



FI000102730B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 102730 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.02.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

// B 01J 21/04, 21/08, 23/40
// C 10G 45/52, C 07C 5/10

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 972545

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 16.06.1997

(24) Alkupäivä - Löpdag 16.06.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 17.12.1998

(73) Haltija - Innehavare

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lindblad, Marina, Kankurinkatu 4 A 14, 00150 Helsinki, (FI)
2. Rautiainen, Aimo, Maasälväntie 4 A 19, 00710 Helsinki, (FI)
3. Sandström, Göran, Tjusterby, 07110 Hinthåara, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Neste Oy, Patenttupalvelu, PL 310, 06101 Porvoo

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Hyvän rikinsietokyvyn omaava hydrauskatalyytti
Hydreringskatalysator med god svavelbeständighet

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Hyvän rikinsietokyvyn omaava katalyytti keskitislessä olevien aromaattien hydraamiseksi, joka käsittää kantoaineena (a) alumiinioksidin, jonka pinta on modifioitu saattamalla se kosketukseen piitä sisältävän yhdisteen kanssa, tai (b) silikan, jonka pinta on modifioitu saattamalla se kosketukseen alumiinia sisältävän yhdisteen kanssa, (c) kantoaineen käsittelyn ilmalla, hapella tai vesihöyryllä korotetussa lämpötilassa mainitun piitä sisältävän yhdisteen tai mainitun alumiinia sisältävän yhdisteen saattamiseksi oksidimuotoon, sekä hydraavana komponenttina yhtä tai useampaa platinaryhmän metalleja.

En katalyt med god svaveltolerans för hydrering av mellandestillat, vilken som bärmedel innefattar (a) aluminiumoxid, vars yta har modifierats genom att bringa den i kontakt med en kiselinnehållande förening, eller (b) silica, vars yta har modifierats genom att bringa den i kontakt med en aluminiuminnehållande förening, (c) behandling av bärmedlet med luft, syre eller vatten för att överföra nämnda kiselinnehållande förening eller nämnda aluminiuminnehållande förening i oxidform, samt som hydrerande komponent en eller fler metaller ur platinagrupper.

Hyvän rikinsietokyvyn omaava hydrauskatalyytti

- 5 Keksinnön kohteena on hyvän rikinsietokyvyn omaava jalometallikatalyytti keskitisleiden aromaattien hydraukseen. Erityisesti keksintö koskee hyvän rikinsietokyvyn omaavaa katalyyttiä, joka sisältää jalometallia pintamodifioidulla alumiinioksidi- tai silikakantajalla dieselpolttoaineeksi soveltuvan keskitisleen aromaattien hydraukseen.

10 Tekniikan taso

- Perinteisesti aromaattien hydrauskatalyyttinä on käytetty nikkelpohjaisia katalyyttejä, joiden toimintakyky rikkiä sisältävässä syötössä huononee ajan myötä nikkelin myrkyttymisen takia. Katalyytin aktiivisuus ei palaudu puhtaalle syötölle siirryttäessä
 15 (irreversiibeli prosessi). Regenerointi vedyllä ei myöskään onnistu. Erittäin huonon rikinsietokyvyn ja regeneroimattomuuden takia nikkelpohjaisia katalyyttejä ei yleensä käytetä rikkiä sisältävillä syötöillä.

- Alumiinioksidipohjainen jalometallikatalyytti ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) on tunnetusti erittäin
 20 aktiivinen aromaattien hydrauksessa. Tosin se on myös erittäin herkkä rikille, jonka takia syötössä oleva rikkitaso täytyy alentaa hyvin matalalle tasolle (< 5 ppm). Toisin kuin nikkelin tapauksessa, platinakatalyytin aktiivisuus palautuu puhtaalle syötölle siirryttäessä (reversiibeli prosessi).

- 25 Ennestään on myös tunnettua, että syötön rikkitasoa voidaan nostaa, jos jalometallikatalyytin kantajan happamuutta lisätään, esimerkiksi siirtymällä alumiinioksidista amorfiseen silika-aluminapohjaiseen kantajaan. Seuraavassa on lyhyt kuvaus patenteista, joissa platinapohjaisten hydrauskatalyyttien rikinsietokykyä on parannettu lisäämällä platina silika-alumina seosoksidille (US 3,269,939), kantoaineella
 30 olevalle silika-aluminalle (US 3,703,461) ja dealuminoidulle silika-aluminalle (GB 1,501,346).

- Patentissa US 3,269,939 (1966) on platinapohjaisen (0.75 p-% Pt) katalyytin kantoaineena käytetty silika-aluminaa, jossa silikapitoisuus on välillä 75-90 p-% ($\text{SiO}_2 /$
 35 Al_2O_3 - suhde = 86/14). Patentin mukaan silika-aluminan käyttö kantajana tekee katalyytistä paremmin rikkiä sietävän verrattuna pelkkään aluminaan tai silika-aluminaan, jossa $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ suhde on päinvastainen (12/88). Rikkiyhdisteiden hajottavan hydrauksen korostumisen ko. kantajalla oletetaan olevan syy katalyytin parempaan rikinsietokykyyn. Katalyytin rikinsietokyky eri rikkipitoisuuksilla esitetään esimerkin

avulla, jossa hydrataan ($T=300^{\circ}\text{C}$, $p=35$ bar, vaihtuma= 6 h^{-1} , vety/öljy-suhde=500 NI/l) 17 t-% aromaatteja sisältävä syöttö. Kun syötön rikki- ja pitoisuus oli 50 ja 300 ppm, niin aromaattien konversio oli vastaavasti 62 ja 44 %.

