

P0101845

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

10537

A2

**VIZES KÖZEGŰ ELJÁRÁSOK FLUIDIZÁCIÓS KATALITIKUS KRAKKOLÁS SORÁN
ALKALMAZOTT KATALIZÁTOROK SAVAS HELYEI SZÁMÁNAK NÖVELÉSÉRE**

KIVONAT

A találmány tárgyát vizes közegű eljárások képezik fluidizációs katalitikus krakkolás során alkalmazott katalizátorok savas helyei számának növelésére.

Lényegük, hogy vizet, foszforossav, foszforsav vagy ammónium-dihidrogén-foszfát közül választott, 0,1-3,0 tömeg%, előnyösen 0,2-1,5 tömeg% foszfort tartalmazó vegyületet, valamint timföld-trihidrát és alumíniumoxidok közül választott, 0,1-3,0 tömeg%, előnyösen 0,2-1,5 tömeg% alumíniumtartalmú alumíniumforrást tartalmazó vizes oldatot készítünk, ^{ennek} amelyben az alumíniumforrás nyomnyi mennyiségű alkotórészként 1000 ppm-nél, előnyösen 200 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmaz. Az így előállított oldat pH-ját ammóniumvegyület vizes oldatának hozzáadásával a 3,0-12,0 tartományba, előnyösen a 3,25-5,0 tartományba eső értékre állítjuk ^a be, majd az oldathoz 1-10 tömegrész vízre számítva 1 tömegrész friss vagy kimerült katalizátort adva vizes szuszpenziót készítünk ^{ennek}. A kapott szuszpenziót ezt követően pH-jának stabilizálásához elegendő ideig, előnyösen 3-5 percig keverjük, majd a katalizátort a szuszpenzióból elkülönítjük.

jellemző ábra: Ø

FN

**VIZES KÖZEGŰ ELJÁRÁSOK FLUIDIZÁCIÓS KATALITIKUS KRAKKOLÁS SORÁN
ALKALMAZOTT KATALIZÁTOROK SAVAS HELYEI SZÁMÁNAK NÖVELESÉRE**

A találmány tárgya fluidizációs katalitikus krakkolás (FKK) során alkalmazott katalizátorokhoz kapcsolódik, amelyek megnövelt számú savas hellyel rendelkeznek. Közelebbről, a találmány tárgyát vizes közegű eljárások képezik tökéletesebb FKK katalizátorok előállítására oly módon, hogy a katalizátor savas helyeinek növelésére a katalizátort foszfort és alumíniumot egyaránt tartalmazó, meghatározott tulajdonságú vizes oldattal meghatározott körülmények között érintkeztetjük.

A katalitikusan vezérelt folyamatok, mint amilyen például az FKK, fontos finomító eljárások nehéz szénhidrogének értékesebb termékekké történő átalakítására. Különösen gyakran használt eljárás a szénhidrogén nyersanyagok krakkolása előnyös oktánszámú, motorbenzin forráspont-tartományába eső forrásponttal rendelkező szénhidrogénekké. Az ilyen krakkoláshoz különféle szilárd katalizátorokat használnak, amelyek – több értékes végtermék elérése céljából – jellemzően legalább egy szintetikus kristályos anyagot tartalmaznak. A krakkolást általában a legértékesebb termékként motorbenzin előállítására használják. A krakkolást általában 399-593 °C névleges hőmérsékleten, előnyösen 454-510 °C hőmérsékleten, valamint 13,79 MPa-ig terjedő nyomáson, előnyösen légköri nyomástól 689,4 kPa-ig terjedő nyomáson folytatják le. A krakkolásnál a nyersanyag rendszerint petróleum szénhidrogén-frakció, például közvetlen lepárlású vagy visszaforgatott gázolaj, vagy egyéb, rendes körülmények között folyékony, a motorbenzin forráspont-tartományát meghaladó forráspontú szénhidrogén.

Napjainkban 200-nál több fluidizációs katalitikus krakkoló berendezésben (FKKB) naponta 1100 t/nap értéket meghaladó mennyiségű FKK katalizátort használnak a világon. A krakkolási reakció során a katalizátort a nyersanyagból levált elemek szennyezik. Néhány szennyező, például az alkálifémek a katalizátort a termékmegoszlás megváltoztatása nélkül dezaktiválják. Mások, mint például a vas, a nikkel, a vanádium és a réz a katalizátoron való felgyűlésük esetén azonban, megváltoztatva a krakkolási reakciók szelektivitását és aktivitását a katalizátort megmérgezik. A felsorolt fémekkel mérgeződött katalizátor nagyobb arányban termel kokszot és hidrogént a kívánatosabb motorbenzinek és butánok rovására. Ilyen mérgeződés-

re mutat példát az US-3,147,228 sz. amerikai szabadalom, ahol a kívánatos butánok, butilének, valamint a motorbenzin hozama kb. 59-ről mintegy 49 térfogat%-ra esik vissza, amint a katalizátor nikkelszennyezettsége 55 ppm-ről 645 ppm-re, vanádiumszennyezettsége pedig 145 ppm-ről 1480 ppm-re emelkedik. Mivel számos krakkoló berendezésnek korlátokat szabnak a kokszegetés vagy a gázkezelő létesítmények, a megnövekedett koks- vagy gázhozamok a berendezés kapacitásán belül maradás érdekében a konverzió vagy teljesítmény csökkenését igénylik.

Az FKKB-ekben a nyersanyagból származó szennyezők tömege a keringetett katalizátorrendszerben marad. A krakkolási ciklusokban a friss katalizátor dezaktiválását az aktív helyek fémszennyezőkkel, például nikkellel, vanádiummal, rézzel és vassal történő blokkolása váltja ki. Dezaktiválást okozhat a szennyezők, például vanádium és nátrium által katalizált vízgőz is. Az FKK konverziója és a termék szelektivitása csökkenésének kompenzálására a keringetett egyensúlyi katalizátor egy részét rendszeresen kivonják és a rendszerhez adott friss katalizátorral helyettesítik. A különböző fémekkel elszennyezett, kivont vagy kimerült katalizátort a későbbiekben megfelelő módon ártalmatlanítani kell.

Részben a kimerült katalizátor friss katalizátorral való felváltásának, részben pedig a fémszennyezett katalizátor környezetvédelmi szempontból biztonságos ártalmatlanításának költségei miatt számos erőfeszítés történt a szennyezett katalizátorok fémmentesítésére és újrahasznosítására. A hagyományos fémmentesítési eljárásokban a kimerült FKK katalizátorról a fémes szennyezők egy részét pirometallurgiai módszerekkel, például kalcinálással, szulfidálással, nitrogénes kihajtással és klórozással távolítják el. A pirometallurgiai módszereket hidrometallurgiai módszerek, például kilúgozás, mosás és szárítás követik, melyek eredményeként FKKB-ben újra felhasználható fémmentesített kimerült katalizátort nyernek. Ilyen fémmentesítési eljárást (DEMET) ismertet például az US-4,686,197 sz. amerikai szabadalom, amely egy javított fémmentesítési eljárást mutat be. Továbbmenve, az US-3,150,104 sz., az US-3,122,510 sz., az US-3,219,586 sz. és az US-3,182,025 sz. amerikai szabadalmak fémekkel elszennyeződött timföld, szilícium-dioxid/timföld és szilícium-dioxid anyagú katalizátorok megnövelt hőmérsékleten végzett klórozását magában foglaló fémmentesítési eljárásokat tárgyalnak. Emellett az US-4,101,444 sz., az US-4,163,709 sz., az US-4,163,710 sz. és az US-4,243,550 sz. amerikai sza-

badalmak olyan fémmentesítési eljárásokat mutatnak be, amelyek alapvetően nem a katalizátor klórozásán alapszanak.

A napjainkban ismeretes fémmentesítési eljárások, például az US-4,686,197 sz. amerikai szabadalomban tárgyalt DEMET eljárás, leggyakrabban 787 °C-on végrehajtott kalcinálási és szulfidálási lépésekből áll, amit 343 °C-on végzett klórozás követ. A berendezésből távozó gázokat mosóberendezésben kezelik, miközben az eltávolított szennyező fémeket ártalmatlanítás céljából kicsapják és szűrik – ezen célból hasonló módon járnak el, mint a kimerült katalizátor esetében, vagy fémek visszanyerésére bármilyen elfogadható legjobb ismertett, rendelkezésre álló (BDAT) technológia módszerét használják.

A fémmentesített kimerült FKK katalizátor újrahasznosítása csökkentette a friss katalizátor hozzáadásával kapcsolatos igényeket, mérsékelte a katalizátorpor keletkezését, valamint enyhítette a kimerült katalizátor ártalmatlanításának nehézségeit. A hagyományos fémmentesítési eljárások a konverzió hatásfokát, a termékszelektivitást és az FKK mechanikai viselkedését bizonyítottan negatív irányba befolyásoló szennyezőket távolítják el.

Az US-4,686,197 sz. amerikai szabadalomban ismertett DEMET eljárás, továbbá az előzőekben vázolt eljárások a kimerült FKK katalizátorok fémmentesítésére olyan módszereket mutatnak be, amelyek minden szempontból és széles körben nem elfogadhatók. Esetükben az üzemi körülmények pontosan meg vannak szabva, azoktól eltérni nem lehet, így az eljárások a gyakorlatban csak korlátozottan alkalmazhatók. Ennek okán és egyéb okokból kifolyólag régóta jelentkező, mindezidáig azonban kielégítetlen igény áll fenn FKK katalizátorok fémmentesítésére és savas helyei számának növelésére szolgáló gazdaságosabb, hatékonyabb, egyszerűbb és biztonságosabban végrehajtható eljárásra. A találmány szerinti megoldásokkal célunk éppen ezen igények kielégítése.

A találmány tehát FKK katalizátorok savas helyei számának növelésére irányuló eljárásokra vonatkozik. Közelebbről tekintve, a találmány szerinti megoldások kimerült vagy friss FKK katalizátorok savas helyei számának növelésére, ezáltal a katalizátorok reakcióképességének és szelektivitásának javítására irányuló, vizes közegű kezelési eljárásokra vonatkoznak.

