



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 60575

C

Patentti myönnetty 10 02 1982
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 10 G 49/02

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	3447/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	28.11.74
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	28.11.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	31.05.75
(44) Nähtävääksipanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.10.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	30.11.73
29.07.74 Hollanti-Holland(NL) 7316396, 7410162	

- (71) Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandt-
laan 30, Haag, Hollanti-Holland(NL)
- (72) Karel Maarten Adrianus Pronk, Amsterdam, Swan Tjong Sie, Amsterdam,
Jakob van Klinken, Amsterdam, Hollanti-Holland(NL)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Parannettu menetelmä metallien poistamiseksi hiilivetyjäännösöljystä
kaksivaiheisen menetelmässä, jossa öljystä poistetaan ensin metallit ja
öljy tämän jälkeen alistetaan katalyyttiseen konversioon - Förbättrat
förfarande för avmetallisering av en kolväterestolja vid ett tvåstegs-
förfarande, i vilket oljan först avmetalliseras och därefter underkas-
tas en katalytisk konversion

FI-patenttihakemuksen n:o 2157/73 kohteena on hiilivetyjäännösöljyn katalyyttinen konversiomenetelmä, jossa menetelmässä öljystä poistetaan metallit ja öljy tämän jälkeen alistetaan katalyyttiseen konversioon. Mainitun patenttihakemuksen mukaan metallit poistetaan saattamalla öljy korotetussa lämpötilassa ja paineessa sekä vedyn läsnäollessa kosketukseen katalyytin kanssa, jona on kantaja-aineella oleva yksi tai useampi hydrogenoivan vaikutuksen omaava metalli, jolloin tämä katalyytti täyttää useita hiukkasten kokoon ja huokoisuuteen kohdistuvia vaatimuksia.

Tutkittaessa edelleen metallien poistamista hiilivetyjäännösöljyistä sellaisten katalyyttien avulla, jotka täyttävät hiukkasten kokoon ja huokoisuuteen kohdistuvat, mainitussa patenttihakemuksessa esitetyt vaatimukset, on osoittautunut, että tällaisten katalyyttien aktiivisuus, jotka sisältävät 0,1-15 paino-osaa yhtä tai useampaa hydrogenaatioaktiivisuuden omaavaa metallia kantaja-aineena käytetyn piidioksidin 100 paino-osaa kohden, riippuu suuresti niiden hehkutushäviöstä, joka määritetään standardiolosuhteissa. Tässä hakemuksessa tarkoitetaan standardiolo-

suhteissa määritellyllä katalyytin hehkutushäviöllä sitä prosentteina ilmoitettua painonmenetystä, joka esiintyy siinä tapauksessa, että 5-10 g katalyyttiä, joka levitetään 1 cm kerroksena hyvin tuuletettuun kuivausuuniin, kuumennetaan tunnin kuluessa huoneen lämpötilasta 500°C:een ja tämän jälkeen pidetään 500°C:ssa 2 tuntia. Yksinkertaisuuden vuoksi käytetään seuraavassa sanonnan "standardiolosuhteissa määritetyn hehkutushäviön" asemesta sanontaa "hehkutushäviö".

On todettu, että näillä katalyyteillä on optimiaktiivisuus siinä tapauksessa, että hehkutushäviö on pienempi kuin 1 paino-%, kun taas sellaisista katalyyteistä kyseenollen, jotka sisältävät vanadiinia tai vanadiinin sekä yhden tai useamman muun hydrogenaatioaktiivisuuden omaavan metallin yhdistelmää, optimiaktiivisuus saavutetaan ainoastaan siinä tapauksessa, että hehkutushäviö on pienempi kuin 0,5 paino-%.

Keksinnön kohteena on parannettu menetelmä hiilivetyjäännösöljyn katalyyttiseksi konversioksi, jolloin öljystä poistetaan ensin metallit ja öljy tämän jälkeen alistetaan katalyyttiseen konversioon ja jolloin metallit poistetaan saattamalla öljy korotetussa lämpötilassa ja paineessa ja vedyn läsnäollessa kosketukseen katalyytin kanssa, joka sisältää yhden tai useampia hydrogenaatioaktiivisuutta kantaja-aineessa omaavia metalleja ja joka täyttää seuraavat vaatimukset:

1) $p/d > 3,5-0,02$ v, jossa p on spesifinen keskimääräinen huokoshalkaisija mm:inä, d on osasten spesifinen keskimääräinen halkaisija mm:nä ja v on prosentteja siitä kokonaistilavuudesta, joka koostuu huokosista, joiden halkaisija on yli 100 nm.

