



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64517

C (45) Patentti julkistettu 12.12.1983
Patent meddelat

(51) Kv. Ik. ³ Int. Cl. ³ B 01 J 23/40, C 10 G 45/62

(21) Patenttihakemus — Patentansöknin	782864
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	19.09.78
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	19.09.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	21.03.79
(44) Nähtäväksi panon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	20.09.77
Ranska-Frankrike (FR) 7728321	

- (71) Elf France, 137, Rue de l'Université, 75007 Paris, Ranska-Frankrike (FR)
- (72) Jacques Bousquet, Irigny, Jean-René Bernard, Serezin du Rhone, Ranska-Frankrike (FR)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Tapa parantaa kaasujälyn valumisominaisuuksia - Sätt att förbättra gasoljans flytegenskaper

Keksinnön kohteena on tapa parantaa kaasujälyn virtausominaisuuksia.

Keksinnön mukaisesti käsiteltyt hiilivetyfraktiot ovat kaasujälyjä, joiden tislautumisen alkupiste on tavallisesti vähintään 150°C ja loppupiste, joka on tavallisesti täsmennetty 450°C:seen, voi nousta 530°C:seen, kun fraktiot on saatu tyhjössä tislamalla.

Myyntiin tarkoitettujen kaasujälyfraktioiden on vastattava kaupallisia laatuvaatimuksia, jotka on asetettu moottorikaasujälyille ja taloudessa käytettäville lämmitysöljyille. Kaikkein rajoittavimmat laatuvaatimukset kohdistuvat valmistuksessa maksimaaliseen rikki pitoisuuteen ja valumisen tunnusomaisiin fysikaalisiin arvoihin.

Tavallisimmin käytetyt valumisen tunnusomaiset fysikaaliset arvot ovat kaasuöljyillä valumispiste ja samentumpiste, jotka on määritetty AFNOR T. 60.105 normin mukaan ja suodattavuuden rajalämpötila, jota merkitään tavallisesti lyhennyksellä TLF ja joka on määritetty normin AFNOR N.07.042 mukaan.

Suoran tislauksen avulla saadut kaasuöljyfraktiot on saatettava tavallisesti ohjeiden mukaisiksi erilaisten sopivien käsittelyjen avulla.

Suoran tislauksen avulla saadut kaasuöljyt, joiden rikkipitoisuus on korkea, joutuvat tavallisesti desulfurointiin eli rikkinpoistokäsittelyyn. Nämä käsittelyt suoritetaan klassisesti vedyn läsnäollessa - hydro-desulfurointi eli HDS - käyttäen koboltti-molybdeenikatalysaattoria alumiinioksidikantaja-aineessa.

Tähän mennessä on ehdotettu kahden tyypisiä ratkaisuja siihen, kuinka kaasuöljyjen valumisominaisuudet saataisiin vaatimusten mukaiseksi. Ensimmäisen ratkaisun mukaan lisätään näihin kaasuöljyihin lisäaineita, jotka alentavat yksinomaan niiden valumispistettä ja niiden suodattavuuden rajalämpötilaa.

Toisen ratkaisun mukaan niitä käsitellään katalyyttisesti vedyn läsnäollessa.

Valumiseen liittyvien probleemien katsotaan nimittäin johtuvan osaksi siitä, että kaasuöljyissä on mukana suhteellisen pitkäketjuisia n-parafiineja. Käytettyjen katalyyttisten käsittelyjen tarkoituksena on näiden n-parafiinien poistaminen. Tätä varten on ehdotettu kaksi menetelmää, yhtäältä selektiivinen krakkaus ja toisaalta isomeroiminen.

Ensimmäistä tyyppiä olevissa menetelmissä käytetään tavallisesti hydro-desulfuroimismenetelmien katalysaattorien johdannaisia. J.E.Marechalin tutkielmassa "Communication au 6^{ème} Congrès du Pétrole -Section III Papier 1 PD 7" tulee hyvin selvästi esiin näiden menetelmien tekniikka, mikä ei ole sen jälkeen kehittynyt sanottavasti eteenpäin.