- 5 Patentissa US 3,703,461 (1971) kantajamateriaalina on käytetty suurihuokoista alumiinioksidigeeliä, johon on dispergoitu silika-aluminakogeeliä tai -kopolymeeriä. Jalometallit on lisätty kantajaan ioninvaihtomenetelmällä hyvän dispersion saamiseksi. Sopivilla silika-aluminaseoksilla saadaan riittävästi ioninvaihtopaikkoja jalometalleille ja suuret huokoset takaavat, että hyvin dispergoituneet jalometallit ovat myös käytettävissä.
- 10 Patentin mukaan jalometallit ovat tehokkaassa käytössä johtuen synergiasta suurihuokoisen kantajan ja ioninvaihtomenetelmän välillä. Esimerkin avulla osoitetaan myös ko. katalyytin (0.6 p-% Pt) parempi rikinsietokyky verrattuna kaupalliseen reformointikatalyyttiin (0.55 p-% Pt/ Al_2O_3). Kun syötön rikki- ja pitoisuus oli 73 ppm, niin aromaattien (19 t-%) hydraus pysyi täydellisenä ($T=315^{\circ}\text{C}$, $p=75$ bar, vaihtuma= 2.3 h^{-1} , vety/öljy-suhde=980 NI/l) 700 tunnin ajon aikana. Vastaavassa ajossa vertailukatalyytin konversiotaso laski tasaisesti.
- 15

- Patentissa GB 1,501,346 (1976) on patentoitu rikkiä sietävä jalometallikatalyytti, jonka kantajamateriaalina on käytetty dealuminoitua silika-aluminaa. Katalyytin hyvän rikinsietokyvyn on esitetty perustuvan kantajan dealuminoinnissa syntyvään optimaaliseen pintarakenteeseen, jonka happamuudella on tässä ratkaiseva merkitys. Esimerkeissä platinakatalyyttien (0.1-0.8 p-% Pt) rikinsietokykyä on testattu syötöillä, joiden rikki- ja pitoisuus vaihteli 80 ja 500 ppm välillä. Kun syötön rikki- ja pitoisuus oli 500 ppm, niin 0.6 p-% platinaa sisältävä katalyytti hydrasi ($T=320^{\circ}\text{C}$, $p=50$ bar, vaihtuma= 4.0 h^{-1} , vety/öljy-suhde=1000 NI/l) 90 % aromaateista (alus 22.8 p-%).
- 20
- 25

- Alumiinioksidikantajan pinnan happamuutta voidaan tunnetusti lisätä myös esimerkiksi boorin (B_2O_3), fosforin (PO_x), niobiumin (Nb_2O_5), titaanin (TiO_2), wolframin (WO_3) ja zirkoniumin (ZrO_2) oksidien avulla. Samat oksidit sopivat myös silikakantajan happamuuden lisäämiseen, samoin kuin esimerkiksi galliumoksidin (Ga_2O_3) ja lantaanioksidin (La_2O_3) lisääminen. Edellä mainitut oksidit toisiinsa seostettuina muodostavat myös pinnaltaan happamia oksidirakenteita.
- 30

- Keskitisleiden aromaattien hydrausta varten on kehitetty zeoliittipohjaisia (kiteinen silika- alumina) jalometallikatalyyttejä (Pd, Pt ja Pd-Pt) joiden rikin- ja typensietokyky on parempi kuin alumiinioksidi- ja silika-aluminapohjaisilla jalometallikatalyyteillä. Kantoaine on useimmiten Y-zeoliittia tai mordeniittia. Zeoliittipohjaisten katalyyttien
- 35

rikinsietokyvyn on esitetty perustuvan zeoliittirakenteen aikaansaamaan jalometallipartikkelien elektronivajeeseen, jolloin jalometalli-rikki-sidoksen vahvuus heikkenee (A. Stanislaus ja B.H. Cooper, Catal. Rev. - Sci. Eng. 36 (1994) 75). Aromaattien hydraukseen voidaan käyttää myös molekyyliseuloja (esim. MCM-41 / Al_2O_3), joissa
5 katalyyttisesti aktiivisena metallina toimivat ryhmän VIII jalometallit.

Patenttijulkaisuissa US 5,114,562 (1990), WO92/16601 (1992) ja WO96/09360 (1995) on kuvattu kaksivaiheisia prosesseja, joissa aromaatteja hydrataan rikinpoiston jälkeen jalometallikatalyyteillä. Kantajavaihtoehtoina on esitetty sekä zeoliittityyppejä että ei-
10 zeoliittityyppejä (kuten esimerkiksi alumiinioksidi ja amorfinen silika-alumina) oksidimateriaaleja. Eri kantajien aiheuttamiin eroihin jalometallikatalyyttien rikinsietokyvyssä ei näissä julkaisuissa kuitenkaan oteta kantaa.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan hyvän rikinsietokyvyn omaava
15 jalometalleihin perustuva aromaattien hydrauskatalyytti, jonka valmistus on halvempaa kuin zeoliittipohjaisten katalyyttien valmistus. Lähtökohtana on halpojen ja helposti saatavilla olevien alumiinioksidi- ja silikakantajien hyväksikäyttö.

Yhteenveto keksinnöstä

20

Keksinnön kohteena on hyvän rikinsietokyvyn omaava jalometallikatalyytti keskitisleiden (diesel) aromaattien hydraukseen. Katalyytin kantajamateriaalina käytetään alumiinioksidia (tyypillisesti $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) tai silikaa (SiO_2).

25 Keksinnön mukaisesti on havaittu, että modifioimalla alumiinioksidikantajan pintaa piiyhdisteillä tai silikakantajan pintaa alumiiniyhdisteillä joko nestefaasin (impregnointi) tai kaasufaasin kautta, käsittelemällä näin saadut rakenteet joko ilman tai veden avulla, ja kiinnittämällä näin saadulle kantajalle jalometalli, saadaan muodostetuksi hydrauskatalyytti, jonka aktiivisuus dearomatisoinnissa ja rikinsietokyky ovat selvästi parempia
30 modifioimattomiin kantajiin verrattuna. Modifioinnilla on onnistuttu säätämään lähtökohdaksi valittujen kantajien happamuustaso aromaattien hydrausprosessille ja jalometallien rikinsietokyvylle edulliselle tasolle.