2) kokonaishuokostilavuus on yli 0,40 ml/g,

3) v on alle 50 ja d on 0,4-5,0, ja

4) pinta-ala on yli 100 m²/g; sekä siinä tapauksessa, että katalyytillä on sellainen p ja d, että suhde p/d on yli 3,5-0,02 v, mutta enintään 10-0,15 v, katalyytin tulee täyttää seuraavat lisävaatimukset:

a) typpihuokostilavuus on yli 0,60 ml/kg,

b) pinta-ala on yli 150 m²/g, ja

c) p on yli 5 nm.

Keksinnölle on tunnusomaista, että metallit poistetaan sellaisen katalyytin läsnäollessa, jossa on 0,1-15 paino-osaa yhtä tai useampaa hydrogenaatioaktiivisuutta omaavaa metallia, lukuunottamatta yhdistelmää nikkeli-vanadiini, kantaja-aineena käytetyn piidioksidin 100 paino-osaa kohden ja jonka hehkutushäviö on alle 1 paino-%, ja että siinä tapauksessa, että katalyytti sisältää vanadiinia tai vanadiinin ja yhden tai useamman muun hydrogenaatioaktiivisuutta omaavan metallin yhdistelmää, hehkutushäviö on pienempi kuin 0,5 paino-%.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään edullisesti sellaista katalyyttiä, jonka hehkutushäviö on pienempi kuin 0,75 paino-%, ja katalyytin sisältäessä vanadiinia, on pienempi kuin 0,2 paino-%.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä on tärkeää, että siinä vaiheessa, jolloin katalyytti syötetään metallinpoistoreaktoriin, on sen hehkutushäviö pienempi kuin 1,0 paino-%, ja jos katalyytti sisältää vanadiinia, pienempi kuin 0,5 paino-%. Tämä voidaan aikaansaada sekä huolellisesti polttamalla että huolellisesti käsittelemällä katalyyttiä. Tässä yhteydessä tarkoitetaan katalyytin "huolellisella polttamisella" polttamisen suorittamista siten, että saadaan katalyytti, jonka hehkutushäviö on pienempi kuin 1,0 paino-% ja katalyytin sisältäessä vanadiinia on pienempi kuin 0,5 paino-%. Huolellinen polttaminen voidaan suorittaa kohdistamalla polttamiskäsittely katalyyttiin, joka levitetään suhteellisen ohuena kerroksena ja pitämällä polttamisen aikana huoli polttamiseen käytetyn tilan asianmukaisesta tuuleutuksesta. Edellä käytetty sanonta "katalyytin huolellinen käsittely" tarkoittaa sitä, että katalyytin tultua huolellisesti poltetuksi pidetään mm. tämän huolellisesti poltetun katalyytin sekä varastoinnin ja kuljetuksen että metallinpoistoreaktoriin tapahtuvan syötön aikana huoli siitä, että katalyytin hehkutushäviö suurenee mahdollisimman vähän ja pysyy joka tapauksessa arvon 1 paino-% alapuolella, ja katalyytin sisältäessä vanadiinia, arvon 0,5 paino-% alapuolella. Katalyytin huolellinen käsittely tarkoittaa mm. sitä, että mahdollisimman huolellisesti estetään kosteuden absorboituminen katalyyttiin, esim. tämän joutuessa kosketukseen kostean ilman kanssa. Ellei katalyyttiä ole riittävän huolellisesti poltettu, tai polttaminen kylläkin on suoritettu huolellisesti mutta käsittelyssä sensijaan ei ole noudatettu riittävää huolellisuutta, on silti mahdollista valmistaa keksinnön mukaisessa menetelmässä soveltuvaa katalyyttiä riittävästi pienentämällä katalyytin kosteuspitoisuutta, esim. kuivaamalla katalyytti kuivassa kaasussa ja korotetussa lämpötilassa, tai polttamalla katalyytti varovasti uudelleen ennen kuin se saatetaan kosketukseen sen materiaalin kanssa, josta metallit on poistettava. Katalyytin kosteuspitoisuuden tällainen pienentäminen voidaan suorittaa esim. siinä tapauksessa, että katalyytti jo on läsnä metallinpoistoreaktorisissa.

