

19



Octrooiraad
Nederland

11 192388

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8601778

51 Int.Cl.⁶
C10G47/12, B01J27/185

22 Ingediend: 08.07.86

30 Voorrang:
08.07.85 US 0000752661

43 Ter inzage gelegd:
02.02.87 I.E. 87/03

44 Openbaargemaakt:
03.03.97 I.E. 97/03

47 Dagtekening:
04.07.97

45 Uitgegeven:
01.09.97 I.E. 97/09

73 Octrooihouder(s):
Intevep, S.A. te Caracas, Venezuela (VE).

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Werkwijze ter bereiding van een katalysator en werkwijze voor de milde hydrokraking van zware vacuüm gasoliën met behulp van een katalysator.

Werkwijze ter bereiding van een katalysator en werkwijze voor de milde hydrokraking van zware vacuümgasoliën met behulp van een katalysator

- De onderhavige aanvraag heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een katalysator voor gebruik bij de milde hydrokraking van zware vacuümgasoliën, die hoge gehalten aan zwavel, stikstof, aromatische stoffen, verzadigde stoffen en alkenen bevatten, en een hoog gehalte aan een fractie, die destilleert boven 370°C, omvattende de stappen van A) het voorzien in een gamma-aluminiumoxidedrager en B) het coïmpregneren daarvan met (1) ten minste één hydrogeneringsbestanddeel gekozen uit de metallische elementen van groep VIA van het periodieke systeem, om een concentratie in de gerede katalysator te krijgen van 5–30 gewichtsprocent van dit element als een oxide op de katalysator, (2) ten minste één metallisch bestanddeel gekozen uit de metallische elementen van groep VIII van het periodieke systeem, om een concentratie te verkrijgen van 1–8 gewichtsprocent van dit element als een oxide op de katalysator en (3) een fosforoxidebestanddeel om een gewenste concentratie te verkrijgen op de katalysator, met het kenmerk, dat het fosforoxide wordt toegevoegd ter verkrijging van 6–38 gewichtsprocent in de gerede katalysator en in een zodanige hoeveelheid met betrekking tot de metallische elementen van groep VIA en groep VIII van het periodieke systeem, dat de atoomverhouding $P/(\text{groep VIA metaal} + \text{groep VIII metaal})$, berekend als de oxiden tussen 0,7 en 1,1 ligt, en dat de aluminiumoxidedrager een totaal poriënvolume van 0,45–0,75 cm³/g heeft, met een chemische oppervlaktesamenstelling van groep VIA/(groep VIA = Al) tussen 3,0–9,7, groep VIII/(groep VIII = Al) tussen 0,7–6,0 en $P/(P + \text{Al})$ tussen 6,0–11,0 en op een werkwijze voor de milde hydrokraking van zware vacuümgasoliën, die hoge gehalten aan zwavel, stikstof, aromatische stoffen, verzadigde verbindingen en alkenen bevatten, en een hoog gehalte aan fractie, die destilleert bij 370°C, onder toepassing van die katalysator.

- Een dergelijke werkwijze voor de bereiding van een katalysator met daarop aanwezig de oxiden van de betreffende elementen die door middel van coïmpregneren van de gamma-aluminiumoxidedrager zijn aangebracht, is bekend uit US-A-4520128. De coïmpregneringsoplossing heeft volgens de werkwijze een zodanige concentratie aan deze elementen, dat de hoeveelheid fosfor, berekend als het oxide, in gelijke gewichtshoeveelheid als het oxide van het groep VI-metaal op de katalysator wordt verkregen. Deze katalysator heeft bij voorkeur een totaal poriënvolume van 0,7–1,00 cm³/g, bijvoorbeeld 0,73 cm³/g waarvan 70–90% van de poriën een afmeting hebben van 90–300 Å en een specifiek oppervlak van 150–250 m²/g. Volgens de onderhavige uitvinding blijkt nu dat er een duidelijke verbetering bij de hydrokraking optreedt, wanneer de werkwijze ter bereiding van de katalysator als genoemd in de aanhef, is gekenmerkt doordat het fosforoxide wordt toegevoegd ter verkrijging van 6–38 gewichtsprocent in de gerede katalysator, in een zodanige hoeveelheid met betrekking tot de metallische elementen van groep VIA en groep VIII van het periodieke systeem, dat de atoomverhouding $P/(\text{groep VIA metaal} + \text{groep VIII metaal})$ berekend als de oxiden tussen 0,7–1,1 ligt, en dat de aluminiumoxidedrager een totaal poriënvolume van 0,45–0,75 cm³/g heeft.