A találmány szerinti eljárás egyik változatánál vizet, foszforossav, foszforsav vagy ammónium-dihidrogén-foszfát közül választott, 0,1-3,0 tömeg%, előnyösen 0,2-1,5 tömeg% foszfort tartalmazó vegyületet, valamint timföld-trihidrát és alumínium-oxidok közül választott, 0,1-3,0 tömeg%, előnyösen 0,2-1,5 tömeg% alumíniumtartalmú alumíniumforrást tartalmazó vizes oldatot készítünk, amelyben az alumíniumforrás nyomnyi mennyiségű alkotórészként 1000 ppm-nél, előnyösen 200 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmaz. Az így előállított oldat pH-ját ammóniumvegyület vizes oldatának hozzáadásával a 3,0-12,0 tartományba, előnyösen a 3,25-5,0 tartományba eső értékre állítjuk be, majd az oldathoz 1-10 tömegrész vízre számítva 1 tömegrész friss vagy kimerült katalizátort adva vizes szuszpenziót készítünk. A kapott szuszpenziót ezt követően pH-jának stabilizálásához elegendő ideig, előnyösen 3-5 percig keverjük, majd a katalizátort a szuszpenzióból elkülönítjük. Az oldathoz célszerűen kénssav és kénsav közül választott, 0,1-3,0 tömeg% savat is adunk, az ammóniumvegyületet előnyösen ammónium-hidroxid és ammónium-szulfát közül választjuk. Az alumíniumforrást célszerűen hidrargillit, böhmít, bayerit, diaszpor és ezek származékai közül választjuk.

Továbbmenve, a találmány szerinti eljárás ezen változatánál a friss vagy a kimerült katalizátort előnyösen az oldat pH-jának az ammóniumvegyület vizes oldatával végzett beállítását megelőzően adjuk az oldathoz.

Továbbmenve, a kimerült katalizátort célszerűen vizes oldathoz adását megelőzően továbbá pirometallurgiai és/vagy hidrometallurgiai eljárással fémmentesítjük.

A találmány szerinti eljárás egy másik változatánál a vizes oldathoz előnyösen 4-10 tömegrész vízre számítva 1 tömegrész kimerült katalizátort adunk.

A találmány szerinti eljárás egy lehetséges újabb változatánál vizet, foszforossav, foszforsav vagy ammónium-dihidrogén-foszfát közül választott, 0,7-1,0 tömeg%, célszerűen 0,8 tömeg% foszfort tartalmazó vegyületet, valamint alumínium-trihidroxid, timföld-trihidrát, hidrargillit és alumínium-oxidok közül választott, 0,7-1,0 tömeg%, célszerűen 0,8 tömeg% alumíniumtartalmú alumíniumforrást tartalmazó vizes oldatot készítünk, amelyben az alumíniumforrás nyomnyi mennyiségű alkotórészként 1000 ppm-nél, előnyösen 200 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmaz. Az így előállított oldat pH-ját ammóniumvegyület vizes oldatának hozzáadásával a 3,25-5,0 tartományba eső értékre állítjuk be. Az oldathoz ezután 4-10, előnyösen 8 tömegrész

vízre számítva 1 tömegrész kimerült katalizátort adva vizes szuszpenziót készítünk, majd a kapott szuszpenziót pH-jának stabilizálásához elegendő ideig keverjük, és a katalizátort a szuszpenzióból elkülönítjük. Az oldathoz előnyösen kénessav és kénsav közül választott, 0,7-1,0 tömeg% savat is adunk, és a kimerült katalizátort célszerűen vizes oldathoz adását megelőzően továbbá pirometallurgiai és/vagy hidrometallurgiai eljárással fémmentesítjük.

Bár az eljárást kimerült FKK katalizátorok kezelésére dolgoztuk ki, azt találtuk, hogy alkalmazása friss katalizátorok esetén is előnyös lehet. A kívánt vizes szuszpenzió előállításához a katalizátort jellemzően keveréssel adjuk a vizes oldathoz.

A reakció gyors lefolyású. A szuszpenzió keverését a pH stabilizálódásáig folytatjuk. A pH stabilizálódásakor a javított katalizátor a szuszpenziótól elválik. Bár mosás nem szükséges, a találmány szerinti eljárás során a szuszpenzióból elkülönített katalizátort célszerűen vízzel mossuk, és a mosást előnyösen 100 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmazó elfolyó mosóvíz eléréséig folytatjuk.

A bemutatott eljárással kezelt FKK katalizátorok függetlenül attól, hogy használtak vagy frissek voltak-e, vizsgálataink szerint fokozottabb reakciókészséget és szelektivitást mutatnak, ami nyilvánvalóan a katalizátor felszínén a reakció számára szabad, hozzáadott vagy megnövelt savas helyek eredménye. A szóban forgó javulásokat úgy értük el, hogy nem volt szükség a hagyományos fémmentesítési eljárások komoly és drága pirometallurgiai lépéseire. A találmány szerinti, vizes közegű eljárások mindazonáltal a hagyományos pirometallurgiai és/vagy hidrometallurgiai eljárásokkal fémmentesített, kimerült FKK katalizátorok kezelésére is alkalmazhatók. Vagyis a találmány szerinti eljárásokkal sikerült kielégítenünk a hatásosabb fémmentesítési eljárások kidolgozására irányuló, régóta létező, mindeddig azonban kielégítetlen igényt.

A találmány szerinti eljárások olyan javított katalizátorokat eredményeznek, amelynek a korábbi eljárásokkal nyert katalizátorokhoz képest nagyobb reakcióképességgel és stabilitással rendelkeznek. A most ismertetett eljárásokkal előállított katalizátorok a dezaktiválással szemben ellenállóbbak és stabilitásuk is magasabb, miáltal a koks- és hidrogén-termelés egyaránt minimálisra csökkenthető, a katalitikus krakkolási teljesítmény pedig növelhető.

A találmány szerinti eljárások ezen és további előnyös jellemzőit a csatolt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen, ahol

- az 1-4. ábrák a reakcióképességben és a hidrotermális dezaktiválással szembeni ellenállásban elért növekedést szemléltetik négy különböző, széles körben változó egyensúlyi fémtartalommal jellemzett, találmány szerinti eljárással kezelt katalizátor esetében;
- az 5-7. ábrák rendre a motorbenzin-, a koks- és a gázszelektivitás javulását mutatják a találmány szerinti eljárásokkal kezelt katalizátor esetén, 787 °C-on 0, 4 és 16 óráig zajló gőzkezelést követően, a kezeletlen egyensúlyi állapotú katalizátorral összehasonlítva;
- a 8-10. ábrák rendre a cseppfolyós propán-bután gázzá (LPG), a könnyű nyersolajjá (LCO) és a nehéz nyersolajjá (HCO) való konverzióra vonatkozó, találmány szerinti eljárásokkal kezelt egyensúlyi állapotú katalizátorral elért javított eredményeket ábrázolják 787 °C-on 0, 4 és 16 óráig zajló gőzkezelést követően, a kezeletlen egyensúlyi állapotú katalizátorral elért eredményekhez képest;
- a 11. ábra a nehéz nyersolajjá (HCO) való konverzióban megkívánt, találmány szerinti eljárásokkal kezelt egyensúlyi állapotú katalizátorral elért csökkenést mutatja 787 °C-on 0, 4 és 16 óráig zajló gőzkezelést követően, a kezeletlen egyensúlyi állapotú katalizátorral összehasonlítva; végezetül
- a 12. és a 13. ábra rendre a könnyű és a nehéz nyersolaj (LCO/HCO) arányában, illetve az LPG + motorbenzin + LCO konverzióban a találmány szerinti eljárásokkal kezelt egyensúlyi állapotú katalizátorral elért növekedést szemlélteti, 787 °C-on 0, 4 és 16 óráig zajló gőzkezelést követően, a kezeletlen egyensúlyi katalizátorral összehasonlítva.

A találmány szerinti eljárásokat előnyös változatok kapcsán mutatjuk be, a találmány azonban nincs ezen megoldásokra korlátozva. Ellenkezőleg, a találmány valamennyi változatot, módosítást és ekvivalenst magában foglalja a csatolt igénypontokban meghatározottak szellemében.

A találmány szerinti megoldások FKK katalizátorok, különösképpen kimerült katalizátorok savas helyei számának növelésére szolgáló javított eljárásokhoz kapcsolódnak. A találmány szerinti eljárásokban az FKK katalizátort foszfor- és alumíniumforrást egyaránt tartalmazó vizes oldattal kezeljük, amely vizes oldat az előírt fel-

tételek mellett nyomnyi mennyiségű alkotórészként legfeljebb mintegy 1000 ppm kloridot tartalmaz.

A találmány szerinti eljárásokban vizet, körülbelül 0,1-3,0 tömeg% foszforsavat, körülbelül 0,1-3,0 tömeg% alumíniumot, valamint opcionálisan körülbelül 0,1-3,0 tömeg% kénessavat tartalmazó vizes oldatot készítünk. Az oldat előnyösen körülbelül 0,2-1,5 tömeg% foszfort és alumíniumot tartalmaz. A foszfor és az alumínium előnyösebben körülbelül 0,7-1,0 tömeg%-ban, ennél előnyösebben pedig körülbelül 8000 ppm koncentrációban van jelen. Az opcionálisan alkalmazott kénessav vagy kénsav előnyösen ugyanolyan koncentrációban van jelen, mint a foszfor és az alumínium.

A foszfor forrását előnyösen foszforossav, foszforsav és ammónium-dihidrogén-foszfát közül választjuk, a foszfor forrásaként legelőnyösebben foszforsavat használunk. Az alumíniumot alumínium-trihidrátok és alumínium-oxidok alkotta csoportból választott alumíniumforrás biztosítja, amit ezen kívül nyomnyi mennyiségű alkotórészként alacsony, előnyösen legfeljebb 1000 ppm nagyságú kloridkoncentráció jellemez. Az alumínium-trihidrát lehet hidrargillit típusú timföld, böhmít típusú timföld, bayerit típusú timföld, diaszpor típusú timföld, valamint ezek származékai. Alumíniumforrásként előnyösen alumínium-trihidrátot, ennél előnyösebb hidrargillit típusú timföldet használunk. Az alumíniumforrás nyomnyi mennyiségű alkotórészként legfeljebb mintegy 200 ppm kloridot tartalmaz.

