

151/97

2147

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Katalizátor, alkalmazása és eljárás előállítására

76795

K I V O N A T

A találmány tárgya katalizátor, amely tűzálló oxid hordozón katalitikusan aktív fémként 2-15 tömeg% legalább egy VIII. oszlopbeli fémet és 5-40 tömeg% krómot tartalmaz a hordozó tömegére számolva, és a króm oxid és/vagy szulfid formájában van jelen.

A találmány vonatkozik továbbá a fenti katalizátorok előállítására, valamint különböző szénhidrogén anyagok hidrogénezésénél történő alkalmazására is.

Hath.

151/97

A12

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

2 1 4 4 7

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft
Budapest

Katalizátor, alkalmazása és eljárás előállítására

A találmány katalitikusan hatásos mennyiségben egy vagy több, a periódusos rendszer VIII. oszlopába tartozó fémet és krómot tartalmazó katalizátorra, ennek szénhidrogéneket tartalmazó anyagok hidrogénnel való érintkeztetésénél történő alkalmazására, valamint a katalizátor előállítási eljárására vonatkozik.

Az US 3 491 019 számú szabadalmi leírásban katalizátort ismertetnek, amely alkalmas könnyű ciklusos olajokban jelenlévő több magú aromás szénhidrogének monoaromás szénhidrogénekké történő szelektív hidrogénezésére, azaz olyan szénhidrogénekké történő alakításra, amelyekben az egyetlen telítetlenség egy benzolgyűrűben van. A katalizátor a VI-B csoportba tartozó fémet, előnyösen volframot tartalmaz egy VIII. oszlopbeli fémmel, előnyösen nikkellel együtt egy szilícium-oxid/alumínium-oxid kompozit hordozóra felvive, amelyben a szilícium-dioxid tartalom 35-56 tömeg%.

Az US 4 469 590 számú szabadalmi leírásban aromás szénhidrogének hidrogénezését ismertetik, amelynél az aromás szénhidrogéneket hidrogénezési körülmények között egy adott katalizátorral érintkeztetik hidrogén jelenlétében és szervetlen kén vegyület, különösen hidrogén-szulfid mentes körülmények

között. A katalizátor a következőket tartalmazza: (i) egy VIII. oszlopbeli fém, előnyösen palládium, és (ii) egy gőzzel kezelt hordozó, amely átmenetifém-oxidként volfram-oxidot, niobium-oxidot vagy ezek keverékét tartalmazza egy nem-zeolit típusú szervetlen oxiddal, előnyösen alumínium-oxiddal együtt. A gőzölt hordozó tartalmazhat még további fénoxidként valamely következő fénoxidot: tantál-oxid, hafnium-oxid, króm-oxid, titán-oxid, cirkónium-oxid vagy ezek keveréke.

A találmányunk célja katalizátor biztosítása, amely meg-növelt hidrogénezési aktivitású hidrogénezési eljárásoknál, amelynél aromás vegyületeket tartalmazó szénhidrogéneket érintkeztetünk a katalizátorral emelt hőmérséklet és nyomás mellett hidrogénnel, közelebbről olyan eljárásnál, amelynél aromás vegyületeket és kén- és/vagy nitrogént tartalmazó ve-gyületeket tartalmazó szénhidrogén frakciókat hidrogénezünk. Jelenleg az ilyen szénhidrogén frakciókat általában kétlépéses eljárásban kezelik az aromás vegyületek mennyiségének csök-kentésére. Az ilyen kétlépéses eljárásnál a szénhidrogén frak-ciót az első lépésben kezelésnek vetik alá, amelyben főleg a kén- és/vagy nitrogéntartalmú vegyületek mennyiségét csök-kentik, majd ezt követően egy második lépésben az aromás ve-gyületek mennyiségét csökkentik. Ez a kétlépéses eljárás szük-séges, mivel az aromás vegyületek csökkentésénél alkalmazott szokásos katalizátorok csekély hidrogénezési aktivitást mutat-nak, különösen a monoaromás vegyületek telítésére számottevő mennyiségű kén- és/vagy nitrogéntartalmú vegyületek jelenlé-tében.

A fentiek alapján a találmányunk célja katalizátorok biztosítása, amelyek kiváló hidrogénezési aktivitásúak aromás vegyületekkel szemben, számottevő mennyiségű kén- és/vagy nitrogéntartalmú vegyület jelenlétében is. A találmányunk célja továbbá olyan katalizátor biztosítása, amely hatásos a di- és poliaromás vegyületek mellett a monoaromás vegyületek hidrogénezésére is. A találmány célja továbbá olyan katalizátorok biztosítása, amelyek jó kéntelenítési és/vagy nitrogénmentesítési aktivitásúak úgy, hogy azokkal lehetséges az aromás vegyületek mennyiségének csökkentése mellett a kén- és/vagy nitrogéntartalmú vegyületek mennyiségének a csökkentése is egyetlen lépésben vagy a szokásos kétlépéses eljárásban, függetlenül a termék kén- és nitrogéntartalmától.