Se havainto, että FI-patenttihakemuksen n:o 2157/73 mukaisten katalyyttien metallinpoistoaktiivisuus, jotka katalyytit sisältävät 0,1-15 paino-% yhtä tai useampaa hydrogenaatioaktiivisuuden omaavaa metallia piidioksidin 100 paino-osaa kohden, riippuu sangen suuresti näiden katalyyttien hehkutushäviöstä, ja että näillä katalyyteillä on optimaaktiivisuutensa siinä tapauksessa, että hehkutushäviöt ovat pienemmät kuin 1,0 paino-%, ja katalyyttien sisältäessä vanadiinia ovat pienemmät kuin 0,5 paino-%, on sangen yllät-

tävää, kun otetaan huomioon se tosiseikka, että sellaisten sangen läheisten katalyyttien aktiivisuus, jotka kuitenkin kantaja-aineena sisältävät alumiinioksidia piidioksidin asemesta, on riippumaton hehkutushäviöstä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään sopivasti sellaisia katalyyttejä, jotka hydrogenaatioaktiivisuutta omaavina metalleina sisältävät yhtä tai useampaa nikkelin, koboltin, molybdeenin ja vanadiinin joukosta valittua metallia. Edelleen on suositeltavaa, että katalyytit sisältävät vähintään yhtä nikkelin ja koboltin parista valittua metallia ja vähintään yhtä molybdeenin ja vanadiinin parista valittua metallia, ja että lisäksi toisaalta nikkelin ja/tai koboltin ja toisaalta molybdeenin ja/tai vanadiinin atomisuhde on rajoissa 0,005-3,0. Sopivia metalliyhdistelmiä ovat nikkeli-vanadiini, koboltti-molybdeeni ja nikkeli-molybdeeni. Katalyyteissä läsnäolevien hydrogenaatioaktiivisuutta omaavien metallien määrä on sopivasti 0,5-10 paino-osaa ja erikoisesti 2,0-7,5 paino-osaa kantaja-aineena käytetyn piidioksidin 100 paino-osaa kohden. Erikoisen edullisesti käytetään keksinnön mukaan metallinpoistokatalyytteinä sellaisia katalyyttejä, jotka sisältävät noin 1/2 paino-osaa nikkeliä ja noin 2 paino-osaa vanadiinia piidioksidin 100 paino-osaa kohden, samoin kuin sellaisia katalyyttejä, jotka sisältävät noin 1 paino-osa nikkeliä tai kobolttia ja noin 4 paino-osaa molybdeeniä piidioksidin 100 paino-osaa kohden. Metallit voivat olla läsnä kantaja-aineessa metalleina tai niiden oksideina tai sulfideina. Erikoisesti käytetään sellaisia katalyyttejä, joissa metallit esiintyvät kantaja-aineessa sulfideina.

Keksinnön mukaiset katalyytit voidaan sulfidoida soveltamalla jotain tämän alan tekniikasta ennestään tunnettua menetelmää katalyyttien sulfidoimiseksi. Hydrogenaatioaktiivisuutta omaavien metallien lisäksi katalyytit voivat sisältää muita niiden vaikutusta edistäviä aineita, kuten fosforia, booria tai halogeenia.

Metallinpoistoon käytettäviä katalyyttejä voidaan valmistaa laskeuttamalla vastaavat metallit piidioksidia olevaan kantaja-aineeseen, jonka huokoisuus on sellainen, että metallien laskeuduttua sille saadaan katalyytti, joka täyttää keksinnön vaatimukset, joko sellaisenaan, tai sen jälkeen, kun on aikaansaatu hiukkasten määrätty keskihalkaisija. Kuten suomalaisessa patenttihakemuksessa n:o 2157/73 on selitetty, riippuu kantaja-aineen huokoisuus pääasiallisesti tämän aineen valmistusmenetelmästä. Tässä hakemuksessa 2157/73 on viitattu menetelmiin, joilla voidaan vaikuttaa kantaja-aineiden huokoisuuteen.

Katalyyttejä voidaan valmistaa soveltamalla mitä tahansa ennestään tunnettua menetelmää kannatettujen katalyyttien valmistamiseksi. Ei ole välttämätöntä laskeuttaa vastaavat metallit valmiiseen piidioksidiin. Metallit voidaan myös sisällyttää kantajapaineena olevaan piidioksidiin tämän valmistuksen yh-

teydessä, esim. ennen sen muotoilua.

Kantaja-aineena käytettyä piidioksidia valmistetaan tavallisesti saostamalla piihapon hydrogeeli, minkä jälkeen tämä muotoillaan ja poltetaan. Piihappoa olevan hydrogeelin annetaan tavallisesti kypsyä eli vanheta ennen muotoilua. Sangen tehokkaita keksinnön mukaisia metallinpoistokatalyyttejä voidaan valmistaa sisällyttämällä vastaavat metallit piihappo-hydrogeeliin ennen tämän muotoilua. Metallit sisällytetään piihappo-hydrogeeliin sopivasti sen jälkeen, kun tämä on kypsytetty. Sangen tehokas keksinnön mukainen metallinpoistokatalyytti voidaan valmistaa esim. sisällyttämällä piihappo-hydrogeeliin nikkeli- ja vanadiiniyhdistettä sellaisina määrinä, jotka vastaavat noin 1/2 paino-osaa nikkeliä ja noin 2 paino-osaa vanadiinia valmiin kantaja-aineen 100 paino-osaa kohden, sen jälkeen, kun tämä hydrogeeli on saostettu ja kypsytetty mutta ennen sen muotoilua ja polttoa.