A találmány szerinti eljárásokban a sav és az alumínium vizes oldatának pH-ját ammónium-hidroxid hozzáadásával körülbelül a 3-12 tartományba, előnyösebben pedig körülbelül a 3,25–5,0 tartományba állítjuk be. Bár előnyös, ha a pH beállítás a katalizátornak az oldathoz adását megelőzően történik, a találmány szerinti eljárások egyik lehetséges változatánál a katalizátort a vizes oldathoz a pH beállítását megelőzően is hozzáadhatjuk.

Az FKK katalizátort a beállított pH-jú vizes oldathoz körülbelül 1 rész katalizátor és körülbelül 1-10 rész víz tömegarányban adjuk, vizes szuszpenziót képezve. A találmány szerinti eljárások további előnyös változatainál a vizes oldathoz körülbelül 4-10 rész vízre számítva körülbelül 1 rész katalizátort adunk hozzá.

Bár azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárásokkal a friss katalizátorok savas helyeinek száma növelhető, a találmány szerinti megoldások kimerült katalizáto-

rok feldolgozására különösen hasznosak. A találmány szerinti eljárás nikkellel erősen szennyezett kimerült katalizátorok feldolgozásánál bizonyult a leghasznosabbnak a gyakorlatban. Bár a kimerült katalizátorok hagyományos pirometallurgiai vagy hidrometallurgiai fémmentesítési eljárással való kezelésére jelen esetben nincsen szükség, a találmány szerinti vizes közegű kezelési eljárások például az US-4,686,197 sz. amerikai szabadalomban ismertetett eljárásokkal kezelt kimerült katalizátorok savas helyei számának növelésére is hatásosan alkalmazhatók.

A katalizátornak a beállított pH-jú vizes oldathoz való hozzáadását követően a kapott szuszpenziót az oldat pH-jának stabilizálódásáig keverni, vagy egyéb módon elegyíteni kell. A stabilizálódás jellemzően körülbelül a 3,25-5,0 pH tartományban következik be. A pH bármilyen hagyományos módon, például hagyományos pH mérővel követhető. A pH stabilizációja jellemzően körülbelül 1-10 percnyi, általában körülbelül 3-5 percnyi keverés után következik be. Úgy találtuk, hogy a pH stabilizálódását követően alkalmazott további keverés az elért eredményekben további szignifikáns javulást már nem okoz.

Miután a vizes szuszpenzió pH-ja stabilizálódott, a kezelt katalizátort a vizes oldattól bármilyen hagyományos módon, pl. szűréssel elválaszthatjuk. A leszűrt katalizátor mosását szükségtelennek találtuk, mindazonáltal amennyiben mosásra lenne szükség, a leszűrt katalizátort vízzel előnyösen addig moshatjuk, amíg az elfolyt mosóvízből legfeljebb 100 ppm kloridot lehet kimutatni.

A vázolt eljárás az FKK katalizátorok savas helyeinek számát szignifikánsan megnöveli, a vele kezelt kimerült vagy friss FKK katalizátorok a kezeletlen vagy korábbi eljárásokkal kezelt kimerült katalizátorokhoz képest nagyobb reakcióképességet és stabilitást mutatnak. Az eljárást az alábbiakban számos speciális példán keresztül kívánjuk bemutatni. Az alábbi példák a találmány szerinti eljárásokat mutatják be, és az azokkal elért javított eredményeket illusztrálják szemléletesen.

Katalizátor kezelésére szolgáló módszerek

1. példa: Foszforsavat és alumíniumot tartalmazó vizes oldatot készítettünk keverőlapáttal felszerelt tiszta tartályba 2400 ml vizet adva. Állandó keverés mellett 13 ml (99,99% savtartalmú) foszforsavat és 21 g alumínium-trihidroxidot adtunk hozzá. A kapott vizes oldatot 5 percig, illetve az alumínium oldódásáig kevertük. Az oldat pH-ját folyamatos keverés közben ammónium-hidroxid hozzáadásával körülbelül 5,0

értéküre növeltük. A beállított pH-jú oldathoz ugyancsak folyamatos keverés mellett 300 g katalizátort adva vizes szuszpenziót készítettünk. Követtük a vizes szuszpenzió pH-ját, és a pH stabilizálódásakor a szuszpenziót a kezelt katalizátornak a vizes oldattól való elválasztása céljából szűrőn átszűrtük. A leszűrt, kezelt katalizátort kétszer egymás után, alkalmanként mintegy 1200 ml vízzel átmostuk.

2. példa: Az 1. példa szerinti folyamatot ismételtük meg azzal a különbséggel, hogy a foszforsavat 13 ml (99,99% savtartalmú) foszforossavval helyettesítettük.

3. példa: Az 1. példa szerinti folyamatot ismételtük meg azzal a különbséggel, hogy a foszforsavat 25 g ammónium-dihidrogén-foszfáttal helyettesítettük.

4. példa: Az 1. példa szerinti folyamatot ismételtük meg azzal a különbséggel, hogy a foszfort és alumíniumot tartalmazó oldathoz 324 ml (6% savtartalmú) kénesavat is hozzáadtunk.

5. példa: Az 1. példa szerinti folyamatot ismételtük meg azzal a különbséggel, hogy a foszfor mennyiségét megkétszereztük.

6. példa: Az 1. példa szerinti folyamatot ismételtük meg azzal a különbséggel, hogy az alumínium mennyiségét megkétszereztük.

7. példa: Az 1. példa szerinti folyamatot ismételtük meg azzal a különbséggel, hogy az alumínium és a foszfor mennyiségét egyaránt kétszeresére növeltük.

Az ismertetett módszerekkel különféle katalizátorokat kezeltünk, melyek friss katalizátorok (FKAT), továbbá számos különböző forrásból származó egyensúlyi állapotú, kimerült katalizátorok (EKAT) voltak. Ezen katalizátorokat, valamint összehasonlításként friss és kezeletlen katalizátort, továbbá a hagyományos DEMET eljárással kezelt katalizátort (DKAT) vizsgáltunk a teljesítmény megállapítására.

Vizsgálati módszerek

Az előzőekben ismertetett eljárással kezelt katalizátorok várt teljesítményét hagyományos mikroaktivitási vizsgálatot (MAT) és a területen járatos szakember számára ismert, friss, kimerült, illetve fémmentesített katalizátorok vizsgálatára használatos gőzkezelési körülményeket alkalmazva határoztuk meg. Ennek során a katalizátort 100 %-osan telített vízgőzzel körülbelül 787 °C hőmérsékleten kezeltük. A gőzkezelés előtti és a gőzkezelés után 4 órával felvett eredményeket összehasonlítva a katalizátor hidrotermális stabilitására utaló adatokat kapunk. A hagyományos gőzkezelési eredmények kiegészítéseképpen sokkal szigorúbb vizsgálatot végeztünk

a katalizátor gőzkezelését 16 órán keresztül folytatva. A hidrotermális stabilitás meghatározására alkalmazható további vizsgálati módszerek például a rögzített folyadékágyas vizsgálat, a félüzemi méretű FKKB-ben elvégzett vizsgálat, a módosított MAT és a dezaktiválás ciklikus vizsgálata.

Megállapítottuk, hogy a fentiekben ismertetett MAT hőmérséklet, gőz és időtartam igénybevételét elviselő katalizátor hasonlóan viselkedne ciklusos dezaktiválási vagy félüzemi FKKB-ben lefolytatott vizsgálatban is. Ennek megfelelően a katalizátor stabilitásának kimutatására az előzőekben ismertetett eljárással kezelt katalizátorokon hagyományos gőzkezelést, valamint 4 és 16 óra időtartamú gőzkezelést magában foglaló MAT-ot hajtunk végre. Az összehasonlítás céljából ugyanezeket a vizsgálatokat kezeletlen friss és egyensúlyi állapotú, kimerült katalizátorokon, továbbá hagyományos DEMET eljárásokkal kezelt kimerült katalizátorokon is elvégeztük.

Teljes kihozatalú MAT-okat végeztünk többféle friss és egyensúlyi állapotú katalizátoron, valamint a találmány szerint eljárással kezelt (friss vagy egyensúlyi állapotú) katalizátorokon. A vizsgálatokat a gőzkezelést megelőzően, továbbá 4 és 16 óráig 100 %-os telítettségű vízgőzben, 787 °C hőmérsékleten zajló gőzkezelés után végeztük. Többféle fémszennyezőest tartalmazó katalizátort használtunk. Az egyensúlyi állapotú katalizátor szennyezettségét 2500 ppm - 1,6 tömeg% tartományba eső nikkel- és a vanádiumkoncentráció jellemzi, amint azt az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Fém tartalom (ppm)			
Katalizátor	Nikkel	Vanádium	Ni + V
E	510	1990	2500
A	7350	797	8147
G	4620	5220	9840
C	15550	445	15995

A vizsgálatok bőséges adatot biztosítanak a friss, a kimerült és a kezelt katalizátor hidrotermális dezaktiválással szembeni ellenállásának pontos meghatározására. A későbbiekben részletezendő, változatlan körülmények között kapott és a csatolt ábrákban és táblázatokban bemutatott MAT eredmények a katalizátor teljesítményének javulását mutatják, amit a szóban forgó katalizátoroknak a találmány szerinti eljárással végrehajtott kezelésével értünk el.

Szignifikánsan jobb konverziót figyeltünk meg a találmány szerinti eljárást széles tartományú fémszennyezéssel jellemzett egyensúlyi állapotú katalizátorokat használva. Az 1-4. ábrák a találmány szerinti eljárások egyikével kezelt, 1. táblázatban felsorolt (0,25-1,60 tömeg% tartományba eső kiindulási nikkel- és vanádiumszennyezettséget mutató) A, E, G és C katalizátorokkal elért javított konverziót szemléltetik. A 16 órás gőzkezelést követően a kezelt katalizátorok szignifikánsan magasabb, mintegy 8-18 %-kal megnövekedett teljes konverziós arányt mutattak a kezeletlen, egyensúlyi állapotú katalizátorok teljes konverziós arányához képest.