A fentieknek megfelelően a találmányunk egy katalizátorra vonatkozik, amely tűzálló oxid hordozón katalitikusan aktív fémként 2-15 tömeg% mennyiségben legalább egy VIII. oszlopbeli fémet és 5-40 tömeg% mennyiségben krómot tartalmaz a hordozóanyag tömegére számolva és a króm oxid és/vagy szulfid formájában van jelen.

A találmány szerinti katalizátorban a króm króm-oxid, króm-szulfid, vagy ezek kombinációjában van jelen. Mint a későbbiekben majd részletesen bemutatjuk, a találmány szerinti katalizátorok megfelelő előállítási módjával elérjük, hogy a kezdetben jelenlévő króm lényegében teljesen króm-oxid formában van jelen az utolsó szárítási/kalcinálási lépést követően. Ha ezt a katalizátort azonban egy kéntartalmú termékkel érintkeztetjük, akkor a króm-oxidnak legalább egy része általában szulfiddá alakul és így króm-szulfid alakul ki ("in situ")

szulfidálás). Igen jó katalizátor teljesítményt figyeltünk meg ilyen körülmények között és így a találmány szerinti megoldás egy előnyös kiviteli formájának tekintjük, ha a króm legalább részben króm-szulfid formában van jelen. Ennek megfelelően a katalizátort kitehetjük egy külön előszulfidálási kezelésnek is mielőtt a kezelendő anyaggal, a betáplált termékkel érintkezésbe hozzuk. A króm-oxid szulfidálásának mértékét a megfelelő paraméterekkel szabályozhatjuk, ilyen a hőmérséklet és a hidrogén, hidrogén-szulfid, víz és/vagy oxigén parciális nyomása. Előnyösen egyensúlyi állapotot alakítunk ki a króm-oxid és a króm-szulfid között úgy, hogy mindkettő jelen van a katalizátorban.

Mint azt a későbbiekben részletesen bemutatjuk, a találmány szerinti katalizátor különösen alkalmas gázolajok és krakkolt ciklikus olajok hidrogénezésére. Ezen olajok mindegyike általában relatíve nagy mennyiségben tartalmaz mind aromás vegyületeket, mind kén- és/vagy nitrogéntartalmú vegyületeket. Ezen vegyületek mennyiségét a gázolajokban vagy krakkolt ciklikus olajokban általában környezetvédelmi szabályozások miatt csökkenteni kell. Az aromás vegyületek csökkentése kívánatos bizonyos műszaki minőségi specifikációk elérése érdekében, így például a cetánszám biztosítására gépkocsi gázolajoknál, a füstölési pont biztosítására sugárhajtóműves repülőgépek üzemanyagánál, valamint a kenőolajok esetében a szín és stabilitás biztosítására. A találmány szerinti katalizátort gázolajok és krakkolt ciklikus olajok hidrogénezésére alkalmazzuk, a kívánt csökkentést egyetlen lépésben lehet biztosítani és így például a gépkocsi gázolajokkal kapcsolatos köve-

telmények kielégíthetők. Azt találtuk, hogy a találmány szerinti katalizátorok különösen hatásosak a monoaromás vegyületek csökkentésére még számottevő mennyiségű kéntartalmú vegyületek, így például hidrogén-szulfid, valamint nitrogéntartalmú vegyületek jelenlétében is.

A találmány szerinti katalizátor katalitikus hatású fémként 2-15 tömeg% mennyiségben legalább egy VIII. oszlopbeli fém és 5-40 tömeg% mennyiségben krómot tartalmaz. Azt találtuk, hogy ha a katalitikusan aktív fémek mennyisége alacsonyabb, a katalizátor aktivitása túl alacsony ahhoz, hogy gazdaságos legyen. Más részről, ha a katalitikusan aktív fémek mennyisége a megadott felső határnál nagyobb, a katalitikus aktivitás további növekedése nincs arányban az extra mennyiségű fém költségével. Ez különösen vonatkozik a VIII. oszlopbeli fémekre. Jó eredményt érünk el azokkal a katalizátorokkal, amelyekben a legalább egy VIII. oszlopbeli fém mennyisége 2,5 és 12 tömeg% közötti érték és a króm mennyisége 8 és 35 tömeg% közötti érték. A legalább egy VIII. oszlopbeli fém mennyisége előnyösen 3-10 tömeg%, és a króm mennyisége előnyösen 10-30 tömeg%. VIII. oszlopbeli fémként például nikkelt, platínát és palládiumot, előnyösen nikkelt és/vagy palládiumot alkalmazunk.

