



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(21) Broj prijave:



HR P990392A A2

HR P990392A A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. Cl. 7: C 10 G 45/00
B 01 J 23/00
B 01 J 27/00

(22) Datum podnošenja prijave patenta: 17.12.1999.
(41)(43) Datum objave prijave patenta: 31.08.2000.

(31) Broj prve prijave: MI98A 002773; (32) Datum podnošenja prve prijave: 22.12.1998.; (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: IT

(71) Podnositelj prijave: AGIP Petroli S.p.A., Via Laurentina 449, Roma, IT
Enitecnologie S.p.A., Via F. Maritano 26, San Donato Milanese Milano, IT
(72) Izumitelji: Laura Zanibelli, Via F. Donati 1, Cremona, IT
Marco Ferrari, Via Osoppo 13, Milano, IT
Luciano Cosimo Carluccio, Via Alfonsine 1, San Donato Milanese Milano, IT
(74) Punomoćnik: Silvije HRASTE, ZAGREB, HR

(54) Naziv izuma: KATALITIČKI PREPARAT ZA OBOGAĆIVANJE UGLJIKOVODIKA KOJI IMAJU TEMPERATURE
VRENJA U PODRUČJU NAFTE

(57) Sažetak: Opisani izum se odnosi na katalitički preparat koji obuhvaća ERS-10 zeolit, metal VIII grupe, metal VI grupe i po izboru jedan ili više oksida kao nosač. Prema poželjnom aspektu, katalitički preparat također sadrži i metal grupe II B i/ili III A. Katalitički sistem opisanog izuma može biti korišten za obogaćivanje ugljikovodičnih smjesa koja imaju točku ključanja u oblasti od C₄ do 250°C, poželjno smjese ugljikovodika koje vriju u području nafte, koje sadrže nečistoću sumpora, to jest, u hidrodessumporizaciji sa istovremenom strukturnom izomerizacijom olefina koji su sadržani u ovim ugljikovodicima, i čitav proces se izvodi u jednom stupnju.

HR P990392A A2

Opisani izum se odnosi na katalitički preparat koji obuhvaća ERS-10 zeolit, metal VIII grupe, metal VI grupe i po izboru jedan ili više oksida kao nosač. Prema poželjnom aspektu, katalitički preparat također sadrži metal grupe II B i/ili grupe III A. Katalitički sistem opisanog izuma može biti naročito primjenljiv u obogaćivanju smjesa ugljikovodika koje vriju u području nafte, koje sadrže nečistoće sumpora, to jest, u hidrodesumporizaciji sa istovremenom kosturnom izomerizacijom olefina koji su sadržani u ovim ugljikovodicima, gdje se čitav proces izvodi u jednom stupnju. Ovaj katalitički sistem može biti korišten za obogaćivanje smjesa ugljikovodika koje vriju u području nafte koja se izvodi iz procesa kreiranja nafte, poželjno smjesa koje imaju točku vrelišta u području nafte koja se izvodi iz FCC katalitičkog kreiranja (*fluidno katalitičko kreiranje*).

Ugljikovodici koji vriju u području nafte koja se izvodi iz FCC (na primjer benzinska frakcija) korišteni su kao komponenta za smjesu benzina. Za ovu svrhu, potrebno je da ova smjesa ima visok oktanski broj zajedno sa niskim sadržajem sumpora, radi ispunjenja zakonskih ograničenja koja postaju sve ozbiljnija i ozbiljnija, u cilju smanjenja emisije polutanata. U stvari sumpor koji je prisutan u benzinskim smjesama uglavnom dolazi (više od 90 %) iz benzinske frakcije koja se izvodi iz FCC.

Ova frakcija je također bogata u olefinima koji imaju visok oktanski broj. Procesi hidrogenizacije koji su korišteni za udaljšavanje sumpora također hidrogeniziraju prisutne olefine što dovodi do znatnog smanjenja oktanskog broja (RON i MON). Stoga se danas osjeća potreba za nalaženjem katalitičkog sistema koji snižava sadržaj sumpora u ugljikovodičnim smjesama koje vriju u području nafte, i u isto vrijeme za minimiziranjem oktanskog gubitka (RON i MON), što može biti ostvareno, na primjer, pomoću kosturne izomerizacije prisutnih olefina.

Korištenje zeolita sa srednjom dimenzijom pora kao izomerizacijskih katalizatora i stoga oktanski oporavak u šaržama koje su već bile podvrgnute procesu uklanjanja sumpora je već poznato (US patent 5.298.150, US patent 5.320.742, US patent 5.326.462, US patent 5.318.690, US patent 5.360.532, US patent 5.500.108, US patent 5.510.016, US patent 5.554.274, US patent 599439). U ovim poznatim postupcima, u cilju dobivanja hidrodesumporizacije sa smanjenim oktanskim brojem, potrebno je raditi u dva stupnja, uz korištenje u prvom stupnju katalizatora koji je prikladan za odsumporiranje, i u drugom stupnju katalizatora za oporavak oktanskog broja.

US patent 5.378.352 opisuje postupak u jednom stupnju za desumporizaciju ugljikovodičnih frakcija, sa točkama vrenja u području benzina uz korištenje katalizatora koji obuhvaća metal VIII grupe, metal VI grupe, zeolit koji se bira između ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, MCM-22 i mordenita, i metalni oksid kao ligand, na temperaturu postupka poželjno višom od 340 °C.

Neki katalitički materijali koji sadrže metale grupa VI i VIII, vatrostalni nosač i zeolit koji se bira između ZSM-35, ZSM-5, mordenita i fajasita opisani su u: EP 442159, EP 437877, EP 434123, za izomerizaciju i disproporcioniranje olefina; u US patentu 4.343.692 za hidrodevoskiranje; u US patentu 4.519.900 za hidrodenitriranje; u EP 072220 za proces u dva stupnja koji obuhvaća devoskiranje i hidrodesumporiranje; i u US patentu 4.959.140 za proces hidrokreiranja u dva stupnja.

Mi smo sada iznenađujuće našli novi katalitički sistem sa kojim je moguće izvesti desumporiranje, sa visokim vrijednostima konverzije smjesa ugljikovodika koje vriju u području nafte koje sadrže sumpor i olefine i uz istovremeno odvijanje strukturne izomerizacije prisutnih olefina. Ovaj novi katalitički sistem je također aktivan na temperaturama i tlakovima koji su niži od onih koji su poželjno korišteni u poznatoj tehnici za desumporizaciju.

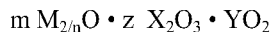
Kosturna izomerizacija omogućava dobivanje ugljikovodika, koji vriju u području nafte, a u isto vrijeme sa vrlo niskim gubicima RON (*istraživački oktanski broj*) i MON (*motorni oktanski broj*).

Dobiveni rezultati ne samo da se odnose na desumporacijske ugljikovodične frakcije koje vriju u području "teške nafte" (130 do 250 °C), to jest, frakcije siromašne u olefinima, već se također odnose i na "naftu cijelog područja", koja vrije u području od 35 do 250 °C, to jest, u slučaju frakcija koje su bogate u olefinima. U stvari, katalitički sistem opisanog izuma ima visoku selektivnost za desumporizaciju s obzirom na hidrogenizaciju, što predstavlja dodatnu prednost s obzirom na oktanski oporavak i krajnji benzin.

Stoga se prvi objekt opisanog izuma odnosi na katalitički preparat koji obuhvaća ERS-10 zeolit, metal grupe VIII, metal grupe VI i po izboru jedan ili više oksida kao nosač.

Prema određenom aspektu opisanog izuma, katalitički preparat također obuhvaća metal grupe II B i/ili grupe III A. Ovaj metal je poželjno deponiran na površini zeolita.

