



H U 0 0 0 2 1 3 9 1 4 B

(19) Országkód:

**HU****MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG****MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL****SZABADALMI  
LEÍRÁS**

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 01606

(22) A bejelentés napja: 1994. 05. 27.

(40) A közzététel napja: 1996. 02. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1997. 11. 28.

(11) Lajstromszám:

**213 914 B**(51) Int. Cl.<sup>6</sup>**B 01 D 29/00**

(72) Feltalálók:

Russ, Michael B., Des Plaines, Illinois (US)

Sechrist, Paul A., Des Plaines, Illinois (US)

(73) Szabadalmas:

UOP, Des Plaines, Illinois (US)

(74) Képviseelő:

S.B.G. &amp; K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi

Iroda, Budapest

**(54) Kénérzékeny összetevőt tartalmazó, kéntűrő, reformálási katalizátor-rendszer,  
valamint eljárás szénhidrogén-nyersanyagok reformálására**

(57) KIVONAT

A találmány olyan kéntűrő katalizátor-rendszerre vonatkozik, amely egy a platinacsoportba tartozó fémet tartalmazó, kénérzékeny reformálási katalizátor és egy a kénadszorpció vonatkozásában szelektív fém-oxidot tartalmazó kén-szorbens fizikai keverékéből áll.

A katalizátor-rendszer egyik formája egy platina-tartalmú reformálási katalizátor és egy mangán-oxid kén-szorbens fizikai keveréke. Egy előnyös megoldás

értelmében az ilyen reformálási katalizátor-rendszer kálium-formájú L-zeolitot tartalmaz.

A találmány részét képezi egy olyan, katalitikus reformálási eljárás is, amelynek során egy szénhidrogén-nyersanyag reformálására – legalább a kezdeti konverziós zónában – egy kénérzékeny reformálási katalizátor és egy fém-oxidot tartalmazó kén-szorbens fizikai keverékét tartalmazó, találmány szerinti katalizátor-rendszert alkalmaznak, reformálási körülmények között.

A találmány tárgya kénérzékeny összetevőt tartalmazó, kéntűrő reformálási katalizátor-rendszer, valamint eljárás szénhidrogén-nyersanyagok reformálására.

A benzinek tartományába eső szénhidrogén-nyersanyagok katalitikus reformálása igen lényeges ipari eljárás, amelyet a petrokémiai ipar számára fontos aromás intermedierek vagy a motorkopogással szemben nagymértékű ellenálló képességgel rendelkező benzinkomponensek előállításához a világ csaknem valamennyi jelentős olajfinomítójában alkalmaznak. Az aromás vegyületek iránti igény sokkal gyorsabban nő, mint ahogyan az aromás származékok gyártásához szükséges nyersanyagellátás növekszik. Ezen túlmenően az ólomtartalmú kopogásgátló adalékanyagoknak a benzintől történő, egyre szélesebb körben elterjedő eltávolítása, valamint a nagy teljesítményű belső égésű motorok iránti fokozódó igény mind nagyobb követelményeket támaszt a benzinkomponensek kopogásellenállításával kapcsolatban, amelyet a benzin oktánszámaként mérünk. Annak érdekében, hogy az aromás vegyületek és benzin oktánszámát növelő komponensek iránti szükségleteknek elegendő leghessen tenni, a katalitikus reformálási egységeknek hatékonyabban és nagyobb pontossággal kell működniük. Az előbbi tendenciák alapján érthető, hogy mind nagyobb az igény a hatékonyabb reformálási eljárások, illetve katalizátorok iránt.

A katalitikus reformálást általában paraffin- és naftén-jellegű szénhidrogénekben gazdag nyersanyagok esetében alkalmazzák, s a reformálást különféle reakciókon keresztül valósítják meg: a naftének aromásokká történő dehidrogénezésével; a paraffinok dehidrociklizálásával; a paraffinok és naftének izomerizációjával; az alkil-aromás származékok dezalkilezésével; a paraffinok könnyű szénhidrogénekké történő hidrokra-kkolásával; valamint a katalizátoron lerakódó koks kialakításával. Az aromás vegyületek és a benzin oktánszámát növelő komponensek iránti növekvő szükséglet a paraffin-dehidrociklizálási reakció felé irányította figyelmet, amely azonban a hagyományos reformálás során termodinamikai és reakciókinetikai szempontból kevésbé előnyös, mint a más típusú aromatizálási reakciók. Határozott erőfeszítések tapasztalhatók a katalitikus reformálásból származó kívánt termékek kitermelésének fokozása érdekében, mégpedig annak az útnak az előnyben részesítésével, amelynek során a versengő hidrokra-kkolási reakcióval szemben a dehidrociklizálási reakció nyer teret, miközben a kokszképződést lehetőség szerint minimalizálják.

A szakterületen jól ismert, hogy a paraffinok dehidrociklizálására igen hatékonyak az olyan reformálási katalizátorok, amelyek egy nemionos L-zeolitot és egy a platinacsoportba tartozó fémet tartalmaznak. Az ilyen reformálási katalizátoroknak a paraffinos raffinátumokból, valamint a könnyűbenzinekből történő aromás vegyület előállítás során történő alkalmazását a korábbiakban már leírták. Az is ismert, hogy ezek a szelektív katalizátorok fokozottan érzékenyek a betáplált anyagban lévő kénre. Általános vélemény, hogy ezeknek a reformálási katalizátoroknak a szélsőségesen nagy, előre nem látott kénérzékenysége felelős elsődlegesen a

dehidrociklizálási technológia fejlesztésének időbeni elhúzódsáért, illetve az említett módszer ipari méretű elterjedésének lassú volta miatt. A kén kezelésének új módszerei, amilyen például a jelen találmány szerinti katalizátor-rendszer alkalmazása is, jelentősen javíthatják az egységek működését, illetve előnyösen befolyásolhatják az eljárási költségeket.

A könnyűbenzin-nyersanyagoknak a – reformálási eljárás során történő felhasználásához szükséges – kéntelenítésére alkalmas kén-szorbensek széles körben ismertek. A 4,225,417 és a 4,329,220 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan reformálási eljárást ismertet, amelynek során a reformálási nyersanyagból egy mangántartalmú kompozíció alkalmazásával távolítják el a kén. Előnyösen a betáplált anyagot hidrokezelésnek vetik alá és a kéntartalmat a találmány szerinti eljárással 0,1 ppm alá csökkentik. A 4,534,943 és a 4,575,415 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás berendezést és eljárást ismertet a reformálandó anyag maradék kéntartalmának eltávolítására; a megoldás értelmében folyamatosan üzemben alkalmazható párhuzamos abszorbereket használnak. Ideális esetben 0,1 ppm alatti szintre tudják csökkenteni a kéntartalmat. A 4,456,527 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás egy olyan szénhidrogén-nyersanyag reformálását ismerteti, amely mindössze 50 ppb (parts per billion) értékű kéntartalommal rendelkezik; a reformálás során egy nagy pórusméretű zeolitból és a VIII. csoportba tartozó fémből álló katalizátort alkalmaznak. Annak érdekében, hogy a szénhidrogén-nyersanyag kéntartalmát 500 ppb alá lehessen csökkenteni, többféle lehetőséget ismertetnek a kéntartalom csökkentésével kapcsolatban. A 4,741,819 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás eljárást ismertet a kénmaradékban egy hidrokezelt könnyűbenzin-nyersanyagból történő eltávolítására; az eljárás során a nyersterméket egy kevésbé kénérzékeny reformálási katalizátorral, egy kén-szorbenssel és egy nagyszelektivitású reformálási katalizátorral érintkeztetik. Az 5,059,304 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás egy későbbi reformálási egység számára szolgáló könnyűbenzin-nyersanyag kéntelenítése céljára egy olyan fizikai keveréket mutat be, amely egy hagyományos; alumíniumon lévő platinakatalizátorból és egy IA vagy IIA csoportbeli fémet tartalmazó szorbensből áll. A 4,954,245 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan platina/L-zeolit katalizátort ismertet, amely rénum beépítése útján fokozott kéntűrő képességgel rendelkezik. Az eddigiekben hivatkozott szakirodalmi előzmények egyike sem tesz említést vagy utalást olyan katalizátor-rendszerre, amely egy kénérzékeny reformálási katalizátor és egy kénszorbens fizikai keverékéből áll.