Keksinnön mukaisesti modifioituille alumiinioksidi- tai silikakantajille valmistetuilla
35 jalometallikatalyyteillä päästään tolueenin hydrauksessa malliainesyötössä yhtä hyvään suorituskyykyyn kuin vertailussa mukana olleella Y-zeoliittia sisältävällä katalyytillä. Tämä vertailu antaa arvion ko. modifioinneilla saavutettavasta rikinsietotasosta. Koska

pintamodifioinnit voidaan suorittaa halvoilla pii- ja alumiiniyhdisteillä helposti hallittavissa olosuhteissa, niin keksinnön mukaista jalometallikatalyyttien valmistusmenetelmää voidaan pitää hyvin kilpailukykyisenä.

- 5 Keksinnön mukaiset pintamodifioidut kantajat on saatu kasvattamalla oksidikantajan huokosiin toinen oksidi. Tässä suhteessa menetelmä eroaa selvästi edellä kuvatuissa patenteissa (US 3,269,939, US 3,703,461 ja GB 1,501,346) käytetyistä jalometallien kantajista, jotka ovat silika-alumina seosoksiedeja. Yleinen seosoksidien valmistustapa on oksidikomponenttien keraaostus. Pintamodifioitujen ja seosoksidikantajien
- 10 pintarakenteet ovat muodostuneet hyvin erilaisten mekanismien kautta. Pintamodifioinnilla voidaan hallitusti ja toistettavasti säädellä kantajan pintaominaisuuksia. Seosoksidien koostumus on tunnetusti hyvin herkkä valmistusparametreille, jolloin varsinkin pinnan koostumus voi vaihdella.
- 15 Siten keksintö koskee hyvän rikinsietokyvyn omaavaa katalyyttiä keskitisleissä olevien aromaattien hydraamiseksi. Keksintö on tunnettu siitä, että se käsittää kantoaineena
- (a) alumiinioksidin, jonka pinta on modifioitu saattamalla se kosketukseen piitä sisältävän yhdisteen kanssa, tai
 - (b) silikan, jonka pinta on modifioitu saattamalla se kosketukseen alumiinia sisältävän
 - 20 yhdisteen kanssa, ja
 - (c) jotka on saatettu oksidimuotoon käsittelemällä niitä ilman, hapen tai veden avulla, sekä
- hydraavana komponenttina yhtä tai useampaa platinaryhmän metallia.

25 Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Keksinnön mukaiset pintamodifioinnit suoritetaan alumiinioksidi- tai silikakantajalle. Ennen kantoaineen modifiointia sille suoritetaan pintaa stabiloiva käsittely kuumentamalla useiden tuntien ajan 200-900 °C:een lämpötilassa.

30

Piiyhdisteellä modifioidun alumiinioksidin käyttö kantoaineena

- Keksinnön ensimmäisen suoritusmuodon mukaisesti katalyytti käsittää kantoaineena alumiinioksidin, joka on pintamodifioitu käsittelemällä sitä piitä sisältävän yhdisteen
- 35 kanssa, ilma- tai vesikäsitteilyn seurattessa ko. käsittelyä, sekä hydraavana komponenttina yhden tai useamman jalometallin. Suositeltavia alumiinioksidikantajan muotoja ovat eta-, gamma- ja theta-muodot sekä näiden erilaiset yhdistelmät.

Keksinnön mukaisesti alumiinioksidikantaja modifioidaan piiyhdisteellä. Piiyhdisteinä voidaan käyttää esimerkiksi piitetrakloridia SiCl_4 , piialkoksideja, kuten tetrametoksisilaani $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ja tetraetoksisilaani $\text{Si}(\text{OEt})_4$, sekä piin ja orgaanisten yhdisteiden muodostamia yhdisteitä, kuten 1,1,1,3,3,3-heksametyylidisilatsaania (HMDS) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$. Piiyhdiste tuodaan alumiinioksidipintaan joko impregnoimalla tai kaasufaasista.

Impregnointimenetelmässä kantaja imeytetään piiyhdisteen liuoksella, jonka jälkeen kantajalle kiinnitettyä piiyhdistettä käsitellään korotetussa lämpötilassa joko ilmalla tai vedellä sen muuttamiseksi oksidimuotoon. Silikan määrää alumiinioksidilla voidaan säädellä käyttämällä useampaa impregnointikertaa. Kaasufaasimenetelmässä höyrymäisen piiyhdisteen annetaan reagoida kantajan kanssa lämpötilassa, joka on riittävän korkea estämään piiyhdisteen kondensoitumista ja riittävän matala, jotta piiyhdiste ei hajoa. Sopiva lämpötila voidaan valita lämpötila-alueelta $20-600^\circ\text{C}$, edullisesti $20-300^\circ\text{C}$. Sen jälkeen kantajaa käsitellään ilmalla tai vesihöyryllä korotetussa lämpötilassa piidioksidin muodostamiseksi kantajan pinnalle. Mainittuja syklejä (piiyhdiste + ilma/vesi) toistamalla voidaan säädellä piioksidin määrää alumiinioksidikantajalla.

Sopiva lämpötila ilma- tai vesikäsitteilylle, jossa kantajalle joko neste- tai kaasufaasin kautta tuotua piiyhdistettä muutetaan oksidimuotoon, voidaan valita lämpötila-alueelta $20-600^\circ\text{C}$, edullisesti $300-600^\circ\text{C}$. Vettä voidaan edullisesti käyttää klooria sisältävien sekä alkyyliyhdisteiden yhteydessä. Ilma tai happi on tehokas orgaanisten ligandien polttoon.

Sopiva silikan määrä alumiinioksidikantajalla voi olla käsittelyn tai käsittelyjen päätyttyä 0,1-30 p-% Si, edullisesti 0,5-10 p-% Si.