ERS-10 zeolit je porozni kristalni materijal koji je opisan u EP 796821, koji ima u svom kalciniranom i anhidriranom obliku molarni sastav oksida koji ogovara slijedećoj formuli:



gdje m je broj između 0,01 i 10, M je H^+ i/ili kation alkalnog ili zemno-alkalnog metala sa valencijom n , z je broj između 0 i 0,02, X predstavlja jedan ili više elemenata koja se biraju između aluminija, željeza, galija, bora, vanadija, arsena, antimona, kroma i mangana, a Z predstavlja jedan ili više elemenata koji su odabrani između silicija, germanija, titana, cirkonija, koji je karakterističan prateći spektar difrakcije praha X-zraka (sniman pomoću vertikalnog goniometra koji je snabdjeven sa elektronskim pulsničkim brojačkim sistemima, a uz korištenje CuK α radijacije ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) koja sadrži glavne refleksije koje su date u tablici A.

Tablica A

$D(\text{\AA})$	$I/I_0 \cdot 100$
$11,0 \pm 0,1$	vs
$6,80 \pm 0,08$	w
$5,79 \pm 0,06$	w
$4,59 \pm 0,05$	m
$4,29 \pm 0,05$	vs
$3,96 \pm 0,04$	m
$3,69 \pm 0,03$	w
$3,41 \pm 0,03$	w
$3,33 \pm 0,03$	w
$3,26 \pm 0,02$	m
$3,07 \pm 0,02$	w
$2,68 \pm 0,01$	w
$2,57 \pm 0,01$	w
$2,51 \pm 0,01$	w
$2,38 \pm 0,01$	w
$2,31 \pm 0,01$	w
$2,28 \pm 0,01$	w
$2,11 \pm 0,01$	w
$2,03 \pm 0,01$	w
$1,94 \pm 0,01$	w

gdje d pokazuje međuplanarni razmak, $I/I_0 \cdot 100$ predstavlja relativan intenzitet koji je izračunat pomoću mjerenja visine pikova i u postotcima se odnosi na visinu najintenzivnijeg pika, simbol *vs* se odnosi na vrlo jak intenzitet (60 do 100), *s* se odnosi na jak intenzitet (40 do 60), *m* se odnosi na srednji intenzitet (20 do 40), i *w* se odnosi na slab intenzitet (0 do 20).

M se poželjno bira između natrija, kalija, vodika ili njihovih smjesa. Prema naročito poželjnom aspektu opisanog izuma ERS-10 zeolit je u kiselom obliku, to jest, u obliku u kojem M kationska mjesta zeolita su uglavnom zauzeta s ionima vodika. Naročito poželjno je da barem 80 % ovih kationskih mjesta bude zauzeto s ionima vodika. ERS-10 je zeolit koji je baziran na silicij dioksidu i aluminij oksidu, to jest poželjno se koristi ERS-10 zeolit gdje X je aluminij, a Y je silicij.

Prema aspektu opisanog izuma, kada katalitički preparat obuhvaća ERS-10 zeolit i metale grupe VI i grupe VIII, spomenuti zeolit je poželjno prisutan u količini koja ide od 70 do 90 %; i kada katalitički preparat također obuhvaća jedan ili više oksida kao nosač, spomenuti zeolit je poželjno prisutan u količini koja ide od 5 do 30 masenih % s obzirom na ukupnu masu katalizatora.

Katalizatori koji su korišteni u opisanom izumu poželjno sadrže kobalt ili nikal kao metal grupe VIII, dok se metal grupe VI poželjno bira između molibdena i volframa. Prema naročito poželjnom aspektu korišteni su Co i Mo. Maseni postotak metala grupe VIII poželjno varira od 1 do 10 % s obzirom na ukupnu masu katalizatora, čak još poželjnije, od 2 do 6 %; maseni postotak metala grupe VI poželjno varira od 4 do 20 % s obzirom na ukupnu masu katalizatora, čak još poželjnije, od 7 do 23 %. Maseni postotci metala grupe VI i metala grupe VIII odnosi se na sadržaj metala koji je izražen kao element metala grupe VI i element metala grupe VIII; u konačnom katalizatoru metali grupe VI i grupe VIII su u obliku oksida. Prema naročito poželjnom aspektu, molarni odnos između metala grupe VIII i metala grupe VI je manji ili jednak 2, poželjno je manji ili jednak 1.

Oksid koji je korišten kao nosač je poželjno oksid elementa Z koji se bira između silicija, aluminijsa, titana, cirkonija i njihovih smjesa. Nosač za katalitički preparat može se sastojati od jednog ili više oksida, a oksid koji je korišten je poželjno glinica ili glinica koja je izmiješana sa oksidom koji se bira između silicij oksida i cirkonij oksida.

5

Kada katalizator sadrži metal grupe II B i/ili grupe III A, spomenuti metal je poželjno prisutan u količini koja ide od 0,1 do 5 % ukupne mase katalizatora koja je izražena kao element metala, čak što više, poželjno između 0,1 i 3 %. Poželjno je korišten cink.

10

Katalitički preparati opisanog izuma mogu se dobiti pomoću tradicionalnih postupaka, na primjer, pomoću impregnacije ERS-10 zeolita sa otopinom koja sadrži sol metala grupe VI i sol metala grupe VIII, sušenje i kalcinaciju. Impregnacija također može biti izvedena uz korištenje otopine koja sadrži sol metala grupe VI i otopine koja sadrži sol metala grupe VIII.

15

Pomoću impregnacije otopine koja sadrži sol metala grupe II B i/ili grupe III A, mogu se dobiti katalitički preparati koji sadrže, dodatno zeolitu, i metal grupe VI i metal grupe VIII, a također i metal grupe II B i/ili grupe III A.

20

Kada katalizator sadrži jedan ili više oksida kao nosač ovaj se može dobiti pomoću miješanja zeolita sa oksidom, što je praćeno sa prešanjem, kalcinacijom, i po izboru, procesom izmjene koji snižava sadržaj natrija, dalje pomoću sušenja, impregnacije s otopinom koja sadrži sol metala grupe VI, sušenja, kalcinacije i impregnacije sa otopinom soli metala grupe VIII, sušenja i kalcinacije.

Prema naročito poželjnom aspektu opisanog izuma, katalitički preparati koji sadrže jedan ili više oksida kao nosač dobivaju se pomoću sol-gel tehnike kao što slijedi:

25

a) priprema se alkoholna disperzija, koja sadrži solubilnu sol metala grupe VIII, ERS-10 zeolit i jedan ili više organskih spojeva koji su sposobni formirati noseći oksid ili noseće okside;

b) priprema se vodena otopina koja sadrži solubilnu sol metala grupe VI, po izboru, tetra-alkilamonij hidroksid koji ima formulu R_4NOH ;

c) alkoholna disperzija i vodena disperzija se izmiješaju tako da se dobiva gel;

30

d) vrši se starenje gela na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C;

e) vrši se sušenje gela;

f) vrši se kalcinacija gela.

Tako dobiveni katalitički preparati imaju visoku specifičnu površinu (iznad 200 m²/g) i visoki porni volumen (iznad 0,5 cm³/g) sa distribucijom u području mezoporoznosti.

35

U stupnju a) ovog dobivanja, sol metala grupe VIII je, na primjer, nitrat, hidroksid, acetat, oksalat, a poželjno je nitrat. Kada katalitički preparat također sadrži i metal grupe II B i/ili grupe III A, poželjno je da sol ovog metala također bude prisutna u alkoholnoj disperziji.

40

Organski spoj koji može formirati noseći oksid ili noseće okside, pomoću hidrolize i zatim uzastopnih želatiranja i kalcinacije, je poželjno odgovarajući alkoksid ili alkoksidi gdje alkoksidni supstituenti imaju formulu (R' O)- gdje R' je alkil koji sadrži od 2 do 6 atoma ugljika. Alkoksid je poželjno element Z koji se bira između silicija, aluminijsa, titana, cirkonija i njihovih smjesa; točnije, kada Z je aluminij, to je tri-alkoksid koji ima formulu (R' O)₃Al, gdje R' je poželjno izopropil ili sek-butil; kada Z je silicij, to je tetra-alkoksid koji ima formulu (R' O)₄Si, gdje R' je poželjno etil i kada Z je Zr, to je alkoksid koji ima formulu (R' O)₄Zr gdje R' je poželjno izopropil.

