

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1006263

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1006263

22 Ingediend: 09.06.97

51 Int.Cl.⁶
C10G35/095, C10G45/64, B01J29/48,
C10G61/02

30 Voorrang:
11.06.96 US 661457

41 Ingeschreven:
17.12.97 I.E. 98/03

47 Dagtekening:
22.07.99

45 Uitgegeven:
01.09.99 I.E. 99/09

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

72 Uitvinder(s):
Jose Armando Salazar te Los Teques (VE)
Luis Miguel Cabrera te Los Teques (VE)
Eusebio Palmisano te Caracas (VE)
Wolfgang Jesus Gracia te Edo. Miranda (VE)
Rodolfo Bruno Solari te Los Teques (VE)

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

54 **Proces voor de productie van gereformeerde benzine door het verlagen van het zwavel-, stikstof- en alkeengehalte.**

57 Een proces voor het opwerken van een zware nafta-voeding, die rijk is aan stikstof en zwavel, omvat de stappen van het verschaffen van een nafta-voeding met een aanvankelijk stikstofgehalte, een aanvankelijk zwavelgehalte en een aanvankelijk octaangetal; het in contact brengen van de nafta-voeding met een zuurbron, zodat een voeding met een stikstofgehalte, dat lager is dan het aanvankelijke stikstofgehalte, wordt gevormd; het in contact brengen van de voeding met het lagere stikstofgehalte met een hydroconversie-katalysatorsysteem onder een atmosfeer van waterstof en bij een zodanige temperatuur en druk, dat een eindproduct wordt verschaft met een uiteindelijk stikstofgehalte dat lager is dan het aanvankelijke stikstofgehalte, een uiteindelijk zwavelgehalte dat lager is dan het aanvankelijke zwavelgehalte en met een uiteindelijk octaangetal dat vrijwel gelijk is aan of hoger is dan het aanvankelijke octaangetal van de voeding en waarbij het eindproduct een toegenomen gehalte aan geïsomereerde componenten en vrijwel geen toename van het gehalte aan aromaten, ten opzichte van de voeding, heeft.

NL C 1006263

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Proces voor de productie van gereformeerde benzine door het verlagen van het zwavel-, stikstof- en alkeen gehalte

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een proces voor de hydroconversie van lichte en zware voeding, in het bijzonder zware nafta-voeding, op een katalysator voor gebruik bij hydroconversieprocessen met een voeding die is verontreinigd met zwavel en stikstof en op een werkwijze voor het verschaffen van een dergelijke katalysator.

10 Een lichte nafta-voeding kan door middel van hydroconversie worden behandeld teneinde eerste kwaliteit, geïsomereerde lichte benzine-mengcomponenten te produceren. Talrijke katalysatoren, waaronder de verschillende zeoliet-katalysatoren zijn bruikbaar bij een dergelijk proces. Een zware nafta-voeding zou eveneens een bruikbare bron van
15 mengcomponenten zijn. Gebruikelijke zeoliet-katalysatoren worden echter snel gedesactiveerd door zwavel, stikstof, cokes en andere verontreinigingen die in de zware nafta-voeding aanwezig kunnen zijn.

In het Amerikaanse octrooischrift 4734539 wordt een dergelijke katalysator beschreven, die bruikbaar is bij enkele toepassingen. Deze
20 katalysator is echter gevoelig voor desactivering door zwavel en heeft een eendimensionaal porie-systeem, hetgeen tevens tot een snelle desactivering door cokes leidt.

In het Amerikaanse octrooischrift 4962269 wordt ook een isomerisatieproces met behulp van een zeoliet-katalysator beschreven. Hier
25 wordt echter Y- of ZSM-20-zeoliet gebruikt, hetgeen een specialiteitenproduct is (waardoor de kosten van het proces toenemen). Dit proces leidt tevens tot een ongewenste toename van aromaten.

Het Britse octrooischrift 2.289.689 heeft betrekking op een proces voor het opwerken van een zware nafta-voeding, die rijk is aan
30 zwavel, dat de stappen omvat van het verschaffen van een nafta-voeding met een aanvankelijk zwavelgehalte en een aanvankelijk octaangetal en het in contact brengen van de voeding met een hydroconversie-katalysatorsysteem onder een atmosfeer van waterstof en bij een zodanige temperatuur en druk, dat een eindproduct wordt verschaft met een uitein-
35 delijk zwavelgehalte dat lager is dan het aanvankelijke zwavelgehalte en met een uiteindelijk octaangetal dat in hoofdzaak gelijk is aan of hoger is dan het aanvankelijke octaangetal van de voeding, en waarbij het eindproduct een verhoogd gehalte aan geïsomereerde componenten