Alumiiniyhdisteellä modifioidun silikan käyttö kantoaineena

Vastaavasti, kun kantoaineena käytetään silikaa, kantajan pintaa modifioidaan alumiiniyhdisteellä joko nestefaasin (impregnointi) tai kaasufaasin kautta. Alumiiniyhdisteinä voidaan käyttää esimerkiksi alumiinikloridia AlCl_3 , alumiininitraattia $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tai metalorgaanisia yhdisteitä, kuten alumiinitrietoksidi $\text{Al}(\text{OEt})_3$, alumiini(III)asetyyliasetonaatti $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, alumiini(III)tetrametyyliheptaanidionaatti $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$, tai organometalliyhdisteitä, kuten trimetyyli-alumiini $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ja trietyyli-alumiini $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Alumiinioksidi muodostetaan käsittelemällä silikapintaan

tuotua alumiiniyhdistettä korotetussa lämpötilassa joko ilmalla tai vedellä. Alumiinioksidin määrää silikalla voidaan säädellä käyttämällä useampaa impregnointikertaa tai (alumiiniyhdiste + ilma/vesi)-sykliä. Alumiiniyhdisteiden lisäyksessä silikakantajalle ja ilma/vesikäsittelyissä voidaan noudattaa samoja olosuhteita kuin edellä kuvatussa piioksidin kasvatuksessa alumiinioksidikantajalle.

Sopiva alumiinioksidin määrä silikalla voi olla käsittelyn tai käsittelyjen jälkeen 0,1-30 p-% Al, edullisesti 0,5-10 p-% Al.

10

Jalometallin lisäys modifioidulle kantoaineelle

Modifioiduille kantajamateriaaleille kiinnitetään sen jälkeen jalometallia (tyypillisesti platinaa, palladiumia tai niiden seosta) joko nestefaasin (impregnointi) tai kaasufaasin kautta aromaattien hydraukseen sopivan katalyytin valmistamiseksi. Platinayhdisteenä voidaan käyttää heksakloroplatinahapon H_2PtCl_6 , tetra-ammiiniplatina(II)kloridin $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ tai edullisesti tetra-ammiiniplatina(II)nitraatin $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ vesiliuosta. Tämän jälkeen katalyytti kuivataan ja kalsinoidaan tavanomaisella tavalla. Kaasufaasin kautta platina voidaan kiinnittää käyttämällä esimerkiksi platina(II)asetyyliasetonaattia $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ tai platina(II)tetrametyyliheptaanidionaattia $\text{Pt}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ lähtöaineena. Sopiva kiinnittymislämpötila voidaan valita lämpötila-alueelta 100-300 °C, edullisesti 150-250 °C. Palladiumyhdisteenä voidaan käyttää esimerkiksi palladiumkloridin (PdCl_2) tai palladiumnitraatin ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) vesiliuosta. Tämän jälkeen katalyytti kuivataan ja kalsinoidaan kuten edellä tavanomaisella tavalla. Kaasufaasin kautta palladium voidaan kiinnittää käyttämällä esimerkiksi palladium(II)tetrametyyliheptaanidionaattia $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ lähtöaineena. Jalometallin kiinnityksen jälkeen katalyytti kalsinoidaan ilmassa max. 500 °C lämpötilassa.

Jalometallipitoisuus voidaan valita laajoissa rajoissa. Sopiva jalometallipitoisuus on 0,1-10 p-%, edullisesti 0,3-3 p-%.

Keksinnön mukaisesti valmistettuja katalyyttejä voidaan käyttää aromaattien hydraukseen sekä rikittömässä että rikillisessä syötössä. Modifioinneilla saavutettu pintatila parantaa katalyyttien rikinsietokykyä. Tässä keksinnössä esitetyllä menetelmällä voidaan alumiinioksidi- ja silikakantajia modifioida varsin helposti neste- tai kaasufaasin kautta, ja saada näin aikaan kantoaine, joka jalometallin lisäyksen jälkeen toimii aromaattien hydrauksessa sekä rikittömässä että rikillisessä syötössä matalissa lämpötiloissa.

Esimerkit

Keksinnön mukaisesti katalyyttikantajan happamuustaso säädettiin aromaattien hydrausprosessissa edulliselle tasolle kasvattamalla alumiinioksidikantajan pintaan silikaa ja silikakantajan pintaan alumiinioksidia. Kantoaineen pinnan happamuutta muuttamalla voidaan suoraan vaikuttaa katalyyttien rikinsietokykyyn puhtaisiin, s.o. modifioimattomiin kantajiin verrattuna. Jalometalli (tyypillisesti platina) kiinnitettiin modifioidulle kantajalle joko nestefaasin (impregnointi) tai kaasufaasin kautta. Impregnointi tapahtui tyypillisesti tetra-ammiiniplatina(II)nitraatin, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, vesiliuoksesta. Valmistettuja katalyyttejä testattiin mikroreaktorilla malliainesyötöllä (hydrattu mäntyöljyrasvahappo (TOFA-HYD), johon oli lisätty noin 3 p-% tolueenia) sekä rikittömässä että rikillisessä syötössä. Rikillinen syöttö saatiin aikaan sekoittamalla syöttöön noin 50 ppm rikkiä bentsotiofeeninä. Katalyytin aktiivisuus eri lämpötiloissa mitattiin ja mittarina toimi se, miten matalassa lämpötilassa katalyytti hydrasi tolueenia tietyllä konversiotasolla. Mitä matalampi lämpötila tarvittiin halutun konversiotason saavuttamiseksi sitä parempi katalyytti. Rikillisen syötön jälkeen katalyytin aktiivisuus mitattiin uudestaan rikittömässä syötössä. Tällä haluttiin varmistaa se, että katalyytti palaa alkuperäiseen tilaansa rikin syöttämisen jälkeen (reversiibeli prosessi). Vertailun vuoksi modifioimattomille kantajille, sekä alumiinioksidille että silikalle, valmistettuja platinakatalyyttejä testattiin vastaavantyyppisissä olosuhteissa kuin edellä on kuvattu. Lisäksi mikroreaktoriajoihin otettiin mukaan myös zeoliittipohjainen platinakatalyytti, joka valmistettiin impregnoimalla kaupalliselle Y-zeoliitille platinaa.