Näitä katalysaattoreita saadaan yhdistämällä alkuaineiden jaksollisen järjestelmän VI B ryhmän metallia, nimenomaan tungstee-nia tai molybdeenia ja jotakin rautaryhmän metallia, tavallisesti kobolttia tai nikkeliä, jotka pannaan kantaja-aineeseen, jonka happamuusaste on riittävän korkea raskaiden n-parafiinien kohtalaisen voimakkaalle krakkaukselle.

Jotta tämän tyyppiset menetelmät olisivat tehokkaita, eli käytetty katalysaattori olisi tehokas ja stabiili, on välttämätöntä, että sitä käytetään voimakkaissa olosuhteissa, erityisesti paineen suhteen, jonka on esimerkiksi oltava 50 baria tai yli.

Näiden työskentelyolosuhteiden avulla ei saada riittävää kaasuöljytuotosta, mikä tekisi nämä menetelmät taloudellisesti edullisiksi vaikka tällöin on mahdollista saada aikaan samassa yksikössä desulfurointi ja kaasuöljyn valumisominaisuuksien parantaminen.

Näissä menetelmissä tapahtuvien hydrokrakkausreaktioiden vuoksi on vedyn kulutus suhteellisesti runsas ja usein ekonomisesti aivan liian kallis.

Toista tyyppiä olevat menetelmät suoritetaan tavallisesti käyttäen katalysaattoreita, jotka ovat keveiden bentsiinien isomeroinnissa käytettyjen katalysaattoreiden johdannaisia ja koostuvat jostakin jalosta metallista kuten platinasta tai palladiumista, johon yhdistetään toisinaan jotakin toista ryhmän VIII metallia kuten reniumia, ja katalysaattori on kantaja-aineessa, joka on hie-
man hapan, mikä edistää isomerointia. Käytetyt kantaja-aineet ovat esimerkiksi tseoliittia, alumiinioksidia, piidioksidi-alumiinioksidia jne. Kun nämä kantaja-aineet eivät ole itsessään riittävän happamia (alumiinioksidin tapauksessa) lisätään happamuutta tuomalla halogeenia kantaja-aineeseen ja/tai panokseen.

Tässä toista tyyppiä olevassa menetelmässä on kuitenkin joitakin varjopuolia. Käytetyt katalysaattorit ovat nimittäin usein herkkiä rikille, joka tekee ne nopeasti tehottomiksi. Nämä menetelmät suoritetaan sen vuoksi useimmin käyttäen kaasuöljyjä, joista rikki on poistettu. Tämän lisäksi on työskenneltävä, jotta katalysaattori pysyisi stabiilina, voimakkaassa, yli 35 barin ja useimmiten yli 50 barin paineessa.

Kyseessä olevan keksinnön tarkoituksena on esittää katalyyttinen menetelmä, jonka avulla voidaan käsitellä kaasuöljyjä niiden valumisominaisuuksien parantamiseksi siten, että vältetään aikaisemmat epäkohdat. Keksinnön mukaisen menetelmän katalysaattori, jota käytetään vedyn kanssa, ei nimittäin ole herkkä panoksessa olevalle rikille, vaan se saa aikaan jopa panoksen osittaisen desulfuroimisen; se on stabiili työskentelyolosuhteissa, joille on tyypillistä heikko paine, joka on nimenomaan hydro-

desulfuroinnissa käytetyn kanssa analoginen. Tämän menetelmän ansiosta voidaan havaita, kokeiden kestäessä useampia viikkoja, sekä huomattavia valumisominaisuuksien parantumisia että kaasuöljyn tuotoksen nousua, mikä vastaa vedyn kohtuullista kulutusta.