45

U stupnju b) solubilna sol metala grupe VI može biti acetat, oksalat ili amonij sol, i poželjno je amonijeva sol. Tetra-alkilamonij hidroksid ima formulu R_4NOH gdje R je alkil grupa koja sadrži od 2 do 7 atoma ugljika. Prema poželjnom aspektu otopina u stupnju b) također sadrži formamid (*Drying Control Chemical Agent*) koji favorizira stabilizaciju porozne strukture za vrijeme faze sušenja.

50

Količine reagenasa su birane u zavisnosti od sastava konačnog katalizatora.

55

U stupnju c), prema poželjnoj sekvenci, otopina iz stupnja b) se dodaje u suspenziju iz stupnja a).

U stupnju d) dobiveni gel se održava na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C, tijekom vremena od 15 do 25 sati.

Stupanj e) se vrši na temperaturi koja ide od 80 do 120 °C.

60

Stupanj f) se vrši na temperaturi koja ide od 400 do 600 °C.

Prema drugom aspektu opisanog izuma, katalitički sistem koji sadrži jedan ili više oksida može se dobiti kao što slijedi:

- a) pripremi se alkoholna disperzija, koja sadrži ERS-10 zeolit i jedan ili više spojeva koji mogu formirati noseći oksid ili okside;
- 5 b) pripremi se vodena otopina koja sadrži tetra-alkilamonij hidroksid koji ima formulu R_4NOH ;
- c) alkoholna disperzija i vodena disperzija se izmiješaju tako da se dobiva gel;
- d) vrši se starenje gela na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C;
- e) vrši se sušenje gela;
- f) vrši se kalcinacija gela;
- 10 g) vrše se impregnacija kalciniranog proizvoda sa otopinom soli koja sadrži metal grupe VI, sušenje, kalcinacija i impregnacija sa otopinom soli metala grupe VIII, sušenje i kalcinacija.

Količine reagenasa se odabiru zavisno od sastava konačnog katalizatora. Koriste se isti reagensi kao i u sol-gel sintezi.

- 15 Prema drugom aspektu opisanog izuma, katalitički preparati koji sadrže noseći oksid ili okside mogu se dobiti kao što slijedi:

- a) pripremi se alkoholna disperzija, koja sadrži solubilnu sol metala grupe VIII i jedan ili više spojeva koji mogu formirati noseći oksid ili noseće okside;
- b) pripremi se vodena otopina koja sadrži solubilnu sol metala grupe VI i, po izboru, tetra-alkilamonij hidroksid koji ima formulu R_4NOH ;
- 20 c) alkoholna disperzija i vodena disperzija se izmiješaju tako da se dobiva gel;
- d) vrši se starenje gela na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C;
- e) vrši se sušenje gela;
- f) vrši se mehaničko miješanje suhog proizvoda sa ERS-10 zeolitom;
- 25 g) vrši se kalcinacija.

Koriste isti reagensi kao i za sol-gel sinteze.

Količine reagenasa se odabiru zavisno od sastava konačnog katalizatora.

- 30 Posljednje dobivanje je poželjno korišteno za sinteze katalitičkog preparata opisanog izuma koji također sadrži i metal grupe II B i/ili grupe III A koji je deponiran na površinu zeolita.

- 35 U ovom slučaju, u stupnju f) korišten je ERS-10 zeolit, na čijoj je površini deponiran metal grupe II B i/ili grupe III A pomoću impregnacije uz korištenje poznatih tehnika. Tako modificiran ERS-10 zeolit je nov i čini poseban aspekt opisanog izuma.

Prema drugom aspektu opisanog izuma, katalitički preparati koji sadrže jedan ili više oksida kao nosač mogu se dobiti kao što slijedi:

- 40 a) impregnira se nosač, koji se sastoji od jednog ili više oksida, sa soli metala grupe VI i sa soli metala grupe VIII;
- b) vrši se sušenje i kalciniranje materijala koji je dobiven u stupnju a);
- c) vrši se miješanje impregniranog oksida koji je dobiven u stupnju b) sa ERS-10 zeolitom.

Količine reagensa se odabiru zavisno od sastava konačnog katalizatora.

- 45 Impregnacije u stupnju a) se vrši pomoću nekog tradicionalnog postupka, a soli metala grupa VI i VIII nalaze se u vodenoj otopini. Kada se koriste posebne vodene otopine za metal grupe VI i za metal grupe VIII, stupanj sušenja i kalcinacije mogu biti ubačeni između dvije impregnacije. Prije stupnja c) impregniran oksid može biti samljeven i prosijan radi dobivanja čestica manjih od 0,2 mm, a tada u stupnju c) se miješa sa zeolitom pomoću fizičkog miješanja ili dispergiranja čestica u organskoj otopini tipa cikloheksana ili cikloheksanola. Otopina se upari, a čestice katalizatora se osuše i kalciniraju. Stupanj miješanja c) može također biti izveden pomoću miješanja i homogenizacije čvrste smjese koja obuhvaća impregniran oksid (sa dimenzijama čestica manjim od 0,2 mm), zeolit, ligand, i po izboru, sagorljive organske polimere.
- 50

- 55 Tako dobivena smjesa može se izmiješati sa otopinom peptizirajuće kiseline, i može se isprešati i kalcinirati pomoću nekog tradicionalnog postupka. Alternativno, pasta može biti peletizirana, osušena i kalcinirana pomoću nekog poznatog postupka.

- 60 Katalizatori koji su korišteni u postupku opisanog izuma mogu biti korišteni kao takvi ili, poželjno, mogu biti prešani prema nekoj od poznatih tehnika, na primjer, uz korištenje peptizacijskog agensa, takvog kao što je otopina octene kiseline, a po izboru katalizatoru se dodaje ligand pseudoboheinitnog tipa, radi formiranja paste koja se može prešati.

Preciznije, kada se katalizatori dobivaju pomoću sol-gel tehnike, dodavanje liganda nije potrebno za vrijeme procesa prešanja.

Materijali opisanog izuma mogu biti korišteni kao katalizatori za obogaćivanje ugljikovodičnih smjesa koje vriju u području nafte, i čak što više u području C₄ do 250 °C.

Stoga se dalji objekt opisanog izuma odnosi na proces hidrodesumporizacije ugljikovodičnih smjesa čije su točke vrenja u području C₄ do 250 °C, koje sadrže olefine i barem 150 ppm sumpora, sa istovremenom kosturnom izomerizacijom olefina koja se vrši sa vodikom u prisustvu katalitičkog preparata koji obuhvaća ERS-10 zeolit, metal grupe VIII, metal grupe VI, i po izboru, jedan ili više oksida kao nosač. Prema posebnom aspektu opisanog izuma katalitički preparat također obuhvaća i metal grupe II B i/ili grupe III A, poželjno deponiran na površinu zeolita.

Kada katalitički preparat koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i po izboru metal grupe II B i/ili grupe III A, korišten postupak opisanog izuma se izvodi na temperaturi koja ide od 220 do 360 °C, poželjno između 300 i 350 °C, na tlaku koji ide od 4,90 do 19,61 bara (5 do 20 kg/cm²) pri WHSV koja ide od 1 do 10 sati⁻¹. Količina vodika je između 100 i 500 puta veća od količine prisutnih ugljikovodika (N1/1).

Kada katalitički preparat također sadrži i jedan ili više oksida kao nosač, proces hidrodesumporizacije i istovremene kosturne izomerizacije prisutnih olefina se vrši na temperaturi koja ide od 220 do 320 °C, poželjno između 250 i 290 °C, na tlaku koji ide od 4,90 do 19,61 bara (5 do 20 kg/cm²), i WHSV između 1 i 10 sati⁻¹. Količina vodika je između 100 i 500 puta veća od količine prisutnih ugljikovodika (N1/1).

Ugljikovodična smjesa koja može biti desumporirana prema opisanom izumu sadrži više od 150 ppm sumpora. Na primjer, ugljikovodične smjese sa sadržajem sumpora većim od 600 ppm, ili čak većim od 10000 ppm mogu biti podvrgnute hidrodesumporizaciji.