A jelen találmány egyik célkitűzése egy olyan, nagy katalitikus stabilitással katalizátor-rendszer biztosítása, amely kismennyiségű kén jelenlétében is jól alkalmazható a paraffinok dehidrociklizálására szolgáló katalitikus reformálási eljárás során. Az előbbivel szorosan összefüggő további cél, hogy elkerülhetővé tegyék egy szokatlanul nagy kénérzékenységre reformálási katalizátor kén által okozott dezaktiválódását.

A találmány azon a felismerésen alapul, hogy egy katalitikus reformálási eljárás során alkalmazandó olyan katalizátor-rendszer, amely egy kénérzékeny konverziós katalizátor és egy kén-szorbens fizikai keverékéből áll, a kénérzékeny katalizátor detaktiválódásának elkerülése érdekében meglepően hatékonyan köti meg a kenet.

Általános megfogalmazás szerint a találmány egyik tárgya egy kéntűrő katalizátorrendszer, amely egy a platinacsoportba tartozó fémet tartalmazó, kénérzékeny reformálási katalizátor és egy a kénadszorpció vonatkozásában szelektív fém-oxidot tartalmazó kén-szorbens fizikai keverékéből áll.

A katalizátor-rendszer egyik formája egy platina-tartalmú reformálási katalizátor és egy mangán-oxid kén-szorbens fizikai keveréke. Egy előnyös megoldás értelmében az ilyen reformálási katalizátor-rendszer kálium-formájú L-zeolitot tartalmaz.

A találmány részét képezi egy olyan, katalitikus reformálási eljárás is, amelynek során – legalább a kezdeti konverziós zónában – egy kénérzékeny reformálási katalizátor fizikai keverékét tartalmazó katalizátor-rendszert alkalmazunk.

Általános megfogalmazás szerint tehát a találmány egyik tárgya egy kéntűrő katalizátor-rendszer, amely egy a platinacsoportba tartozó fémet tartalmazó, kénérzékeny konverziós vagy reformálási katalizátor és egy mangán-oxidot tartalmazó kén-szorbens fizikai keverékéből áll. Ezt a katalizátor-rendszert – összehasonlítva a technika állásához tartozó megoldásokkal, amelyekben a konverziós katalizátort és a kén-szorbenst sorban, egymás után alkalmazzák – meglepően hatékonyan találtuk a kénérzékeny reformálási katalizátorral végzett kontakt finomítás során a kén megkötésére. A katalizátor és a szorbens kölcsönös együttműködése kiváló eredményeket biztosít a kénérzékeny katalizátor alkalmazásával történő dehidrociklizálási műveletek során, amely egyrészt az elérhető hozamok magas értékében; másrészt a katalizátor kiváló kihasználásában (kapacitásának kihasználásában) mutatkozik meg.

A konverziós katalizátor első részecskéit és a kén-szorbens második részecskéit az alábbiakban ismertetendő módon állítjuk elő. Előnyösen az első részecskék teljesen mentesek a kén-szorbenstől, illetve a második részecskék teljesen mentesek a konverziós katalizátortól, és a találmány szerinti katalizátor-rendszer előállításának érdekében az első és a második részecskéket mechanikusan összekeverjük. A részecskéket ismert módszerek, például kollerjáraton végzett összezúzással alaposan összekeverjük, s így egy csaknem homogén fizikai keveréket nyerünk. A konverziós katalizátornak a kén-szorbensre vonatkoztatott tömegaránya elsődlegesen a betáplált anyag kéntartalmától függ. Az említett tömegarány az 1 : 10 és 10 : 1 értékű tartományba esik. Előnyösen egy egyidejűleg összekevert sarzs 100 cm<sup>3</sup> térfogatú mintája a keverék egyes komponenseinek a sarzsra vonatkoztatott százalékos értékében legfeljebb 10 t/t%-os eltérés fordul elő.

Jöllehet az első és a második részecskék azonos méretűek és formájúak is lehetnek, a szénhidrogén-feldolgozásban történő alkalmazásukat követő regenerálás

vagy felújítás érdekében végzett egyszerű elválasztás miatt a részecskék előnyösen eltérő méretűek és/vagy eltérő sűrűségűek.

A konverziós vagy reformálási katalizátor egy hőálló hordozón lévő fémes hidrogénező/dehidrogénező komponensből áll. Ez a katalizátor a reformálási eljárásban alkalmazandó szénhidrogén-nyersanyagban lévő kén kisebb mennyiségeit hatékonyan alakítja át kén-hidrogénné (H<sub>2</sub>S), amelyet azután szorpció útján könnyen meg lehet akadályozni abban, hogy egy kénérzékeny katalizátort dezaktiváljon. A konverziós katalizátor – az aktivitás lényegében teljes fenntartása mellett – esetenként még 10 ppm értékű, a nyersanyagban lévő kéntartalmat is képes elviselni. A konverziós katalizátor ugyancsak előnyösen hatásos a nyersanyagban lévő naftének bizonyos mértékű dehidrogénezésében is, mimellett tartalmazhatnak savas helyeket is, amelyek izomerizációt, krakkolást és dehidrociklizálást eredményezhetnek.

A konverziós katalizátor hőálló hordozójának porózus, adszorptív, nagy felületi területű anyagnak kell lennie, amely összetételében állandó, anélkül, hogy a kompozíció egyes összetevői grádiens alakítanának ki. A találmány oltalmi körébe tartoznak az olyan, hőálló hordozók, amelyek egy vagy több komponens tartalmaznak a következő anyagok közül: (1) hőálló szervesen oxidok, amilyen például a alumínium-oxid, szilícium-dioxid, titán-dioxid, magnézium-oxid, cirkónium-dioxid, króm-oxid, tórium-oxid, bór-oxid vagy ezek keverékei; (2) szintetikus előállított vagy természetes úton nyert agyagok és szilikátok, amelyek savkezeltek is lehetnek; (3) természetes úton nyert vagy szintetikus előállított zeolit-jellegű kristályos alumínoszilikátok, például FAU, MEL, MFI, MOR, MTW [IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature (a IUPAC-nak a zeolitok nevezéktanára vonatkozó utasítása szerinti rövidítések)], hidrogénformában vagy olyan formában, amelyet előzetesen fém-kationokkal cseréltek ki; (4) spinellek, például MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; és (5) az előbbi csoportok egy vagy több tagjából választott anyagok kombinációja. A konverziós katalizátor számára megfelelő előnyös hőálló hordozó az alumínium-oxid, és különösen előnyös a γ-alumínium-oxid (gamma-alumínium-oxid) vagy az η-alumínium-oxid (éta-alumínium-oxid). A legjobb eredményeket az úgynevezett „Ziegler-féle alumínium-oxid”-dal lehet elérni; a Ziegler-féle alumínium-oxidot a 2,892,858 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetik, s jelenleg „Catapal” védjegy alatt a Vista Chemical Company-tól, illetve „Pural” védjegy alatt a Condea Chemie GmbH-től lehet beszerezni. A Ziegler-féle alumínium-oxid rendkívül nagy tisztaságú pszeudoböhmít, amelyet egy magas hőmérsékleten végzett kalcinálás után mint legnagyobb részét γ-alumínium-oxidot (gamma-alumínium-oxidot) nyernek. Különösen előnyös, ha a hőálló szervesen oxid teljes egészében olyan, tiszta Ziegler-féle alumínium-oxidból áll, amely 0,6–1 g/cm<sup>3</sup> értékű látszólagos térfogatsűrűséggel és 0,3–0,8 cm<sup>3</sup>/g pórustérfogat mellett 150–280 m<sup>2</sup>/g (különösképpen 185–235 m<sup>2</sup>/g) értékű felületi területtel rendelkezik.