Keksinnön kohteena on menetelmä, jonka avulla voidaan käsitellä katalyyttisesti vedyn mukana ollessa panosta, joka käsittää kaasuöljyn tyyppisen hiilivetyfraktion, ja menetelmä on tunnettu siitä, että mainittua panosta käsitellään lämpötilavälillä $400-550^{\circ}\text{C}$ kokonaispaineessa, joka on välillä 18-60 baria, käyttäen katalyysaattoria, joka sisältää 0,1 - 1 paino-% platinaa ja 0,01 - 1 paino-% iridiumia ja nämä molemmat metallit on pantu alumiinioksidikantaja-aineeseen, jonka ominaispinta on yli $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ja jonka piidioksidipitoisuus on alle 10 paino-% ja halogeenipitoisuus alle 0,1 paino-%.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty katalyysaattori on siis saatu yhdistämällä kaksi vaikuttavaa metallia, yhtäältä platinaa ja toisaalta iridiumia, ja mainitut metallit on pantu alumiinioksidikantaja-aineeseen.

Katalyysaattorin platinapitoisuus on 0,1 - 1 paino-%. Mutta platinan suuren tehokkuuden johdosta tämä pitoisuus on tavallisesti neikompi, esim. 0,2- 0,6 paino-%.

Toisen reaktiota edistävän metallin, iridiumin mukana olo platinan ohella antaa katalyysaattorille yhtäältä paremman tehon ja toisaalta tekee katalyysaattorin vielä pitempään kestäväksi.

Tämän toisen metallin pitoisuus katalyysaattorissa on 0,01 - 1 paino-%. Yllättäen on kuitenkin pantava merkille, että katalyysaattorin ominaisuuksien, tehokkuuden ja stabilisuuden, paraneminen ilmenee heti jo erittäin pienillä iridiumpitoisuuksilla, esimerkiksi 0,01 paino-%:lla.

Kun reaktiota edistävien aineiden pitoisuudet nousevat näiden heikkojen määrien yläpuolelle, havaitaan tehokkuuden ja stabilisuuden lisääntymisen tapahtuvan herkästi, mutta voimakkuudeltaan paljon rajoitetummin. Iridiumpitoisuus on sen vuoksi tavallisesti 0,01 - 0,2 paino-%.

Katalyysaattorin vaikuttavat metallit pannaan alumiinioksidikantaja-aineeseen, jonka ominaispinta on suuri ja jota ei ole etukäteen erikoisesti käsitelty määrätyn happamuusasteen lisäämiseksi.

Tämän alumiinioksidin ominaispinta on yli $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ja ensisijaisesti $100 - 400 \text{ m}^2/\text{g}$. Käytetyssä alumiinioksidissa on yhtäältä piidioksidipitoisuus alle $10 \text{ paino-\%}$ ja mieluummin alle 2% , ja toisaalta halogeenipitoisuus, nimenomaan kloori- ja fluoripitoisuus, alle $0,1 \%$.

Vaikuttavat metallit pannaan tavallisesti kantaja-aineeseen impregnoimalla siihen mainittujen metallien suolaliuoksia. Käytetyt suolat ovat tavallisesti klorideja kuten heksaklooriplatinahappoa (H_2PtCl_6), heksakloori-iridiumhappoa (H_2IrCl_6) tai kompleksisuoloja kuten $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4$ tai diaminodinitroplatina-kompleksia.

Kun käytetään klorideja kantaja-aineen impregnoimiseen, ja näin on useimmiten asian laita, niin tällä tavoin kantaja-aineeseen lisätty kloori pysyy siinä ainakin osittain huolimatta jälkeempään tapahtuvista hehkutus- ja pelkistyskäsittelyistä. Lopullinen katalysaattori voi sen vuoksi sisältää melko huomattavia määriä halogeenia, tässä tapauksessa klooria impregnointitekniikasta johtuen, vaikka alkuperäinen kantaja-aine olisi täysin vapaa siitä.

Näin lisätyn halogeenin määrä vaihtelee käytetyn suolan mukaan. Lopullisessa katalysaattorissa voidaan arvioida halogeenin maksimaalisen pitoisuuden olevan $2 \text{ paino-\%}$.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla voidaan parantaa kaasuyölyfraktioiden valumisominaisuuksia ilman että olisi välttämättöntä desulfuroida niitä etukäteen. Työskentelyolosuhteet ovat seuraavat:

Lämpötila on välillä $400-550^\circ\text{C}$ ja tavallisimmin välillä $420 - 500^\circ\text{C}$.