Eräs toinen mielenkiintoinen tapa valmistaa keksinnön mukaisia metallinpoistokatalyyttejä on kyllästää kantaja-aine yhdessä tai useammassa vaiheessa vesiliuoksella, joka sisältää yhtä tai useampaa hydrogenaatioaktiivisuuden omaavan metallin yhdistettä, minkä jälkeen katalyytti kuivataan ja poltetaan.

Esimerkkeinä keksinnön mukaisten katalyyttien valmistukseen soveltuvista vesiliukoisista metalliyhdisteistä mainittakoon nikkelin ja koboltin nitraatit, kloridit, formiaatit ja asetaatit, ammoniummolybdaatti, vanadyylioksalaatti-, sulfaatti, ja -asetyyliasetonaatti sekä ammoniumvanadaatti.

Keksinnön mukaisten katalyyttien sangen sopivia kantaja-aineita ovat piidioksidihiuksaset, jotka on valmistettu sumutuskuivaamalla piihappogeeliä, minkä jälkeen sumutuskuivatut mikrohiuksaset muotoillaan suuremmiksi hiukkasiksi, esim. puristamalla, tai valmistetaan pallomaisia piidioksidihiuksasia soveltamalla ennestään tunnettua öljyntiputusmenetelmää.

Metallien poistamiseksi katalyyttisesti keksinnön mukaisella tavalla hiilivetyöljyjen jäämästä käytetään yleensä katalyyttihiuksasia, joiden d on 0,4-5,0 mm. Erikoisesti suositetaan tähän tarkoitukseen käytettäväksi katalyyttihiuksasia, joiden d on 1,0-4,0 mm, erikoisesti 1,5-3,5 mm.

Jos keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään sellaista katalyyttiä, jonka p ja d ovat sellaiset, että suhde p/d on suurempi kuin 10,0-15 v, valitaan sopivasti sellainen katalyytti, jonka kokonaishuokostilavuus on vähintään 0,50 ml/g, ja jonka ominaispinta-ala on suurempi kuin 150 m²/g.

Keksintö havainnollistetaan vielä seuraavan esimerkin avulla, joka koskee menetelmän metallinpoistovaihetta.

Esimerkki

Hiilivetyöljyn jäämään, jonka kokonaisvanadiini- ja nikkeli-pitoisuus oli 62 paino-miljoonasosaa, C₅-asfaltin pitoisuus oli 6,4 paino-% ja rikki-pitoi-

suus oli 3,9 paino-%, joka öljy oli saatu jäämänä keski-idän raakaöljyä (suomalaisen patenttihakemuksen n:o 2157/73 öljyä B) ilmastollisesti tislattaessa, kohdistettiin hydrogenatiivinen metallinpoisto eri tilanopeuksilla ja käyttämällä 13 eri katalyyttiä. Tätä varten öljy saatettiin virtaamaan yhdessä vedyn kanssa alaspäin lieriömäisen, pystyyn sovitettun kiinteän katalyyttikerroksen läpi, jonka lämpötila oli 420°C , kokonaispaine oli 150 baria ja kaasun nopeus (mitattu reaktorin lähtöpäässä) oli 250 Nl vetyä tuoreen syötön kg:a kohden. Katalyyttejä käytettiin niiden sulfideina.

Seuraavassa selitetään metallinpoistossa käytettyjen 13 katalyytin valmistus. Taulukossa on yhteenvetona esitetty metallinpoistokokeiden tulokset samoin kuin käytetyt tilanopeudet ja katalyyttien ominaisuudet.

Katalyytin valmistus

Katalyytit A ja B

Näitä katalyyttejä, joissa oli 0,1 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia kantaja-aineena käytetyn piidioksidin 100 paino-osaa kohden, valmistettiin kyllästämällä piidioksidi vanadyylioksalaattia ja nikkelinitraattia sisältävällä vesiliuoksella. Kyllästynyt materiaali kuivattiin 120°C :ssa, minkä jälkeen se poltettiin 6 cm paksuna kerroksena tuulettamattomassa kuivausuunissa tunnin ajan 500°C :ssa. Poltettu materiaali jaettiin kahteen osaan. Toinen osa poltettiin huolellisesti 1 cm ohuempana kerroksena hyvin tuuletetussa kuivausuunissa tunnin ajan 500°C :ssa, ja tätä osaa käytettiin kosteudelta suojattuna katalyyttinä A metallinpoistoreaktorissa. Toinen osa syötettiin metallinpoistoreaktoriin katalyyttinä B.