Ugljikovodične smjese koje su podvrgnute procesu hidrodesumporizacije prema postupku opisanog izuma su smjese koje imaju točke vrenja u području od C₄ do 250 °C, gdje C₄ se odnosi na točku vrenja smjese ugljikovodika koji sadrže 4 atoma ugljika. Smjese ugljikovodika koje vriju u području nafte, to jest, koje imaju područje vrenja u području do C₅ do 220 °C, poželjno se podvrgavaju procesu hidrodesumporizacije.

Katalizatori opisanog izuma se prije korištenja aktiviraju pomoću sumporizacije prema poznatim postupcima. Prema određenom aspektu opisanog izuma, moguće je izvesti proces desumporizacije i izomerizacije u reaktoru u kome je katalitički preparat podijeljen u dva sloja: prvi sloj koji sadrži ERS-10 zeolit, koji može po izboru sadržavati metal grupe II B i/ili grupe III A; i drugi sloj koji sadrži preostalu katalitičku komponentu koja obuhvaća metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida kao nosač.

Slijedeći primjeri opisuju različite preparate katalizatora opisanog izuma i testove obogaćivanja na oba modela, na šaržnom modelu i na modelu nafte svih frakcija iz FCC. U svim primjerima je korišten ERS-10 zeolit u kiselom obliku, koji je dobiven kao što je opisano u primjeru 1 EP 796821, koji ima molarni odnos SiO₂/Al₂O₃ = 67

Primjer 1 - Dobivanje katalizatora A

1,185 g Co(NO₃)₂ • 6H₂O (CON) je otopljeno u 36,18 g BuOH, na sobnoj temperaturi. Dodano je 0,74 g ERS-10 zeolita koji je suspendiran u alkoholnu otopinu i dobivena suspenzija je zagrijavana na 60 °C tijekom 10 minuta. 31,8 g Al(OC₄H₉)₃ (aluminij sek-butoksid) je dodano u ovu suspenziju koja je zagrijana na 80 °C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije A1.

1,66 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4H₂O (amonij heptamolibdat, AHM) je otopljeno u 19,41 g (C₃H₇)₄NOH (tetra-propilamonij hidroksid, 19,2 %-tna otopina), na sobnoj temperaturi radi dobivanja otopine A2 (pH = 10). Otopina A2 je lagano sipana u suspenziju A1, uz zagrijavanje i uz miješanje, radi dobivanja gela koji je održavan na 80 °C tijekom 1 sata (pH = 10). Ovo je praćeno sa miješanjem na sobnoj temperaturi tijekom 22 sata, osušeno je u vakuumskoj peći na 100 °C tijekom 6 sati, kalcinirano je u mufl peći uz korištenje slijedećeg temperaturnog programa: zagrijavanje na 200 °C (5 °C/min); pauza na 200 °C tijekom 2 sata; zagrijavanje do 550 °C (5 °C/min), pauza na 550 °C tijekom 3 sata i spontano hlađenje do sobne temperature. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1.

Primjer 2 - Dobivanje katalizatora B

1,33 g CON je otopljeno u 36,19 g BuOH, na sobnoj temperaturi. Dodano je 2,05 g ERS-10 zeolita koji je suspendiran u alkoholnu otopinu i dobivena suspenzija je zagrijavana na 60 °C tijekom 10 minuta. 31,7 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminij sek-butoksid) je dodano u ovu suspenziju koja je zagrijana na 80 °C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije B1.

- 5 1,59 g AHM (amonij heptamolibdat) je otopljeno u 19,35 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (tetra-propilamonij hidroksid, 19,2 %-tna otopina), na sobnoj temperaturi radi dobivanja otopine B2 (pH = 10).

Otopina B2 je lagano sipana u suspenziju B1, uz zagrijavanje i uz miješanje, i dalje je praćena procedura koja je opisana u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1.

10

Primjer 3 - Dobivanje katalizatora C

- 6,5 grama ERS-10 zeolita je impregnirano sa vodenom otopinom koja sadrži 1,07 g CON i 1,48 g AHM u 10,35 g destilirane vode koja ima pH = 5. Impregniran proizvod je ostavljen da stoji na zraku, na sobnoj temperaturi, tijekom 23 sata, tada je osušeno u peći na 100 °C, tijekom 6 sati i kalcinirano je u mufl peći kao što je opisano u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1.

15

Primjer 4 - Dobivanje katalizatora D

- 20 0,88 g CON je otopljeno u 33,55 g BuOH, na sobnoj temperaturi. Dodano je 0,99 g ERS-10 zeolita koji je suspendiran u alkoholnu otopinu i dobivena suspenzija je zagrijavana na 50 °C tijekom 10 minuta. 28,07 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminij sek-butoksid) je dodano u ovu suspenziju koja je zagrijana na 60 °C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije D1.

- 25 1,29 g AHM (amonij heptamolibdat) je otopljeno u 8,89 g H_2O , na sobnoj temperaturi, i tada je dodano 1,39 g HCONH_2 (formamid) radi dobivanja otopine D2 (pH = 5). Otopina D2 je lagano sipana u suspenziju D1, i dalje je praćena procedura koja je opisana u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1.

Primjer 5 - Dobivanje katalizatora E

- 30 0,74 g ERS-10 zeolita je dispergirano u 36,18 g BuOH, zagrijavano je na 50 °C tijekom 10 minuta. 32,25 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminij sek-butoksid) je dodano u ovu suspenziju koja je zagrijana na 60 °C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije E1.

- 35 18,81 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (tetra-propilamonij hidroksid, 19,2 %-tna otopina, otopina E2, pH = 14) je lagano dodano u suspenziju E1, uz zagrijavanje i uz miješanje, radi dobivanja gela koji je održavan na 80 °C tijekom 1 sata (pH = 13). Ovo je praćeno sa starenjem na sobnoj temperaturi tijekom 21 sata, sušenjem u vakuumskoj peći na 100 °C tijekom 6 sati, kalciniranjem kao u primjeru 1. Jedan alikvot kalciniranog proizvoda (7,68 g) je impregniran sa otopinom koja sadrži 1,185 g CON i 1,75 g AHM u 10,9 ml H_2O (pH = 5), i ovo je praćeno sa digestijom tijekom 22 sata na zraku.

- 40 Impregnirani proizvod je osušen u peći na 100 °C tijekom 6 sati i kalciniran je kao što je opisano u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1.

Primjer 6 - Dobivanje katalizatora F

- 45 Jedan gram ERS-10 zeolita je impregnirano sa vodenom otopinom koja sadrži 0,135 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 1,59 g destilirane vode koja ima pH = 6. Impregniran proizvod je ostavljen da stoji na zraku, na sobnoj temperaturi, tijekom 16 sati, tada je osušen u peći na 100 °C, tijekom 6 sati i kalciniran je u mufl peći kao što je opisano u primjeru 1. Karakteristike dobivenog materijala koji je sadržao 3,6 masenih % cink oksida, date su u tablici 1.

50

Primjer 7 - Dobivanje katalizatora G

1,185 g CON je otopljeno u 42,5 g iPrOH, na sobnoj temperaturi. Dodano je 2,985 g 70 %-tne otopine $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (cirkonij izo-propoksid) i 31,9g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminij sek-butoksid) i smjesa je zagrijavana na 60 °C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije G1.

1,66 g AHM (amonij heptamolibdat) je otopljeno u 18,77 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (tetra-propilamonij hidroksid, 20 %-tna otopina) na sobnoj temperaturi, radi dobivanja otopine G2, pH = 11.

Otopina G2 je lagano sipana u suspenziju G1, uz zagrijavanje i uz miješanje radi dobivanja suspenzija koja je održavana na 80 °C tijekom 1 sata (pH = 10). Ovo je praćeno pomoću starenja na sobnoj temperaturi tijekom noći i sušenja u vakuumskoj peći na 100 °C tijekom 6 sati.