Azt találtuk, hogy nemcsak a katalitikusan aktív fémek mennyisége befolyásolja a katalizátor aktivitását, hanem a VIII. oszlopbeli fém vagy fémek és a króm közötti molarány is. Igen jó hidrogénezési aktivitást mutatnak azok a katalizátorok, amelyekben a VIII. oszlopbeli fém vagy fémek molaránya a krómhoz 0,1 és 1,2, előnyösen 0,15 és 1,10 közötti érték. Külö-

nösen jó eredményt kapunk, ha ez az arány 0,20 és 0,50 közötti érték.

A találmány szerinti katalizátor legalább egy VIII. oszlopbeli fémet, így nikkelt, platinát és/vagy palládiumot és krómot tartalmaz katalitikusan aktív fémként. Ezen fémek mindenféle kombinációja lehetséges, előnyösek azonban a palládiumot és krómot tartalmazó katalizátorok. Mint már a fentiekben említettük, a króm oxidja és/vagy szulfidja formájában van jelen. A VIII. oszlopbeli fémet alkalmazhatjuk elemi formában, oxidja vagy szulfidja formájában. Előnyösen azonban a találmány szerinti katalizátorban a VIII. oszlopbeli fém is a krómhoz hasonlóan oxidja és/vagy szulfidja formájában van jelen.

Általában a hordozóanyag befolyásolhatja a katalizátor aktivitását. A találmány szerinti katalizátornál hordozóként tűzálló oxidokat, így például zeolitokat, alumínium-oxidot, amorf szilícium-dioxid/alumínium-oxidot, fluorozott alumínium-oxidot vagy kettő vagy több ilyen anyagból álló keveréket alkalmazunk. Egyéb alkalmas tűzálló-oxid hordozók közé tartoznak még a sziliko-alumino-foszfátok és az agyag, önmagukban vagy egy vagy több előzőekben említett hordozóval kombinációban. Előnyös tűzálló-oxid hordozók a zeolitok, alumínium-oxid és/vagy szilícium-oxid kötőanyaggal. Ezek közül különösen előnyös az Y zeolit, alumínium-oxid kötőanyaggal.

A találmány szerinti katalizátorok esetében a fajlagos felület olyan, hogy a katalizátor megfelelően nagy aktivitású legyen. A fajlagos felület értéke legalább $80 \text{ m}^2/\text{g}$ BET módszerrel nitrogén adszorpcióval meghatározva, a fajlagos felület értéke előnyösen legalább $120 \text{ m}^2/\text{g}$.

A találmány szerinti katalizátorok számos szénhidrogén átalakítási eljárásnál alkalmazhatók, amelyeknél aromás vegyületeket kezelünk hidrogénnel. Ennek megfelelően a találmány vonatkozik a fenti katalizátorok alkalmazására is eljárásoknál, amelyeknél aromás vegyületeket tartalmazó szénhidrogén keverékeket érintkeztetünk a katalizátorral emelt hőmérsékleten és nyomáson hidrogén jelenlétében. Mivel a találmány szerinti katalizátor nem csak az aromás vegyületek hidrogénezésénél aktív, hanem alkalmas kén- és/vagy nitrogéntartalmú vegyületek eltávolítására is, különösen alkalmasak az olyan szénhidrogén kiindulási anyagok, amelyek az aromás vegyületek mellett kén- és/vagy nitrogéntartalmú vegyületeket is tartalmaznak. Példaképpen említjük a következő eljárásokat, amelyeknél a találmány szerinti katalizátorok alkalmazhatók: hidrokrakkolás, kenőolaj hidroizomerizáció, kenőolaj előállítás flash desztillátumokból és bitumen mentesített olajokból, valamint hidrogénezés.

Ha a találmány szerinti katalizátort hidrokrakkolási eljárásnál alkalmazzuk, hordozóanyagként általában zeolitot alkalmazunk szilícium-dioxid és/vagy alumínium-oxid kötőanyaggal. A hordozóanyag előnyösen Y zeolit és alumínium-oxid. A hidrokrakkolási eljárásnál a 100 és 500° közötti forráspontú szénhidrogén anyagot az alkalmas katalizátorral 300-500°C közötti hőmérsékleten és 50-150 bar közötti nyomáson érintkeztetjük hidrogén jelenlétében.