Eri katalyyttien keskinäistä aktiivisuutta verrattiin tämän jälkeen toisiinsa. Mikroreaktoriajojen perusteella sekä rikittömässä että rikillisessä syötössä keksinnön mukaisille modifioiduille kantajille valmistetut platinakatalyytit toimivat selvästi paremmin kuin vastaaville modifioimattomille kantajille valmistetut katalyytit. Tässä malliainetestissä keksinnön mukaisten katalyyttien suorituskyky oli samalla tasolla kuin Y-zeoliittipohjaisen platinakatalyytin.

30

Esimerkki 1.

Silikamodifioidun alumiinioksidikantajan valmistaminen kaasufaasin kautta

Kantoaineena käytettiin kaupallista (AKZO 000-1.5E) alumiinioksidia ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), joka oli jauhettu ja seulottu 0.25 - 0.5 mm partikkelikokoon. Sitä kuumennettiin ilmassa 600°C lämpötilassa useita tunteja pinnan stabiloimiseksi. Kuumennuksen jälkeen alumiini-

nioksidin BET pinta-ala oli $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ja huokostilavuus $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ typpisorptiolla määritettynä.

- Esikäsiteltyä alumiinioksidia pakattiin ilmanpaineessa toimivan kiinteäpörsin virtausreaktorin reaktiotilaan, jossa sitä kuumennettiin typpivirrassa kantajalle fysisorboituneen kosteuden poistamiseksi. Tämän jälkeen se saatettiin kosketuksiin hyvin höyrystyvän ja käytetyissä olosuhteissa suuren höyrönpaineen omaavan piiyhdisteen kaasun kanssa. Piiyhdisteenä käytettiin kaupallista 1,1,1,3,3,3-heksametyylidisilatsaania (HMDS) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, jota höyrystettiin 200°C lämpötilassa. Höyrystynyttä piiyhdistettä siirrettiin typpivirtauksen avulla reaktiotilaan, jossa esikäsitelty alumiinioksidi sijaitsi. Kantoaine pidettiin 200°C lämpötilassa. Piiyhdistettä siirrettiin alumiinioksidin läpi, jolloin sen pinnalla olevat kemiallisesti reaktiiviset sidospaikat reagoivat piiyhdisteen kaasun kanssa muodostaen piiyhdistettä sisältävän kerroksen alumiinioksidin pinnalle. Piiyhdisteen syöttö lopetettiin ja reaktiotilaa huuhdeltiin typpillä 200°C lämpötilassa reagoimattoman ja heikosti sitoutuneen (fysisorptio) HMDS:n poistamiseksi. Alumiinioksidipinnalle kiinnitetty piiyhdiste muutettiin oksidimuotoon käsittelemällä sitä kuivalla ilmalla max. 550°C lämpötilassa. Käsittelyn jälkeen modifioidulta alumiinioksidilta mitattu hiilen määrä oli vähäinen ($\leq 0.1 \text{ p-\% C}$).
- Edellä kuvattua (HMDS + ilma)-käsittelyä nimitetään tässä yhteydessä yhdeksi sykliksi. Alumiinioksidipintaa modifioitiin edelleen käyttäen kahta (2), viittä (5) ja kahdeksaa (8) sykliä. Näytteistä määritetty piipitoisuus oli vastaavasti 2.0, 4.7 ja 8.1 p-% Si.

Esimerkki 2

25 Alumiinioksidimodifioidun silikakantajan valmistaminen kaasufaasin kautta

- Kantoaineena käytettiin kaupallista (Grace 432) silikaa, jonka partikkelikoko oli 0.5-1.0 mm. Sitä kuumennettiin ilmassa 600°C lämpötilassa useita tunteja pinnan stabiloimiseksi. Kuumennuksen jälkeen silikan BET pinta-ala oli $330 \text{ m}^2/\text{g}$ ja huokostilavuus $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ typpisorptiolla määritettynä.

- Esikäsiteltyä silikaa käsiteltiin vastaavasti kuin Esimerkissä 1, kuitenkin siten, että reaktori toimi lievässä alipaineessa (noin 20-50 mbar) ja että modifioivana yhdisteenä käytettiin alumiini(III)asetyyliasetonaattia $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Lähtöainetta sisältävän upokkaan ja kantoaineen lämpötilana pidettiin 190°C . Alumiiniyhdistettä siirrettiin silikan läpi, jolloin silikan pinnalla olevat kemiallisesti reaktiiviset sidospaikat reagoivat alumiiniyhdisteen kaasun kanssa muodostaen alumiiniyhdistettä sisältävän kerroksen

silikan pinnalle. Alumiiniyhdisteen syöttö lopetettiin, ja reakti tilaa huuhdeltiin typellä
Esimerkin 1 mukaisesti. Silikalle kiinnitetty alumiiniyhdiste muutettiin oksidimuotoon
käsittelemällä sitä kuivalla ilmalla max. 500°C lämpötilassa, jolloin
asetyyliasetonaattiligandit hajosivat. Käsittelyn jälkeen silikalta mitattu hiilen määrä oli
5 vähäinen (~ 0.3 p-% C).

Edellä kuvattua ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ + ilma)-käsittelyä nimitetään yhdeksi sykliksi.
Silikapintaa modifioitiin käyttäen kahta (2), viittä (5) ja kahdeksaa (8) sykliä.
Alumiinipitoisuus näissä näytteissä oli vastaavasti 2.9, 5.8 ja 8.1 p-% Al.

10

Esimerkki 3

Silikamodifioidun alumiinioksidikantajan valmistaminen impregnoimalla

Kantoaineena käytettiin kaupallista alumiinioksidia (AKZO 000-1.5E), joka oli jauhettu,
15 seulottu ja lämpökäsitelty vastaavasti kuin Esimerkissä 1 on esitetty. Esikäsitellylle
alumiinioksidille impregnoitiin 1,1,1,3,3,3-heksametyylidisilatsaania (HMDS)
($\text{CH}_3)_3\text{SiNH}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ huoneenlämpötilassa. Tämän jälkeen kantoaine kuivattiin typessä
110°C lämpötilassa. Alumiinioksidille impregnoitu piiyhdiste muutettiin oksidimuotoon
kuumentamalla sitä kuivassa ilmassa 450°C lämpötilassa. Käsittelyn jälkeen
20 modifioidulta alumiinioksidilta määritetty piipitoisuus oli 1.1 p-% Si.