Osam grama katalizatora tako osušenog je mehanički izmiješano u mlinu sa kuglicama sa 3,43 g ERS-10 zeolita i smjesa je tada kalcinirana kao u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1.

Primjer 8 - Dobivanje katalizatora H

1,18 g CON je otopljeno u 53,505 g BuOH, na sobnoj temperaturi. Dodano je 1,14 g $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetra-etilortosilikat) i 29,92 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminij sek-butoksid) i smjesa je zagrijavana na 60 °C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije H1.

1,76 g AHM (amonij heptamolibdat) je otopljeno u 18,3 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (tetra-propilamonij hidroksid, 20 %-tna otopina) na sobnoj temperaturi, radi dobivanja otopina H2, pH = 10.

Otopina H2 je lagano sipana u suspenziju H1, uz zagrijavanje i uz miješanje radi dobivanja suspenzija koja je održavana na 80 °C tijekom 1 sata (pH = 10). Ovo je praćeno pomoću starenja na sobnoj temperaturi tijekom noći i sušenja u vakuumskoj peći na 100 °C tijekom 6 sati.

8,27 g osušenog proizvoda je mehanički izmiješano u mlinu sa kuglicama sa 3,505 g ERS-10 zeolita i smjesa je tada kalcinirana kao u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1.

Primjer 9 - Dobivanje katalizatora K

1,04 g CON je otopljeno u 47,16 g BuOH, na sobnoj temperaturi. Dodano je 1,03 g $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetra-etilortosilikat) i 26,53 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminij sek-butoksid) i smjesa je zagrijavana na 60 °C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije I1.

1,47 g AHM (amonij heptamolibdat) je otopljeno u 17,56 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (tetra-propilamonij hidroksid, 19,2 %-tna otopina) na sobnoj temperaturi, radi dobivanja otopine I2, pH = 11.

Otopina I2 je lagano sipana u suspenziju I1, i praćena je tada procedura kao u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven i nazvan kao materijal I date su u tablici 1.

Katalitički preparat, nazvan K, je dobiven pomoću mehaničkog miješanja materijala i sa ERS-10 zeolitom koji sadrži Zn koji je dobiven kao u primjeru 6 (katalizator F). Katalitički preparat K sadrži F u količini koja je jednaka 30 masenih % ukupne mase katalizatora.

Primjer 10 (usporedni) - Dobivanje katalizatora L

1,18 g CON je otopljeno u 42,52 g iPrOH, na sobnoj temperaturi. Dodano je 2,99 g 70 %-tna otopina $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (cirkonij izopropoksid) u iPrOH i 30 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminij sek-butoksid) i smjesa je zagrijavana na 60 °C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije L1.

1,66 g AHM (amonij heptamolibdat) je otopljeno u 19,06 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (tetra-propilamonij hidroksid, 19,2 %-tna otopina) na sobnoj temperaturi, radi dobivanja otopine L2, pH = 11.

Otopina L2 je lagano sipana u suspenziju L1, i praćena je tada procedura kao u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1.

Primjer 11 (usporedni) - Dobivanje katalizatora M

1,18 g CON je otopljeno u 36,17 g BuOH, na sobnoj temperaturi. Suspendirano je 0,63 g ZSM-5 zeolita (PQ, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32,3$, u kiselom obliku) uz zagrijavanje (60°C , tijekom 10 minuta, $\text{pH} = 7$), dodano je 30,11 g $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (aluminij sek-butoksid) i smjesa je zagrijavana na 60°C tijekom 20 minuta, radi dobivanja suspenzije M1.

1,67 g AHM (amonij heptamolibdat) je otopljeno u 19,41 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$ (tetra-propilamonij hidroksid, 19,2 %-tna otopina) na sobnoj temperaturi, radi dobivanja otopine M2, $\text{pH} = 10$. Otopina M2 je lagano sipana u suspenziju M1, uz zagrijavanje i miješanje radi dobivanja gela koji je održavan uz zagrijavanje (80°C , tijekom 1 sata, $\text{pH} = 9$). Ovo je praćeno starenjem na sobnoj temperaturi tijekom 22 sata, sušenjem u vakuumskoj peći na 100°C tijekom 6 sati i kalciniranjem kao u primjeru 1. Karakteristike materijala koji je dobiven date su u tablici 1 niže.

Tablica 1

Katalizator	ERS-10 (masenih %)	Co (masenih %)	Mo (masenih %)	Co/Mo	Specifična površina (m^2/g)	Volumen pora (cm^3/g)
A	8,2	2,6	9,6	0,45	380	1,19
B	19,9	2,5	8,1	0,51	430	1,24
C	81,4	2,5	10,1	0,41	61	0,41
D	10,3	2,2	8,7	0,41	375	1,09
E	8,1	2,3	10,3	0,41	335	0,59
F	96,4	---	---	---	160	0,59
G	30,0	2,7	10,0	0,43	315	0,74
H	29,8	2,0	8,0	0,41	370	0,69
I	---	2,3	8,9	0,43	360	0,74
L	---	2,2	8,5	0,45	290	0,74
M	---	2,8	10,5	0,45	410	1,05
	(7,4 ZSM-5)					

Katalitički testovi na šaržnom modelu

Katalitički rezultati dobiveni pomoću tretiranja šarže, definiranom kao šaržni model, reprezentativno za smjesu FCC benzina na nivou sadržaja sumpora i olefinske frakcije, su dati ovdje niže. Model šarže ima slijedeći sastav:

- 30 masenih % 1-pentena;
- 0,25 masenih % tiofena (1000 ppm S);
- do 100 masenih % n-heksana.

Katalizatori su svi aktivirani uz praćenje iste procedure u struji $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.

Katalitička aktivnost je procjenjivana kao što slijedi: $\text{HDS konverzija} : 100 \times (\text{ppm } S_{\text{ulaz}} - \text{ppm } S_{\text{izlaz}}) / \text{ppm } S_{\text{ulaz}}$

ISO izomerizacijska osobina: $100 \times (\text{i-pentani} + \text{i-penteni}) / \sum C_5$

HYD hidrogenizacijska osobina: $100 \times (\text{n-pentan}_{\text{izlaz}} / 1 - \text{pentan}_{\text{ulaz}})$

Primjer 12 - Katalitička aktivnost katalizatora A

1,5 g katalizatora A, koji je razblažen sa korundom, je šaržirano u reaktor (30 - 50 okana) i aktivirano je u prisustvu $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 volumnih %) do 400°C tijekom 3 sata. Sistem je tada doveden pod H_2 tlak od do 10 bara i primijenjen je model šaržesa odnosom H_2/HC jednakim 300 N1/1. Operativni uvjeti i katalitički rezultati su dati u tablici 2.

Primjer 13 - Katalitička aktivnost katalizatora B

1,5 g katalizatora B, je tretirano kao u primjeru 9 s obzirom na proceduru aktiviranja i tada je testirano na modelu šarže pod operativnim uvjetima koji su opisani u tablici 2. Tablica 2 također daje katalitičke rezultate.

Primjer 14 - Katalitička aktivnost katalizatora D

1,5 g katalizatora D, je tretirano kao u primjeru 9. Operativni uvjeti i katalitički rezultati su dati u tablici 2.

Primjer 15 - Katalitička aktivnost katalizatora E

1,5 g katalizatora E, je tretirano kao u primjeru 9. Operativni uvjeti i katalitički rezultati su dati u tablici 2.

Primjer 16 - Katalitička aktivnost katalizatora G

1,5 g katalizatora G, je tretirano kao u primjeru 9. Operativni uvjeti i katalitički rezultati su dati u tablici 2.

Primjer 17 - Katalitička aktivnost katalizatora H

1,5 g katalizatora H, je tretirano kao u primjeru 9. Operativni uvjeti i katalitički rezultati su dati u tablici 2.

Primjer 18 (usporedni) - Katalitička aktivnost katalizatora I

1,5 g katalizatora I, koji ne sadrži zeolitnu komponentu, je tretirano kao u primjeru 9. Operativni uvjeti i katalitički rezultati su dati u tablici 2.