Katalyytit C ja D

Näitä katalyyttejä, joissa oli 1,0 paino-osaa kobolttia ja 4,0 paino-osaa molybdeenä piidioksidin 100 paino-osaa kohden, valmistettiin käyttämällä kantaja-aineena samaa piidioksidia, jota käytettiin katalyyttien A ja B valmistuksessa, jolloin piidioksidi kyllästettiin kobolttinitraattia ja ammoniummolybdaattia sisältävällä vesiliuoksella. Kyllästynyt materiaali kuivattiin 120°C :ssa, minkä jälkeen se poltettiin 10 cm paksuna kerroksena tuulettamattomassa uunissa tunnin ajan 500°C :ssa. Poltettu materiaali jaettiin kahteen osaan. Toinen osa poltettiin huolellisesti uudelleen 1 cm ohuempana kerroksena hyvin tuuletetussa kuivausuunissa tunnin ajan 500°C :ssa, ja syötettiin kosteudelta suojattuna katalyyttinä C metallinpoistoreaktoriin. Toinen osa työtettiin metallinpoistoreaktoriin katalyyttinä D.

Katalyytit E ja F

Näitä katalyyttejä, joissa oli 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia piidioksidin 100 paino-osaa kohden, valmistettiin samalla tavoin kuin katalyyttejä A ja B kyllästämällä kantaja-aineena käytetty piidioksidi

vanadyylioksalaattia ja nikkelinitraattia sisältävällä vesiliuoksella. Kyllästynyt materiaali kuivattiin 120°C :ssa ja poltettiin sitten huolellisesti 1 cm ohuempana kerroksena hyvin tuuletetussa kuivausuunissa tunnin ajan 600°C :ssa. Poltettu materiaali jaettiin kahteen osaan. Toinen osa syötettiin metallinpoistoreaktoriin kosteudelta suojattuna katalyyttinä E. Toista osaa pidettiin kosketuksessa kostean ilman kanssa viikon, minkä jälkeen se syötettiin metallinpoistoreaktoriin katalyyttinä F.

Katalyytit G, H ja I

Näitä katalyyttejä, joissa oli 1,0 paino-osaa nikkeliä ja 4,0 paino-osaa molybdeeniä kantaja-aineena käytetyn piidioksidin 100 paino-osaa kohden, valmistettiin käyttämällä samaa piidioksidia kuin katalyyttien E ja F valmistuksessa ja kyllästämällä tämä piidioksidi nikkelinitraattia ja ammoniummolybdaattia sisältävällä vesiliuoksella. Kyllästynyt materiaali kuivattiin 120°C :ssa, minkä jälkeen se poltettiin huolellisesti 1 cm ohuempana kerroksena hyvin tuuletetussa kuivausuunissa tunnin ajan 600°C :ssa. Poltettu materiaali jaettiin kolmeen osaan. Ensimmäinen osa syötettiin metallinpoistoreaktoriin kosteudelta suojattuna katalyyttinä G, Toinen osa sai olla kosketuksessa kostean ilman kanssa 24 tuntia, minkä jälkeen se syötettiin metallinpoistoreaktoriin katalyyttinä H. Kolmas osa sai olla kosketuksessa kostean ilman kanssa kaksi viikkoa, minkä jälkeen se syötettiin metallinpoistoreaktoriin katalyyttinä I.

Katalyytit J ja K

Näitä katalyyttejä, joissa oli 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia kantaja-aineena käytetyn alumiinioksidin 100 paino-osaa kohden, valmistettiin kyllästämällä alumiinioksidi vanadyylioksalaattia ja nikkelinitraattia sisältävällä vesiliuoksella. Kyllästynyt materiaali kuivattiin 120°C :ssa, minkä jälkeen se poltettiin huolellisesti 1 cm ohuempana kerroksena hyvin tuuletetussa kuivausuunissa tunnin ajan 500°C :ssa. Poltettu materiaali jaettiin kahteen osaan. Toinen osa syötettiin metallinpoistoreaktoriin kosteudelta suojattuna katalyyttinä J, Toinen osa sai olla kosketuksessa kostean ilman kanssa kaksi kuukautta, ja syötettiin tämän jälkeen metallinpoistoreaktoriin katalyyttinä K.