Nesteen syöttönopeus eli tilavuusvirtausnopeus eli V.V.H. ilmaistuna $\text{m}^3/\text{m}^3/\text{h}$ on tavallisesti välillä $0,3-3$.

Näitä molempia työolosuhteita käytetään tavallisimmin aikaisemmissa menetelmissä.

Reaktioalueella vallitseva kokonaispaine on tavallisesti välillä $18-60 \text{ baria}$ ja mieluummin välillä $10-32 \text{ baria}$.

Tämä paine, joka on heikompi kuin tavallisesti aikaisemmissa menetelmissä käytettävä, on mahdollista keksinnön mukaisten katalysaattoreiden erinomaisten stabilisuusominaisuuksien ansiosta. On nimittäin klassista lisätä menetelmän käyttöpainetta katalysaattorin huonon stabilisuuden parantamiseksi.

Alhaisen paineen käyttäminen etuna on se, että keksinnön mukaisia katalysaattoreita voidaan käyttää tavanmukaista tyyppiä olevissa kaasuöljyn teollisissa hydro-desulfuroimisyksiköissä. Toinen etu alhaisten paineiden käyttämisestä on se, että kaasuöljyistä saatu parannettu nestemäinen tuotos on hyvä, mikä merkitsee samalla myös vähäistä vedyn kulutusta.

Moolisuhde $\frac{\text{Vety}}{\text{hiilivety}}$ on tavallisesti välillä 2-8.

Toisaalta havaitaan, että keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt katalysaattorit eivät ainoastaan sovellu hyvin klassisen hydro-desulfuroinnin paine- ja VVH-olosuhteisiin, vaan niillä on lisäksi oma desulfuroiva vaikutus, minkä ansiosta voidaan, silloin kun yhdistetään klassinen hydro-desulfurointimenetelmä ja keksinnön mukainen menetelmä, vähentää voimakkaasti tarvittavaa hydro-desulfurointikatalysaattorin määrää samoin kuin vastaavaa reaktiovolyyymiä.

On todettu, että keksinnön mukaisessa menetelmässä tapahtuu myös rikkivedyn muodostumista. Tämä viittaisi siihen, että katalysaattorin eri metallilajit toimivat pikemminkin sulfidin muodossa kuin metallitilassa.

Keksinnön mukainen menetelmä on helpommin ymmärrettävissä seuraavassa olevien esimerkkien valossa, jotka on annettu vain asian valaisemiseksi.

Seuraavissa esimerkeissä on käsitelty kahta erilaista kaasuöljyä. Näiden kaasuöljyjen tunnusomaiset fysikaaliset arvot ovat seur. taulukossa I:

Taulukko I

	Kaasuöljy A	Kaasuöljy B
Tiheys 20°C:ssa	0,8463	0,839
Rikki (paino-%)	1,22	1,03
TLF (1) °C	+ 1	-1
PT (1) °C	+ 4	+2
ASTM-tislaus		
PI °C	197	170
5 %	229	206
50 % °C	287	272
95 %	378	425
PF °C	390	442

1) TLF = suodattavuuden rajalämpötila

PT = samentumispiste

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä käsitellään kaasuöljyä B, joka on määritetty edellä, seuraavissa työskentelyolosuhteissa:

Kokonaispaine: 30 baria

Vety (moolisuhde): 4

hiilivety

Nesteen tilavuusvir- : 1 h^{-1}
tausnopeus

käyttäen kuutta erilaista katalysaattoria, joiden kokoomus on esitetty alla, ja vaihdellen käyttölämpötilaa välillä 390 - 450°C.

Tässä esimerkissä käytetyt katalysaattorit on valmistettu impregnoimalla kuivina alumiinioksidigammaa, jonka ominaispinta on suuri (250 m²/g) seuraavien suolojen liuoksilla:

heksaklooriplatinahappo (katalysaattorit 1 ja 5)

heksaklooriplatinahappo + heksakloori-iridiumhappo (katalysaattorit 2 ja 3)

heksaklooriplatinahappo + reniumkloridi (katalysaattorit 4 ja 6) ja nämä kaksi katalysaattoria on annettu vertailuaineiksi.