Primjer 19 (usporedni) - Katalitička aktivnost katalizatora L

1,5 g katalizatora L, koji ne sadrži zeolitnu komponentu, je tretirano kao u primjeru 9. Operativni uvjeti i katalitički rezultati su dati u tablici 2.

Primjer 20 (usporedni) - Katalitička aktivnost katalizatora M

1,5 g katalizatora M, koji sadrži ZSM-5 kao katalitičku komponentu, je tretirano kao u primjeru 9. Operativni uvjeti i katalitički rezultati su dati u tablici 2.

Tablica 2

Katalizator	T (°C)	WHSV (sat ⁻¹)	H ₂ /HC N1/1	HDS (%)	ISO (%)	HDS/ HYD	HYD/ ISO
A	254	3,7	323	97,4	12,9	1,4	5,4
	295	7,8	314	99,9	19,9	1,5	3,3
B	297	9,8	300	99,6	28,5	1,9	1,8
	280	"	"	98,4	19,8	1,7	2,9
D	295	8,5	300	99,5	20,7	1,5	2,6
E	255	3,9	300	97,2	10,2	1,3	7,9
G	256	3,9	300	80,1	15,5	1,9	2,7
	287	3,9	300	99,9	28,0	2,2	1,6
H	256	4,2	"	84,8	11,0	2,0	3,8
	287	"	"	99,5	23,0	1,8	2,5
I	252	1,6	300	92,8	2,4	1,0	40,0
	282	6,6	"	91,0	2,5	1,0	91,0
L	251	1,8	150	96,0	2,7	1,3	27,3
	253	3,3	300	96,0	2,7	1,2	27,6
M	254	3,3	380	40,3	13,3	0,7	4,5
	282	3,9	313	87,7	15,7	1,7	3,3

Iz podataka koji su dati u tablici 2, može se vidjeti da pod reakcijskim uvjetima, datih kao rezultat kombinacije operativnih varijabli, katalizator opisanog izuma omogućava dobivanje mnogo viših konverzija desumporizacije od onih koje se dobivaju sa katalitičkim sistemom koji sadrži različit zeolit od ERS -10 zeolita (katalizator M). I preciznije, na niskim temperaturama (250 do 256 °C), dobivene su konverzijske vrijednosti koje su barem dvostruke u odnosu na one koje su dobivene sa katalitičkim preparatom koji sadrži ZSM-5. Na ovim temperaturama, sa usporednim katalizatorom M, dobiva se izomerizacija koja je usporediva sa onom koja je dobivena sa katalizatorima opisanog izuma, dok na višoj temperaturi (280 do 297 °C), izomerizacijske vrijednosti koje su dobivene sa katalizatorima opisanog izuma su mnogo više od onih koje su dobivene sa katalitičkim preparatom prethodne tehnike koji sadrži

YSM-5 zeolit. Usporedni katalizatori I i L koji ne sadrže zeolit, imaju visoke vrijednosti konverzije za desumporiranje ali imaju zanemariv kapacitet za izomerizaciju. Dodatno, pod istim reakcijskim uvjetima, katalizatori opisanog izuma imaju veću selektivnost za izomerizaciju šarže, s obzirom na hidrogenizaciju olefina, kao što može biti pokazano pomoću uspoređivanja vrijednosti koje su date u koloni HYD/ISO u tablici 2.

Primjer 21 - Katalitička aktivnost katalizatora C

1,5 g katalizatora C je tretirano kao u primjeru 9 s obzirom na aktivacijsku proceduru i tada je testirano na modelu šarže pod slijedećim operativnim uvjetima:

$$T = 336\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{WHSV} = 4,8\text{ sati}^{-1}$$

$$\text{H}_2/\text{HC} = 300\text{ Nl/l}$$

Dobiveni su slijedeći katalitički rezultati:

$$\text{HDS (\%)} : 89,4$$

$$\text{ISO (\%)} : 61,5$$

$$\text{HDS/HYD} : 8,6$$

$$\text{HYD/ISO} : 0,2$$

Iz gornjih podataka može se vidjeti da pri višim temperaturama katalizator C, dodatno tome što ima dobar kapacitet za desumporizaciju, ima vrlo visoku performansu s obzirom na izomerizacijski kapacitet i istovremenu sniženu aktivnost hidrogenizacije ($\text{HYD/ISO} = 0,2$), čime se održava čvrsta kontrola, u slučaju desumporacijskog tretmana FCC benzina, s obzirom na opadanje u oktanskom broju.

Katalitički testovi na stvarnoj šarži

Neki primjeri su dati ovdje niže performanse katalizatora opisanog izuma koji su procjenjivani na FCC benzinu čitavog područja koji ima sastav i karakteristike date u tablici 3 niže:

Tablica 3

S ppm	MON	n+i-parafini	nafteni	n+i-olefini	ciklo-olefini	aromatici	točka vrenja iznad 200 °C
1,360	80,7	20,4	9,4	30,3	5,6	24,8	8,9

gdje S ppm je sadržaj sumpora, a kolone od treće do sedme daju volumenski postotak normalnih i izo parafina, naftena, normalnih i izo olefina, ciklo-olefina, aromatika, po istom redoslijedu. Posljednja kolona daje volumenski postotak frakcije koja vrije iznad 200 °C.

Primjer 22

2,2 g katalizatora C, koji je razblažen sa korundom, je šaržirano u reaktor (30 - 50 okana) i aktivirano je u prisustvu $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 volumnih %) do 400 °C tijekom 3 sata. Sistem je tada doveden pod H_2 tlak od do 10 bara i uvedena je šarža koja se sastojala od FCC benzina punog područja kako je dato u tablici 3, sa odnosom H_2/HC jednakim 300 do 500 Nl/l. Uvjeti tretmana i dobiveni rezultati koji su izraženi kao karakteristike i sastav dobivenog benzina dati su u tablici niže.

S ppm	MON	T (°C)	WHSV (sat ⁻¹)	H ₂ /šarža	n+i-parafini	nafteni	n+i-olefini	ciklo-olefini	aromatici	točka vrenja iznad 200 °C
459	80,6	350	4,4	500	24,1	9,5	27,8	4,9	24,1	8,8
359	80,6	350	4,4	300	25,4	9,4	27,3	5,0	23,7	8,6

Primjer 23

2,2 g katalizatora K, koji je razblažen sa korundom, je šaržirano u reaktor (30 - 50 okana) i aktivirano je u prisustvu H_2S/H_2 (10 volumnih %) do 400 °C tijekom 3 sata. Sistem je tada doveden pod H_2 tlak od do 10 bara i uvedena je šarža koja se sastojala od FCC plina punog područja kako je dato u tablici 3, sa odnosom H_2/HC jednakim 300 Nl/1. Uvjeti tretmana i dobiveni rezultati koji su izraženi kao karakteristike i sastav dobivenog benzina dati su u tablici niže.

S ppm	MON	T (°C)	WHSV (sat ⁻¹)	H ₂ /šarža	n+i-parafini	nafteni	n+i-olefini	ciklo-olefini	aromatici	točka vrenja iznad 200 °C
131	79,0	287	4,8	300	32,7	11,0	19,2	3,7	25,1	11,2
85	78,7	287	4,8	300	34,2	11,7	18,0	3,5	25,0	11,0

Primjer 24

0,6 g ERS-10 i 1,4 g materijala I je šaržirano u reaktor (30 - 50 okana) u dva različita sloja: ERS-10 zeolit je šaržiran u prvi, a materijal I u drugi sloj. ERS-10 zeolit čini 30 masenih % ukupne mase katalizatora.