Kun impregnointi tehtiin käyttäen tetrametoksisilaania $\text{Si}(\text{OMe})_4$ tai tetraetoksisilaania
 $\text{Si}(\text{OEt})_4$, piin määrä oli vastaavasti 1.7 ja 1.3 p-% Si.

25 Esimerkit 4-9

Platinan lisäys modifioiduille ja modifioimattomille kantajille

Esimerkkien 1-3 mukaisesti valmistetuille modifioiduille silika- ja
30 alumiinioksidikantajille impregnoitiin vesiliuoksesta 0.5 p-% platinaa käyttäen
platinalähteenä tetra-ammiiniplatina(II)nitraattia $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Impregnoinnin jälkeen
katalyytit kuivattiin ja kalsinoitiin tyypillisellä tavalla.

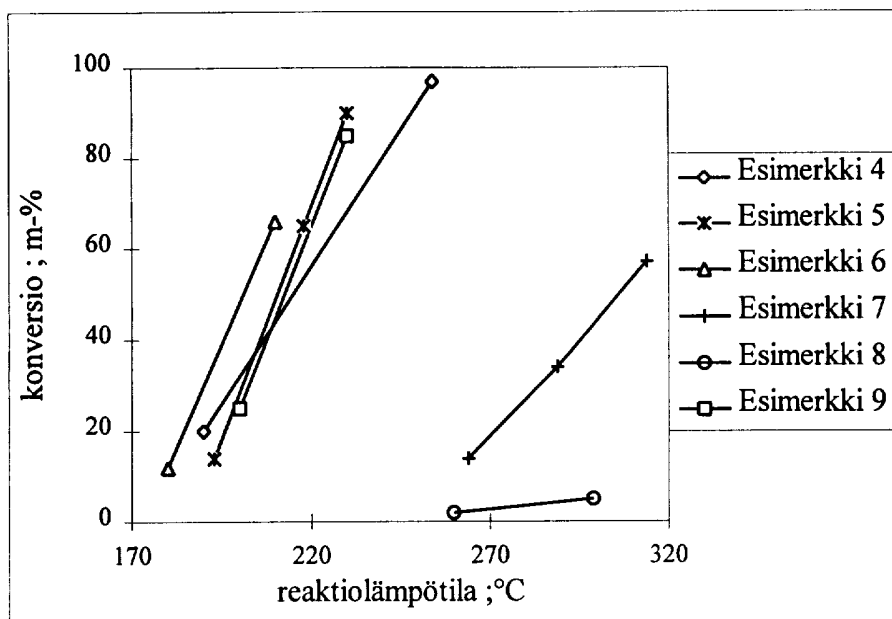
Vertailun vuoksi kantoaineena käytettiin Esimerkissä 7 modifioimatonta alumiinioksidia
35 (AKZO 000-1.5E), Esimerkissä 8 modifioimatonta silikaa (Crosfield EP-10) ja
Esimerkissä 9 kaupallista Y-zeoliittia (TOSOH).

Esimerkki	Modifiointiaine/Kantaja	Syklien lukumäärä	Modifiointi kuten Esimerkissä
4	Silikamodifioitu alumiinioksidi	5	1
5	Alumiinioksidimodifioitu silika	5	2
6	Silikamodifioitu alumiinioksidi	1	3
7 (vert.)	Alumiinioksidi	-	-
8 (vert.)	Silika	-	-
9 (vert.)	Y-zeoliitti	-	-

Katalyyttien testaus

- 5 Esimerkeissä 4-9 valmistetut platinakatalyytit testattiin mikroreaktorilaitteistolla kiinteäpöteisessä putkireaktorissa. Katalyytit testattiin sekä hydrausaktiivisuuden että rikinsietokyvyn suhteen. Syöttö-öljynä käytettiin keskitislejaetta edustava parafiininen malliaine, johon lisättiin aromaatti- ja rikkiyhdisteitä. Syötöksi valittiin hydrattu mäntyöljyrasvahappo (TOFA-HYD), johon lisättiin 3 p-% tolueenia aromaattiseksi
- 10 komponentiksi. Hydrattu TOFA on puhdas parafiinijae, joka koostuu pääosin suoraketjuisista C₁₇- ja C₁₈ -parafiineista. Katalyyttien rikinsietokykyä testattiin lisäämällä syötön sekaan noin 50 ppm rikkiä bentsotiofeeninä. Reaktoripaine (50 bar), vaihtuma (3.0 h⁻¹) ja vety/öljy-suhde (600 Nl/l) pidettiin vakiona kaikissa kokeissa. Ennen
- 15 testausta katalyytit laimennettiin samaan platinapitoisuuteen joko piikarbidin tai alumiinioksidin avulla katalyytistä riippuen.

Kuvassa 1 on esitetty testattujen katalyyttien konversiot rikillisessä syötössä (50 ppm S) reaktiolämpötilan funktiona.



5 Kuva 1. Esimerkeissä 4-9 valmistettujen platinakatalyyttien konversiot (%) rikillisessä syötössä lämpötilan ($^{\circ}\text{C}$) funktiona.

Kuvan 1 mukaan modifioimattomat kantajat - sekä alumiinioksidi että silika - toimivat testissä huomattavasti huonommin kuin modifioidut kantajat. Silikakantajalle valmistetun Pt-katalyytin rikinsietokyky oli erittäin huono, ja alumiinioksidikantajankin tapauksessa rikillisessä syötössä 50% konversio tapahtui yli 300°C lämpötilassa. Kaasufaasin kautta alumiinioksidilla modifioitu silika ja silikalla modifioitu alumiinioksidi käyttäytyivät samalla tavalla. Rikillisessä syötössä lämpötilat nousivat yli 200°C ollen kuitenkin korkeintaan 250°C 100% konversiotasolla. Näin modifioidut katalyytit kestivät hyvin 50 ppm rikkitason, sillä molemmissa tapauksissa 100% konversio rikittömään syöttöön siirtymisen jälkeen saavutettiin samassa lämpötilassa (190°C) kuin ennen rikin lisäämistä.