en nagenoeg geen toename van het gehalte aan aromaten, ten opzichte van de voeding, heeft.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.392.948 heeft betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van stikstof bevattende verontreinigingen uit een mengsel van koolwaterstoffen dat polymeriseerbare onverzadigde koolwaterstoffen omvat. Deze werkwijze omvat de stappen van het continu toevoeren van een verdunde zuuroplossing in water aan een menginrichting, waarbij de concentratie zuur van de oplossing tussen 0,01 en 5 volumeprocent ligt, en van het mengsel van koolwaterstoffen, waarbij de volumeverhouding van de vloeibare koolwaterstoffen en de verdunde zuuroplossing tussen 0,3 en 13 ligt. Vervolgens wordt in de menginrichting uit de koolwaterstoffen en de oplossing gedurende een tijd die niet langer is dan twee seconden een emulsie gevormd, waarbij het grootste deel van de stikstof bevattende verontreinigingen vanuit het mengsel van koolwaterstoffen geëxtraheerd wordt. Daarna wordt de emulsie aan een decanteerzone toegevoerd waar de emulsie breekt en fasescheiding plaatsvindt. Bij deze fasescheiding in de decanteerzone wordt een koolwaterstoffase verkregen die niet meer dan 2 ppm basische stikstof bevattende verontreinigingen bevat. Van de gebruikte verdunde zuuroplossing wordt 80 tot 90 volumeprocent naar de menginrichting teruggevoerd en wordt de rest als afvalproduct afgevoerd. Aan de gebruikte verdunde zuuroplossing wordt vervolgens een voldoende hoeveelheid verse zuuroplossing toegevoerd om de aanvankelijke volumeverhouding van de vloeibare koolwaterstoffen en de verdunde zuuroplossing in de menginrichting te handhaven, waarbij de concentratie van de verse oplossing zodanig is dat de pH van de zuuroplossing tussen ongeveer 0,1 en ongeveer 1,5 ligt. Het mengsel van koolwaterstoffen heeft bij voorkeur een kooktraject van ongeveer 30° tot 300°C en is bij voorkeur een rechtstreeks verkregen destillaat of een door thermisch of katalytisch kraken van een zwaardere voeding verkregen product, waarbij het destillaat 20-30 ppm stikstof bevattende verbindingen (1-17 ppm basische stikstof bevattende verbindingen) en het gekraakte product 50-60 ppm stikstof bevattende verbindingen (30-50 ppm basische stikstof bevattende verbindingen) bevat. Het zal de vakman duidelijk zijn dat de werkwijze volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.392.948 niet geschikt is voor het doeltreffend verwijderen van stikstof bevattende verbindingen uit zware voedingsstoffen zoals een zware nafta-voeding.

Het primaire doel van de uitvinding is derhalve het verschaffen

1006263

van een proces voor de hydroconversie van een zware nafta-voeding met een hoog gehalte aan zwavel- en stikstof-verontreinigingen, teneinde bruikbare benzine-mengproducten te verschaffen.

5 Een ander doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een proces voor de verwijdering van stikstof uit een nafta-voeding, zodat verontreiniging of vergiftiging van de hydroconversie-katalysator wordt vermeden.

10 Een verder doel van de uitvinding is het verschaffen van een katalysator voor hydroconversie-processen, welke niet significant wordt gedesactiveerd door zwavel, stikstof en cokes.

Nog een verder doel van de uitvinding is het verschaffen van een dergelijke hydroconversie-katalysator, die een aanzienlijke mate van isomerisatie verschaft zonder dat het gehalte aan aromaten toeneemt.

15 Nog een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een proces voor de bereiding van een katalysator volgens de uitvinding.

Andere doelen en voordelen zullen hierna worden weergegeven.

De voorgaande doelen en voordelen worden volgens de uitvinding eenvoudig bereikt.

20 Volgens de uitvinding wordt een katalysatorsysteem beschreven, dat bestaat uit een katalytisch actieve matrix; een dragermedium dat is verdeeld door de matrix en dat bestaat uit een silicium-achtig moleculair zeefmateriaal; en een katalytisch actieve fase die aanwezig is op het dragermedium en die een eerste metaal, gekozen uit groep IIIA van het Periodiek Systeem der Elementen, en een tweede metaal, gekozen uit groep VIB van het Periodiek Systeem der Elementen, omvat.