Käytettyjen suolojen määrät on valittu siten, että katalysaattorit sisältävät vastaavasti (paino-%:eina):

katalysaattori 1: 0,3 % Pt

katalysaattori 2: 0,3 % Pt, 0,3 % Ir

katalysaattori 3: 0,3 % Pt, 0,02 % Ir

katalysaattori 4:0,3 % Pt, 0,3 % Re

katalysaattori 5:0,6 % Pt

katalysaattori 6:0,3 % Pt, 0,02 % Re

Impregnointia seurasi kaikilla katalysaattoreilla hehkutus 540°C:ssa ja pelkistys vedyllä 540°C:ssa.

Saadut tulokset on laskettu suodattavuuden rajalämpötilan alentumisena (Δ TLF) ja samentumispisteen alentumana (Δ PT) panoksen ja nestevirran välillä ja ilmaistu Celsius-asteina. Ne ovat alla olevassa taulukossa II kokeen kestämisaian (tai reaktion käynnissäolo-ajan) ja reaktiolämpötilan funktiona.

Taulukko II

Kataly- saattori N:o	Käynnissäoloaika (h)	Lämpötila (°C)	Δ TLF (°C)	Δ PT (°C)
1	24	390	2	1
	48	420	7	6
	72	450	18	18
	96	420	6	5
2	24	390	6	5
	48	420	13	13
	72	450	25	25
	96	420	12	13
3	24	390	5	4
	48	420	11	11
	72	450	21	20
	96	420	10	11
4	24	390	3	3
	48	420	9	10
	72	450	20	21
	96	420	8	10
5	24	390	1	2
	48	420	7	6
	72	450	18	17
	96	420	6	6
6	24	390	2	1
	48	420	7	6
	72	450	18	18
	96	420	6	5

Edellä olevan taulukon analysointi osoittaa, että platina-katalysaattorin käyttö alumiinioksidikantaja-aineessa saa aikaan melko merkittäviä parannuksia käsitellyn kaasuöljyn valumisominaisuuksissa, mutta jonkin reaktiota edistävän metallin kuten iridiumin lisääminen platinaan parantaa huomattavalla tavalla katalysaattorin tehoa vieläpä silloinkin, kun lisätty iridiumin määrä on heikko (katalysaattori 3). Myös stabilisuus on parantunut, vaikkei tämä parannus ilmenekään täysin tästä taulukosta johtuen varsinkin kokeiden rajoitetusta kestoajasta. Renumin lisäämisen ansiosta katalysaattoriin paranevat kaasuöljyn valumisominaisuudet, kun lisätty määrä on suhteellisen huomattava (0,3 % Re katalysaattorissa 4), sitä vastoin tämä parannusvaikutus häviää, kun reniumia lisätään pieni määrä (0,02 % katalysaattorissa 6).

Esimerkki 2

Tämän vertailevan esimerkin tarkoituksena on osoittaa, että jos alumiinioksidikantaja-aineelle annetaan määrätty happamuusaste lisäämällä klooria, saadaan katalysaattori, joka on hyvin tehokas keksinnön mukaisessa menetelmässä, mutta se on yhtäältä vähän selektiivinen ja toisaalta epästabiili.

Tätä esimerkkiä varten käsitellään edellä olevan esimerkin katalysaattoria 1 seuraavalla tavalla: pelkistys vedyn avulla 540°C :ssa, sen jälkeen klooraus ruiskuttamalla CCl_4 :ä 400°C :ssa niin että katalysaattoriin lisätään 0,2 paino-% klooria (katalysaattori 1 A). Testattiin samoissa olosuhteissa tätä katalysaattoria ja edellä olevan esimerkin katalysaattoria 1.

Klooripitoisuus katalysaattorissa 1 A on 0,45 paino-% ja katalysaattorin 1 klooripitoisuus: 0,25 paino-%.