A kenőolaj hidroizomerizációnál eltávolítjuk a kén- és/vagy nitrogéntartalmú szennyeződések a kenőolaj kiindulási anyagból, az aromás vegyületeket hidrogénezzük és az

egyenes láncú vagy enyhén elágazó szénhidrogéneket további elágazásokat tartalmazó szénhidrogénekké izomerizáljuk. Az ilyen hidroizomerizációs eljárásnál alkalmazott találmány szerinti katalizátorok hordozóként előnyösen alumínium-oxidot, szilícium-oxid/alumínium-oxid keveréket, sziliko-alumino-foszfátot vagy zeolitot tartalmaznak kötőanyagként szilícium-dioxiddal és/vagy alumínium-oxiddal. Az alkalmas zeolit szilícium-dioxidot és alumínium-oxidot és még kis mennyiségű bórt tartalmaz. Alkalmas sziliko-alumino-foszfát például az SAPO-11 jelű Union Carbide termék vagy az SM-3 jelű Chevron gyártmány. A kenőolaj eljárásnál a kenőolaj kiindulási anyagot 200-450°C közötti hőmérsékletre melegítjük, max. 100 bar nyomást alkalmazunk az alkalmas katalizátor és hidrogén jelenlétében.

A flash desztillátumok vagy bitumen mentesített olajok kenőolajokká történő átalakításánál azok viszkozitási indexét kell szignifikáns mértékben növelni. Az egyik ilyen módszer a viszkozitási index növelésére, ha a flash desztillátumot vagy bitumen mentesített olajokat hidrokezelésnek vetjük alá többfunkciós hidrogénező katalizátor jelenlétében. Az ilyen katalizátornak hidrogénezni kell a policiklusos aromás gyűrűrendszereket, bizonyos gyűrű nyitási és izomerizációs aktivitást kell kifejtenie és megfelelő szelektivitással kell rendelkezzen a kiindulási anyagban jelenlévő heteroatomok (N,S) eltávolítására. Mivel a találmány szerinti katalizátor kielégíti ezeket a követelményeket, ezek előnyösen alkalmazhatók kenőolajok előállítására, illetve minőségük javítására.

Azt találtuk, hogy a találmány szerinti katalizátorok különösen alkalmasak hidrogénezési eljárásoknál történő felhasználásra 200-400°C, előnyösen 210-350°C közötti hőmérsékleten és 20-200 bar, előnyösen 25-100 bar össz nyomás értéknél. Ilyen hidrogénezési eljárást ismertetnek például az EP 553 920 és 611 816 számú szabadalmi leírásokban. Különösen jó eredmény érhető el gázolajok, krakkolt ciklusos olajok vagy ezek keverékének mint szénhidrogén kiindulási anyag hidrogénezésénél. Mind a gázolaj, mind a krakkolt ciklikus olaj legalább 70 tömeg%-ban tartalmaz 150-450°C, különösen 200-450°C forráspontú szénhidrogéneket. Különösen a krakkolt ciklusos olajok tartalmazznak általában nagy mennyiségű kén- és nitrogéntartalmú vegyületeket. A találmány szerinti katalizátorok különösen alkalmasak “közvetlen kinyerésű gázolajok”, könnyű gázolajok, könnyű ciklusos olajok és két vagy több ilyen olaj keverékének hidrogénezésére. A “közvetlenül kinyert gázolaj” kifejezés alatt olyan gázolajokat értünk, amelyeket még más átalakítási eljárásnak nem vetettek alá. A könnyű gázolajok és a könnyű ciklikus olajok általában legalább 80 tömeg%-ban tartalmaznak 150-450°C közötti forráspontú szénhidrogéneket. Azt találtuk, hogy az ilyen eljárásoknál azok a katalizátorok mutatnak igen jó hidrogénezési aktivitást, amelyeknél a hordozóanyag amorf szilícium-dioxid/alumínium-oxid, zeolit vagy fluorozott alumínium-oxid, míg az Y. zeolitot és kötőanyagként alumínium-oxidot tartalmazó hordozóanyagú katalizátorok különösen jó hidrogénezési aktivitást mutatnak. A találmány szerinti katalizátorok különösen hatásosak monoaromás vegyületek

hidrogénezésére még kéntartalmú vegyületek, így például hidrogén-szulfid és nitrogéntartalmú vegyületek jelenlétében is.

A találmány szerinti katalizátorok hidrokéntelenítési (HDS) és hidronitrogénmentesítési (HDN) aktivitást mutatnak. Azonban, ha a termék csak igen alacsony mennyiségben szabad, hogy kén- és/vagy nitrogéntartalmú anyagot tartalmazzon, előnyös lehet az első lépésben egy speciális HDS és/vagy HDN katalizátort alkalmazni és a találmány szerinti katalizátort a második lépésben alkalmazni, előnyösen rétegelt formában, a HDS/HDN katalizátorokat a találmány szerinti katalizátorok tetején elhelyezve. Az ilyen speciális HDS/HDN katalizátorok a szakterületen jól ismertek és általában legalább egy VIII. oszlopbeli fém komponenst és/vagy legalább egy VIB. oszlopbeli fém komponenst tartalmaznak tűzálló oxid hordozón, így például szilícium-dioxidon, alumínium-dioxidon, szilícium-dioxid/alumínium-oxidon, zeolitokon vagy ezek keverékén. Például az ilyen katalizátorok VIII. oszlopbeli fémként nikkelt és/vagy kobaltot és VIB. oszlopbeli fémként molibdént és/vagy volframot tartalmaznak, előnyösen alumínium-oxid vagy amorf szilícium-dioxid/alumínium-oxid hordozón. Az alkalmas speciális HDS- és/vagy HDN-katalizátorokat ismertetnek például a GB 2 073 770, EP 183 283 és EP 203 228 számú szabadalmi leírásokban. A paraméterek, amelyek között a HDS és/vagy HDN végbemegy, szintén ismertek a szakterületen és ilyeneket alkalmazunk a találmány szerinti katalizátor alkalmazásánál is, azaz ezek a szokásos hidrogénezési körülmények.