- De aldus verkregen katalysatoren vertonen onder MHC (milde hydrokraking) omstandigheden – na voorafgaande sulfidering – een uitstekende katalytische activiteit ten aanzien van de hydrodesulfurisering (HDS), hydrodenitrogenering (HDN) en hydrodemetallisering (HDM) van zware stookoliën, waarbij tevens de omzetting van asfaltenen en Conradson-koolstof wordt verbeterd en produceren minder cokes dan de vroegere katalysatoren waardoor deze het verdere voordeel heeft langer te kunnen blijven werken (26 maanden tegen 14 maanden voor katalysator C volgens US-A-4.520.128).

- De geïmpregneerde katalysatoren volgens US-A-4.520.128 omvatten een dispersie van de genoemde bestanddelen (1) t/m (3) op het oppervlak van de gamma-aluminiumoxide-drager, waarbij de aan het oppervlak aanwezige fosforcomponent (3) er voornamelijk toe dient de metallische componenten (1) en (2) te dispergeren. Deze dispergering wordt bepaald door middel van XPS (röntgen fotoelektron spectroscopie), zoals beschreven in Topics in Chemical Instrumentation (Galan W. Ewing, E.D., LXX. Electronspectroscopy Instrumentation, Claude A. Lukesi en Joseph E. Lester, Journal of Chemical Education, Vol. 50, No. 4, april 1973).

- Zoals bepaald volgens XPS vertonen de katalysatoren volgens US-A-4.520.128 oppervlaktedispersies voor molybdeen en nikkel van $Ni_s/(Al + Ni)_s$ tussen 0,7 en 6,0; $Mo_s/(Al + Mo)_s$ tussen 3,0 en 9,7; en $P_s/(Al + P)_s$ tussen 6,0 en 9,2. Hierbij worden in tabel 1 twee specifieke voorbeelden gegeven, te weten "catalyst C", een katalysator met verhoudingen $Ni_s/(Al + Ni)_s = 1,65$, $Mo_s/(Al + Mo)_s = 4,91$ en $P_s/(Al + P)_s = 7,79$ en "catalyst D", een katalysator met verhoudingen $Ni_s/(Al + Ni)_s = 1,65$, $Mo_s/(Al + Mo)_s = 5,20$ en $P_s/(Al + P)_s = 8,10$.

De katalysatoren volgens US-A-4.520.128 hebben verder een totaal poriënvolume tussen 0,5 en 1,2 cm³/g, bij voorkeur tussen 0,7 en 1,0 cm³/g, waarbij tussen 60 en 100% van het totale poriënvolume

aanwezig is als poriën met een diameter tussen 60 en 300 Ångström, bij voorkeur tussen 70 en 90% van het totale poriënvolume als poriën met een diameter tussen 90 en 300 Å.

Het Amerikaanse octrooischrift US-A-4.520.128 vermeldt echter geen grenzen voor de verhouding van de groep VIA plus VIII metalen tot fosfor aan het oppervlak van de katalysator.

5 De uitvinding heeft verder betrekking op een werkwijze voor de milde hydrokraking van zware vacuüm-gasoliën, die hoge gehalten aan zwavel, stikstof, aromatische stoffen, verzadigde verbindingen en alkenen bevatten, met een hoog gehalte aan een fractie, die gedestilleerd kan worden met 370°C+, waarbij de genoemde zware vacuümgasolie in een hydroverwerkingseenheid in contact wordt gebracht met de volgens de werkwijze van de uitvinding verkregen katalysator.