Katalyytit L ja M

Näitä katalyyttejä, joissa oli 1,0 paino-osa nikkeliä ja 4,0 paino-osaa molybdeeniä kantaja-aineena käytetyn alumiinioksidin 100 paino-osaa kohden, valmistettiin käyttämällä samaa alumiinioksidia kuin katalyyttien J ja K valmistuksessa ja kyllästämällä tämä alumiinioksidi nikkelinitraattia ja ammoniummolybdaattia sisältävällä vesiliuoksella. Kyllästyneen materiaalin kuivuttua 120°C :ssa poltettiin se huolellisesti 1 cm ohuempana kerroksena hyvin tuuletetussa kuivausuunissa tunnin ajan 500°C :ssa. Poltettu materiaali jaettiin kah-

teen osaan. Toinen osa syötettiin metallinpoistoreaktoriin katalyyttinä L. Toinen osa sai olla kosketuksessa kostean ilman kanssa kuukauden, minkä jälkeen se syötettiin metallinpoistoreaktoriin katalyyttinä M.

Saavutetut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko

Koe n:o	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Katalyytti n:o	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Tilanopeus l.l ⁻¹ .h ⁻¹	6.1	3.3	5.2	4.5	5.0	4.1	5.0	4.9	4.0	4.6	4.6	4.9	4.9
Ominaispinta, m ² /g	193	193	198	198	252	252	250	250	250	225	225	230	230
Koko huokostilav., ml/g	0.79	0.79	0.80	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	0.57	0.57	0.58	0.58
Typpi-huokostilav., ml/g	0.78	0.78	0.78	0.78	0.76	0.76	0.77	0.77	0.77	0.56	0.56	0.57	0.57
v, %	6	6	7	7	7	7	6	6	6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
d, mm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	0.7	0.7	0.7	0.7
p, nm	10.1	10.1	10.1	10.1	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	10.2	10.2	10.2	10.2
Hehkutushäviö, paino-%	0.0	0.9	0.1	1.2	0.0	1.5	0.0	0.6	2.0	0.0	5.9	0.1	6.3
(v+Ni):n polsto (paino-% mainittu kohdassa I)													
sen jälkeen, kun on kä- sitelty mainittu luku- määrä tonneja/kg katalyyt- tiä (tonnien lukumäärä mai- nittu kohdassa II)													
I	47	46	49.5	49	48	47	48.5	48.5	48	50	50.5	51.5	51
II	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
I	48	48			49	48							
II	2	2			2	2							

Suomalaisen patenttihakemuksen n:o 2157/73 mukaan tulisi näissä olosuhteissa käytetyn katalyytin metallinpoistokokeissa täyttää sen ehdon että katalyytti yhä kykenee poistamaan enemmän kuin 40 paino-% öljyssä B läsnäolevan vanadiinin ja nikkelin koko määrästä sen jälkeen, kun 5 tonnia öljyä on käsitelty katalyytin avulla tilanopeudella, joka on vähintään $2,9 \times 10^{-1} \times h^{-1}$.

Kaikki taulukossa mainitut kokeet (joissa katalyytti täytti edellä mainitun vaatimuksen, joka koski poistetun nikkelin + vanadiinin prosenttimäärää), ovat metallinpoistokokeita suomalaisen patenttihakemuksen n:o 2157/73 puitteissa.

Kokeissa 1-9, joissa käytettiin katalyyttejä, joiden $10,0-0,15 \leq p/d \leq 3,5-0,02$ v, nämä katalyytit myös täyttivät mainitun suomalaisen patenttihakemuksen 2157/73 lisävaatimukset: v (< 50 %), p(> 5 nm), typpihuokostilavuus (> 0,60 ml/g) ja ominaispinta-ala (> 150 m²/g).

Kokeissa 10-13, joissa käytettiin katalyyttejä, joiden $p/d > 10,0-0,15$ v nämä katalyytit myös täyttivät suomalaisen patenttihakemuksen 2157/73 lisävaatimukset: v (< 50 %) kokonaishuokoistilavuus (> 0,40 ml/g) ja ominaispinta-ala (> 100 m²/g).

Kaikissa tässä taulukossa mainituissa kokeissa käytettiin katalyyttejä, joissa oli tämän keksinnön mukaiset metallimäärät (0,1-15 paino-osaa metallia kantamamateriaalin 100 paino-osaa kohden).

Taulukossa mainituista kokeista kokeet 1 ja 5 (joissa käytettiin Ni/V/Si₂-katalyyttejä, joiden hehkutushäviö oli pienempi kuin 0,5 paino-%), koe 3 (jossa käytettiin Co/Mo/SiO₂-katalyyttiä), jonka hehkutushäviö oli pienempi kuin 1,0 paino-%, ja kokeet 7 ja 8 (joissa käytettiin Ni/Mo/SiO₂-katalyyttejä, joiden hehkutushäviö oli pienempi kuin 1,0 paino-%), olivat keksinnön mukaisia metallinpoistokokeita.