Azok a katalizátor készítmények, amelyeknél a króm-szulfid prekursor előnyösen króm-oxid, még részlegesen vagy

teljesen nincs szulfidálva, szintén a találmány oltalmi körébe tartoznak.

A találmány vonatkozik továbbá a fenti katalizátorok előállítására is, amelynek során a katalitikusan aktív fémet egy tűzálló oxid hordozóra visszük, előnyösen impregnálással, ioncserélési eljárással, majd a kapott terméket szárítjuk és kalcináljuk. Annak érdekében, hogy különösen jó katalitikus aktivitású katalizátort nyerjünk, az eljárást a következő egymást követő lépések szerint végezzük:

a) a tűzálló oxid hordozót impregnáljuk a króm vegyületet tartalmazó oldattal,

b) a hordozót tovább impregnáljuk a legalább egy VIII. oszlopbeli fém vegyületet tartalmazó oldattal, és

c) az így impregnált hordozót 250-400°C közötti hőmérsékleten szárítjuk és kalcináljuk. Egy további előnyös kiviteli formánál az impregnált hordozót 300-650°C közötti, előnyösen 350-550°C közötti hőmérsékleten szárítjuk és kalcináljuk az a) lépést követően a b) lépés előtt.

A hordozók impregnálásának egyik előnyös módszere az úgynevezett pórustérfogat impregnálás, amelynek során a hordozót az impregnáló oldat azon mennyiségével impregnáljuk, amely mennyiség lényegében azonos a hordozóanyag pórustérfogatával. Ezzel a módszerrel az impregnáló oldatot teljesen kihasználjuk. A találmány szerinti megoldásnál azt találtuk, hogy ez az impregnálási módszer különösen alkalmas és a kapott katalizátor különösen jó teljesítményt mutat.

A fém vegyületek, amelyek a találmány szerinti katalizátornál alkalmazásra kerülnek a szakterületen ismertek. Ilyen

vegyület a króm vegyületek közül a króm(III)-nitrát és króm(III)-acetát. Az alkalmas nikkell vegyületek közé tartozik a nikkell-nitrát és nikkell-klorid. Az impregnáló oldatokban való felhasználásra palládium vegyületként például H_2PdCl_4 , palládium-nitrát, palládium(II)-klorid és ennek aminkomplexe alkalmazható. Előnyös a H_2PdCl_4 . Platina vegyületként az impregnáló oldatban például hexaklór-platinasavat, adott esetben sósav jelenlétében platina-amin-hidroxidot és a megfelelő platina-amin komplexeket alkalmazzuk.

Ha hordozóként fluorozott alumínium-oxidot alkalmazunk, a fém-oxidok kristályosodása következhet be a fluorozott alumínium-oxid megfelelő fémsóval történő impregnálásakor. Ennek elkerülése érdekében az előállítási eljárást a következő egymást követő lépésekkel végezzük:

- a) az alumínium-oxidból álló tűzálló oxid anyagot a króm vegyületet tartalmazó oldattal impregnáljuk,
- a') az így impregnált hordozót $350-550^\circ\text{C}$ hőmérsékleten szárítjuk és kalcináljuk,
- a'') a kalcinált hordozót fluorozzuk, majd szárítjuk és kalcináljuk $300-500^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten,
- b) a fluorozott hordozót tovább impregnáljuk a legalább egy VIII. oszlopbeli fémet tartalmazó oldattal, és
- c) az így impregnált hordozót $250-400^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten szárítjuk és kalcináljuk, mi mellett mindegyik kalcinálást alacsonyabb hőmérsékleten végezzük, mint az azt megelőző kalcinálást.