25 Bij voorkeur omvat het katalysatorsysteem een katalytisch actieve matrix die bestaat uit een eerste metaal, gekozen uit groep IIIA van het Periodiek Systeem der Elementen, een tweede metaal, gekozen uit groep IIIA, een derde metaal, gekozen uit groep VII, een vierde metaal, gekozen uit groep VIB, en een vijfde metaal, gekozen uit groep VA; een dragermedium, dat is verdeeld door de matrix en dat een silicium-achtig moleculair zeefmateriaal omvat; en een katalytisch actieve fase, die aanwezig is op de dragermedia en een metaal uit groep IIIA en een metaal uit groep VIB omvat.

35 Verder wordt volgens de uitvinding een proces beschreven voor het opwerken van een zwavelrijke zware nafta-voeding, welk proces de stappen omvat van het verschaffen van een zware nafta-voeding met een aanvankelijk zwavelgehalte en een aanvankelijk octaangetal; en het in

contact brengen van de voeding met een hydroconversie-katalysator-systeem onder een atmosfeer van waterstof en bij een zodanige temperatuur en druk, dat een eindproduct wordt verschaft met een uiteindelijk zwavelgehalte dat lager is dan het aanvankelijke zwavelgehalte van de
5 voeding en met een uiteindelijk octaangetal dat in hoofdzaak gelijk is aan of hoger is dan het aanvankelijke octaangetal van de voeding en waarbij het eindproduct ten opzichte van de voeding een toegenomen mate van isomerisatie en in hoofdzaak geen toename van het gehalte aromaten heeft.

10 Tevens wordt een uit twee stappen bestaand proces beschreven, waarbij de voeding eerst wordt hydro-ontzwaveld en vervolgens wordt verbeterd.

Tevens wordt een proces volgens de uitvinding voor het verschaffen van het katalysatorsysteem volgens de uitvinding beschreven, welk
15 proces de stappen omvat van het verschaffen van een dragermedium, dat bestaat uit een silicium-achtig moleculair zeefmateriaal met een oppervlak tussen ongeveer 250 m²/g en ongeveer 1200 m²/g, waarop een katalytisch actieve fase is aangebracht die een eerste metaal, gekozen uit groep IIIA van het Periodiek Systeem der elementen, en een tweede
20 metaal, gekozen uit groep VIB van het Periodiek Systeem der Elementen, omvat; het verschaffen van een matrixmateriaal met een oppervlak tussen ongeveer 50 m²/g en ongeveer 290 m²/g; het mengen van het dragermedium met de matrix voor het vormen van een in hoofdzaak homogene pasta met een gewichtsverhouding van het dragermedium tot de matrix
25 van ten minste ongeveer 0,1; de pasta tot katalytische elementen vormen; en het calcineren van de katalysator-elementen, waarbij ten minste een gedeelte van het eerste metaal van de katalytisch actieve fase van het dragermedium naar de matrix migreert, waarbij de matrix katalytisch actief wordt.

30 Verder wordt nog een proces volgens de uitvinding verschaft voor het verwijderen van stikstof en zwavel uit een nafta-voeding, welk proces de stappen omvat van het verschaffen van een nafta-voeding met een aanvankelijk stikstofgehalte, een aanvankelijk zwavelgehalte en een aanvankelijk octaangetal; het in contact brengen van de nafta-
35 voeding met een zuurbron, zodat een voeding met een verlaagd stikstofgehalte, welke lager is dan het aanvankelijk stikstofgehalte, wordt verschaft; het in contact brengen van de voeding met het verlaagde stikstofgehalte met een hydroconversie-katalysatorsysteem onder een

atmosfeer van waterstof bij een hydroisomerisatie-temperatuur en -druk, zodat een eindproduct wordt verschaft met een uiteindelijk stikstofgehalte, dat lager is dan het aanvankelijke stikstofgehalte, een uiteindelijk zwavelgehalte, dat lager is dan het aanvankelijke zwavelgehalte, en met een uiteindelijk octaangetal dat in hoofdzaak gelijk is aan of hoger is dan het aanvankelijke octaangetal van de voeding en waarbij het eindproduct ten opzichte van de voeding een toegenomen mate van isomerisatie en in hoofdzaak geen toename van het gehalte aromaten heeft.