10 Volgens de onderhavige aanvraag ligt de verhouding van fosfor tot groep VIA + groep VIII metaal $[P_s/(Ni+Mo)_s]$ in het traject van 0,7–1,1. Dit specifieke vereiste/traject is niet bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 4.520.128: de hierin vermelde en hierboven genoemde trajecten voor $Ni_s/(Al + Ni)_s$ van 0,7 – 6,0; $Mo_s/(Al + Mo)_s$ van 3,0–9,7; en $P^5/(Al + P)^5$ van 6,0–9,2 komen overeen met een traject voor $P_s/(Ni + Mo)_s$ van 0,37 tot 2,66. Ook de specifieke voorbeelden "Catalyst C" en "Catalyst D" vallen buiten het traject
15 van de onderhavige aanvraag: voor deze beide katalysatoren is de verhouding $P_s/(Ni + Mo)_s$ (omgerekend) 1,22.

De hierboven vermelde verschillen in oppervlakedispersie van de metallische en de fosforbestanddelen tussen katalysator van het Amerikaanse octrooischrift 4.520.128 en de katalysator van de onderhavige aanvraag zijn – ten minste ten dele – terug te voeren op de verschillen in de hoeveelheden van de
20 bestanddelen die bij het impregneren van de aluminiumoxidedrager toegepast: volgens US-A-4.520.128, kolom 5, regels 5–12 wordt de fosforcomponent (3) toegevoegd in stoichiometrische hoeveelheid ten opzichte van (alleen) de Groep VIA component (1) (het molybdeen-zout), terwijl volgens de onderhavige aanvraag de fosforcomponent (3) wordt toegevoegd in in wezen stoichiometrische hoeveelheid ten opzichte van de totale hoeveelheid Groep VIA component (1) (het molybdeen-zout) + Groep VII component (2) (het
25 nikkelzout).

In de Amerikaanse octrooischriften 3.232.887 en 3.287.280 worden rechten gevraagd voor een katalysator voor hydrobehandeling bestaande uit metalen van groep VIA en groep VIII van het periodiek systeem. De katalysator bezit hoge activiteit voor HDS en HDN van petroleumcharges, maar wordt niet toegepast voor milde hydrokraking. Het Amerikaanse octrooischrift 3.287.280 in het bijzonder beschrijft een
30 werkwijze en de impregnerende oplossingen ter bereiding van een molybdeen-nikkelkatalysator, die ook fosfor in zijn samenstelling bevat, maar de onderzoekers zijn er niet in geslaagd bij hun onderzoek de optimale verhouding te bepalen van metalen tot fosfor vereist in de eindkatalysator om deze actief te doen zijn bij de hydro-omzetting van de zware fracties van de charges van petroleumoorsprong tot middel-destillaten.

35 In het Amerikaanse octrooischrift 3.755.150 worden rechten gevraagd voor een superieure katalysator voor de hydrodesulfurisering van de genoemde charges, welke katalysator wordt bereid met een impregneringsoplossing, die een P/MoO₃ verhouding heeft tussen 0,1–0,25 en een pH tussen 1 en 2. Hoewel de onderzoeker vaststelde dat het gebruik van hoge verhoudingen van fosfor tot molybdeen kritisch is voor het verkrijgen van een uitstekende katalysator bij HDS en HDN, werd geen analyse gedaan van de oppervlak-
40 concentratie van metalen, hetgeen kritisch is.

In het Amerikaanse octrooischrift 4.396.500 wordt een werkwijze beschreven en een katalysator voor hydrobehandeling, waarbij de katalysator bestaat uit molybdeen, nikkel en fosfor afgezet op een drager van het gamma-aluminiumoxidetype, die voorgelcalcineerd is bij een temperatuur van 1375°F. De samenstelling van de katalysator bevat tussen 12–30 gew.% molybdeen, tussen 2–6 gew.% NiO en tussen 2–6 gew.%
45 fosfor, berekend als P. Het zal duidelijk zijn dat in de samenstelling van de katalysator fosfor in een stoichiometrische verhouding is met betrekking tot het metaal van groep VIII van het periodiek systeem en de genoemde samenstelling is niet van toepassing in ons geval, omdat het slechts mogelijk is maximum doelmatigheid in de samenstelling te verkrijgen en in de katalytische activiteit van de katalysator indien het fosfor in stoichiometrische verhoudingen is met betrekking tot de groep VIA en groep VIII metalen.