Az 5-13. ábrák a találmány szerinti eljárások egyikével kezelt szemléltető (mintegy 0,8 tömeg% egyesített nikkel- és vanádiumtartalommal bíró) A egyensúlyi állapotú katalizátor alkalmazásával elért javulásokat szemléltetik. A szóban forgó ábrákon a kezeletlen A egyensúlyi állapotú katalizátorral, illetve a találmány szerint kezelt A egyensúlyi állapotú katalizátorral gőzkezelés nélkül, valamint a fentiek szerint 4 és 16 óráig zajló gőzkezelést követően nyert eredmények összehasonlítása történik meg. A motorbenzin, a koks és a száraz gáz szelektivitás javult. Az 5. ábra az motorbenzin-konverzió elért növekedését mutatja, a 6. és a 7. ábra a koks-, illetve a gázképződés kívánatos csökkenését ábrázolja.

A 8-10. ábrák a 0, 4 és 16 órás gőzkezelést követően nyert eredményeket mutatják kezelt és kezeletlen A egyensúlyi állapotú katalizátorra. A 8. és a 9. ábra rendre az LPG-vé, illetve az LCO-vá való konverzió javulását mutatja. Az LPG-tartalom 16 óra gőzkezelés után majdnem megkétszereződött, míg az LCO-tartalom közel azonos maradt, nagyobb konverzió mellett. A 10. ábra a HCO-vá való konverzió kívánatos csökkenését ábrázolja. A HCO-termelődés a 16 órás gőzkezelés után közel felére csökkent, magasabb teljes konverzió mellett.

A 11. ábra a HCO-termelődés szignifikáns csökkenését mutatja, ami a koks tartalom enyhe növekedésével jár együtt, ha a kezeletlen A egyensúlyi állapotú katalizátort a találmány szerinti eljárások egyikével kezelt ugyanilyen katalizátorral hasonlítjuk össze. Amint látható, a találmány szerinti kezelés alkalmazása esetén a HCO-vá való konverzió közel felére csökken. A 12. ábra a könnyű és a nehéz nyersolaj arányában (LCO/HCO) jelentkező előnyös növekedést mutat, ami a találmány szerinti kezelés alkalmazásának eredménye. Végül a 13. ábra a legkívánatosabb termékek, vagyis a cseppfolyós propán-bután gáz, a motorbenzin és a könnyű nyersolaj

termelődésében a találmány alkalmazásának hatására beálló növekedést szemlélte-ti.

Összefoglalva: az 5-13. ábrák a kívánatos végtermékek konverziójának és termelődésének növekedését mutatják a nemkívánatos termékek csökkenő termelődése mellett, amit a találmány szerinti eljárással kezelt egyensúlyi állapotú katalizátorral értünk el. Továbbmenve, az 5-13. ábrák nem csupán egy kezdeti növekedést mutatnak, hanem olyat ami a katalizátorok 4 és 16 órás gőzkezelése után is megmarad. Ez utóbbi a kezelt katalizátoroktól elvárt hidrotermális stabilitás növekedését jelzi.

A találmány szerinti, és 1-7. példákban ismertetett módszerek alkalmazásával az 1. táblázatban összefoglalt katalizátorokkal elért eredményeket az alábbiakban ismertetendő táblázatokban és az azokhoz kapcsolódó megjegyzésekben mutatjuk be.

Egy kísérletsorozatban az alacsony nikkel- és vanádiumszennyeződéssel (510 ppm nikkel és 1990 ppm vanádium) jellemzett E katalizátort tekintettük. A gőzkezelés előtt, és a fent említett 100 %-os telítettségű gőzzel 787 °C hőmérsékleten 4 és 16 óráig végzett gőzkezelés után MAT-okat végeztünk. Vizsgálatokat végeztünk ugyanakkor kezeletlen egyensúlyi állapotú katalizátorokon, továbbá a szokásos fémmmentesítéssel vagy a találmány szerinti eljárásokkal kezelt egyensúlyi állapotú katalizátorokon. Az alábbi táblázatok a konverzió arányát mutatják be, a száraz gáz-, az LPG-, a motorbenzin-, az LCO-, a szuszpenzió- és a kokszképződés százalékos megoszlásával kísérve összehasonlítási célzattal. A kezeletlen E egyensúlyi állapotú katalizátorra vonatkozó eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze. A hagyományos fémmmentesítési eljárással kezelt E egyensúlyi állapotú katalizátor felhasználásával nyert eredményeket a 3. táblázat összegzi. A 4. táblázat a találmány szerinti, 1. példában ismertetett módon kezelt E egyensúlyi állapotú katalizátorral elért eredményeket foglalja össze, míg az 5. táblázat a találmány szerinti, 2. példában ismertetett módon kezelt E egyensúlyi állapotú katalizátorra vonatkozó eredményeket tartalmazza, ahol a katalizátort a találmány szerinti kezelését megelőzően hagyományos fémmmentesítési eljárásnak vetettük alá.

2. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
EKAT E	0	4	16
Konverzió (%)	71,4	69,5	58,2
Száraz gáz (%)	2,5	3,0	2,3
LPG (%)	17,5	14,7	13,2
Motorbenzin (%)	43,8	44,5	37,5
LCO (%)	16,9	18,0	20,1
Szuszpenzió (%)	11,7	12,5	21,8
Koksz (%)	7,6	7,3	5,2

3. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
DEMET	0	4	16
Konverzió (%)	74,0	70,3	66,5
Száraz gáz (%)	2,3	2,0	1,7
LPG (%)	20,2	16,5	16,6
Motorbenzin (%)	44,3	48,2	45,5
LCO (%)	14,5	17,3	17,6
Szuszpenzió (%)	11,5	12,4	16,0
Koksz (%)	7,2	3,5	2,7

4. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa	0	4	16
Konverzió (%)	70,6	69,9	60,3
Száraz gáz (%)	3,0	2,5	2,2
LPG (%)	17,0	13,1	8,8
Motorbenzin (%)	45,3	48,1	45,9
LCO (%)	15,8	17,1	19,9
Szuszpenzió (%)	13,6	13,0	19,9
Koksz (%)	5,3	6,2	3,3

5. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
2. példa, előtte DEMET	0	4	16
Konverzió (%)	75,6	68,1	63,1
Száraz gáz (%)	2,4	1,6	1,5
LPG (%)	19,2	14,2	12,3
Motorbenzin (%)	46,4	50,3	47,3
LCO (%)	14,8	17,7	18,0
Szuszpenzió (%)	9,6	14,2	18,9
Koksz (%)	7,6	1,9	2,0

A 2-5. táblázatok a találmány szerinti eljárásokkal kezelt egyensúlyi katalizátorral teljes konverzióban elért szignifikáns javulást mutatnak. Emellett azok a kívánt termékek, például motorbenzin termelődésének növekedését mutatják a nemkívánatos termékek, például koksz csökkenésével egyidejűleg.

A találmány szerinti, 1-7. példákban ismertetett módszerek alkalmazásával elért javulásokat illusztrálандó az 1. táblázatban szereplő egyensúlyi állapotú, mintegy 0,8 tömeg% átlagos nikkel- és vanádiumszennyezést (7350 ppm nikkel és 797 ppm vanádium) tartalmazó A katalizátorral újabb vizsgálatsorozatot végeztünk el. Az egyensúlyi állapotú katalizátort egyik esetben 843 °C-on 4 óráig kalcináltuk, míg egy másik esetben a találmány szerinti, 1. példában ismertetett eljárással történő kezelé-

sét megelőzően hagyományos fémmentesítési eljárásnak vetettük alá. Végezetül azt tapasztaltuk, hogy friss katalizátort találmány szerinti eljárással kezelve szintén jobb eredményeket sikerült elérnünk. Az A katalizátorral, az annak különféle kezelése után kapott eredményeket a 6-15. táblázatokban foglaltuk össze.

6. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
EKAT A	0	4	16
Konverzió (%)	56,8	46,9	37,9
Száraz gáz (%)	1,7	1,9	1,9
LPG (%)	12,8	9,4	6,9
Motorbenzin (%)	35,7	31,2	25,0
LCO (%)	21,6	22,6	20,4
Szuszpenzió (%)	21,6	30,5	41,7
Koksz (%)	6,6	4,4	4,1

7. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa	0	4	16
Konverzió (%)	73,3	65,2	56,2
Száraz gáz (%)	3,0	3,2	2,2
LPG (%)	18,7	15,9	11,7
Motorbenzin (%)	40,1	40,7	38,0
LCO (%)	13,4	16,7	17,5
Szuszpenzió (%)	13,4	18,1	26,3
Koksz (%)	11,4	5,5	4,3

8. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa, kalci- nálás után	0	4	16
Konverzió (%)	74,8	68,5	60,4
Száraz gáz (%)	3,1	2,3	1,9
LPG (%)	20,8	15,8	12,4
Motorbenzin (%)	45,2	47,4	44,2
LCO (%)	14,3	16,1	17,7
Szuszpenzió (%)	10,9	15,4	21,9
Koksz (%)	5,8	3,0	1,9

9. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa, DEMET után	0	4	16
Konverzió (%)	69,1	69,2	61,0
Száraz gáz (%)	3,3	2,6	1,8
LPG (%)	16,0	15,3	13,4
Motorbenzin (%)	42,6	47,6	44,7
LCO (%)	14,7	15,0	16,6
Szuszpenzió (%)	16,2	15,8	22,4
Koksz (%)	7,1	3,7	1,1

A 6-9. táblázatok a kívánt termékek, leginkább az LPG és a motorbenzin megnövekedett konverzióját és megnövekedett termelődését mutatják, amit a találmány szerinti kezelési eljárás alkalmazása eredményez. A 6. táblázat kezeletlen, egyensúlyi állapotú A katalizátorral kapott konverziós és MAT eredményeket tartalmaz. Az 1. példában szereplő eljárással kezelt katalizátor szolgáltatja javított eredményeket a 7. táblázat foglalja össze. A 8. és a 9. táblázat rendre a katalizátorral

nyert azon eredményeket mutatja, melyeket a katalizátor 843 °C-on 4 óráig tartó kalcinálását, illetve hagyományos fémmentesítésnek való alávetése után végzett, 1. példa szerinti eljárással történő további javítását követően kaptunk. Nemcsak a teljes konverzió nőtt meg, de a kívánatos LPG- és motorbenzin-frakció mennyisége is szignifikánsan nőtt, miközben a nemkívánatos szuszpenzió és kokszt mennyisége szignifikánsan csökkent.