Näitä molempia katalysaattoreita käytetään edellä määritellyn kaasuöljyn A käsittelyyn seuraavissa työskentelyolosuhteissa:

Paine	:	30 baria
Moolisuhde $\frac{\text{vety}}{\text{hiilivety}}$	:	4
VVH, neste	:	1 h ⁻¹

Testin aikana, jossa käytetään katalysaattori 1 A:ta, lisätään panokseen 100 miljoonasosaa klooria CCl_4 :n muodossa.

Saadut tulokset on annettu alla olevassa taulukossa III reaktion käynnissäoloajan ja reaktion lämpötilan funktiona.

Taulukko III

Reaktion käynnissä- oloaika	Lämpötila °C	Katalysaattorin 1A			Katalysaattori 1		
		Bentsiinin tuotos (pai- no-%:na)	TLF (°C)	PT (°C)	Bentsiinin tuotos (pai- no-%:na)	TLF (°C)	PT (°C)
0			+ 1	+ 4		+ 1	+ 4
24	390	4,2	+ 1	+ 4	1	+ 1	+ 4
48	420	16	-15	- 12	2,2	+ 1	+ 2
72	450	24	-12	- 8	10	-11	- 7
96	420	10	- 3	0	3	- 2	- 4

Taulukossa III ilmoitettu bentsiinituotos vastaa bentsiini-fraktiota (C 5 - 171 TBP), joka on saatu käytettyä kaasuoiljyä kohti. Todetaan, että kloorin mukanaolo tässä katalysaattorissa, jopa pienemmissä määrissä kuin aikaisemmissa menettelytapoissa usein käytettävät, parantaa selvästi katalysaattorin tehoa 40 ensimmäisen reaktion käynnissä olotunnin aikana. Myös krakkaus lisääntyy yhtä suurta TLF:n alenemista kohti, mikä voi olla hyvin haitallista vedyn kulutuksen suhteen (bentsiinin tuotoksen huomattava lisääntyminen). Lopuksi voidaan vielä havaita, että se seikka, että lämpötila palautetaan 95 h jälkeen 420°C:en ei auta saamaan takaisin alun erinomaista tehokkuutta (420°C), mikä osoittaa, ettei katalysaattori ole stabiili. Tämä epästabilisuus on sitäkin merkittävämpi, koska käytetyn kloorin määrä lisääntyy. Jos nimittäin lisätään katalysaattoriin 0,4 paino-% klooria, havaitaan vielä voimakkaampi teho, mutta reaktori pysähtyy auttamattomasti 100 h:n käynnissäolon jälkeen runsaan hiilikarstan muodostumisen vuoksi.

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä käytetään esimerkissä 1 selostettua menetelmää kolmen katalysaattorin valmistamiseksi, jotka sisältävät 0,3 paino-% platinaa, lähtemällä kolmesta erilaisesta alumiinioksidigammasta, joiden tyyppilliset fysikaaliset arvot ovat seuraavat:

Ominaispinta m ² /g	Pitoisuus			Muoto
	Na ₂ O (paino-%)	SO ₄ (paino-%)	SO ₄ (paino-%)	
Aluminiumok- sidi 1 250	0,001	0,005	0,06	pursotettu 1,5 mm
Aluminiumok- sidi 2 230	0,1	1,4	1,5	pursotettu 3 mm
Aluminiumok- sidi 3 10	0,05	0,35	<0,01	pallomainen 2 mm

Näin saatuja katalysaattoreita testattiin 30 barin kokonais-
paineessa, vety/hiilivety moolisuhteen ollessa 4 ja VVH neste = 1.
Saadut tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa IV; panoksena
oli kaasuöljy B.