Az alumínium-oxid-port bármilyen, a szakterületen jártas szakember számára ismert hordozóanyag-alakkká vagy hordozóanyag-formává lehet alakítani, így például gömbökké, extrudátumokká, rudakká, pirulákká, pelletékké, tablettákká vagy granulákká. A gömb alakú részecskéket kialakíthatjuk például úgy, hogy az alumínium-oxid-port alkalmas peptizáló savval és vízzel alumínium-oxid-szol formába visszük, a kapott szol és egy gélesítőszer keverékét olajfürdőbe csepegtetjük, s így egy alumínium-oxid-gél gömb alakú részecskéit nyerjük, annak megfelelően, ahogyan az a 2,620,314 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismertetésre került, majd ezt követően ismert módon öregítési, szárítási és kalcinálási lépéseket végzünk. Az előnyös extrudátumot optimális körülmények között úgy állítjuk elő, hogy az alumínium-oxid-port vízzel és alkalmas peptizálószerrel, például salétromsavval, ecetsavval, alumínium-nitráttal vagy más hasonló anyagokkal összekeverjük, s egy olyan, extrudálható gyurmát képezünk, amelynek a pörkölési vesztesége (loss on ignition; LOI) 500 °C hőmérsékleten 45–65 tömeg% értékű. A kapott gyurmát egy megfelelő méretű és formájú szerszámon keresztül extrudáljuk, s extrudátum részecskéket alakítunk ki, amelyeket ezt követően ismert módon szárítunk és kalcinálunk. Alternatív módon a gömb alakú részecskék az előbb említett extrudátumokból is kialakíthatók. Ennek során az extrudátum részecskéit egy forgó lemezen (spinning disk) hengereljük.

A kénérzékeny konverziós katalizátor elengedhetetlen összetevőjét alkotja egy vagy több a platinacsoportba tartozó fém, amelyek közül előnyösnek a platina számít. A katalizátorban lévő platina előfordulhat elemi fémállapotban; vagy vegyület formájában; például oxid-, szulfid-, halogenid- vagy oxi-halogenid-származék formájában, illetve a katalitikus készítmény egy vagy több más összetevőjével kémiai vegyületet alkotva. A legjobb eredményeket akkor nyerjük, ha a katalitikus kompozícióban lévő platina teljes egészében redukált állapotban van. A katalitikus kompozíció platinakomponense az elemi platínára számítva 0,01–2 tömeg% mennyiségben van jelen, előnyösen a készítmény 0,05–1 tömeg%-nyi mennyiségét teszi ki. A találmány oltalmi körébe tartozik az a megoldás is, ahol a katalizátor olyan fémmódosítókat is tartalmaz, amelyek az előnyös platinakomponens hatását ismert módon módosítják. Az ilyen fémmódosítók közé tartoznak például a periódusos rendszer [lásd: Cotton and Wilikinson, *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons (Fifth Edition, 1988)] IVA. csoportjának fémjei, a VIII. csoport (8–10) egyéb fémjei, a rénium, az indium, a gallium, a cink, az urán, a diszprózium, a tallium és ezek egymással alkotott keverékei. Az ilyen fémmódosítók katalitikusan hatásos mennyiségei bármely ismert módszerrel beépíthetők a katalizátorba.

A konverziós katalizátor bizonyos esetekben egy halogénvegyületet is tartalmazhat. A halogénkomponens fluor, klór, bróm vagy jód, illetve az előbbiekből egymással alkotott keveréke lehet. A klór az előnyös halogénkomponens. A halogénkomponens általában a szervesen oxidhordozóval kombinált állapotban van jelen. A halogénkomponens előnyösen a katalizátorban

jól eldiszpergált állapotban, s a teljes katalizátorra vonatkoztatva – elemi állapotban számítva – több, mint 0,2 tömeg% és legfeljebb 15 tömeg% mennyiségben van jelen.

5 A konverziós katalizátor előnyös összetevőjének számít egy nemsavas, nagy pórusméretű molekulaszűrő. Az alkalmas molekulaszűrők általában egyenletes pórusnyílással vagy legalább  $7 \times 10^{-10}$  m ( $7^2 \text{Å}$ ) értékű „pórusmérettel” rendelkeznek, s magukban foglalják az olyan anyagokat, amelyeket a IUPAC-nak a zeolitok nevezéktanára vonatkozó utasítása az AFI, FAU vagy az LTL rövidítésű szerkezeti típusba sorol. Az LTL szerkezet az előnyös, és a kénérzékeny katalizátor optimális körülmények között egy L-zeolitot, egy alkálifém-komponenst és egy a platinacsoportba tartozó fémmkomponenst tartalmazó reformálási katalizátor. Elengedhetetlenül fontos, hogy az L-zeolit nemsavas jellegű legyen, mivel a zeolitban lévő savasság csökkenti a kész katalizátornak az aromásokkal szembeni szelektivitását. Annak érdekében, hogy a zeolit „nemsavas” jellegű legyen, a zeolit összes kationcserélő helyét előzetesen nemhidrogén típusokra cseréljük. A kicserélhető kationhelyek kationokkal történő betöltését előnyösen egy vagy több alkálifémmel végezzük, bár más kationfajták is jelen lehetnek. A különösen előnyös nemsavas L-zeolitok egyik példája a kálium-formában lévő L-zeolit.

A találmány szerinti katalizátorban történő alkalmazás céljára kellőképpen kényelmes forma kialakítása érdekében az L-zeolitot egy kötőanyaggal szükséges összekeverni. A technika állásából ismert megoldások szerint bármely hőálló szervesen oxidkötőanyag alkalmas. A találmány szerinti kötőanyagok előnyös példái közé tartozik a szilícium-dioxid, az alumínium-oxid vagy a magnézium-oxid, illetve ezek keverékei. 35 Az amorf szilícium-dioxid különösen előnyös, s egészen kiváló eredmények érhetők el, ha olyan, szintetikus fehér szilícium-dioxid-port alkalmazunk, amelyet vizes oldatból precipitációval ultrafinom, gömb alakú részecskék formájában állítunk elő. A szilícium-dioxid kötőanyag előnyösen nemsavas jellegű, 0,3 tömeg%-nál kevesebb 40 mennyiségű szulfátsókat tartalmaz, valamint  $120\text{--}160 \text{ m}^2/\text{g}$  BET felületi területtel rendelkezik.