A 3-7. példákban ismertetett eljárással kezelt, egyensúlyi állapotú A katalizátorral elért eredményeket a 10-14. táblázatokban foglaltuk össze.

10. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
3. példa	0	4	16
Konverzió (%)	73,9	65,0	59,8
Száraz gáz (%)	3,4	2,4	2,1
LPG (%)	20,8	15,7	13,6
Motorbenzin (%)	41,3	44,2	42,0
LCO (%)	13,3	15,2	15,5
Szuszpenció (%)	12,9	19,8	24,6
Kokszt (%)	8,3	2,7	2,1

11. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
4. példa	0	4	16
Konverzió (%)	67,4	54,2	44,6
Száraz gáz (%)	2,4	1,7	1,4
LPG (%)	18,4	12,9	9,2
Motorbenzin (%)	38,2	36,3	31,9
LCO (%)	13,7	15,3	15,9
Szuszpenció (%)	19,0	30,5	39,5
Kokszt (%)	8,4	3,3	2,1

12. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
5. példa	0	4	16
Konverzió (%)	66,2	63,5	55,6
Száraz gáz (%)	2,0	1,7	1,5
LPG (%)	16,4	16,1	13,6
Motorbenzin (%)	40,4	42,2	38,1
LCO (%)	12,6	14,9	15,9
Szuszpenció (%)	21,2	21,6	28,5
Kokszt (%)	7,4	3,6	2,4

13. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
6. példa	0	4	16
Konverzió (%)	70,5	61,0	47,9
Száraz gáz (%)	2,4	1,4	1,5
LPG (%)	18,2	12,1	11,8
Motorbenzin (%)	41,1	43,1	32,9
LCO (%)	14,6	16,7	16,0
Szuszpenció (%)	14,9	22,3	36,2
Kokszt (%)	8,8	4,4	1,6

14. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
7. példa	0	4	16
Konverzió (%)	71,2	62,6	45,9
Száraz gáz (%)	2,2	2,3	1,2
LPG (%)	19,9	17,7	9,8
Motorbenzin (%)	39,4	39,0	33,5
LCO (%)	13,9	14,5	15,9
Szuszpenzió (%)	14,9	22,9	38,1
Koksz (%)	9,7	3,5	1,5

Ismételten látható, hogy a 3-7. példákban ismertetett eljárásokkal kezelt katalizátor esetében – mind kiindulásként, mind pedig a gőzkezelés után – a teljes konverzió megnövekedett. Növekedett továbbá a kívánatos termékek, például az LPG és a motorbenzin termelődése, miközben a kokszképződés szignifikánsan csökkent.

Továbbmenve, a 15. táblázat a találmány szerinti eljárással, konkrétan a 2. példában bemutatott módon kezelt friss A katalizátor megnövekedett hidrotermikus stabilitását és konverzióját mutatja. A teljes konverziós arány a katalizátor 16 órás gőzkezelésnek való alávetését követően 70 % felett marad, mintegy 50 %-os motorbenzin konverzió mellett. A száraz gázzá, az LPG-vé és a motorbenzinné való konverzió valójában meghaladja a 70 %-ot, és legfeljebb 2 %-os kokszkonverzió figyelhető meg.

15. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
2. példa (friss)	0	4	16
Konverzió (%)	85,7	78,7	71,9
Száraz gáz (%)	5,4	3,3	2,2
LPG (%)	28,2	23,8	19,0
Motorbenzin (%)	43,8	48,1	49,0
LCO (%)	9,5	13,8	16,9
Szuszpenzió (%)	4,8	7,6	11,3
Koksz (%)	8,4	3,5	1,6

A 16-18. táblázatok az 1. táblázatban szereplő, összességében mintegy 1 tömeg% nikkel és vanádiummal (4620 ppm nikkel és 5220 ppm vanádium) szennyezett G katalizátoron végrehajtott kezeléseket követően végzett vizsgálatok eredményeit tartalmazzák.

16. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
EKAT G	0	4	16
Konverzió (%)	56,8	43,8	35,3
Száraz gáz (%)	2,6	2,4	2,1
LPG (%)	13,4	8,4	5,0
Motorbenzin (%)	35,3	26,0	19,4
LCO (%)	22,9	22,1	19,0
Szuszpenzió (%)	20,3	34,1	45,7
Koksz (%)	5,5	6,9	8,9

17. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa	0	4	16
Konverzió (%)	63,2	55,7	41,2
Száraz gáz (%)	2,7	2,6	2,6
LPG (%)	15,5	11,5	6,9
Motorbenzin (%)	39,0	38,4	29,2
LCO (%)	14,7	17,7	19,3
Szuszpenzió (%)	22,1	26,6	39,5
Koksz (%)	6,2	3,2	2,6

18. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa, kalci- nálás után	0	4	16
Konverzió (%)	72,2	62,5	52,5
Száraz gáz (%)	2,9	2,4	2,0
LPG (%)	18,9	13,8	10,0
Motorbenzin (%)	39,0	41,1	37,2
LCO (%)	13,6	16,5	18,1
Szuszpenzió (%)	14,2	21,0	29,7
Koksz (%)	11,3	5,2	2,9

19. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
5. példa, DEMET után	0	4	16
Konverzió (%)	72,3	58,8	44,8
Száraz gáz (%)	2,3	2,0	1,9
LPG (%)	19,5	13,5	8,3
Motorbenzin (%)	44,8	40,2	32,2
LCO (%)	13,6	16,5	18,1
Szuszpenzió (%)	14,1	24,7	37,1
Koksz (%)	5,8	3,1	2,4

A 16. táblázatban összefoglalt, egyensúlyi állapotú G katalizátorral kapott eredmények összehasonlíthatók ugyanezen katalizátornak a találmány szerinti eljárások egyikével lefolytatott kezelését követően nyert és a 17-19. táblázatokban összefoglalt eredményekkel. A 17. táblázatban összefoglalt eredményekhez a katalizátort az 1. példában leírt eljárással kezeltük. A 18. táblázatban összefoglalt eredményekhez a katalizátort 1. példában ismertetett eljárással való kezelését megelőzően kalcináltuk. Végül a 19. táblázatban összefoglalt eredményekhez a katalizátort

hagyományos fémmentesítési eljárásnak vetettük alá az 5. példában leírt eljárással lefolytatott kezelést megelőzően. Valamennyi esetben látható, hogy mind a kiindulási, mind pedig a gőzkezelés utáni teljes konverzió szignifikánsan megnövekedett. Emellett növekedett a kívánt termékekké, például motorbenzinné vagy LPG-vé való konverzió, miközben a kevésbé kívánatos termékekké, például szuszpenzióvá és a koksszá való konverzió csökkent. A kokszttermelődés gyakorlatilag több mint kétharmadával csökkent, miközben a motorbenzin-termelődés több mint felével nőtt.

A találmány szerinti kezelés hatását megvizsgáltuk az 1. táblázatban szereplő, mintegy 1,6 tömeg% nikkellel és vanádiummal (15550 ppm nikkel és 445 ppm vanádium) szennyezett egyensúlyi állapotú C katalizátorra is. Vonatkozó eredményeinket a 20-23. táblázatokban foglaltuk össze.

20. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
EKAT C	0	4	16
Konverzió (%)	62,3	50,2	46,5
Száraz gáz (%)	1,8	1,7	1,4
LPG (%)	13,4	7,1	7,8
Motorbenzin (%)	36,2	34,5	33,1
LCO (%)	16,7	17,8	19,0
Szuszipenzió (%)	21,0	32,0	34,5
Koksz (%)	8,9	6,9	4,2

21. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa	0	4	16
Konverzió (%)	71,6	66,1	60,2
Száraz gáz (%)	2,7	2,2	2,3
LPG (%)	17,4	15,0	13,7
Motorbenzin (%)	42,0	44,6	40,8
LCO (%)	15,0	16,6	17,1
Szuszipenzió (%)	13,4	17,3	22,7
Koksz (%)	9,5	4,3	3,4

22. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa, DEMET után	0	4	16
Konverzió (%)	77,5	70,3	57,9
Száraz gáz (%)	3,4	2,4	2,4
LPG (%)	25,3	22,6	16,0
Motorbenzin (%)	38,8	42,1	36,7
LCO (%)	12,5	14,7	16,1
Szuszipenzió (%)	10,0	14,9	26,0
Koksz (%)	10,6	3,2	2,9

23. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
5. példa	0	4	16
Konverzió (%)	70,1	60,5	58,0
Száraz gáz (%)	2,8	1,8	2,4
LPG (%)	16,7	15,1	13,4
Motorbenzin (%)	39,2	39,6	39,6
LCO (%)	13,7	16,4	16,1
Szuszipenzió (%)	16,2	23,1	25,8
Koksz (%)	11,5	4,1	2,6

A 20. táblázat a kezeletlen, egyensúlyi állapotú C katalizátor használatát követően kapott MAT eredményeket foglalja össze. Ezen eredményeket összehasonlítva a 21-23. táblázatok ugyanezen egyensúlyi állapotú katalizátor esetében, annak 1., illetve 5. példákban leírt eljárásokkal való kezelését követően kapott eredményekkel, láthatjuk, hogy a találmány szerinti kezelési eljárások alkalmazásával megnövelhető a teljes konverzió, a kívánt frakciókból, például LPG-ből és motorbenzinből több termelődik, miközben a kevésbé kívánatos kokszt és szuszpenzió kisebb mennyiségekben termelődnek.

Végezetül a 24-26. táblázatokban a friss C katalizátorral elért eredményeket foglaltuk össze. A kezeletlen friss C katalizátorral kapott eredményeket tartalmazó 24. táblázatot a 25. és 26. táblázatokkal vethetjük össze. A 25. és 26. táblázatokban rendre a találmány szerinti, 1. példában ismertetett eljárással kezelt friss C katalizátorra vonatkozó eredményeket szemléltetjük hagyományos fémmentesítés nélkül, illetve annak alkalmazását követően.

24. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
Friss C	0	4	16
Konverzió (%)	87,7	65,8	57,4
Száraz gáz (%)	4,1	1,9	1,3
LPG (%)	34,3	18,4	13,5
Motorbenzin (%)	26,7	42,5	40,7
LCO (%)	4,9	20,1	20,5
Szuszenzió (%)	7,4	14,2	22,1
Kokszt (%)	22,6	2,9	1,9

25. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa (Friss)	0	4	16
Konverzió (%)	87,8	76,6	70,7
Száraz gáz (%)	5,0	2,4	1,6
LPG (%)	33,8	20,0	18,1
Motorbenzin (%)	21,1	48,8	49,1
LCO (%)	3,2	13,6	15,0
Szuszpenzió (%)	9,0	9,8	14,2
Koksz (%)	27,9	5,4	1,9

26. táblázat

	Gőzkezelés 787 °C-on (óra)		
1. példa, előtte DEMET	0	4	16
Konverzió (%)	93,8	75,0	67,8
Száraz gáz (%)	6,2	3,8	1,3
LPG (%)	34,9	21,4	16,5
Motorbenzin (%)	26,7	45,3	47,6
LCO (%)	3,8	13,6	16,5
Szuszpenzió (%)	2,4	11,4	15,7
Koksz (%)	26,0	4,4	2,5

Nyilvánvaló, hogy a találmány szerinti eljárás alkalmazása a friss katalizátor-nál ahhoz hasonló javulást okoz, mint amelyet korábban az egyensúlyi állapotú katali-zátorok esetében figyelhattunk meg. A teljes konverzió megnövekedett, a kívánatos motorbenzin- és LPG-frakció mennyisége szintén növekedett. Az LCO-vá és a szuszpenzióvá való konverzió csökkent, míg a koksztermelésben nem történt vál-tozás.

Összefoglalásképpen elmondhatjuk, hogy a találmány szerinti eljárás a maxi-málisan elérhető reakcióképesség szignifikánsan nagyobb hányadát állítja vissza, mint a hagyományos fémmentesítési eljárások. Az alacsony dezaktiválási sebessé-gek és a magasabb MAT konverziók kombinációja arra utal, hogy a találmány sze-rinti eljárásokkal kezelt katalizátorok a kereskedelmi alkalmazásokban használatos, hagyományos fémmentesítési módszerekkel újrahasznosított katalizátoroknál job-bak. Ennélfogva egy adott FKKB aktivitásának és teljesítményének fenntartásához kisebb mennyiségű friss katalizátorra van szükség.

A területen járatos szakember számára nyilvánvaló, hogy az előzőekben is-mertetett célszerű eljárásváltozatokon számos módosítás és változtatás végezhető a anélkül, hogy a találmány alapötletétől és az igényelt oltalmi körtől eltávolodnánk. Az eljárások egyes lépései például egymással felcserélhetők. Bár előnyös, ha a vizes oldat pH-ját a katalizátor hozzáadása előtt állítjuk be, elfogadható eredmények ér-hetők el például akkor is, ha a katalizátort azt megelőzően adjuk a vizes oldathoz, hogy a vizes oldat pH-ját ammónium-hidroxid hozzáadásával beállítottuk volna. Va-

gyis az igényelt oltalmi kör nem korlátozódik csupán az előzőekben ismertetett előnyös változatokra, hanem kiterjed azok valamennyi, igénypontok tartalmán belül eső módosítására is.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Vizes közegű eljárás fluidizációs katalitikus krakkolás (FKK) során alkalmazott, kimerült katalizátor savas helyei számának növelésére, *azzal jellemezve*, hogy vizet, foszforossav, foszforsav vagy ammónium-dihidrogén-foszfát közül választott, 0,1-3,0 tömeg% foszfort tartalmazó vegyületet, valamint timföld-trihidrát és alumínium-oxidok közül választott, 0,1-3,0 tömeg% alumíniumtartalmú alumíniumforrást tartalmazó vizes oldatot készítünk, amelyben az alumíniumforrás nyomnyi mennyiségű alkotórészként 1000 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmaz;

az így előállított oldat pH-ját ammóniumvegyület vizes oldatának hozzáadásával a 3,0-12,0 tartományba eső értékre állítjuk be; majd

az oldathoz 1-10 tömegrész vízre számítva 1 tömegrész kimerült katalizátort adva vizes szuszpenziót készítünk;

a kapott szuszpenziót pH-jának stabilizálásához elegendő ideig keverjük; és a katalizátort a szuszpenzióból elkülönítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldathoz kénsav és kénsav közül választott, 0,1-3,0 tömeg% savat is adunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ammóniumvegyületet ammónium-hidroxid és ammónium-szulfát közül választjuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pH-t a 3,25-5,0 tartományba eső értékre állítjuk be.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vizes oldat foszfortartalmát és alumíniumtartalmát egyaránt 0,2-1,5 tömeg%-ra állítjuk be.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szuszpenziót 3-5 perc időtartamig keverjük.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kimerült katalizátort az oldat pH-jának az ammóniumvegyület vizes oldatával végzett beállítását megelőzően adjuk az oldathoz.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy nyomnyi mennyiségű alkotórészként 200 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmazó alumíniumforrást alkalmazunk.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kimerült katalizátort vizes oldathoz adását megelőzően továbbá pirometallurgiai és/vagy hidrometallurgiai eljárással fémmentesítjük.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szuszpenzióból elkülönített katalizátort vízzel mossuk.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mosást 100 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmazó elfolyó mosóvíz eléréséig folytatjuk.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vizes oldathoz 4-10 tömegrész vízre számítva 1 tömegrész katalizátort adunk.

13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alumíniumforrást hidrargillit, böhmít, bayerit, diaszpor és ezek származékai közül választjuk.

14. Vizes közegű eljárás FKK során alkalmazott, kimerült katalizátor savas helyei számának növelésére, *azzal jellemezve*, hogy

vízet, foszforossav, foszforsav vagy ammónium-dihidrogén-foszfát közül választott, 0,7-1,0 tömeg% foszfort tartalmazó vegyületet, valamint alumínium-trihidroxid, timföld-trihidrát, hidrargillit és alumínium-oxidok közül választott, 0,7-1,0 tömeg% alumíniumtartalmú alumíniumforrást tartalmazó vizes oldatot készítünk, amelyben az alumíniumforrás nyomnyi mennyiségű alkotórészként 1000 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmaz;

az így előállított oldat pH-ját ammóniumvegyület vizes oldatának hozzáadásával a 3,25-5,0 tartományba eső értékre állítjuk be; majd

az oldathoz 4-10 tömegrész vízre számítva 1 tömegrész kimerült katalizátort adva vizes szuszpenziót készítünk;

a kapott szuszpenziót pH-jának stabilizálásához elegendő ideig keverjük; és a katalizátort a szuszpenzióból elkülönítjük.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldathoz kénessav és kénsav közül választott, 0,7-1,0 tömeg% savat is adunk.

16. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vizes oldat foszfortartalmát és alumíniumtartalmát egyaránt 0,8 tömeg%-ra állítjuk be, továbbá a vizes oldathoz 8 tömegrész vízre számítva 1 tömegrész katalizátort adunk.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy nyomnyi mennyiségű alkotórészként 200 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmazó alumíniumforrást alkalmazunk.

18. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kimerült katalizátort vizes oldathoz adását megelőzően továbbá pirometallurgiai és/vagy hidrometallurgiai eljárással fémmentesítjük.

19. Vizes közegű eljárás FKK során alkalmazott katalizátor savas helyei számának növelésére, *azzal jellemezve*, hogy

vízet, foszforossav, foszforsav vagy ammónium-dihidrogén-foszfát közül választott, 0,1-3,0 tömeg% foszfort tartalmazó vegyületet, valamint timföld-trihidrát és alumínium-oxidok közül választott, 0,1-3,0 tömeg% alumíniumtartalmú alumíniumforrást tartalmazó vizes oldatot készítünk, amelyben az alumíniumforrás nyomnyi mennyiségű alkotórészként 1000 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmaz;

az így előállított oldat pH-ját ammóniumvegyület vizes oldatának hozzáadásával a 3,0-12,0 tartományba eső értékre állítjuk be; majd

az oldathoz 1-10 tömegrész vízre számítva 1 tömegrész kimerült katalizátort adva vizes szuszpenziót készítünk;

a kapott szuszpenziót pH-jának stabilizálásához elegendő ideig keverjük; és a katalizátort a szuszpenzióból elkülönítjük.

20. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldathoz kénessav és kénsav közül választott, 0,1-3,0 tömeg% savat is adunk.

21. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ammóniumvegyületet ammónium-hidroxid és ammónium-szulfát közül választjuk.

22. A 21. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pH-t a 3,25-5,0 tartományba eső értékre állítjuk be.

23. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátort az oldat pH-jának ammóniumvegyület vizes oldatával végzett beállítását megelőzően adjuk az oldathoz.

24. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alumíniumforrást hidrargillit, böhmít, bayerit, diaszpor és ezek származékai közül választjuk.

25. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy nyomnyi mennyiségű alkotórészként 200 ppm-nél kevesebb kloridot tartalmazó alumíniumforrást alkalmazunk.

26. A 19. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy friss katalizátor és kimerült katalizátor közül választott katalizátort alkalmazunk.

A bejelentő helyett
a meghatalmazott:



DANUBIA

Szabadalmi és Védjegyiroda Kft.