Kokeet 2, 4, 6 ja 9-13 lankeavat tämän keksinnön puitteista, mutta ne on otettu mukaan vertailun vuoksi. Kokeissa 2 ja 6 käytettiin Ni/V/SiO₂-katalyyttejä, joiden hehkutushäviö oli suurempi kuin 0,5 paino-%. Kokeissa 4 ja 9 käytettiin Co/Mo/SiO₂- tai Ni/Mo/SiO₂-katalyyttejä, joiden hehkutushäviö oli suurempi kuin 1,0 paino-%. Kokeet 10-13 suoritettiin katalyyteillä, jotka kantaja-aineena sisälsivät alumiinioksidia.

Kosteuden vaikutus katalyyttien metallinpoistokykyyn näkyy selvästi verrattaessa kokeiden 1, 3, 7, 8 tuloksia kokeiden 2, 4, 6, ja 9 tuloksiin. Nähdään, että tämän keksinnön mukaiset Ni/V/SiO₂, katalyytit A ja E, joiden hehkutushäviö on pienempi kuin 0,5 paino-%, ja joita käytettiin kokeissa 1 ja 5, ja Co/Mo/SiO₂- ja Ni/SiO₂-katalyytit tämän keksinnön mukaiset katalyytit C, G ja H, (joiden hehkutushäviö on pienempi kuin 1,0 paino-%), ja joita käytettiin kokeissa 3, 7 ja 8, osoittavat suunnilleen yhtä suuren prosenttimää-

räisen V + Ni-poiston sen jälkeen, kun oli käsitelty 5 tonnia jäämää katalyytin kg:a kohden, kuin tämän keksinnön piiriin kuulumattomat Ni/V/SiO₂-katalyytit B ja F (joiden hehkutushäviö on suurempi kuin 0,5 paino-%), ja joita käytettiin kokeissa 2 ja 6, ja keksinnön puitteisiin kuulumattomat Co/Mo/SiO₂- ja Ni/Mo/SiO₂-katalyytit D ja I (joiden hehkutushäviö on suurempi kuin 1,0 paino-% joita käytettiin kokeissa 4 ja 9. Tärkeänä erona on kuitenkin mainittava kokeissa käytetty tilanopeus, joka oli huomattavasti suurempi käytettäessä viittä keksinnön mukaista katalyyttiä kuin muita neljää katalyyttiä.

Keksinnön mukaisten vanadiinipitoisten katalyyttien ja keksinnön mukaisen muita metalleja kuin vanadiinin sisältävien katalyyttien eroava herkkyys kosteudelle nähdään selvästi kokeiden 1 ja 7 tuloksista, verrattuna kokeiden 2 ja 8 tuloksiin. Ni/V/SiO₂-katalyytti B, jonka hehkutushäviö oli 0,5-1,0 paino-%, ja jota käytettiin kokeessa 2, osoitti omaavansa huomattavasti pienemmän metallinpoistokyvyn kuin Ni/V/SiO₂-katalyytti A, jonka hehkutushäviö oli pienempi kuin 0,5 paino-%, ja jota käytettiin kokeessa 1, kun taas Ni/V/SiO₂-katalyytti H, jonka hehkutushäviö oli 0,5-1,0 paino-%, ja jota käytettiin kokeessa 8, osoitti omaavansa likimain saman metallinpoistokyvyn kuin Ni/Mo/SiO₂-katalyytti G, jonka hehkutushäviö oli pienempi kuin 0,5 paino-%, ja jota käytettiin kokeessa 7.

Verrattaessa kokeiden 10 ja 12 tuloksia kokeiden 11 ja 13 tuloksiin havaitaan, että keksinnön mukaisten alumiinioksidin perustuvien katalyyttien metallinpoistokyky ei ole herkkä katalyytin kosteuspiitoisuudelle. Vaikka kokeissa 11 ja 13 käytettyjen katalyyttien K ja M hehkutushäviöt olivat vastaavasti 5,9 ja 6,3 paino-%, ja kokeissa 10 ja 12 käytettyjen katalyyttien J ja L hehkutushäviöt olivat vastaavasti 0,0 ja 0,1 paino-%, todettiin käytännöllisesti katsoen sama metallinpoistokyky näissä kokeissa, jotka suoritettiin parittain samalla tilanopeudella.