Az L-zeolitnak és a kötőanyagnak a kívánt katalizátorformává történő kialakítását bármely, a szakterületen ismert módszer segítségével megvalósíthatjuk. Például a kálium-formában lévő L-zeolitot és az amorf szilícium-dioxidot a peptizáló ágens bevezetése előtt egységes porkeverékké elegyíthetjük. Az extrudálható gyurma kialakításához vizes nátrium-hidroxid-oldatot adunk a porkeverékhez. Annak érdekében, hogy olyan extrudátumokat tudjunk előállítani, amelyek egészükben ellenállnak a közvetlen kalcinálás hatásának, a gyurma előnyösen 30–50 tömeg%-os nedvességtartalommal rendelkezik. Az így nyert gyurmát megfelelő méretű és alakú szerszámon keresztül extrudáljuk, majd a kapott extrudátum részecskéket ismert módon szárítjuk és kalcináljuk. A konverziós katalizátor fizikai keveréke számára alkalmas gömb alakú részecskéket alternatív módon előállíthatjuk a fentiekben ismertetett módszerek segítségével is. 60

Amennyiben a kénérzékeny reformálási katalizátor egy L-zeolitot tartalmaz, a reformálási katalizátor elengedhetetlen összetevőjét képezi egy alkálifém-komponens. Felhasználhatjuk az alkálifémek egy vagy több tagját, így például alkalmazhatunk lítiumot, nátriumot, káliumot, rubídiumot, céziumot, illetve az előbbieket tartalmazó keverékeket. Előnyösen káliumot használunk. Az alkálifém optimális esetben a nemsavas L-zeolit kationos cserélhető helyeit teljes egészében betölti. Amint az a 4,619,906 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetésre került, felületi elhelyezkedésű alkálifém is jelen lehet.

A kénérzékeny reformálási katalizátort 0,5–24 órán keresztül 100 °C és 320 °C közötti hőmérséklet-tartományban szárítjuk, majd ezt követően 300 °C és 550 °C közötti hőmérséklet-tartományban (előnyösen 350 °C hőmérsékleten) levegőatmoszférában 0,5–10 órán keresztül oxidáljuk. Előnyösen az oxidált katalizátort egy vízmentes redukciós lépésnek is alávetjük; a redukciót 300 °C és 550 °C közötti hőmérséklet-tartományban 0,5–10 órán keresztül vagy még hosszabb ideig véghezvük. A redukciós lépés időtartamát olyan hosszúságúnak választjuk meg, ami a platina redukálásához szükséges, annak érdekében, hogy elkerüljük a katalizátor előzetes dezaktiválódását. Amennyiben száraz atmoszférát tartunk fenn, a redukciót – a gyártás megindításának részeként – *in situ* is elvégezhetjük. A kénérzékeny reformálási katalizátor előállításának és aktiválásának további részletei megtalálhatók például a 4,6.19,906 és a 4,822,762 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban. Az alábbiakban ismertetendő megoldás értelmében a katalizátor egy alkálifém-komponenst is tartalmaz, és az előnyös kötőanyag egy nemsavas jelleű, amorf szilícium-dioxid.

A jelen fizikai keverék előállítására szolgáló első részecskékké alakított kész konverziós katalizátort 100 °C és 320 °C közötti hőmérséklet-tartományban, 0,5–10 órán keresztül szárítjuk, majd ezt követően 300 °C és 550 °C közötti hőmérséklet-tartományon belül levegőatmoszférában 0,5–10 órán keresztül oxidáljuk. Előnyösen az oxidált katalizátort egy vízmentes redukciós lépésnek is alávetjük; a redukciót 300 °C és 550 °C közötti hőmérséklet-tartományban 0,5–10 órán keresztül vagy még hosszabb ideig véghezvük.

A konverziós katalizátor kénérzékenységet egy kénérzékenységi index (Sulfur-Sensitivity Index; röviden: „SSI”) segítségével értékeljük. A kénérzékenységi indexet mint a szénhidrogén-nyersanyagban lévő kénnek a katalitikus reformálási eljárás katalizátorműködésére, közelebbről a katalizátor aktivitására kifejtett hatását mérjük.

A kénérzékenységi index meghatározása során azt mérjük, hogy előre meghatározott műveleti körülmények mellett egy előre meghatározott konverzió eléréséhez, adott szénhidrogén-nyersanyag feldolgozása során a nyersanyagban lévő kén (vagy adott esetben a kén hiánya) mekkora relatív dezaktiválódási sebességet okoz. A dezaktiválódási sebességet – egy adott konverzió fenntartása esetén – az időegység alatti (vagy az ezzel ekvivalens eredményt nyújtó katalizátor-élettartam egy-

ség alatti) műveletihőmérséklet-növekedés sebességként fejezzük ki (műveletihőmérséklet-növekedés sebessége per időegység); a dezaktiválási sebességet szokásosan annak a kezdeti műveletnek az idejétől mérjük, amelynél az egység eléri a stacionárius vagy másképp állandósult (steady state) állapotot, s a mérést addig az úgynevezett „end-of-run” állapotig folytatjuk, amelynél a dezaktiváció felgyorsul vagy a műveleti hőmérséklet túlságosan magas értéket ér el, annak megfelelően, ahogyan az a szakirodalomból már ismert. A konverziót a termék oktánszámának, egy bizonyos termék hozamának vagy – mint a jelen esetben – a nyersanyag elfogyásának alapján határozhatjuk meg. A jelen találmány leírásában egy jellegzetes, 0,4 ppm (400 ppb) kéntartalmú nyersanyag dezaktivációs sebességét egy kénmentes nyersanyag dezaktivációs sebességére vonatkoztatva adjuk meg, a következő összefüggés alapján:

$$SSI = D_s/D_0$$

ahol

$D_s$  = dezaktivációs sebesség a 0,4 ppm kéntartalmú nyersanyag esetében; és

$D_0$  = dezaktivációs sebesség a kénmentes nyersanyag esetében.

A „kénmentes” kifejezés ebben az esetben 50 ppb értéknél kisebb, és még gyakrabban 20 ppb értéknél kisebb kénkoncentrációt jelent a nyersanyagban.

Mivel a kénérzékenységi index egy arányszám, nem várható, hogy a műveleti körülmények változtatása maga után vonja az index értékének nagymértékű változását.

A jelen találmány esetében a kénérzékenységi indexet meghatározó alapvető műveleti körülmények a következők: 456 kPa (4,5 atmoszféra) értékű nyomás; 2 h<sup>-1</sup> (2 óra<sup>-1</sup>) értékű óránkénti folyadék térssebesség (liquid hourly space velocity; LHSV); a hidrogénnek a szénhidrogénre vonatkoztatott mólaránya: 3/1; hexánoknak és a magasabb szénatomszámú szénhidrogéneknek a konverziója egy aromásokból nyert reffinátumban: a példákban meghatározottak szerint. A további műveleti körülményeket az egyes példákban adjuk meg. A műveleti hőmérsékletet a meghatározott konverzió eléréséhez szükséges mértékben változtatjuk, miközben az előbbieken meghatározott konverzió fenntartásához szükséges hőmérséklet-növekedési sebesség alapján meghatározzuk a dezaktiválódási sebességet. Egy kénérzékeny katalizátor 1,2-nél nagyobb és előnyösen legalább 2,0 értékű kénérzékenységi indexszel rendelkezik. A találmány szerinti megoldás értelmében a 3,0 vagy ennél nagyobb kénérzékenységi indexű katalizátorok különösen előnyösen alkalmazhatók a kén által okozott dezaktiváció megakadályozására.