Taulukko IV

Katalysaattori	Reaktion käynnissä- oloaika (h)	Lämpötila (°C)	Δ TLF (°C)	Δ PT (°C)	Bentsiinin- tuotos paino-%:ssa
0,3% platinaa + alumiinioksi- sidi 1	24	390	2	1	1
	48	420	7	6	4,5
	72	450	18	18	11,5
0,3% platinaa + alumiini- oksidi 2	24	390	2	1	1
	48	420	7	5	4,5
	72	450	16	17	10,5
0,3% platinaa + alumiinioksi- di 3	24	390	2	0	3
	48	420	2	1	3
	72	450	7	6	12

Taulukko IV osoittaa, että keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn alumiinioksidin tärkein ominaisuus on suuri ominaispinta ennen puhtausastetta. Voidaan tosiaan havaita, että valumisominaisuuksien paraneminen on selvästi heikompi alumiinioksidi 3:lla, jonka ominaispinta on pieni. Samoin on pantava merkille, että samaa suodattavuuden rajalämpötilan alentumista kohti on alumiinioksidi 3:n kanssa saatu bentsiini-tuotos hyvin paljon suurempi, mikä vahvistaa mahdollisimman alhaisen lämpötilan edullisuuden.

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä joutuvat esimerkissä 1 selostetut katalyysaattorit 1-3 pitkäaikaiseen jatkuvakäyttöiseen testiin.

Käsiteltävä panos on edellä määriteltä kaasuöljy A:ta.

Työskentelyolosuhteet ovat seuraavat:

Kokonaispaine	30 baria
Reaktiolämpötila	450°C
Moolisuhde $\frac{\text{vety}}{\text{hiilivety}}$	4
VVH neste	1 h ⁻¹

Saadut tulokset on annettu taulukossa V, joka on alla; siinä on käynnissäoloaika ilmaistu päivinä ja valumisominaisuudet on karakterisoitu suodattavuuden rajalämpötilan alentumana (Δ TLF) ja samentumispisteen alentumana (Δ PT).

Taulukko V:n tarkastelu osoittaa, että katalyysaattoria 1, platinaa alumiinioksidikantaja-aineessa, käyttämällä saadaan aikaan valumisominaisuuksien huomattava parannus yhden kuukauden aikana ja tämä tapahtuu huolimatta panoksessa olevasta rikistä, jolle platinakatalyysaattorit ovat maineensa mukaisesti herkkiä. Sen ansiosta tapahtuu jopa huomattava panoksen desulfuroituminen; samalla kuin panos vähenee sen suoritusarvot alentuvat ja kaasuöljytuotos pysyy erinomaisella tasolla.

Taulukko V

Kataly- saattorin N:o	Reaktion käynnissä- oloaika (päiviä)	Δ TLF (°C)	Δ PT (°C)	Kaasuöl- jyn tuo- tos paino-%: ssa	Tuotetun kaasun C ₁ -C ₄ määrä paino-%: ssa	Tuotetun bentsiinin määrä (paino-%: ssa	Rikin määrä paino-%:ssa tuotetussa kaasuöljys- sä
1	7	6	6,5	94	1	5	0,31
	14	5,5	5	94	1	5	0,43
	21	4	4	94	1	5	0,54
	28	3	2,5	94,2	1	4,8	0,66
2	7	6,5	6	94,5	1	4,5	0,3
	21	5,5	6	94,5	1	4,5	0,39
	28	4,8	5	94,5	1	4,5	0,42
	35	4,5	4,8	94,5	1	4,5	0,46
	42	4	4	94,5	1	4,5	0,48
	49	3,5	3	94,5	1	4,5	0,50
3	7	7	6	95	1	4	0,3
	21	6	7	95	1	4	0,4
	28	4,5	5	95	1	4	0,41
	35	4,5	5	95	1	4	0,46
	42	4	5	95	1	4	0,47
	49	4	3	95	1	4	0,49

Tulokset, jotka on saatu katalyysaattoreilla, jotka sisältävät platinan ohella reaktiota edistävää metallia, iridiumia, osoittavat että niiden avulla saadaan aikaan huomattava suoritusarvojen parantuminen, nimenomaan katalyysaattorin stabilisuudessa. Samoin on pantava merkille, että kaksi metallia sisältävät katalyysaattorit säilyttävät myös desulfuroimisvaikutuksensa paljon kauemmin.