25 oldal leírás
4 oldal rajz

29 oldal



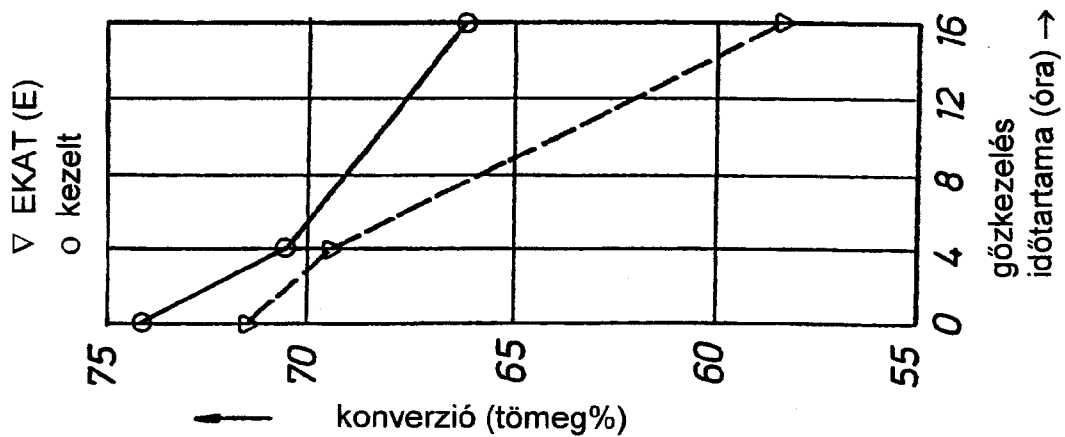
P0101845

KÖZZÉTÉTEL PÉLDÁNY

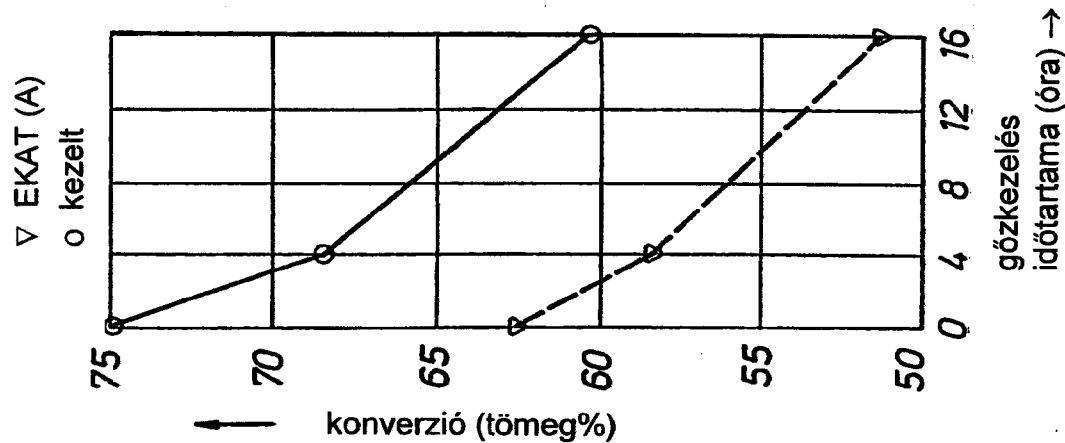
0807

R2

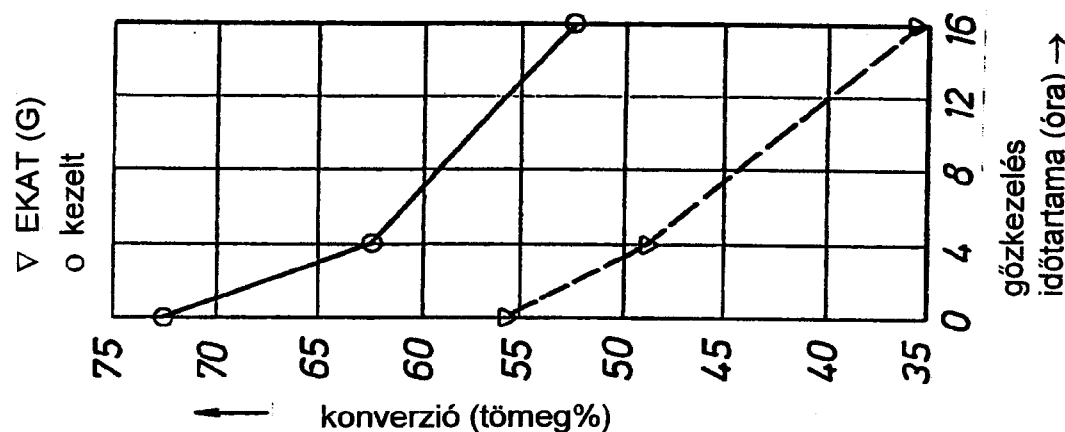
1. ábra



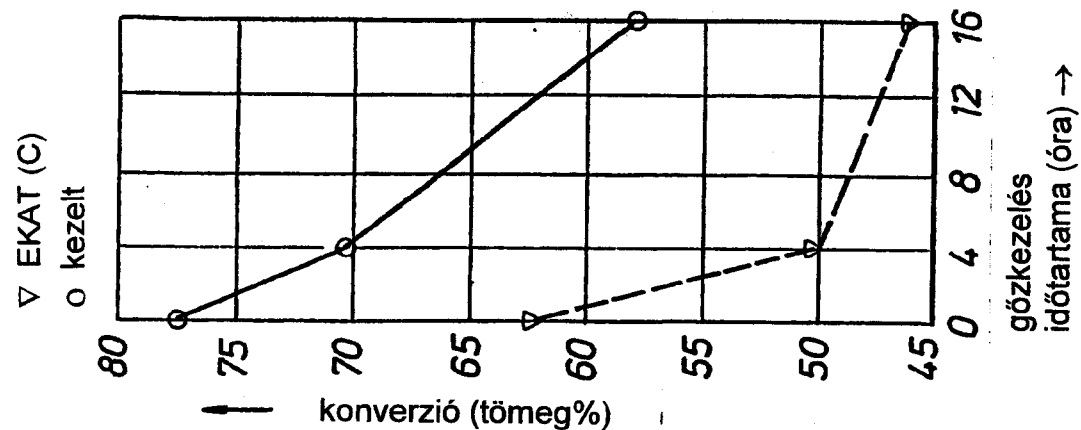
2. ábra



3. ábra

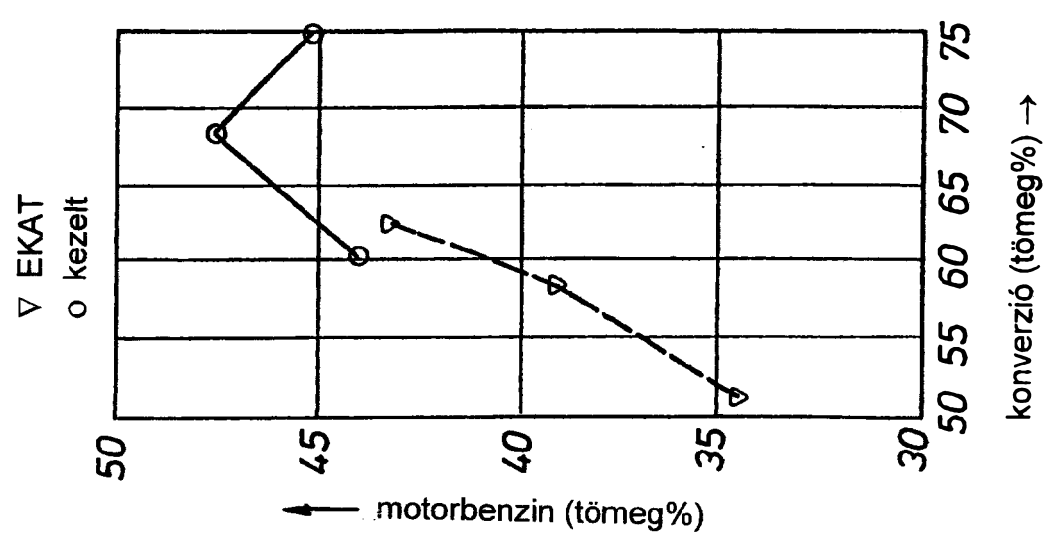


4. ábra

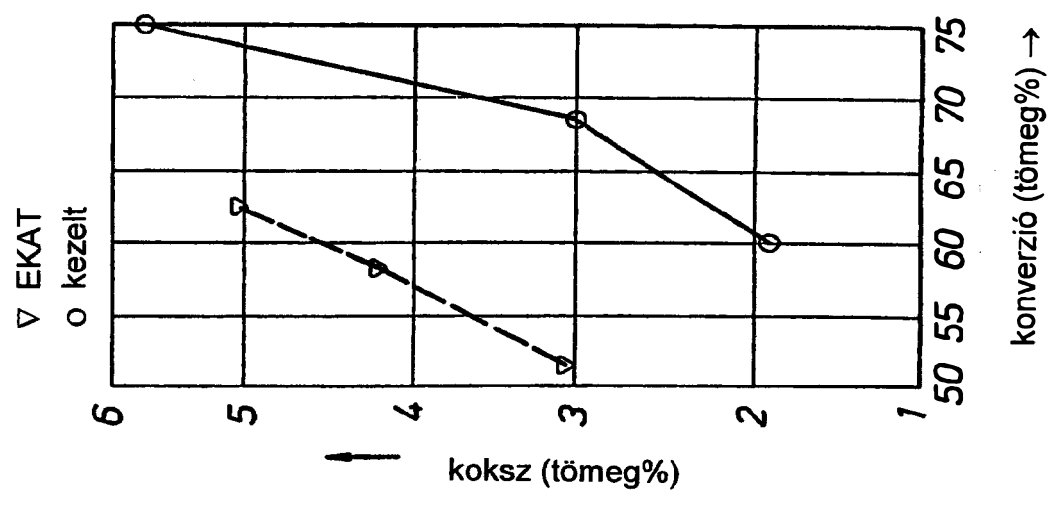