A találmány szerinti megoldás szempontjából alapvető fontosságú, hogy a találmány szerinti megoldás során alkalmazott kén-szorbens nemcsak arra alkalmas, hogy a konverziós katalizátor műveleti körülményei között a szénhidrogénáramból a kénvegyületek kis mennyiségeit eltávolítsa, hanem annak érdekében, hogy a katalizátor aktivitása változatlan értéken maradjon, a kén-szorbens egyidejűleg kompatibilis a konverziós katalizátorral is. A kén-szorbens egy fém-oxidból, előnyösen a 19 és 30 közötti atomszámú fémek oxidjainak valame-

lyikéből áll; az ilyen fémekről – különösen a káliumról, a kalciumról, a vanádiumról, a mangánról, a nikkelről, a rézről és a cinkről – jól ismert, hogy különféle körülmények között is igen alkalmasak a kén eltávolítására. A szorbens előnyösen egy mangánvegyületből áll. Azt találtuk, hogy a mangán-oxid által a reformálási katalizátor számára nyújtott védelem felülmúlja a technika állásából ismert cink-oxid hatását; véleményünk szerint ez a társított reformálási katalizátor lehetséges cinkszennyeződésével van összefüggésben. A mangán-oxidok magukban foglalják a következő összetételű származékokat:  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_3$  és  $Mn_2O_7$ . Az előnyös mangán-oxid az  $MnO$  [mangán(II)-oxid]. Annak érdekében, hogy a találmány szerinti katalizátorrendszer fizikai keveréke számára alkalmas második részecskéket biztosítsunk, a mangánvegyületeket összekeverhetjük egy alkalmas kötőanyaggal, például agyagokkal, grafittal, vagy szervesetlen oxidokkal, köztük a következőkben felsoroltak egy vagy több tagjával: alumínium-oxid, szilícium-dioxid, cirkónium-oxid, magnézium-oxid, króm-oxid vagy bór-oxid. Előnyösen a mangánvegyület kötetlen állapotban van és gyakorlatilag teljes egészében mangán-oxidból áll. Még előnyösebben a mangánkomponens kizárólag mangán(II)-oxidból ( $MnO$ ) áll, ami kiváló eredményeket biztosított a kén eltávolítása kapcsán, s ugyanakkor a találmány szerinti megoldás során alkalmazott második részecske számára szolgáló kötőanyag nélkül is megfelelő részecskeszilárdsággal rendelkezik.

A találmány szerinti megoldás egy alternatív változata szerint a konverziós katalizátor és a kén-szorbens fizikai keveréke ugyanabban a katalizátorrészecskében kerül elhelyezésre. Ennek a megoldásnak az értelmében a katalizátort és a szorbent együttesen vagy külön-külön apríthatjuk vagy örlhetjük, s ennek eredményeképpen alkalmas méretű, előnyösen 100 mikrométernél kisebb részecskéket alakítunk ki, és az így nyert szemcséket egy alkalmas mátrix hordozóban helyezük el. A mátrixot előnyösen a fentiekben ismertetett szervesetlen oxidok közül választjuk ki.

A konverziós katalizátor és a kén-szorbens fizikai keverékét elhelyezhetjük rögzített ágyas reaktorban vagy mozgóágyas reaktorban, miáltal a katalizátor folyamatosan kivonható vagy beadható. Ezek az alternatívák összekapcsolhatók a szakterületen jártas szakemberek számára ismert katalizátorregenerálási lehetőségekkel, például a következőképpen: (1) egy rögzített ágyas reaktorokat tartalmazó félregeneratív (semiregeneratív) egység, amely a növekvő hőmérséklet mellett megőrzi a műveleti pontosságot, végső soron a katalizátor regenerálására és reaktiválására szolgáló egység lezárásával; (2) egy lengőreaktor-egység (swing-reactor unit), amelyben a katalizátor dezaktiválódása esetén az egyedi rögzített ágyas reaktorok váltakozó elrendezésben sorban egymás után izolálhatók, az elkülönített reaktorban a katalizátort regenerálják és reaktiválják, miközben a többi reaktor a folyamatba bekapcsolva marad; (3) a katalizátor folyamatos regenerációja oly módon, hogy a katalizátort kivonják egy mozgó ágyas reaktorból, a kivont katalizátort reaktiválják, miáltal a kivont katalizátort reaktivált katali-

zátorral helyettesítik, lehetővé téve, hogy a néhány napos regenerálási ciklus alatt is fenntartva a nagy katalizátoraktivitást, nagyobb műveleti pontosság váljon elérhetővé; vagy (4) egy félregeneratív és egy folyamatos regeneráló egység ugyanabban a reaktorban történő elhelyezésével kialakított hibridrendszer. A találmány szerinti megoldás előnyös megvalósítása során egy félregeneratív egységben lévő rögzített ágyas reaktorokat alkalmazunk.

A találmány szerinti katalizátorrendszer jól alkalmazható szénhidrogén-konverziós eljárásokban, és előnyösen olyan reformálási eljárásokban, amelyek nagy kénérzékenységű katalizátort is felhasználnak. A katalizátorrendszer elhelyezhető egyetlen reaktorban vagy több reaktorban, figyelembe véve az egyedi reaktorok esetén a belépő hőmérsékletekre vonatkozó, a szakterületen ismert megkötéseket. A betáplált anyag a katalizátorrendszerrel mindegyik érintett reaktorban leszálló áramlási, felszálló áramlási vagy radiális áramlási mód szerint érintkezhet. Mivel az előnyös reformálási eljárás viszonylag alacsony nyomás mellett kerül végrehajtásra, a radiális áramlású reaktorokban fellépő kis mértékű nyomásesés miatt a radiális áramlási módot részesítjük előnyben.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott műveleti körülmények magukban foglalják a 101,3 kPa (1 atmoszféra) és 6078 kPa (60 atmoszféra) közötti nyomást; a nyomás értéke előnyösen a 101,3 kPa (1 atmoszféra) és a 2026 kPa (20 atmoszféra) közötti tartományba esik, különösen előnyösen az eljárás során 1013 kPa (10 atmoszféra) alatti nyomást alkalmazunk. A szabad hidrogént előnyösen olyan mennyiségben biztosítjuk az eljárás számára, ami elegendő ahhoz, hogy a szénhidrogén-nyersanyag mólnyi mennyiségeire vonatkoztatva 0,1–10 mol hidrogénnek megfelelő arányt érjünk el (0,1–10 mol hidrogén per mol szénhidrogén-nyersanyag). A „szabad hidrogén” kifejezés alatt molekuláris hidrogént ( $H_2$ ) értünk, azaz olyan hidrogént, ami sem a szénhidrogének, sem pedig más vegyületek molekuláinak nem képezi részét. Előnyösen a reakciót hozzáadott halogén nélkül végezzük. A katalizátor és a szorbens fizikai keverékének térfogata  $0,5\text{--}40\text{ h}^{-1}$  ( $0,540\text{ óra}^{-1}$ ) értékű óránkénti folyadék térsébségnek (liquid hourly space velocity; LHSV) megfelelő. A műveleti hőmérséklet  $260\text{ °C}$  és  $560\text{ °C}$  közötti tartományban van. Ennek a hőmérsékletnek az értékét úgy választjuk meg, hogy az elegendő legyen a nyersanyagban lévő kén kén-hidrogénné ( $H_2S$ ) történő átalakításához, annak érdekében, hogy az ezt követő kénérzékeny katalizátorral történő érintkezés előtt a kén eltávolítsuk, illetve megkössük. Az adott hőmérsékleti érték megválasztását befolyásolja a nyersanyagban lévő szénhidrogének jellege is: a naftének – a reakcióval együttjáró, a reakció endoterm jellegéből következő, a katalizátorágyon át fellépő hőmérséklet-csökkenés mellett – általában az első reformálási katalizátor felett dehidrogéneződnek. Általában – a katalizátor elkerülhetetlen deaktiválódásának kompenzálása érdekében – az egyes műveleti periódusok alatt lassan növeljük a hőmérsékletet.