A katalizátor előállítási eljárásoknál általános gyakorlat, hogy a katalizátor kalcinálását az utolsó lépésben levegőn vég-

zik, amikor a fémeket oxidjaikká alakítják. Ahhoz, hogy a találmány szerinti katalizátornál a króm-oxidot legalább részben szulfiddá alakítsuk, a katalizátort előszulfidálni kell a kezelni kívánt anyaggal történő érintkeztetést megelőzően. Az ilyen előszulfidálási módszerek a szakterületen ismertek, ilyen ismeretnek például az EP 181 254 számú szabadalmi bejelentésben. A találmány egy előnyös kiviteli formájánál a katalizátor fentiek szerinti előállítási eljárásánál még egy további d) előszulfidálási lépést is alkalmazunk a c) lépés után, azaz az utolsó szárítási és kalcinálási lépést követően.

A találmány szerinti katalizátorok előszulfidálásánál a katalizátort egy szulfidálószerrel érintkeztetjük, így például egy számottevő mennyiségű kéntartalmú vegyületet tartalmazó szénhidrogén olajjal olyan hőmérsékleten, amelyet fokozatosan környezeti hőmérsékletéről 150-250°C értékre növelünk. A katalizátort ezen a hőmérsékleten 10-20 órán át kell tartani, majd ezt követően a hőmérsékletet fokozatosan a műveleti hőmérsékletre növeljük.

Sok esetben azonban a külön előszulfidálási kezelés elhagyható. A legtöbb esetben ugyanis a szénhidrogén tápanyag számottevő mennyiségű kéntartalmú vegyületet tartalmaz úgy, hogy a króm-oxid legalább részlegesen szulfiddá alakul a katalizátorok és a szénhidrogén elegy érintkeztetésekor. Az előszulfidálás különösen elhagyható, ha a szénhidrogén táp 0,5 tömeg% kéntartalmú vegyületet tartalmaz, ez a tömeg% mennyiség az elemi kénre vonatkozik, a betáplált anyag össz tömegére számolva. Nyilvánvaló, hogy ez igen előnyös gazdasági

szempontból mivel a külön előszulfidálási lépés időt igényel, amely alatt a reaktor nem üzemelhet.

A találmány szerinti katalizátor általában lassan dezaktiválódik a szénhidrogén konverziós eljárás alatt. Ha a katalizátor aktivitása túl alacsony értéket ér el, a katalizátort regenerálni kell. Az alkalmas katalizátor regenerálási eljárások a szakterületen ismertek. Számos esetben azonban a katalizátorok nem kerülnek regenerálásra. Ilyen esetekben a katalitikusan aktív fémeket általában kinyerik mielőtt a katalizátort eldobják. Ezen fémek kinyerését ismert módszerekkel végezzük. Egy ilyen módszer a katalitikusan aktív fémek kinyerésére az, hogy a dezaktiválódott katalizátort a reaktorból eltávolítjuk, a szénhidrogének eltávolítására mossuk, a kokszt leégetjük, majd ezt követően a platinát és/vagy palládiumot, a krómot és ha jelen van, a nikkelt és/vagy kobalt vegyületeket kinyerjük.

A találmány szerinti megoldást a következő példákkal mutatjuk be közelebbről.

1. példa

Tűzálló oxid hordozóként és kötőanyagként 80 tömeg% dezaluminált Y zeolitot (faujasite) és 20 tömeg% alumínium-oxidot alkalmazunk. A hordozót $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ vizes oldatával impregnáljuk 20% Cr_2O_3 tartalom elérése érdekében (ez megfelel 14 tömeg% Cr-nek). Az így nyert anyagot ezután szárítjuk, 2 órán át 400°C -on kalcináljuk, majd H_2PdCl_4 vizes oldatával impregnáljuk, így 5 tömeg% PdO tartalmat (megfelel 4,3% Pd tartalomnak) biztosítunk. Végül a katalizátort szárítjuk és 2 órán át 350°C hőmérsékleten levegőn kalcináljuk.

A kapott katalizátort ezt követően előszulfidáljuk az EP 181 254 számú szabadalmi bejelentésben leírtak szerint. Ennél a módszernél n-heptánnal hígított di-tercier-nonil-poliszulfiddal végezzük az impregnálást, majd ezt követően a katalizátort 2 órán át 150°-on nitrogénatmoszférában atmoszférikus nyomáson szárítjuk.

A reaktorba beadagolunk 20 ml előszulfidált katalizátort 80 ml szilícium-karbid szemcsékkel elkeverve, ezek átmérője 0,2 mm.

A katalizátor aktiválása a következőképpen megy végbe. A reaktort összesen 100 bar nyomás alá helyezzük hidrogéngázzal, a gáz sebesség 100 NI/kg. A hőmérsékletet környezeti hőmérsékletről 250°C értékre emeljük 2 óra alatt, majd ezután bevezetjük a kezelendő anyagot és a hőmérsékletet 250-310°C értékre növeljük 10°C/óra sebességgel. A 310°C hőmérsékletet 80 órán át tartjuk.