FM

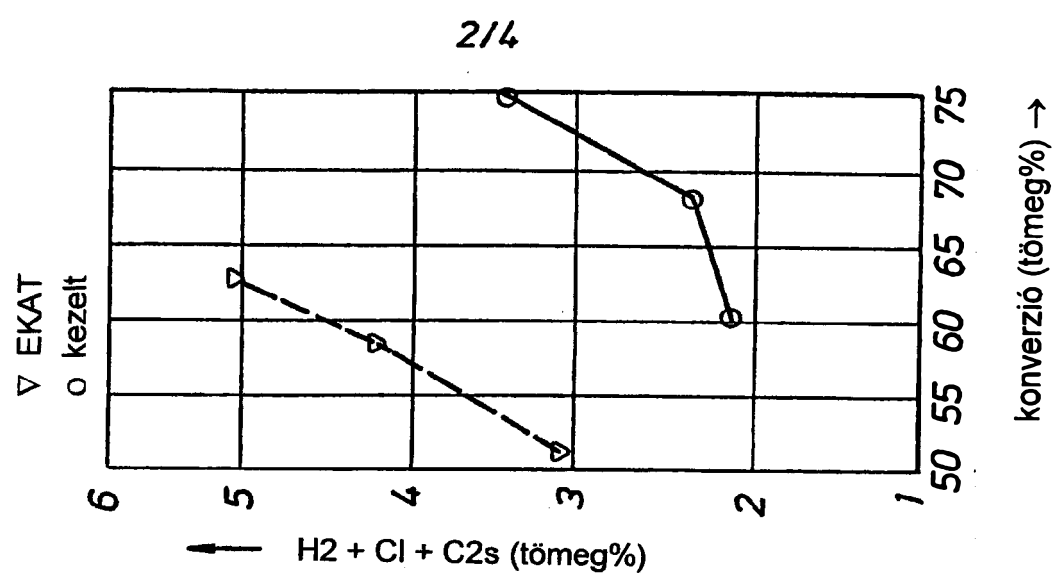
5. ábra



6. ábra



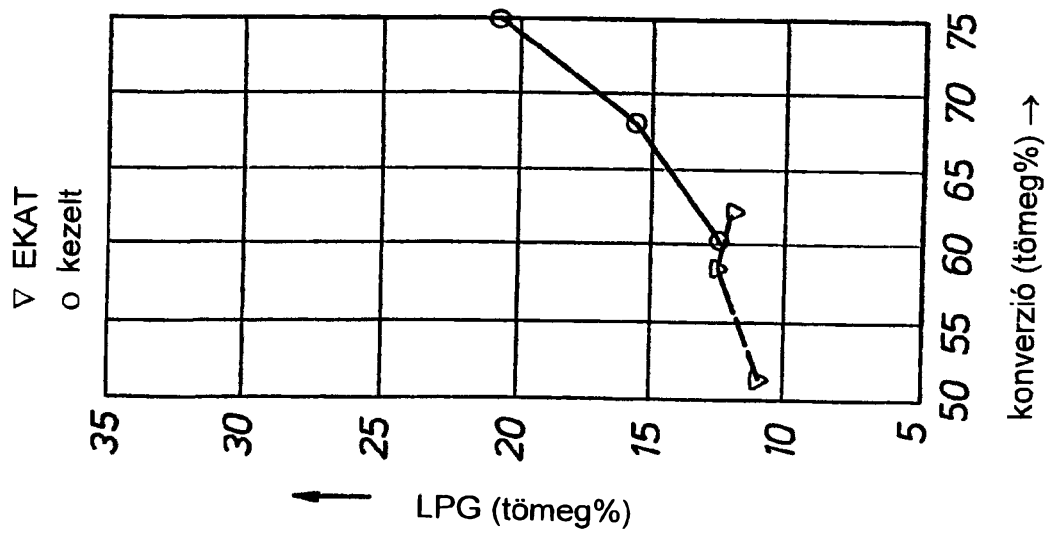
7. ábra



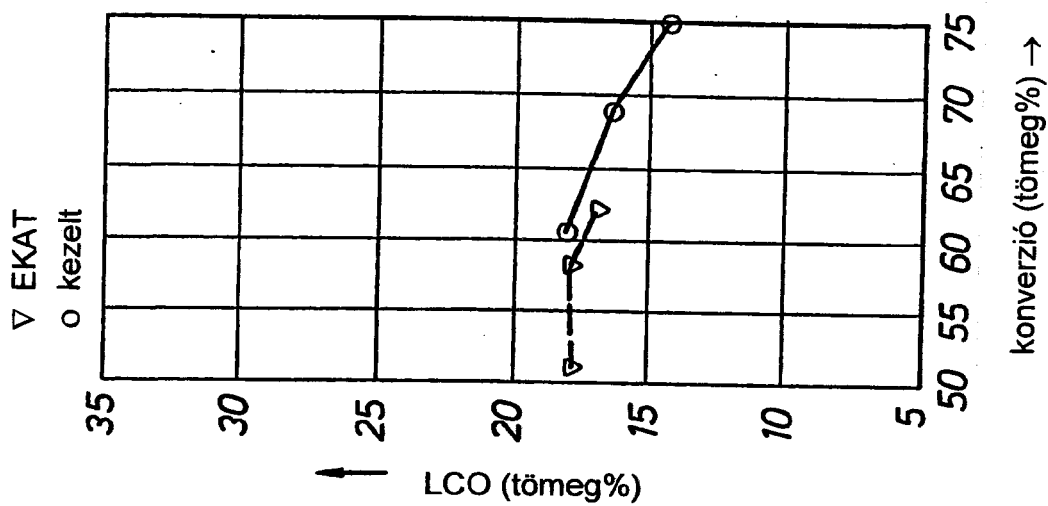
Fr

h

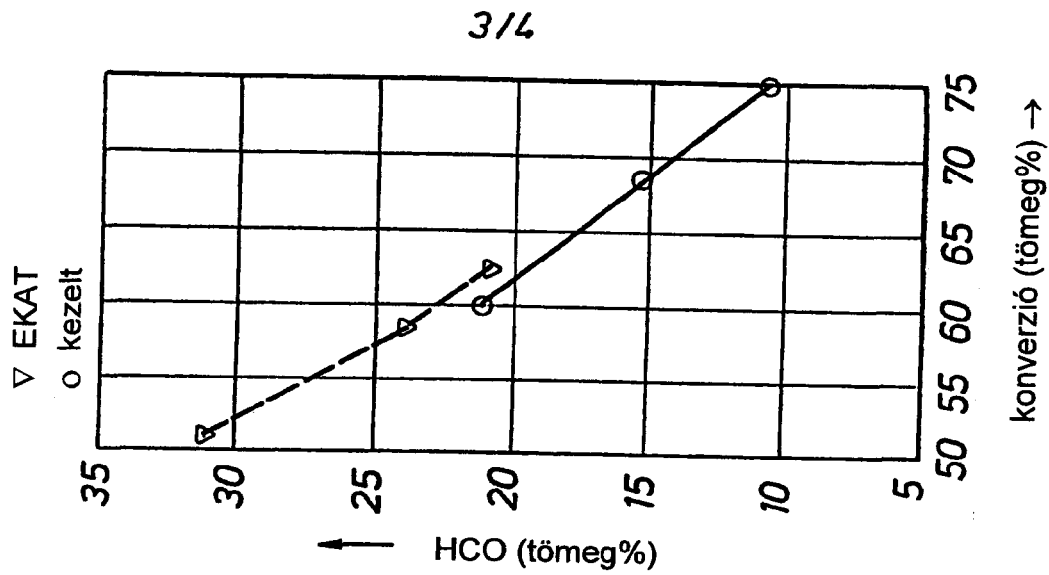
8. ábra



9. ábra

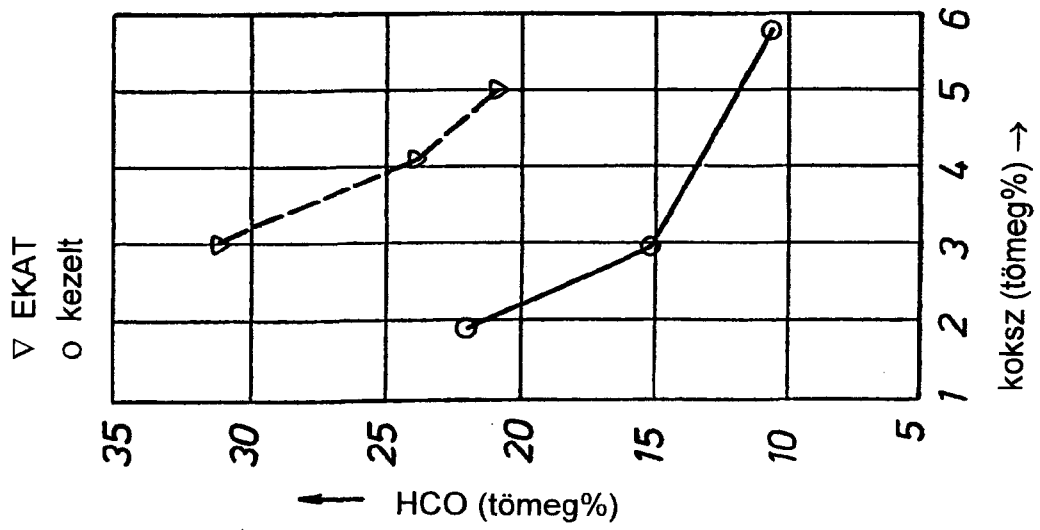


10. ábra

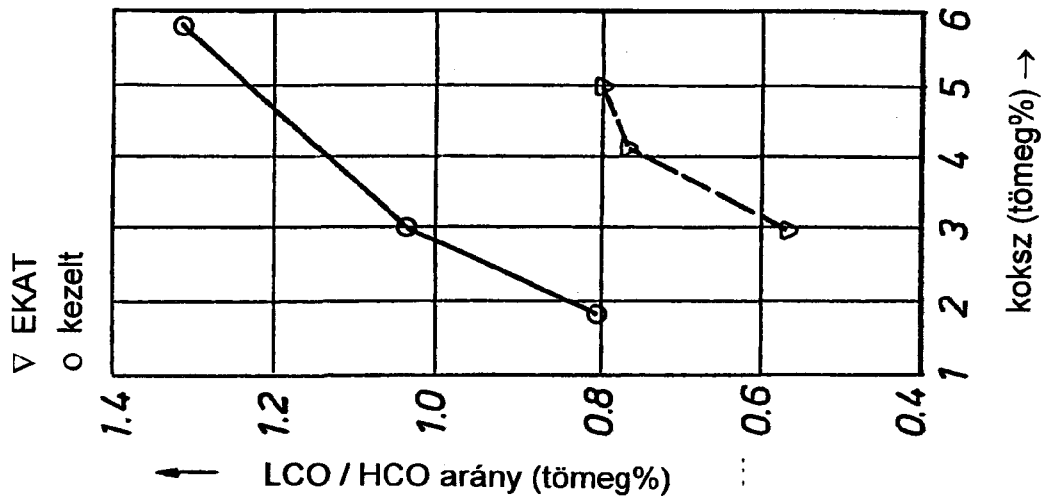


42

11. ábra



12. ábra



13. ábra

