 tot 200°C tot 500°C in aanwezigheid van waterstof onder vorming van metaalsulfide.

20. Werkwijze volgens conclusie 19, waarbij de katalysator wordt geactiveerd door het verwarmen van de behandelde voorgezwavelde katalysator in aanwezigheid van waterstof en bij ten minste één koolwaterstof met een kookpunt van ten minste ongeveer 35°C bij atmosferische druk bij een temperatuur van 25°C tot 430°C, een partiële waterstofdruk van 50 psig tot 3000 psig in een op de vloeistof gebaseerde ruimtesnelheid van 0,1 tot 20 hr^{-1} (LHSV).

21. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij de koolwaterstof een kookpunt van 40°C tot 700°C heeft.

22. Werkwijze volgens conclusie 20 of 21, waarbij de koolstof een kookpunt heeft van 85°C tot 500°C.

23. Werkwijze volgens één der conclusies 20 tot en met 22, waarbij de koolwaterstof een vliegtuigbrandstof, kerosine, dieselbrandstof, benzine, gasolie, residugasolie of een koolwaterstofvoedingsstroom is.

24. Werkwijze voor het voorzwavelen van poreuze deeltjes van een sulfideerbare katalysator, welke ten minste één metaal of metaaloxide bevat, omvattende:

(a) het in contact brengen van de katalysator met elementair zwavel bij een zodanige temperatuur dat ten minste een deel van de zwavel wordt opgenomen in de poriën van de katalysator door sublimatie en/of smelten; en

(b) het voorafgaand daaraan, gelijktijdig daarmee of opvolgend daaraan de katalysatordeeltjes in contact brengen met ten minste één zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 koolstofatomen.

25. Werkwijze voor het voorzwavelen van poreuze deeltjes van een sulfideerbare katalysator welke ten minste één metaal of metaaloxide bevat, omvattende:

(a) het in contact brengen van de katalysator met ten minste één zwavelverbinding onder zodanige omstandigheden dat ten minste een deel van de zwavelverbinding in de poriën van de katalysator door middel van impregnering wordt opgenomen; en

(b) het voorafgaand daaraan, het gelijktijdig daarmee of opvolgend daaraan de katalysatordeeltjes het in contact brengen met ten minste één zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 20 koolstofatomen.

26. Werkwijze volgens conclusie 24 of 25, waarbij de koolwaterstof is zoals gedefinieerd in één van de conclusies 3, 5, 6, 7 of 8.

27. Werkwijze voor het voorzwavelen van poreuze deeltjes van een sulfideerbare katalysator die ten minste één metaal of metaaloxide bevat, omvattende:

(a) het in contact brengen van de katalysator met ten minste één zwavelverbinding onder zodanige omstandigheden dat ten minste een deel van de zwavelverbinding in de poriën van een katalysator door middel van impregnering worden opgenomen; en

(b) het voorafgaand daaraan, gelijktijdig daarmee of opvolgend aan de katalysatordeeltjes in contact brengen met ten minste één glyceridevetzuurester met ten minste 12 koolstofatomen.

28. Werkwijze volgens één der conclusies 24 tot en met 27, waarbij de koolwaterstof is zoals gedefinieerd in één van de conclusies 2, 4 en 9 tot en met 15.

29. Werkwijze voor het hydrobehandelen en/of hydrokraken van een koolwaterstofvoeding of afvalgasbehandeling van een zwavel bevattende gasstroom, welke omvat het in contact brengen van de stroom in aanwezigheid van waterstof met een gesulfideerde katalysator zoals vermeld in conclusie 14 of 15, of één zoals bereid volgens een werkwijze als vermeld in conclusie 19.

30. Werkwijze volgens conclusie 29, waarbij de stroom in contact wordt gebracht met de hydrokraakkatalysator bij een temperatuur van 100°C tot 450°C.

31. Werkwijze voor het transporteren van een spontaan ontbrandbare katalysator, welke omvat het in contact brengen van een katalysator met ten minste één zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 kool-

stofatomen, het plaatsen van de behandelde katalysator in een houder en het transporteren van de houder.

32. Werkwijze volgens conclusie 31, waarbij ten minste 100 kg van een katalysator in de houder is geplaatst.

33. Werkwijze volgens conclusie 32, waarbij ten minste 250 kg van de katalysator in de houder is geplaatst.

34. Werkwijze voor het uitladen van een katalysator van een in bedrijf zijnde reactor, omvattende het uit bedrijf nemen van de reactor, het in contact brengen van de katalysator in de reactor met ten minste één zuurstofbevattende koolwaterstof met ten minste 12 koolstofatomen en het vervolgens verwijderen van de met zuurstofbevattende koolwaterstof behandelde katalysator uit de reactor.

35. Werkwijze volgens één der conclusies 29 tot en met 34, waarbij de koolwaterstof is zoals gedefinieerd in één van de conclusies 2 tot en met 9.