A szénhidrogén-nyersanyag paraffinokból és nafténekből áll, amelyek mellett azonban tartalmazhatnak aromásokat és kismennyiségű olefineket is, előnyösen

olyanokat, amelyek forrásponjtja a könnyűbenzin (gasoline) kategória forrásponjtartományába esik. A találmány szerinti eljárás során felhasználható nyersanyagok magukban foglalhatják a következő komponenseket: közvetlen lepárlású könnyűbenzinek, kútbenzin, szintetikus könnyűbenzinek, termális könnyűbenzin, katalitikusan krakkolt könnyűbenzin, aromások extrakciójából származó részlegesen reformált könnyűbenzinek vagy raffinátumok. A desztillációs hőmérséklet-tartomány egy teljes tartományú könnyűbenzinének megfelelő; a kezdeti forráspont értéke jellegzetesen 40 °C és 80 °C közötti, míg a végső forráspont a 160 °C és 210 °C közötti hőmérséklet-tartományba esik. A desztillációs hőmérséklet-tartomány az előbbinél szűkebb is lehet; ilyenkor a végső forráspont alacsonyabb értékű. A paraffinok aromásokká történő dehidrociklizációja során alkalmazott eljárás szempontjából – különleges jellemzőiknek köszönhetően – előnyösek a könnyűparaffin jellegű nyersanyagok, amilyenek a 100 °C és 160 °C közötti végső forrásponttal rendelkező közép-keleti nyersolajok. Különösen előnyös nyersanyagok azok az aromás extrakcióból származó raffinátumok, amelyek értékes B-T-X aromásokká konvertálható, alacsony értékű 6–8 szénatomos paraffinokat tartalmaznak.

A találmány szerint eljárás során felhasználható szénhidrogén-nyersanyag kis mennyiségben kénvegyületeket tartalmaz, amelyek mennyisége kisebb, mint 10 ppm (parts per million), elemi alapra vonatkoztatva. Előnyösen a szénhidrogén-nyersanyagot előzetesen egy szennyezett nyersanyagból állítjuk elő, amelynek során hagyományos előkezelési lépéseket, például hidrokezelést, hidrofinomítást vagy hidrodesszulfurizálást alkalmazunk annak érdekében, hogy az olyan szennyezőanyagokat mint a kén-, nitrogén és oxigéntartalmú vegyületeket – az előbbi sorrendnek megfelelően kén-hidrogénné (H<sub>2</sub>S), ammóniává (NH<sub>3</sub>) és vízzé (H<sub>2</sub>O) alakítsuk, amelyeket ezt követően frakcionálással el tudunk különíteni a szénhidrogénelegeből. Az említett előkezelés során előnyösen felhasználunk egy a szakterületen ismert olyan katalizátort, amely egy szervesetlen oxid hordozóból és a periódusos rendszer VIB(6) és VIII(9–10) csoportjaiból kiválasztott fémekből áll. Alternatív módon vagy a hagyományos hidrokezelés kiegészítéseképpen az előkezelési lépés a kéntartalmú és egyéb szennyezőanyagok eltávolítására alkalmas szorbensekkel végzett érintkeztetés útján történhet. Az ilyen szorbensek – korlátozó jelleg nélkül, egyebek mellett magukban foglalják például a következő anyagokat: cink-oxid, vasszivacs, nagy felületű területű nátrium, nagy felületű területű alumínium-oxid, aktivált szenek és molekulaszűrők; kiváló eredményeket nyerünk a nikkell-alumínium-oxidon típusú szorbenssel. Előnyösen az előkezelési lépés a reformálási katalizátor-rendszer számára olyan szénhidrogén-nyersanyagot biztosít, amely eleget tesz a technika állása szerint a kívánatos reformálási nyersanyagokkal kapcsolatos alacsony kéntartalom követelményeinek, azaz a nyersanyag kéntartalma 1 ppm és 0,1 ppm (100 ppb) közötti értékű. A korszerű előkezelési egységekben a szokásos kénkoncentráció 0,5 ppm és 0,15 ppm közötti értéknek felel meg.

A szénhidrogén-nyersanyagnak a találmány szerinti katalizátor-rendszer segítségével végzett feldolgozása által nyert termék általában alapvetően kénmentes. A „kénmentes” kifejezés alatt ebben az esetben a 20 ppb (parts per billion) alatti kénkoncentrációt értjük. Előnyösen a kén koncentrációja kisebb, mint 14 ppb. Más vonatkozásban a „kénmentes” kifejezés azt jelentheti, hogy nincs jelen detektálható mennyiségű kén. Az American National Standard ASTM D 4045–87 tesztjének reprodukálhatósági határa (hibahatára) 0,02 ppm (20 ppb) kénkoncentráció mellett 20 ppb, azaz ennek a tesztnek az értelmében a „kénmentes” kifejezést mint 20 ppb alatti kénkoncentrációt lehet definiálni. Ugyanakkor azonban úgy véljük, hogy hasonló minták sorozatainak laboratóriumi tesztelése során alacsonyabb kénkoncentrációk mellett is megkülönböztetést lehet tenni, például már 10 mikrogramm/milliliter (µg/ml) vagy 14 ppb értékű kén-tartalom esetén is.

A katalizátor-rendszert egy olyan első konverziós zónában alkalmazhatjuk, amely a kénérzékeny konverziós katalizátor és a kén-szorbens fizikai keverékét tartalmazza, s amelyet egy vagy több további olyan konverziós zóna követ, amely csak a kénérzékeny katalizátort tartalmazza. Az első konverziós zónát és az egy vagy több további konverziós zónát elhelyezhetjük elkülönített reaktorokban vagy ugyanabban a reaktorban. A találmány oltalmi körébe tartozik a katalizátor-rendszer oly módon történő felhasználása is, amelynek során olyan, több, egymást követő reaktorból álló reaktorrendszert alkalmazunk, amelynek két vagy több tagja egyaránt magában foglal egy a katalizátor-rendszert tartalmazó első konverziós zónát és egy csak a kénérzékeny konverziós katalizátort tartalmazó második konverziós zónát is. Az olyan többszörös reaktorok, amelyek mindegyike tartalmazza a fizikai keveréket és a kénérzékeny katalizátort is, hatékonyak lehetnek ott, ahol a kénnel szennyezett berendezési elemek kenet juttathatnak a reaktorokba betáplálandó anyagba, illetve ahol kenet injektálnak a reaktorokba betáplálandó anyagba. Például a berendezési elemek, így a fűtőcsövek felületeinek passzivalása érdekében esetenként a nyersanyag mennyiségére vonatkoztatva 0,1 ppm mennyiségű kenet injektálnak a betáplálandó anyagba.