50 De onderhavige uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de onderstaande beschrijving en de figuur, waarin: de figuur een grafiek is, die de levensduur illustreert van de katalysator A, die het onderwerp is van de uitvinding, en van de uit het US-A-4.520.128 bekende katalysator C, waarbij men onder MHC-omstandigheden werkt bij de hydro-omzetting van 370°C+ fractie, bij het hydro-desulfuriseren respectievelijk hydrodenitrogenen.

55 Volgens de werkwijze selecteert men overeenkomstig US-A-4.520.128 een gamma-aluminiumoxide-drager, die tevoren gemaakt is tot extrudaten, pillen of balletjes, van afmetingen tussen 1/8 en 1/40 inch (0,32–0,06 cm) in diameter, bij voorkeur tussen 1/16 en 1/32 inch (0,16–0,79 cm); die een specifiek

oppervlak heeft tussen 130 en 300 m²/g, bij voorkeur tussen 140 en 250 m²/g, die een totaal poriënvolume heeft tussen 0,45 en 0,75 cc/g, en die poriën heeft tussen 20 en 500 Å in diameter hetgeen tussen 60–100% van het genoemde totale volume vertegenwoordigt, waarbij 70–90% van het genoemde totale volume bij voorkeur poriën heeft tussen 30–300 Å in diameter.

- 5 De boven gedefinieerde gamma-aluminiumoxide drager wordt in contact gebracht gedurende 1–60 minuten, bij voorkeur 5–50 minuten, met een waterige oplossing die: a) een oplosbaar zout overeenkomend met het metaal van groep VIA van het periodieke systeem, dat men wil afzetten, met het doel een samenstelling te verkrijgen met 5–30 gewichtsprocent van het groep VIA metaal op de gamma-aluminiumoxide drager, op basis van het droog gewicht van de uiteindelijke katalysator en uitgedrukt als
- 10 oxide, b) een oplosbaar zout overeenkomend met het metaal van groep VIII van het periodieke systeem, dat men wenst vast te zetten, met het doel een voorkeurssamenstelling te verkrijgen met 1–8 gewichtsprocent als oxide, op basis van het droog gewicht van de eindkatalysator, en c) een zuur of zout van fosfor, in hoeveelheden met betrekking tot de groep VIA en groep VIII metalen, die overeenkomen met de genoemde verhouding van 0,7–1,1, met het doel een samenstelling te verkrijgen met 6–38 gewichtsprocent, uitgedrukt
- 15 als P₂O₅, op basis van het droog gewicht van de eindkatalysator, bevat. Deze oplossing heeft een pH = 0,5–3,0, bij voorkeur tussen 1–2.

- Nadat de gespecificeerde impregneringsduur verlopen is, wordt de gamma-aluminiumoxide drager, geïmpregneerd met de actieve metalen, d.w.z. de groep VIA en groep VIII metalen en fosfor, gefiltreerd, gedroogd in een circulatieoven gedurende 5–30 uur, bij voorkeur 8–24 uur, bij een temperatuur tussen
- 20 25–180°C, bij voorkeur 60–150°C, en uiteindelijk gecalcineerd bij een temperatuur tussen 400–700°C, bij voorkeur 450 en 650°C, gedurende 0,5–24 uur, bij voorkeur 1–12 uur, onder toepassing van droge lucht.