Aktiviranje je izvedeno kao u prethodnim primjerima i FCC benzin koji ima sastav koji je dat u tablici 3 je tada uveden. Uvjeti tretmana i dobiveni rezultati koji su izraženi kao karakteristike i sastav dobivenog benzina su dati u tablici niže:

S ppm	MON	T (°C)	WHSV (sat ⁻¹)	H ₂ /šarža	n+i-parafini	nafteni	n+i-olefini	ciklo-olefini	aromatici	točka vrenja iznad 200 °C
176	80,3	287	4,5	300	27,9	10,7	23,6	4,1	24,0	9,1
118	80,2	288	3,4	300	28,8	10,5	23,2	4,5	25,3	11,0

Primjer 25

1,65 g katalizatora G, koji je razblažen sa korundom, je šaržirano u reaktor (30 - 50 okana) i aktivirano je u prisustvu H_2S/H_2 (10 volumnih %) do 400 °C tijekom 3 sata. Sistem je tada doveden pod H_2 tlak od do 10 bara i uvedena je šarža koja se sastojala od FCC benzina punog područja kako je dato u tablici 3, sa odnosom H_2/HC jednakim 300 Nl/1. Uvjeti tretmana i dobiveni rezultati koji su izraženi kao karakteristike i sastav dobivenog benzina dati su u tablici niže.

S ppm	MON	T (°C)	WHSV (sat ⁻¹)	H ₂ /šarža	n+i-parafini	nafteni	n+i-olefini	ciklo-olefini	aromatici	točka vrenja iznad 200 °C
97	80,0	282	4,5	300	31,9	11,6	18,9	3,0	23,8	10,0
137	80,2	284	5,9	300	30,7	11,0	22,1	3,3	22,7	9,4
191	80,5	275	5,9	300	29,0	10,9	22,1	2,6	24,5	10,0

PATENTNI ZAHTEJEVI

- Katalitički preparat, **naznačen time** što obuhvaća ERS-10 zeolit, metal grupe VIII, metal grupe VI i po izboru jedan ili više oksida kao nosač.
- Katalitički preparat prema zahtjevu 1 **naznačen time** što sadrži metal grupe II B i/ili grupe III A.
- Katalitički preparat prema zahtjevu 2, **naznačen time** što je metal grupe II B i/ili grupe III A deponiran na površinu zeolita.
- Katalitički preparat prema zahtjevu 2 ili 3, **naznačen time** što je metal cink.
- Katalitički preparat prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačen time** što ERS-10 zeolit je u obliku u kome su kationska mjesta zeolita uglavnom zauzeta sa ionima vodika.
- Katalitički preparat prema zahtjevu 5, **naznačen time** što je barem 80 % kationskih mjesta zauzeto ionima vodika.
- Katalitički preparat prema zahtjevu 1, 2 ili 5, **naznačen time** što je ERS-10 zeolit baziran na silicij oksidu i aluminij oksidu.
- Katalitički preparat prema zahtjevu 1 koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI i metal grupe VIII, **naznačen time** što je spomenuti zeolit prisutan u količini od 70 do 90 masenih %.

9. Katalitički preparat prema zahtjevu 1 koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida metala, **naznačen time** što je spomenuti zeolit prisutan u količini od 5 do 30 masenih % s obzirom na ukupnu masu katalizatora.
10. Katalitički preparat prema zahtjevu 1, **naznačen time** što se metal grupe VIII bira između kobalta i nikla.
- 5 11. Katalitički preparat prema zahtjevu 1, **naznačen time** što se metal grupe VI bira između molibdena i volframa.
12. Katalitički preparat prema zahtjevu 10 i 11, **naznačen time** što je metal grupe VI Mo a metal grupe VIII je Co.
13. Katalitički preparat prema zahtjevu 1, **naznačen time** što maseni postotak metala grupe VIII varira od 1 do 10 % s obzirom na ukupnu masu katalizatora.
14. Katalitički preparat prema zahtjevu 13, **naznačen time** što maseni postotak metala grupe VIII varira od 2 do 6 % s obzirom na ukupnu masu katalizatora.
- 10 15. Katalitički preparat prema zahtjevu 1, **naznačen time** što maseni postotak metala grupe VI varira od 4 do 20 % s obzirom na ukupnu masu katalizatora.
16. Katalitički preparat prema zahtjevu 1, **naznačen time** što maseni postotak metala grupe VI varira od 7 do 13 %.
17. Katalitički preparat prema zahtjevu 1, **naznačen time** što molarni odnos između metala grupe VIII i metala grupe VI je manji od ili jednak 2.
- 15 18. Katalitički preparat prema zahtjevu 17, **naznačen time** što je molarni odnos između metala grupe VIII i metala grupe VI manji ili jednak 1.
19. Katalitički preparat prema zahtjevu 1, **naznačen time** što su oksid ili oksidi koji su korišteni kao nosač, oksidi elementa Z koji se bira između silicija, aluminija, titana, cirkonija i njihovih smjesa.
- 20 20. Katalitički preparat prema zahtjevu 19, **naznačen time** što se oksid bira između glinice ili glinice koja je izmiješana sa oksidom koji se bira između silicij oksida i cirkonij oksida.
21. Katalitički preparat prema zahtjevu 2, **naznačen time** što metal grupe II B i/ili grupe III A je prisutan u količini koja ide od 0,1 do 5 masenih % s obzirom na ukupnu masu katalizatora.
22. Katalitički preparat prema zahtjevu 21, **naznačen time** što je metal grupe II B i/ili grupe III A prisutan u količini koja ide od 0,1 do 3 masenih % s obzirom na ukupnu masu katalizatora.
- 25 23. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 1, koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII, **naznačen time** što obuhvaća impregniranja ERS-10 zeolita sa otopinom koja sadrži sol metala grupe VI i sol metala grupe VIII, sušenje i kalcinaciju.
24. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 1, koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII, **naznačen time** što obuhvaća impregniranje zeolita sa otopinom koja sadrži sol metala grupe VI i sa otopinom koja sadrži sol metala grupe VIII, sušenje i kalcinaciju.
- 30 25. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 1, koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida kao nosač, **naznačen time** što obuhvaća miješanje zeolita sa oksidom, prešanje, kalcinaciju, po izboru, proces izmjene koji smanjuje sadržaj natrija, sušenje, impregniranje sa otopinom koja sadrži sol metala grupe VI, sušenje, kalcinaciju, impregniranje sa otopinom soli metala grupe VIII, sušenje i kalcinaciju.
- 35 26. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 1, koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida kao nosač, **naznačen time** što se vrši pomoću sol-gel tehnike kao što slijedi:
 - a) priprema se alkoholna disperzija koja sadrži solubilnu sol metala grupe VIII, ERS-10 zeolit i jedan ili više organskih spojeva koji mogu formirati noseći oksid ili okside;
 - 40 b) priprema se vodena otopina koja sadrži solubilnu sol metala grupe VI, i po izboru, tetra-alkilamonij hidroksid koji ima formulu R_4NOH ;
 - c) alkoholna disperzija i vodena disperzija se izmiješaju radi dobivanja gela;
 - d) starenje gela na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C;
 - e) sušenje gela;
 - 45 f) kalciniranje gela.
27. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 1, koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida kao nosač, **naznačen time** što se odvija kao što slijedi:
 - a) priprema se alkoholna disperzija koja sadrži ERS-10 zeolit i jedan ili više organskih spojeva koji mogu formirati noseći oksid ili okside;
 - 50 b) priprema se vodena otopina koja sadrži tetra-alkilamonij hidroksid koji ima formulu R_4NOH ;
 - c) alkoholna disperzija i vodena disperzija se izmiješaju radi dobivanja gela;
 - d) starenje gela na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C;
 - e) sušenje gela;
 - f) kalciniranje gela;
 - 55 g) vrše se impregnacija kalciniranog proizvoda sa otopinom soli koja sadrži sol metala grupe VI, sušenje, kalcinacija i impregnacija sa otopinom soli metala grupe VIII, sušenje i kalcinacija.
28. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 1, koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida kao nosač, **naznačen time** što se odvija kao što slijedi:
 - a) priprema se alkoholna disperzija koja sadrži solubilnu sol metala grupe VIII i jedan ili više organskih spojeva koji mogu formirati noseći oksid ili okside;
 - 60