A második és a további konverziós zónák olyan nyomás alatt működnek, amely összhangban áll az első konverziós zóna fentiekben ismertetett nyomásértékeivel, azaz 101,3 kPa (1 atmoszféra) és 6078 kPa (60 atmoszféra) közötti értékű; a nyomás értéke előnyösen a 101,3 kPa (1 atmoszféra) és a 2026 kPa (20 atmoszféra) közötti tartományba esik. Kiváló eredményeket nyerünk, amennyiben az eljárás során 1013 kPa (10 atmoszféra) alatti műveleti nyomást alkalmaztunk. A szabad hidrogénnek a szénhidrogén-nyersanyag mólnyi mennyiségeire vonatkoztatott mólaránya az első konverziós zónából 0,1–10 (0,1–10 mol hidrogén per mol szénhidrogén-nyersanyag). A reakciót előnyösen hozzáadott halogén nélkül végezzük. A kénérzékeny reformálási katalizátor-térfogatára vonatkoztatva a térfogati sebesség 0,2 h<sup>-1</sup> (0,2 óra<sup>-1</sup>) és 10 h<sup>-1</sup> (10 óra<sup>-1</sup>) közötti értékű. A műveleti hőmérséklet értéke a 400 °C és 560 °C közötti

rtományba esik, s a hőmérsékletet az első konverziós zóna fentiekben ismertett hőmérsékletétől függetlenül szabályozhatjuk. A reaktánsokat a fizikai keverékkel és a kénérzékeny katalizátorral előnyösen folyamatosan és leszálló áramlási módon érintkeztetjük. Megjegyezzük, hogy a találmány oltalmi körébe tartoznak az olyan megoldások is, amelyek során egy gőz-, folyadék- vagy kevert fázisú áramot injektálunk a zónák közé annak érdekében, hogy a kénérzékeny katalizátorokhoz belépő reaktánsok hőmérsékletét szabályozzuk.

A technika állásából ismert módszerek és berendezés alkalmazása esetén a második konverziós zónából nyert aromásokat tartalmazó effluent egy hűtőzónán keresztül egy leválasztózónába vezetjük. A 0 °C és 65 °C közötti hőmérsékleten tartott leválasztózónában egy folyadékfázist és egy hidrogénben gazdag gázt különítünk el. Az így nyert, hidrogénben gazdag gázáramot ezt követően alkalmas kompresszálló berendezések segítségével reciklizáljuk, azaz visszavezetjük az első konverziós zónába. A leválasztózónából nyert folyadékfázist szokásos körülmények között kivonjuk és egy frakcionáló rendszerben feldolgozzuk annak érdekében, hogy a könnyű szénhidrogének koncentrációját megfelelően beállítsuk és egy aromásokat tartalmazó reformálási termék nyerjünk.

A következő példák a találmány szerinti, illetve a technika állásából ismert megoldások összehasonlításának bemutatására szolgálnak.

#### I. Összehasonlító példa

Ebben a példában meghatároztuk egy a technika állásából ismert reformálási katalizátor kénérzékenységi indexét (SSI). A vizsgálat tárgyát képező extrudált, klórozott (chlorided) alumínium-oxidon lévő platina/rénium reformálási katalizátort „A. Katalizátor” jelzéssel láttuk el; a technika állásából ismert katalizátor 0,25 tömegű platinát és 0,40 tömegű réniomot tartalmazott.

A fenti katalizátor kénérzékenységi indexét (SSI) úgy határoztuk meg, hogy egy hidrokezelt könnyűbenzint két félüzemi kísérlet során dolgoztunk fel; az első félüzemi kísérletben a könnyűbenzint kénmentes volt, míg a második félüzemi kísérletben a könnyűbenzint megfelelő mennyiségű tiofénnel kezeltük annak érdekében, hogy a betáplált anyagban 0,4 ppm (tömegrész per millió) kénkoncentrációt érjünk el. A betáplált könnyűbenzint a következő jellemzőkkel rendelkezett:

|              |        |       |
|--------------|--------|-------|
| Sűrűség      |        | 0,746 |
| ASTM D-86 °C | IBP*   | 85    |
|              | 50 t/% | 134   |
|              | EP**   | 193   |

IBP= kezdeti forráspont

EP = végső forráspont

A könnyűbenzint leszálló áramlási üzemmódban adagoltuk be a reaktorba, a következő műveleti körülmények alkalmazása mellett:

|  |      |
|--|------|
| Nyomás, kPa  | 1520 |
| Hidrogén/szénhidrogén, mol                         | 2    |
| Óránkénti folyadék térssebesség, óra <sup>-1</sup> | 2,5  |

A kitűzött oktánszám 98,0 (kísérleti tisztaság) volt. A tesztek körülbelül 535 °C értékű véghőmérséklet eléréseig végeztük.

A kénérzékenységi indexet (SSI) a kénmentes és a 0,4 ppm kenet tartalmazó betáplált anyagok esetében talált relatív dezaktiválási sebességek alapján számítottuk. A vizsgálat hibahatárán belül a kénmentes és a kénmentes betáplált anyag esetén azonosak voltak a dezaktiválási sebességek 3,0 °C/nap értéknél, s ebből következően a kénérzékenységi index (SSI) értéke az A. Katalizátor esetében 1,0 volt. Ennek alapján a kénérzékenységi index vonatkozásában az A. Katalizátor igen jól megfelelt a technika állása szerinti kontroll katalizátor funkciójának betöltésére.

#### II. Összehasonlító példa

Egy második, nemzeolit jellegű reformálási katalizátor kénérzékenységi indexét (SSI) határoztuk meg. A gömb alakú, klórozott (chlorided) alumínium-oxidon lévő platina/rénium reformálási katalizátort „B. Katalizátor” jelzéssel láttuk el; a 0,22 tömeg% platinát és 0,44 tömeg% réniomot tartalmazott.

A fenti katalizátor kénérzékenységi indexét (SSI) úgy határoztuk meg, hogy egy hidrokezelt könnyűbenzint két félüzemi kísérlet során dolgoztunk fel; az első félüzemi kísérletekben a könnyűbenzint lényegében kénmentes volt (B-1 és B-1' kísérlet), míg a második félüzemi kísérletekben (B-2 és B-2' kísérlet) a könnyűbenzint megfelelő mennyiségű tiofénnel kezeltük annak érdekében, hogy a betáplált anyagban körülbelül 0,4 ppm (tömegrész per millió) kénkoncentrációt érjünk el. A betáplált könnyűbenzinek az egyes kísérletsorozatokban egymástól némileg eltérően, a következő jellemzőkkel rendelkeztek:

|               |          |            |
|---------------|----------|------------|
|               | B-1, B-2 | B-1', B-2' |
| 35 Sűrűség    | 0,746    | 0,744      |
| ASTM D-86, °C | IBP*     | 85         |
|               | 50 t/%   | 134        |
|               | EP**     | 193        |
|               |          | 79         |
|               |          | 130        |
|               |          | 204        |

40 IBP = kezdeti forráspont

EP = végső forráspont

A könnyűbenzint leszálló áramlási üzemmódban adagoltuk be a reaktorba, a következő műveleti körülmények alkalmazása mellett

|  |          |            |
|--|----------|------------|
|  | B-1, B-2 | B-1', B-2' |
| 50 Nyomás, kPa                                     | 1520     | 1823       |
| Hidrogén/szénhidrogén, mol                         | 2        | 2          |
| Óránkénti folyadék térssebesség, óra <sup>-1</sup> | 2,5      | 2,5        |

A kitűzött oktánszám 98,0 (kísérleti tisztaság) volt. A tesztek körülbelül 535 °C értékű véghőmérséklet eléréseig végeztük.