- Presulfurisering van de katalysator in de geoxideerde toestand wordt uitgevoerd onder geregelde omstandigheden met het doel vernietiging van de dispersie van de hydrogenerende metalen van groep VIA en groep VIII gedragen op vuurvast oxide van het gamma-aluminiumoxidetype te vermijden. Het fosforoxide
- 25 toegevoegd in de equivalente gewichtshoeveelheden met betrekking tot de hydrogenerende metalen speelt een belangrijke rol bij het handhaven van de oppervlaktedispersie van de metalen gedurende de presulfurisering van de katalysator. De voorkeursomstandigheden voor presulfurisering zijn als volgt: de druk moet tussen 1,4–4,2 MPa liggen, de voorkeurstemperatuur tussen 230–360°C, met toenemingen tussen 18–20°C per uur, en een volumetrische ruimtesnelheid tussen 1–3 m³/m³ uur moet worden gebruikt, waarbij men een
 - 30 atmosferische gasolie toepast, die tussen 0,1–5 gewichtsprocent zwavel bevat, toegevoegd als zwavelkoolstof. Aanbevolen wordt een voorkeurspresulfuriseringstijd te gebruiken tussen 8–11 uur. De presulfurisering kan ook worden uitgevoerd door vervanging van de atmosferische gasolie, die 0,1–5 gewichtsprocent zwavel bevat, door een H₂/H₂S mengsel (bij voorkeur tussen 10–15 volumeprocent H₂S). In dit geval verdient het de voorkeur de presulfurisering uit te voeren bij atmosferische druk, waarbij men nog steeds de
 - 35 ruimtesnelheid handhaaft en de temperatuursomstandigheden in de bovengenoemde voorkeursttrajecten.

- De katalysator vertoont signalen in XPS (röntgen foto-elektron spectroscopie). Deze signalen maken het mogelijk de hoeveelheid metalen, die aanwezig zijn aan het oppervlak van de katalysator en verantwoorde-
- 40 lijk zijn voor de katalytische activiteiten waargenomen bij de katalysator te bepalen en te berekenen. De XPS methode bestaat uit het aanslaan van de atomen van enig materiaal door middel van röntgenstralen en het meten van het energiespectrum van de elektronen, die uitgezonden worden door foto-energie. De kinetische energie, waarmee deze elektronen vrijkomen, is zodanig dat slechts die welke zeer dicht in de buurt liggen van het oppervlak van de katalysator (minder dan 100 Å) kans zien te ontsnappen uit het materiaal en ontdekt kunnen worden. De onderzoeken werden uitgevoerd met een Leybold LHS-10 oppervlakte analyseapparaat onder de volgende omstandigheden: straling hν = 1253,6 eV, geleverd door
 - 45 een magnesiumkathode met een energie van 300 watt en een trapenergie van 50 eV. De oppervlakte-dispersie van de metalen wordt bepaald door het gecorrigeerde gebied te meten van het dublet van molybdeen (3d, 3/2–5/2), nikkel (2p) en de piek overeenkomend met fosfor (2p) en elk van deze te delen door het gebied van de plek overeenkomend met aluminium (2p) plus de piek van het metaal waarvan men de dispersie wenst te bepalen. De correctie van het gebied wordt uitgevoerd onder toepassing van
 - 50 sensitiviteitsfactoren, die het mogelijk maken de oppervlakte atomische percentages te schatten. De waarden voor de metaaldispersie aanwezig aan het oppervlak van de katalysator worden vermenigvuldigd met 100.

- Vacuümgasoliën worden onderworpen aan milde hydrokraking in een vast-bed-reactor, die de katalysator volgens de uitvinding bevat onder de volgende werkomstandigheden: temperatuur tussen 360–420°C,
- 55 waterstofdruk tussen 4,2–5,6 MPa, een LHSV-verhouding tussen 0,1 en 5 m³/m³ uur, en een waterstof/charge-verhouding tussen 200 en 500 Nm³/m³, zoals in US-A-4.520.128 is beschreven verdienen de voorkeur, zodat de katalysator met maximum rendement werkt.

Voorbeeld 1 a, b, c

Dit voorbeeld toont de doelmatigheid van de katalysator A, die het onderwerp is van de onderhavige uitvinding. De eigenschappen ervan worden in de tabel A vermeld.