10 Er volgt, met betrekking tot de bijgevoegde tekeningen, een gedetailleerde beschrijving van voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding, waarbij:

Figuur 1 een schematisch diagram van een stikstofverwijderingsproces volgens de onderhavige uitvinding is;

15 Figuur 2 de resultaten illustreert van de stikstofverwijdering uit een FCC-C8+-nafta-fractie met behulp van zuur-concentraties van 0,010 mol/l en 0,001 mol/l bij een verhouding van nafta:zuur-oplossing van 50:50 (vol.%);

20 Figuur 3 de resultaten illustreert van de stikstofverwijdering uit een FCC-C8+-nafta-fractie met behulp van zuur-concentraties van 0,010 mol/l en 0,001 mol/l bij een verhouding van nafta:zuur-oplossing van 30:70 (vol.%);

Figuur 4 een kenmerkende stikstof-verdeling in een FCC-nafta-fractie illustreert;

25 Figuur 5 een vergelijking is van de resultaten van de voorbeelden XII en XIII; en

Figuur 6 de stikstofverwijdering uit een cokes-nafta-voeding voor verhoudingen van nafta:zuur-oplossing van 50:50 (R1) en 30:70 (R3) illustreert.

30 De uitvinding heeft betrekking op een katalysatorsysteem, in het bijzonder een hydroconversie-katalysator, voor gebruik bij de omzetting van nafta-voedingen, waaronder zware nafta, gekraakte nafta, directe nafta en dergelijke, teneinde de voeding te isomeriseren en benzine of benzine-additieven met verbeterde RON/MON-waarden te verschaffen. Volgens de uitvinding verlaagt de katalysator tevens de
35 zwavel- en stikstofgehalten van de voeding zonder dat de katalysator snel wordt gedesactiveerd en wordt een toename van de productie van ongewenste aromaten voorkomen.

De uitvinding heeft verder betrekking op een proces voor het opwerken van een stikstof-rijke nafta-voeding, waarbij stikstof wordt verwijderd, voordat deze in contact komt met de katalysator volgens de onderhavige uitvinding, zodat de desactivering en/of vergiftiging van de katalysator verder wordt verminderd. Zoals hierna gedetailleerd zal worden beschreven dient dit proces volgens de uitvinding met voordeel voor het verschaffen van een aanzienlijke afname van het stikstofgehalte in een efficiënt proces, welke niet significant bijdraagt aan de verwerkingstijd of -kosten volgens de uitvinding. Dit stikstofverwijderingsproces is geschikt om samen met de ontzwaveling en het hydrogeneringsproces volgens de onderhavige uitvinding te worden toegepast, en tevens bij andere toepassingen waar de verwijdering van stikstof wordt gewenst.

De katalysator volgens de uitvinding omvat een katalysatorsysteem dat bestaat uit een matrix, een dragermedium in of verdeeld door de matrix, een katalytisch actieve fase die is aangebracht op of is opgenomen in de matrix, zodat de matrix katalytisch actief wordt, en een katalytisch actieve fase die is opgenomen op het dragermedium.

De matrix omvat bij voorkeur aluminium, bij voorkeur in de vorm van een mesoporeuze of gamma-aluminiumoxide-matrix, en bevat een katalytisch actieve fase, die een metaal uit groep IIIA, bij voorkeur gallium, omvat.

Volgens de uitvoeringsvorm van de uitvinding die de meeste voorkeur heeft omvat of bevat de matrix extra metalen, die de actieve fase van de matrix aanvullen. Deze metalen omvatten een metaal uit groep VIII, bij voorkeur nikkel of kobalt, met de meeste voorkeur kobalt; een metaal uit groep VIB, bij voorkeur chroom of molybdeen, met de meeste voorkeur molybdeen, en een metaal uit groep VA, bij voorkeur fosfor. Van de voorgaande metalen ligt de totale gewichtsverhouding van kobalt tot molybdeen in de uiteindelijke katalysator bij voorkeur tussen ongeveer 0,5 en 5 en bedraagt de totale gewichtsverhouding van fosfor tot molybdeen bij voorkeur ten minste ongeveer 0,4. Deze combinatie van metalen voorziet het katalysatorsysteem van significant verbeterde en onverwachte kenmerken, zoals wordt gedemonstreerd in de voorbeelden die hierna worden besproken.

Gallium, kobalt of nikkel, molybdeen en fosfor van de actieve fase van de matrix dienen om de matrix katalytisch actief te maken, teneinde de activiteit van het katalysatorsysteem met betrekking tot

de gewenste dehydrogenerings- en hydro-ontzwavelingsreacties te vergroten.

De matrix heeft bij voorkeur een oppervlak tussen ongeveer 50 m²/g en ongeveer 290 m²/g. De matrix is "mesoporeus", dat wil zeggen dat de porie-diameter van de matrix bij voorkeur in het traject ligt van ongeveer 20 Å tot ongeveer 500 Å. De matrix heeft tevens bij voorkeur een deeltjesgrootte-verdeling, waarbij ten minste 95% van de deeltjes kleiner is dan 200 micron, ten minste 85% kleiner is dan 90 micron, ten minste 60% kleiner is dan 45 micron en ten minste 40% kleiner is dan 25 micron.