Patenttivaatimukset:

1. Parannettu menetelmä metallien poistamiseksi hiilivetyjäännösöljystä kaksivaiheisen menetelmässä, jossa öljystä poistetaan ensin metallit ja öljy tämän jälkeen alistetaan katalyyttiseen konversioon, jolloin metallit poistetaan saattamalla öljy korotetussa lämpötilassa ja paineessa ja vedyn läsnäollessa kosketukseen katalyytin kanssa, joka sisältää yhden tai useampia hydrogenaatioaktiivisuutta kantaja-aineessa omaavia metalleja ja joka täyttää seuraavat vaatimukset:

1) $p/d > 3,5-0,02$ v, jossa p on spesifinen keskimääräinen huokoshalkaisija nm:inä, d on osasten spesifinen keskimääräinen halkaisija mm:nä ja v on prosentteja siitä kokonaistilavuudesta, joka koostuu huokosista, joiden halkaisija on yli 100 nm,

2) kokonaishuokostilavuus on yli 0,40 ml/g,

3) v on alle 50 ja d on 0,4-5,0, ja

4) ominaispinta-ala on yli $100 \text{ m}^2/\text{g}$; sekä siinä tapauksessa, että katalyytillä on sellainen p ja d , että suhde p/d on yli $3,5-0,02$ v, mutta enintään $10-0,15$ v, katalyytin tulee täyttää seuraavat lisävaatimukset:

a) typpihuokostilavuus on yli 0,60 ml/g,

b) pinta-ala on yli $150 \text{ m}^2/\text{g}$, ja

c) p on yli 5 nm;

t u n n e t t u siitä, että metallit poistetaan sellaisen katalyytin läsnäollessa, jossa on 0,1-15 paino-osaa yhtä tai useampaa hydrogenaatioaktiivisuutta omaavaa metallia, lukuunottamatta yhdistelmää nikkeli-vanadiini, kantaja-aineena käytetyn piidioksidin 100 paino-osaa kohden ja jonka hehkutushäviö on alle 1 paino-%, ja että siinä tapauksessa, että katalyytti sisältää vanadiinia tai vanadiinin ja yhden tai useamman muun hydrogenaatioaktiivisuutta omaavan metallin yhdistelmää, hehkutushäviö on pienempi kuin 0,5 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallinpoisto suoritetaan sellaisen katalyytin läsnäollessa, jonka hehkutushäviö on pienempi kuin 0,75 paino-%, ja jos katalyytti sisältää vanadiinia, pienempi kuin 0,2 paino-%.

Patentkrav:

1. Förbättrat förfarande för avmetallisering av en kolväterestolja, vid ett tvåstegsförfarande i vilket oljan först avmetalliseras och därefter underkastas en katalytisk konversion, varvid avmetalliseringen utförs genom att oljan vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck och i närvaro av väte bringas i kontakt med en katalysator, vilken innehåller en eller flera metaller med hydrogenationsaktivitet på en bärare och vilken uppfyller följande krav:

1) $p/d > 3,5-0,02 v$, vari p är den specifika genomsnittliga pordiametern i nm, d är den specifika genomsnittliga partikeldiametern i mm och v är procent av den totala porvolym som utgörs av porer med en diameter över 100 nm,

2) den totala porvolymen är över 0,40 ml/g,

3) v är under 50 och d är 0,4-5,0, och

4) den specifika ytan är över 100 m²/g; samt i det fall att katalysator har ett sådant p och d att förhållandet p/d är över 3,5-0,02 v , men högst 10-0,15 v , bör katalysatorn uppfylla följande ytterligare krav:

a) kväveporvolymen är över 0,60 ml/g,

b) den specifika ytan är över 150 m²/g och

c) p är över 5 nm;

k ä n n e t e c k n a t därav, att avmetalliseringen utförs i närvaro av en katalysator, vilken innefattar 0,1-15 viktdelar av en eller flera metaller med hydrogenationsaktivitet, med undantag av kombinationen nickel-vanadin, per 100 viktdelar kiseloxidbärare och vilken uppvisar en glödgningsförlust under 1,0 vikt-%, och att i det fall att katalysatorn innehåller vanadin eller en kombination av vanadin med en eller flera andra metaller med hydrogenationsaktivitet, glödgningsförlusten uppgår till mindre än 0,5 vikt-%.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att avmetalliseringen utförs i närvaro av en katalysator, vilken uppvisar en glödgningsförlust av mindre än 0,75 vikt-% och, om katalysatorn innehåller vanadin, mindre än 0,2 vikt-%.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 58 650 (C 10 G 49/04).
USA(US) 3 525 684 (C 10 g 23/02), 3 530 066 (C 10 g 23/02).