5

TABEL A
Eigenschappen van de katalysatoren

Eigenschappen	katalysator van de uitvinding
10 MoO ₃ , gew. %	15,6
NiO, gew. %	4,9
CoO, gew. %	—
P ₂ O ₅ , gew. %	8,5
15 afmeting in cm	1,56
oppervlak, m ² g	190
poriënvolume, cm ³ /g	0,54
poriëndiameter, 10 ⁻¹⁰ m	114
bedsterkte, kg/cm ²	14,6
20 Poriëndiameter-verdeling, % vol.	
20 – 30. 10 ⁻¹⁰ m	0,0
30 – 60. 10 ⁻¹⁰ m	7,14
60 – 90. 10 ⁻¹⁰ m	17,14
25 90 – 150. 10 ⁻¹⁰ m	35,71
150 – 300. 10 ⁻¹⁰ m	34,29
300 – 500. 10 ⁻¹⁰ m	3,29
500 – 10 ³ . 10 ⁻¹⁰ m	1,43
groter dan 10 ³ . 10 ⁻¹⁰ m	0,00
30	

De bepaling van de katalytische activiteiten van de katalysator volgens de onderhavige uitvinding wordt uitgevoerd met een zware vacuüm gasolie, waarvan de eigenschappen staan weergegeven in Tabel B.

35

TABEL B
Eigenschappen van de charge

Eigenschappen	zware vacuümgasoliën
40 Soortelijk gewicht, 15,6°/15,6°C	0,9574
API-dichtheid	16,3°
Kinematische viscositeit bij 60°C (centistokes)	59,0
Fluïditeitspunt (ASTM-D97)	15
Kleur (ASTM-D 1500)	L2,5 verdund
45 Broomgetal	5
Conradson koolstof gew. %	0,20
Totaal stikstof, ppm	1257
Zwavel, gew. %	2,23
Fe, ppm	1
50 Vanadium, ppm	0,3
Aromatische verbindingen, %	62,2
Vloeistofopbrengst, % V	
270°C—	1,0
55 270–370°C	17,0
370°C+	82,0

De omstandigheden zijn als volgt: men past drie temperaturen toe 360, 380 en 400° C; de druk is 5,25 MPa, de LHSV = 1 m³/m³ uur en de H₂/voeding-verhouding is 300 Nm³/m³. In tabel C worden de resultaten getoond verkregen bij HDS, HDN en omzetting van de 370°C+ fractie.

5

TABEL C
Katalytische activiteiten

	gew. %	% V
10 HDS 360°C	88	
380°C	90	
400°C	97	
HDN 360°C	47	
380°C	53	
15 400°C	70	
HC, 370°C+, 360°C		9,5
380°C		21
400°C		40,5

20

Het blijkt dat de katalysator volgens de onderhavige uitvinding een superieure katalytische activiteit bezit. Ook de kwaliteit van het verkregen product is zeer goed, zoals uit Tabel D blijkt. Vermeld zijn de eigenschappen van het product dat is verkregen bij een temperatuur van 380°C, een druk van 5,25 MPa en LHSV van 1 m³/m³ uur en de verhouding H₂/voeding = 300 Nm³/m³. Ook de waterstof-consumptie is

25 vermeld.

TABEL D

	Katalysator A
30 Eigenschappen	
API, dichtheid	23
Zwavel, gew. %	0,22
Stikstof, ppm	487
35 Aromatische stoffen gew. %	48
Vloeistofopbrengst, % V	
270°C-	5,9
270-370°C	30,6
40 370°C+	63,5
Waterstofverbruik, Nm ³ /m ³	58

45 *Voorbeeld 1 1b1*

Na 24 dagen in werking onder de MHC-omstandigheden van: T = 380°C, P = 5,25 MPa, LHSV = 1 hr⁻¹ en H₂/voeding = 300 Nm³/m³, bleek dat de hoeveelheid cokes die zich op het katalysatorbed bevond slechts 8,3 gew. % was.

50 *Voorbeeld 1 1b2*

Dit voorbeeld toont hoe de P/Mo+Ni verhouding in de nieuwe katalysator een aanzienlijke invloed heeft op HDN en op de omzetting van de 370°C+ fractie van VGO in middeldestillaten.