Ezután egy másik kísérletet végzünk, ennél az össz nyomás 100 bar, a gáz sebesség 1000 NI/kg, a tömeg-óra-térfogati sebesség (Weight Hourly Space Velocity, WHSV) értéke 1 kg/l.óra és a reaktor hőmérsékletét 310-ről 410°-ra emeltük.

A betáplált anyag könnyű ciklikus olaj, amelynek jellemzőit az I. táblázatban foglaljuk össze.

I. táblázat
A könnyű ciklikus olaj összetétele

Kezdeti forráspont 141°C	Elemi kéntartalom 3,1 tömeg%
Forráspont eloszlás	elemi nitrogéntartalom 0,070 tömeg%
10 tömeg% 229°C	monoaromás 114 mmól/100 g betáplált anyag
50 tömeg% 290°C	diaromások 144 mmól/100 g betáplált anyag
90 tömeg% 377°C	poliaromások 66 mmól/100 g betáplált anyag
Végső forráspont 431°C	

A hidronitrogénmentesítési aktivitást, a hidrokéntelenítési aktivitást és a monoaromás hidrogénezési aktivitást a hőmérséklet függvényében a II. táblázatban foglaljuk össze. Ezeket az értékeket N-tartalomban, S-tartalomban és monoaromás (MA)-tartalomban fejezzük ki a betáplált anyagra vonatkoztatva.

Az, hogy az MA tartalom bizonyos hőmérsékleteknél magasabb, mint a kezdeti 114 mmól/100 g értékű MA-tartalom, arra vezethető vissza, hogy a hidrogénezési reakciónál a poliaromás vegyületek monoaromás vegyületekké alakulnak. Egy poliaromás molekula aromás gyűrűjének hidrogénezése ugyanis általában kinetikusan kedvezőbb, mint a monoaromás molekulák hidrogénezése. A poliaromások hidrogénezése révén már relatíve alacsony hőmérsékleten is monoaromás vegyületek alakulnak ki. Ennek megfelelően az MA-tartalom a hidrogénezési körülmények között kezdetben nő, majd csak később kezd ismé-

telten csökkenni. A végső MA-tartalom ezért magasabb is lehet, mint a kezdeti MA-tartalom. Ezt mutatjuk be a 2. példában. A II. táblázatból kitűnik, hogy a Pd-Vr katalizátor igen jó hidrokéntelenítési és hidronitrogénmentesítési aktivitású (98,7% csökkenés az S-tartalomban és 99,8% csökkenés az N-tartalomban 390°-on) és ugyancsak kiváló a monoaromás hidrogénezési aktivitás is.

II. táblázat

Katalizátor teljesítmény

Hőmérséklet	S-tartalom (mg/kg)	N-tartalom (mg/kg)	MA-tartalom (mmól/100 g)
310°C	18200	477	208
330°C	12900	296	193
350°C	6500	118	129
370°C	2000	21	87
390°C	414	1,7	85
410°C	310	<1	171

2. példa

Az 1. példa szerinti katalizátort alkalmazzuk, előszulfidáljuk, majd az 1. példában leírtak szerinti módon a reaktorba adagoljuk. Az aktiválást is azonos körülmények között végezzük, kivéve, hogy a reaktor össz nyomása 50 bar és a hidrogéngáz mennyisége 500 NI/kg.

A kísérleteket 50 bar nyomáson, 500 NI/kg gázmennyiség-nél, 1 kg/l.óra WHSV értéknél és 310-390°C reaktorhőmérsékletnél végezzük.

A betáplált anyag 70/30 tf arányú arab közvetlenül nyert könnyű gázolaj és könnyű ciklikus olaj keverék. A betáplált anyag jellemzőit a III. táblázatban foglaljuk össze. A poliaromások közé a három vagy több aromás gyűrűt tartalmazó aromások tartoznak.

III. táblázat

Betáplált anyag jellemzői

elem kén:	13000 mg/kg
elemi nitrogén:	228 mg/kg
monoaromások:	77,3 mmól/100 g
diaromások:	55,3 mmól/100 g
poliaromások:	20,4 mmól/100 g

A hidronitrogénmentesítési aktivitást, a hidrokéntelenítési aktivitást és a monoaromás hidrogénezési aktivitást a hőmérséklet függvényében határoztuk meg. A kapott eredményeket a IV. táblázatban foglaljuk össze. Ezek az adatok az N-tartalomra, S-tartalomra és aromás tartalomra (mono-, di- és poliaromások) vonatkoznak.