Impregnoimalla valmistetun silikamodifioidun (HMDS lähtöaineena) alumiinioksidipohjaisen platinakatalyytin aktiivisuus rikillisessä syötössä oli hieman parempi kuin kaasufaasin kautta modifioitujen katalyyttien aktiivisuus. Tällä katalyytillä 50 % konversio saavutettiin noin 200°C :een lämpötilassa, mikä oli testatuille katalyyteille paras arvo.

Kuvassa 1 on esitetty vertailun vuoksi myös Y-zeoliitille valmistetun platinakatalyytin aktiivisuustulokset. Rikillisessä syötössä 50% konversiotaso saavutettiin likipitään

samassa lämpötilassa kuin modifioituilla kantajilla. Zeoliittipohjaisen katalyytin rikinsietokyky oli kuitenkin hyvä, mikä oli jo entuudestaan tunnettua, sillä 100% konversiotaso rikittömään syöttöön siirtymisen jälkeen saavutettiin noin 185°C lämpötilassa.

- 5 Tulosten perusteella keksinnön mukaisesti modifioitujen alumiinioksidi- ja silikakantajien suorituskky testireaktiossa oli yhtä hyvä kuin Y-zeoliittikantajan, mutta selvästi parempi kuin modifioimattomien kantajien, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ja SiO_2 . Tämä toteutui sekä rikittömässä että rikillisessä syötössä. Modifioituille kantajille ja Y-zeoliitille valmistetuilla platinakatalyyteillä rikittömän ja rikillisen syötön välinen lämpötilaero konversiotasosta
- 10 riippumatta oli noin 50 °C.

Patenttivaatimukset

1. Hyvän rikinsietokyvyn omaava katalyytti keskitisleissä olevien aromaattien
5 hydraamiseksi, **tunnettu siitä, että** se käsittää kantoaineena
- (a) alumiinioksidin, jonka pinta on modifioitu saattamalla se kosketukseen piitä sisältävän yhdisteen kanssa, tai
 - (b) silikan, jonka pinta on modifioitu saattamalla se kosketukseen alumiinia sisältävän yhdisteen kanssa,
 - 10 (c) kantoaineen käsittelyn ilmalla, hapella tai vedellä mainitun piitä sisältävän yhdisteen tai mainitun alumiinia sisältävän yhdisteen saattamiseksi oksidimuotoon, sekä hydraavana komponenttina yhtä tai useampaa platinaryhmän metallia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** se käsittää
15 kantoaineena alumiinioksidin, joka on pintamodifioitu antamalla piitä sisältävän kaasumaisen yhdisteen reagoida kantoaineen kanssa lämpötilassa, joka on korkeampi kuin käytetyn piiyhdisteen kondensoitumislämpötila, mutta matalampi kuin mainitun yhdisteen hajoamislämpötila, ja ajassa, joka on riittävän pitkä saamaan aikaan alumiinioksidin pintaselektiivisen päällystymisen piitä sisältävällä yhdisteellä.
- 20
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** pintamodifiointi on suoritettu lämpötilassa 20-600 °C, edullisesti 20-300 °C.
- 25 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** alumiinioksidikantajan modifiointi piiyhdisteellä on suoritettu imeyttämällä alumiinioksidia piipitoista yhdistettä sisältävällä liuksella.
5. Patenttivaatimusten 2-4 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** mainittu piiyhdiste
30 on valittu ryhmästä piitettrakloridi, metalorgaaniset piiyhdisteet, kuten piialkoksidit, tai piin ja orgaanisten yhdisteiden muodostamat yhdisteet, kuten 1,1,1,3,3,3-heksametyylidisilatsaani.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** se käsittää
35 kantoaineena silikan, joka on pintamodifioitu antamalla alumiinia sisältävän kaasumaisen yhdisteen reagoida kantoaineen kanssa lämpötilassa, joka on korkeampi kuin käytetyn alumiiniyhdisteen kondensoitumislämpötila, mutta matalampi kuin mainitun yhdisteen

hajoamislämpötila, ja ajassa, joka on riittävän pitkä aikaansaamaan silikan pintaselektiivisen päälylystymisen alumiinia sisältävällä yhdisteellä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** pintamodifiointi on
5 suoritettu lämpötilassa 20-600 °C, edullisesti 20-300 °C.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** silikakantajan modifiointi alumiiniyhdisteellä on suoritettu imeyttämällä silikaa alumiinipitoista yhdistettä sisältävällä liuoksella.

10

9. Patenttivaatimusten 6-8 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** mainittu alumiiniyhdiste on valittu ryhmästä alumiinikloridi, metalorgaaniset alumiiniyhdisteet, kuten alumiinitrietoksidi, alumiini(III)asetyyliasetonaatti ja alumiini(III)tetrametyyliheptaanidionaatti, tai organometalliyhdisteet, kuten trimetyyli-alumiini tai trietyyli-alumiini.

15

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** mainittu piitä sisältävä yhdiste tai mainittu alumiinia sisältävä yhdiste saatetaan oksidimuotoon 20-600 °C lämpötilassa, edullisesti 20-300 °C:ssa, suoritettavalla ilma-, happi- tai vesikäsitelyllä.

20

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** silikan määrää alumiinioksidikantajalla ja alumiinioksidin määrää silikakantajalla voidaan säädellä toistamalla reaktiosekvenssiä, jossa piiyhdiste tai alumiiniyhdiste tuodaan kantajalle ja näin saadut rakenteet käsitellään ilmalla, hapella tai vedellä.

25

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** mainitun piiyhdisteen tai mainitun alumiiniyhdisteen määrä kantajalla on 0,1-30 p-%, edullisesti 0,5-10 p-%.