Uit de resultaten getoond in tabel E blijkt, dat de P/Mo+Ni verhouding tussen 0,7 en 1,1 aan de katalysator maximum capaciteit verleent voor verwijdering van zwavel en stikstof en omzetting in middel-

55 destillaten van de fractie, die destilleert boven 370°C.

TABEL E

Katalysatoren		P/(Mo + Ni) #	HDN, gew. %	HC, 370°C+, % V
5	1 (vergelijking)	0,25	32	6,0
	2 (vergelijking)	0,50	42	6,5
	3 (uitvinding)	0,70	48	8,5
	4 (uitvinding)	0,80	49	9,0
	5 (uitvinding)	0,90	50	9,5
10	6 (uitvinding)	1,10	50	9,5
	7 (vergelijking)	1,50	10	6,9

omstandigheden+ T = 360°C, p = 5,25 MPa, LHSV = 1 m³/m³h, activiteiten na 24 uur in werking.

15 #: waarden beschreven door XPS, volgens de methodologie als beschreven in de beschrijving.

Voorbeeld 1 2

Het doel van dit voorbeeld is de levensduur van de katalysator te demonstreren wanneer deze werkt onder MHC-omstandigheden. De omstandigheden van de proef zijn als volgt: T = variabel tussen 380 en 410°C, P = 5,25 MPa, LHSV = 0,70 m³/m³ en de H₂/voeding verhouding = 300 Nm³/m³.

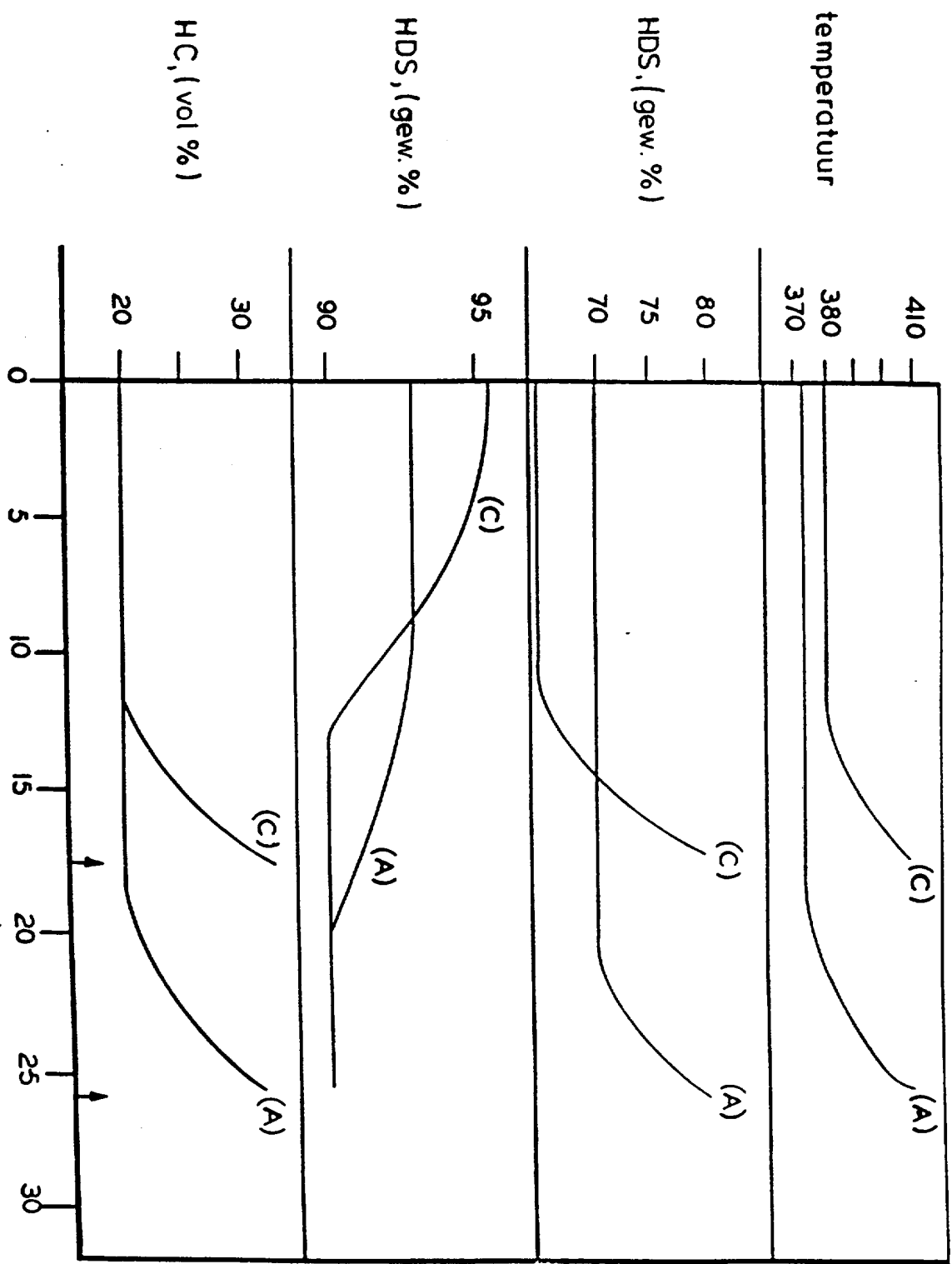
20 Uit de figuur blijkt dat de katalysator zeer lang kan werken en consequent een omzetting (HC) handhaaft van 20 vol.% van de 370°C+ fractie met een hoge mate van hydro-desulfurisering en hydro-denitrogenering, waarbij de optimale vereisten van de genoemde verbindingen in de geproduceerde diesel worden verkregen.