IV. táblázat

Katalizátor teljesítmény

Hőmérséklet	S-tartalom (mg/kg)	N-tartalom	mono-aromás (mmól/100 g)	diaromás (mmól/100 g)	poliaromás (mmól/100 g)
310	8200	96	124	14,7	9,1
330	5100	54	111	9,1	6,5
350	2000	22	91	10,4	4,2
360	957	10	81	10,1	3,7
370	674	4,9	84	11,4	3,8

A IV. táblázatból kitűnik, hogy a találmány szerinti katalizátor kiváló hidrokéntelenítési és hidronitrogénmentesítési aktivitású (94,8% S-csökkenés és 97,8% N-csökkenés 370°C hőmérsékleten) és ugyancsak igen jó az aromás hidrogénezési aktivitása is. Különösen kiváló a találmány szerinti katalizátor monoaromás hidrogénezési aktivitása.

Szabadalmi igénypontok

1. Katalizátor, amely tűzálló oxid hordozón katalitikusan aktív fémként 2-15 tömeg% legalább egy VIII. oszlopbeli fémet és 5-40 tömeg% krómot tartalmaz a hordozó tömegére számolva, és a króm oxid és/vagy szulfid formájában van jelen.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor, amelynél a króm legalább részlegesen szulfid formájában van.

3. Az 1-2. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, amelynél a VIII. oszlopbeli fém mennyisége 3-10 tömeg% és a króm mennyisége 10-30 tömeg%.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, amelynél a VIII. oszlopbeli fém mólaránya a krómhoz viszonyítva 0,10 és 1,20 közötti érték.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, amely VIII. oszlopbeli fémként palládiumot tartalmaz.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor, amelynél a tűzálló oxid valamely zeolit, alumínium-oxid, amorf szilícium-dioxid/alumínium-oxid, fluorozott alumínium-oxid vagy két vagy több ilyen anyag keveréke.

7. A 6. igénypont szerinti katalizátor, amelynél a tűzálló oxid hordozó Y zeolit, alumínium-oxid kötőanyaggal.

8. A 6. igénypont szerinti katalizátor, amelynél a tűzálló oxid hordozó fluorozott alumínium-oxid.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor alkalmazása eljárásoknál, amelynél aromás vegyületeket tartalmazó szénhidrogén anyagot érintkeztetünk a katalizátorral emelt hőmérsékleten és nyomáson, hidrogén jelenlétében.

10. A 9. igénypont szerinti alkalmazás, amelynél a szénhidrogén anyag még kén- és/vagy nitrogéntartalmú vegyületeket is tartalmaz.

11. A 9-10. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, amelynél a hidrogénezési eljárást 200-400°C közötti hőmérsékleten és 20-200 bar össz nyomáson végezzük.

12. A 11. igénypont szerinti alkalmazás, amelynél a kiindulási szénhidrogén anyag gázolaj, krakkolt ciklikus olaj vagy ezek keveréke.

13. A 9-12. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, amelynél a szénhidrogén kiindulási anyagot először egy speciális hidrokéntelenítő és/vagy hidronitrogénmentesítő katalizátorral érintkeztetjük a szokásos hidrogénezési körülmények között, előnyösen egy rétegelt ágy elrendezésben, amelynél a hidrokéntelenítési és/vagy hidronitrogénmentesítési katalizátor képezi a felső réteget.

14. Eljárás az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor előállítására **azzal jellemezve**, hogy a katalitikusan aktív fémeket felvisszük a tűzálló aktív hordozóra, majd szárítjuk és kalcináljuk.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy

a) a tűzálló oxid hordozóanyagot a króm vegyületet tartalmazó oldattal impregnáljuk,

b) a hordozót tovább impregnáljuk a legalább egy, VIII. oszlopbeli fém vegyületét tartalmazó oldattal, és

c) az impregnált hordozót szárítjuk és 250-400°C hőmérsékleten kalcináljuk.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy az a) lépés után és a b) lépés előtt az impregnált hordozót szárítjuk és 300-650°C hőmérsékleten kalcináljuk.

17. Eljárás a 8. igénypont szerinti katalizátor előállítására **azzal jellemezve**, hogy

a) az alumínium-oxid tűzálló-oxid hordozót a króm vegyületet tartalmazó oldattal impregnáljuk,

a') az impregnált hordozót szárítjuk és 350-550°C hőmérsékleten kalcináljuk,

a'') a kalcinált hordozót fluorozzuk, majd szárítjuk és a fluorozott hordozót 300-500°C hőmérsékleten kalcináljuk,

b) a fluorozott hordozót tovább impregnáljuk a legalább egy VIII. oszlopbeli fém vegyületét tartalmazó oldattal, és

c) az így impregnált hordozót szárítjuk és 250-400°C közötti hőmérsékleten impregnáljuk,

mi mellett az egyes kalcinálási lépéseket mindig alacsonyabb hőmérsékleten végezzük, mint az azt megelőző kalcinálást.

18. A 15-17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás **azzal jellemezve**, hogy még d) lépésként a kapott katalizátort egy előszulfidálási kezelésnek vetjük alá.

A meghatalmazott:

DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft