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä käsiteltiin kaasuöljy A:ta käyttäen katalysaattoria 2, johon oli lisätty klassista desulfuroimiskatalysaattoria - koboltti-molybdeenin - joka oli pantu alumiinioksidikantajaineeseen ja edusti 20 paino-% katalysaattorista 2. Desulfurointikatalysaattori pantiin kahden peräkkäisen testin aikana reaktorin etupäähän, sitten reaktorin loppupäähän.

Työskentelyolosuhteet ovat samat kuin esimerkissä 4 selostetut.

96 h:n testin jälkeen todettiin, että valumisominaisuuksien parantuminen on saman suuruinen kuin todettiin esimerkissä 1, mutta että kaasuöljyn desulfuroitumisaste nousi 90 paino-%:iin ja tämä tapahtui riippumatta siitä, missä kohdassa desulfuroimiskatalysaattori oli.

Patenttivaatimukset.

1. Tapa parantaa kaasuöljyn valumisominaisuuksia käsittelemällä vedyn läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että kaasuöljypanosta käsitellään lämpötilassa $400 - 550^{\circ}\text{C}$ kokonaispaineessa $18 - 60$ bar, sellaisen katalysaattorin läsnäollessa, joka sisältää $0,1 - 1$ paino-% platinaa, $0,01 - 1$ paino-% iridiumia, jolloin nämä molemmat metallit on sisällytetty alumiinioksidikantaja-aineeseen, jonka ominaispinta on yli $50 \text{ m}^2/\text{g}$, piidioksidipitoisuus alle 10 paino-% ja halogeenipitoisuus alle $0,1$ paino-%.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorin alumiinioksidikantaja-aineen ominaispinta-ala on $100-400 \text{ m}^2/\text{g}$ ja piidioksidipitoisuus alle 2 paino-%.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että katalysaattori sisältää $0,1 - 0,6$ paino-% platinaa ja $0,01 - 0,2$ paino-% iridiumia.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorin halogeenipitoisuus on alle 2 paino-%.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että kokonaispaine on $18-32$ bar.
6. Patenttivaatimuksen 1 tai 5 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että käsittely suoritetaan siten, että moolisuhde vety/hiilivety on $2-8$.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 5 tai 6 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että reaktiolämpötila on $420-500^{\circ}\text{C}$ ja nesteen tilavuusvirtausnopeus tunnissa on $0,3 - 3$.

Patentkrav.

1. Sätt att förbättra gasoljans flytegenskaper genom behandling i närvaro av väte, k ä n n e t e c k n a t därav, att en gasoljesats behandlas vid en temperatur av $400 - 550^{\circ}\text{C}$ under ett totaltryck av 18 - 60 bar i närvaro av en katalysator innehållande 0,1 - 1 vikt-% platina, 0,01 - 1 vikt-% iridium, varvid dessa bägge metaller införlivats i ett aluminiumoxidbärarmaterial, vars specifika yta överstiger $50 \text{ m}^2/\text{g}$, och vilket har en kiseloxidhalt under 10 vikt-% och en halogenhalt under 0,1 vikt-%.

2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorns aluminiumoxidbärarmaterial har en specifik yta av $100-400 \text{ m}^2/\text{g}$ och en kiseloxidhalt under 2 vikt-%.

3. Sätt enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn innehåller 0,1 - 0,6 vikt-% platina och 0,01 - 0,2 vikt-% iridium.

4. Sätt enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorns halogenhalt understiger 2 vikt-%.

5. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att totaltrycket är 18-32 bar.

6. Sätt enligt något av patentkraven 1 eller 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att behandlingen utföres sålunda, att molförhållandet väte/kolväte är 2-8.

7. Sätt enligt något av patentkraven 1, 5 eller 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionstemperaturen är $420-500^{\circ}\text{C}$ och att vätskans volymströmningshastighet eller matningshastighet i timmen är 0,3 - 3.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 255 948 (B 01 j 11/06).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 790 504 (B 01 j 11/12),
3 856 661 (C 10 g 35/06).