A kénérzékenységi indexet (SSI) a kénmentes és a 0,4 ppm kenet tartalmazó betáplált anyagok esetében talált relatív dezaktiválási sebességek alapján számítottuk; a kísérletek során a következő mért és számított eredményeket nyertük:

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| B-1                   | 1,6 °C/nap  |
| B-2                   | 2,5 °C/nap  |
| SSI = (B-2) / (B-1)   | 1,6         |
| B-1'                  | 0,85 °C/nap |
| B-2'                  | 1,1 °C/nap  |
| SSI = (B-2') / (B-1') | 1,3         |

### III. Összehasonlító példa

Ebben a példában egy igen nagy kénérzékenysé-  
10 reformálási katalizátor kénérzékenységi indexét (SSI)  
határoztuk meg. A vizsgálat során alkalmazott szilícium-  
dioxid-kötésű, kálium-formában lévő L-zeolit reformá-  
lási katalizátort „C. Katalizátor” jelzéssel láttuk el. A ka-  
talizátor 0,82 tömeg% platinát tartalmazott.

A fenti katalizátor kénérzékenységi indexét (SSI) úgy  
határoztuk meg, hogy egy hidrokezelt könnyűbenzint két  
félüzemi kísérlet során dolgoztunk fel; az első félüzemi  
kísérletben a könnyűbenzint kénmentes volt (C-1 kísér-  
let), míg a második félüzemi kísérletben (C-2 kísérlet) a  
20 könnyűbenzint megfelelő mennyiségű tiofénnel kezel-  
tük annak érdekében, hogy a betáplált anyagban 0,4 ppm  
(tömegrész per millió) kénkoncentrációt érjünk el. A be-  
táplált könnyűbenzint ebben az esetben a következő jel-  
lemzőkkel rendelkezett:

|               |       |        |
|---------------|-------|--------|
| Sűrűség       |       | 0,6896 |
| ASTM D-86, °C | IBP*  | 70     |
|               | 50t/% | 86     |
|               | EP**  | 138    |

IBP= kezdeti forráspont

EP = végső forráspont

A könnyűbenzint leszálló áramlási üzemmódban ada-  
goltuk be a reaktorba, a következő műveleti körülmé-  
nyek alkalmazása mellett:

|   |     |
|---|-----|
| Nyomás, kPa                                     | 456 |
| Hidrogén/szénhidrogén, mol                      | 3   |
| Óránkénti folyadék térsébség, óra <sup>-1</sup> | 2   |

A tesztek 480 °C értékű véghőmérséklet eléréséig  
végeztük.

A kénérzékenységi indexet (SSI) a kénmentes és a  
0,4 ppm kenet tartalmazó betáplált anyagok esetében  
45 talált relatív dezaktiválási sebességek alapján számított-  
tuk; a kísérletek során a következő mért és számított  
eredményeket nyertük:

|                     |            |
|---------------------|------------|
| C-1                 | 0,3 °C/nap |
| C-2                 | 4,0 °C/nap |
| SSI = (C-2) / (C-1) | 13         |

### Példa

A példában a találmány szerinti katalizátor-rend-  
szernak a technika állásából ismert megoldáshoz viszo-  
nyított előnyeit mutatjuk be. A kísérlet során tiofén for-  
májában 0,5 ppm (tömeg) kenet tartalmazó könnyűben-  
zin napi 1000 tonnás mennyiségének összehasonlító fel-  
dolgozását végeztük el.

Egy konverziós katalizátor és egy kén-szorbens  
egyenlő mennyiségeit töltjük a reaktorokba annak érde-  
kében, hogy mind a találmányt bemutató kísérletben,  
mind pedig a technika szerinti megoldást bemutató  
5 összehasonlító kísérletben 5 értékű óránkénti folyadék  
térsébséget (LHSV) érjünk el. A találmányt bemutató  
kísérletben fizikailag összekeverjük a katalizátor és a  
szorbenst. A technika szerinti megoldást bemutató  
összehasonlító kísérletben a kén-szorbens fölé töltjük be  
a konverziós katalizátort. A katalizátor és a szorbenst  
relatív mennyiségei a következők voltak:

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| Konverziós katalizátor | 4,8 tonna |
| Kén-szorbens           | 9,6 tonna |

A konverziós katalizátor a fentiekben ismertetet-  
teknek megfelelően egy kénérzékeny reformálási katali-  
zátor, amelynek dehidrociklizáló képessége kén jelenlé-  
tében gyorsan lecsökken, azonban a kén konverziós ké-  
pessége visszamarad a kén kapacitásának felső határáig,  
ami körülbelül 0,1 tömeg%. A konverziós katalizátor  
szilícium-dioxid-kötésű, kálium-formában lévő L-zeo-  
liton platinát tartalmaz. Amint az III. Összehasonlító  
példából látható volt, a konverziós katalizátor kénérzé-  
25 kenységi indexének (SSI) értéke hozzávetőleg 13.

A kén-szorbens lényegében tiszta mangán-oxid,  
amelynek kénkapacitása 5 tömeg%.

A teljes kéneltetés eléréséig eltelt műveleti napok  
számának összehasonlítása egyértelműen alátámasztja a  
találmány szerinti megoldásnak a technika állásából is-  
mert megoldással szembeni fölényét.

|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| A találmány szerinti megoldás        | 970 nap |
| A technika állásából ismert megoldás | 9,6 nap |

### SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Kénérzékeny összetevőt tartalmazó katalizátor-  
rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátor-rendszer  
egy kénérzékeny reformálási katalizátor és egy kén-  
szorbens fizikai keverékéből áll, a reformálási katalizátor  
egy nemsavas, nagy pórusméretű molekulaszűrőből, leg-  
alább egy a platinacsoportba tartozó fémkomponensből  
és egy hőálló szervesetlen-oxid hordozóból áll, és a kén-  
szorbens egy mangán-oxidből áll.

2. Az 1. igénypont szerinti katalizátor-rendszer, *azzal  
jellemezve*, hogy a katalizátor-rendszer a következő  
összetevők fizikai keverékéből áll: (i) a konverziós katali-  
zátorból álló első részecskék, amelyek mentesek a kén-  
szorbenstől; valamint (ii) a kén-szorbensből álló másod-  
dik részecskék, amelyek mentesek a konverziós katali-  
zátortól.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti katalizátor rend-  
szer, *azzal jellemezve*, hogy a nemsavas, nagy pó-  
rusméretű molekulaszűrő nemsavas L-zeolitből áll, és a  
platinacsoportba tartozó fémkomponens egy platina-  
komponensből áll.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti katali-  
zátor-rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a kénérzékeny

reformálási katalizátor egy nemsavas L-zeolitból, egy alkálifém-komponensből, egy platinacsoportba tartozó fémkomponensből és egy szerves oxid kötőanyagból áll.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti katalizátor-rendszer, *azzal jellemezve*, hogy a konverziós katalizátor és a kén-szorbens fizikai keverékét ugyanazon a katalizátorrészecskén tartalmazza.

6. Eljárás szénhidrogén-nyersanyag reformálására, *azzal jellemezve*, hogy nyersanyagot reformálási körülmények között az 1–5. igénypontok bármelyike szerint meghatározott katalizátor-rendszerrel érintkeztetjük.

5 7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a könnyűbenzin nyersanyag kevesebb, mint 10 tömeg ppm kenet tartalmaz.