25

Conclusies

1. Werkwijze ter bereiding van een katalysator voor gebruik bij de milde hydrokraking van zware vacuüm-
30 gasoliën, die hoge gehalten aan zwavel, stikstof, aromatische stoffen, verzadigde stoffen en alkenen bevatten, en een hoog gehalte aan fractie, die destilleert boven 370°C, omvattende de stappen van A) het voorzien in een gamma-aluminiumoxide-drager en B) het coïmpregneren daarvan met (1) ten minste één hydrogeneringsbestanddeel gekozen uit de metallische elementen van groep VIA van het periodieke systeem, om een concentratie te krijgen van 5–30 gewichtsprocent van dit element als een oxide op de
35 katalysator, (2) ten minste één metallisch bestanddeel gekozen uit de metallische elementen van groep VIII van het periodieke systeem, om een concentratie te verkrijgen van 1–8 gewichtsprocent van dit element als een oxide op de katalysator en (3) een fosforoxidebestanddeel om een gewenste concentratie te verkrijgen van fosforoxide op de katalysator, met een chemische oppervlaktesamenstelling van groep VIA/(groep VIA + A1) tussen 3,0–9,7, groep VIII/(groep VIII + Al) tussen 0,7–6,0 en P/(P + Al) tussen 6,0–11,0, met het
40 kenmerk, dat het fosforoxide wordt toegevoegd ter verkrijging van 6–38 gewichtsprocent in de gerede katalysator en in een zodanige hoeveelheid met betrekking tot de metallische elementen van groep VIA en groep VIII van het periodieke systeem, dat de atoomverhouding P(groep VIA metaal + groep VIII metaal) berekend als de oxiden tussen 0,7–1,1 ligt, en dat de aluminiumoxidedrager een totaal poriënvolume van 0,45–0,75 cm³/g heeft.
- 45 2. Werkwijze voor de milde hydrokraking van zware vacuümgasoliën, die hoge gehalten aan zwavel, stikstof, aromatische stoffen, verzadigde verbindingen en alkenen bevatten, en een hoog gehalte aan fractie, die gedestilleerd kan worden bij 370°C+, met het kenmerk, dat de zware vacuümgasolie in een hydroverwerkingseenheid in contact wordt gebracht met een katalysator verkregen volgens conclusie 1.

Hierbij 1 blad tekening



Levensduur van de katalysatoren in HDS, HDN en HC
werkend onder MHC omstandigheden