- b) priprema se vodena otopina koja sadrži solubilnu sol metala grupe VI i po izboru tetra-alkilamonij hidroksid koji ima formulu R_4NOH ;
- c) alkoholna disperzija i vodena disperzija se izmiješaju radi dobivanja gela;
- d) starenje gela na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C;
- 5 e) sušenje gela;
- f) mehaničko miješanje osušenog proizvoda sa ERS-10 zeolitom;
- g) kalciniranje.
29. Postupak prema zahtjevu 26, 27 ili 28, **naznačen time** što je sol metala grupe VIII nitrat.
30. Postupak prema zahtjevu 26, 27 ili 28, **naznačen time** što je izvor organskog oksida odgovarajući alkoskid gdje alkoskidni supstituenti imaju formulu $(R' O)$, gdje je R' alkil koji sadrži od 2 do 6 atoma ugljika.
- 10 31. Postupak prema zahtjevu 30, **naznačen time** što koristi alkoskid elementa Z koji bira između silicija, aluminija, titana, cinkonija i njihovih smjesa.
32. Postupak prema zahtjevu 31, **naznačen time** što se koristi tri-alkoskid koji ima formulu $(R' O)_3Al$, gdje je R' izopropil ili sek-butil.
- 15 33. Postupak prema zahtjevu 31, **naznačen time** što se koristi tri-alkoskid koji ima formulu $(R' O)_4Si$, gdje je R' etil.
34. Postupak prema zahtjevu 31, **naznačen time** što se koristi tri-alkoskid koji ima formulu $(R' O)_4Zr$, gdje je R' izopropil.
35. Postupak prema zahtjevu 26, 27 ili 28, **naznačen time** što je solubilna sol metala grupe VI amonijeva sol.
36. Postupak prema zahtjevu 26, 27 ili 28, **naznačen time** što tetra-alkilamonij hidroksid ima formulu R_4NOH gdje je R alkil grupa koja sadrži od 2 do 7 atoma ugljika.
- 20 37. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 3, **naznačen time** što obuhvaća:
- a) dobivanje alkoholne disperzije koja sadrži solubilnu sol metala grupe VIII i jedan ili više organskih spojeva koji mogu formirati noseći oksid ili okside;
- b) dobivanje vodene otopine koja sadrži solubilnu sol metala grupe VI, i po izboru, tetra-alkilamonij hidroksid koji ima formulu R_4NOH ;
- 25 c) alkoholna disperzija i vodena disperzija se izmiješaju radi dobivanja gela;
- d) starenje gela na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C;
- e) sušenje gela;
- f) mehaničko miješanje osušenog proizvoda sa ERS-10 zeolitom na čijoj površini je deponiran metal grupe II B i/ili grupe III A pomoću impregniranja;
- 30 g) kalciniranje.
38. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 1, koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida kao nosač, **naznačen time** što obuhvaća:
- a) impregniranje oksidnog nosača sa soli metala grupe VI i soli metala grupe VIII;
- 35 b) sušenje i kalcinaciju materijala koji je dobiven u stupnju a);
- c) miješanje impregniranog oksida koji je dobiven u stupnju b) sa ERS-10 zeolitom.
39. Postupak prema zahtjevu 23 ili 24, **naznačen time** što obuhvaća impregniranje sa otopinom soli metala grupe II B i/ili grupe III A.
40. Postupak za dobivanje katalitičkog preparata prema zahtjevu 2, koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida kao nosač i metal grupe II B i/ili metal grupe III A, **naznačen time** što se vrši pomoću sol-gel tehnike kao što slijedi:
- 40 a) priprema se alkoholna disperzija koja sadrži solubilnu sol metala grupe VIII, sol metala grupe II B i/ili grupe III A, ERS-10 zeolit i jedan ili više organskih spojeva koji može formirati noseći oksid ili okside;
- b) priprema se vodena otopina koja sadrži solubilnu sol metala grupe VI i po izboru tetra-alkilamonij hidroksid koji ima formulu R_4NOH ;
- 45 c) alkoholna disperzija i vodena disperzija se izmiješaju radi dobivanja gela;
- d) starenje gela na temperaturi koja ide od 10 do 40 °C;
- e) sušenje gela;
- f) kalciniranje gela.
- 50 41. Postupak za desumporiranje ugljikovodičnih smjesa koje vriju u području od C_4 do 250 °C, koje sadrže olefine i barem 150 ppm sumpora, sa istovremenom kosturnom izomerizacijom spomenutih olefina, **naznačen time** što obuhvaća dovođenje spomenutih smjesa u kontakt, u prisustvu vodika, sa katalitičkim preparatom koji obuhvaća ERS-10 zeolit, metal grupe VIII, metal grupe VI, i po izboru jedan ili više oksida kao nosač.
42. Postupak prema zahtjevu 41, **naznačen time** što katalitički preparat obuhvaća metal grupe II B i/ili grupe III A.
- 55 43. Postupak prema zahtjevu 42, **naznačen time** što je metal grupe II B i/ili grupe III A deponiran na površinu zeolita.
44. Postupak prema zahtjevu 41 ili 42, **naznačen time** što se izvodi u prisustvu katalitičkog preparata koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII i po izboru metal grupe II B i/ili grupe III A, na temperaturi koja ide od 220 do 360 °C, na tlaku koji je od 4,90 do 19,61 bara (5 do 20 kg/cm²), pri WHSV koji ide od 1 do 10 sat⁻¹, sa količinom vodika koja je od 100 do 500 puta veća od količine prisutnih ugljikovodika (N1/1).
- 60 45. Postupak prema zahtjevu 44, **naznačen time** što se izvodi na temperaturi koja ide od 300 do 350 °C.

46. Postupak prema zahtjevu 41 ili 42, **naznačen time** što se izvodi u prisustvu katalitičkog preparata koji sadrži ERS-10 zeolit, metal grupe VI, metal grupe VIII, jedan ili više oksida, i po izboru, metal grupe II B i/ili grupe III A, na temperaturi koja ide od 220 do 320 °C, na tlaku koji od 4,90 do 19,61 bara (5 do 20 kg/cm²), pri WHSV koji ide od 1 do 10 sat⁻¹, sa količinom vodika koja je od 100 do 500 puta veća od količine prisutnih ugljikovodika (N1/1).
- 5 47. Postupak prema zahtjevu 46, **naznačen time** što se izvodi na temperaturi od 250 do 290 °C.
48. Postupak prema zahtjevu 41, **naznačen time** što smjesa ugljikovodika koja se podvrgava desumporizaciji sadrži više od 600 ppm sumpora.
49. Postupak prema zahtjevu 41, **naznačen time** što se izvodi u reaktoru gdje je katalitički preparat podijeljen u dva sloja, prvi sloj koji sadrži ERS-10 zeolit, koji po izboru sadrži metal grupe II B i/ili grupe III A, drugi sloj koji
- 10 sadrži metal grupe VI, metal grupe VIII i jedan ili više oksida, kao nosače.
50. Postupak prema zahtjevu 41, **naznačen time** što smjese ugljikovodika koje se podvrgavaju hidrodesumporiranju imaju područje vrenja u C₅ do 220 °C.
51. ERS- 10 zeolit, **naznačen time** što je na njegovoj površini deponiran metal grupe II B i/ili grupe III A.

15 SAŽETAK

- Opisani izum se odnosi na katalitički preparat koji obuhvaća ERS-10 zeolit, metal VIII grupe, metal VI grupe i po izboru jedan ili više oksida kao nosač. Prema poželjnom aspektu, katalitički preparat također sadrži i metal grupe II B i/ili III A. Katalitički sistem opisanog izuma može biti korišten za obogaćivanje ugljikovodičnih smjesa koja imaju
- 20 točku vrenja u području od C₄ do 250 °C, poželjno smjese ugljikovodika koje vriju u području nafte, koje sadrže nečistoće sumpora, to jest, u hidrodesumporizaciji sa istovremenom kosturnom izomerizacijom olefina koji su sadržani u ovim ugljikovodicima, i čitav proces se izvodi u jednom stupnju.