30 13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** platinaryhmän metalli on platina, palladium tai niiden seos.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** platinaryhmän metalli on lisätty imeyttämällä kantajalle tetra-ammiiniplatina(II)nitraatin tai -kloridin, tai
35 kloroplatinahapon vesiliuosta.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen katalyytti, tunnettu siitä, että platinaryhmän metalli on lisätty kaasufaasista kantajalle käyttämällä platina(II)asetyyliasetonaattia tai platina(II)tetrametyyliheptaanidionaattia lähtöaineena.

5

16. Patenttivaatimusten 13-15 mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** se sisältää 0.1-10 p-%, edullisesti 0.3-3 p-%, platinaryhmän metallia.

17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti, **tunnettu siitä, että** ennen
10 pintamodifiointia kantoaineen pinta stabiloidaan kuumentamalla sitä 200-900 °C lämpötilassa.



Patentkrav

1. En katalyt med god svaveltolerans för hydrering av mellandestillat, **kännetecknad av att** den som bärmedel innefattar

- a) aluminiumoxid, vars yta har modifierats genom att bringa den i kontakt med en kiselinne-hållande förening, eller
- b) silica, vars yta har modifierats genom att bringa den i kontakt med en aluminiuminne-hållande förening
- c) behandling av bärmedlet med luft, syre eller vatten för att överföra nämnda kiselinne-hållande förening eller nämnda aluminiuminne-hållande förening i oxidform

samt som hydrerande komponent en eller fler metaller ur platinagruppen.

2. En katalyt beskriven i patentkrav 1, **kännetecknad av att** den innefattar som bärmedel aluminium-oxid, som ytmodifierats genom att låta en kiselinne-hållande förening i gasform reagera med bärmedlet vid en temperatur, som är högre än den använda kiselföreningens kondenseringstemperatur, men lägre än den nämnda föreningens sönderfallstemperatur, och inom en tid, som är tillräckligt lång att åstad-komma en ytselektiv ytbeläggning av aluminiumoxiden med en kiselinne-hållande förening.

3. En katalyt beskriven i patentkrav 2, **kännetecknad av att** ytmodifieringen är utförd i temperatur-området 20-600°C, fördelaktigt i temperaturområdet 20-300°C.

4. En katalyt beskriven i patentkrav 1, **kännetecknad av att** modifieringen av aluminiumoxidbär-medlet med en kiselförening är utfört genom att låta aluminiumoxiden absorbera en lösning innehållande den kiselinne-hållande föreningen .

5. En katalyt beskriven i patentkrav 2-4, **kännetecknad av att** den nämnda kiselföreningen valts ur gruppen kiseltetraklorid, metallorganiska kiselföreningar, såsom kiselalkoxider, eller

föreningar bestående av kisel och organiska föreningar, såsom 1,1,1,3,3,3-hexametyl disilatsan.

6. En katalyt beskriven i patentkrav 1, **kännetecknad av att** den innefattar som bärmedel silika, som ytmodifierats genom att låta en aluminiumnehållande förening i gasform reagera med bärmedlet vid en temperatur, som är högre än den använda aluminiumföreningens kondenseringstemperatur, men lägre än den nämnda föreningens sönderfallstemperatur, och inom en tid, som är tillräckligt lång att åstadkomma en ytselektiv ytseläggning av silikan med en aluminiumnehållande förening.

7. En katalyt beskriven i patentkrav 6, **kännetecknad av att** ytmodifieringen är utförd i temperaturområdet 20-600°C, fördelaktigt i temperaturområdet 20-300°C.

8. En katalyt beskriven i patentkrav 1, **kännetecknad av att** modifieringen av silikabärmedlet med aluminiumföreningen är utförd genom att låta silikan absorbera en lösning innehållande den aluminiumnehållande föreningen .

9. En katalyt beskriven i patentkrav 6-8, **kännetecknad av att** den nämnda aluminiumföreningen valts ur gruppen aluminiumklorid, metallorganiska aluminiumföreningar, såsom aluminium trietoxid, aluminium(III)acetylacetonat och aluminium(III)tetrametylheptandionat, eller organometalliska föreningar som trimetylaluminium eller trietylaluminium.

10. En katalyt beskriven i någon av de föregående patentkraven, **kännetecknad av att** nämnda kiselförening eller aluminiumförening överförs i oxidform med en i temperaturområdet 20-600°C, fördelaktigt i temperaturområdet 20-300°C, utförd luft-, syre- eller vattenbehandling.

11. En katalyt beskriven i någon av de föregående patentkraven, **kännetecknad av att** mängden silika på aluminiumbäraren och mängden aluminiumoxid på kiselbäraren kan regleras med att upprepa en reaktionssekvens, där kiselföreningen eller

aluminiumföreningen överförs på bäraren och de så åstadkomna strukturerna behandlas med luft, syre eller vatten.

12. En katalyt beskriven i någon av de föregående patentkraven, **kännetecknad av att** mängden av den nämnda kisel-föreningen eller den nämnda aluminiumföreningen på bäraren är 0,1 - 30 v-%, fördelaktigt 0,5-10 v-%.

13. En katalyt beskriven i någon av de föregående patentkraven, **kännetecknad av att** metallen ur platinagruppen är platina, palladium eller en blandning av dem.

14. En katalyt beskriven i patentkrav 13, **kännetecknad av att** metallen ur platinagruppen har tillagts genom att låta bäraren absorbera tetraamminplatina(II)nitrat eller -klorid, eller vattenlösning av kloroplatinasyra.

15. En katalyt beskriven i patentkrav 13, **kännetecknad av att** metallen ur platinagruppen har tillagts från gasfas till bäraren genom att använda platina(II)acetylacetonat eller platina(II)tetrametyl-heptandionat som utgångsämne.

16. En katalyt beskriven i patentkrav 13-15, **kännetecknad av att** den innehåller 0,1-10 v-%, fördelaktigt 0,3-3 v-% metall ur platinagruppen.

17. En katalyt beskriven i någon av de föregående patentkraven, **kännetecknad av att** bärarens yta före ytbehandlingen stabiliseras genom uppvärmning vid 200-900°C.