De fysische kenmerken van de matrix, zoals hierboven weergegeven, moeten het mogelijk maken dat de moleculen van een mogelijk zware voeding voldoende toegang hebben tot het dragermedium en de katalytisch actieve metalen die verdeeld zijn door of aanwezig op de matrix.

Het dragermedium is bij voorkeur een hydrothermisch stabiel poreus kristallijn silicium-achtig moleculair zeefmateriaal, zoals een zeoliet-katalysator of een andere metallosilikaat, in het bijzonder aluminosilikaat. Het dragermedium is bij voorkeur een zeoliet van het MFI-type, zoals een ZSM-5- of ZSM-12-zeoliet, en volgens de uitvinding worden uitstekende resultaten bereikt door een mengsel van ZSM-5 en ZSM-12 te gebruiken, zoals hierna zal worden gedemonstreerd. Het dragermedium heeft bij voorkeur een oppervlak tussen ongeveer 250 m²/g en ongeveer 1200 m²/g. Het dragermedium wordt tevens bij voorkeur gekarakteriseerd door middel van XRD-technieken en toont lijnen tussen 22° en 25° van 2θ, in het bijzonder die lijnen die zich op (23, 06), (23, 226) en (23, 856) voor A en die welke zich op (20, 90), (22, 90) en (23, 17) voor B bevinden als hoofdlijnen. Het dragermedium heeft bij voorkeur een atoomverhouding van Si/Al van ten minste ongeveer 10, bij voorkeur tussen ongeveer 10 en ongeveer 200.

De katalytisch actieve fase die aanwezig is op het dragermedium omvat bij voorkeur een veelvoud, bij voorkeur twee, van katalytisch actieve metalen. Het ene metaal is een metaal uit groep IIIA, bij voorkeur gallium of boor en met de meeste voorkeur gallium, en het andere metaal is een metaal uit groep VIB, bij voorkeur chroom. Gallium en chroom zijn elk als oxiden in een hoeveelheid van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 5,0 gew.% van de katalysator in de uiteindelijke katalysator aanwezig. Verder ligt de totale gewichtsverhouding van gallium tot chroom in de katalysator tussen ongeveer 1 en ongeveer

10. De uiteindelijke katalysator heeft verder een verhouding van Si tot M, waarbij M wordt gedefinieerd als een metaal uit groep IIIA anders dan aluminium en het metaal uit groep VIB, van ongeveer 10 tot ongeveer 50.

5 De uiteindelijke katalysator heeft bij voorkeur een chemische oppervlakte-samenstelling die wordt gekarakteriseerd door de volgende atoomverhoudingen: Si/Al = 0,01-1,0; Si/Ga = 10-250; Si/Cr = 1-50; en Si/(Ga+Al+Cr+Mo+Co+P) = 0,001-5,0. De katalysator heeft bij voorkeur een deeltjesdiameter tussen ongeveer 0,5 mm en ongeveer 3 mm, een
10 oppervlak tussen ongeveer 140 m²/g en ongeveer 250 m²/g, een porie-volume tussen ongeveer 0,3 cm³/g en ongeveer 0,9 cm³/g; en een porie-diameter tussen ongeveer 60 Å en ongeveer 140 Å.

De katalysator volgens de uitvinding vertoont een verbeterde isomerisatie zonder dat het gehalte aan aromaten wordt verhoogd, zoals
15 wordt getoond in de voorbeelden die volgen, en is tevens bestand tegen de desactivering door zwavel-, stikstof- en cokes-verontreinigingen.

De katalysator volgens de uitvinding kan volgens de uitvinding als volgt worden bereid.

Er wordt een zeoliet-dragermedium verschaft, dat aanvankelijk de
20 gewenste katalytisch actieve fase, bij voorkeur gallium en chroom, bevat. De elementen gallium en chroom kunnen worden afgezet op of aanwezig zijn op de zeoliet door middel van werkwijzen die bekend zijn uit de stand der techniek, zoals impregneren, uitwisseling, directe synthese en dergelijke. In dit opzicht kan het zeoliet met de metalen
25 geschikt direct worden gesynthetiseerd volgens de werkwijze die wordt beschreven in de hiermee samenhangende en gezamenlijk aangevraagde Amerikaanse octrooiaanvraag 08/055089.

Als de metalen op de zeoliet-drager moeten worden geïmpregneerd heeft het de voorkeur om eerst chroom, gevolgd door gallium, te im-
30 pregneren, zodat een goede verdeling van chroom kan worden gewaarborgd.

Het impregneren wordt bij voorkeur uitgevoerd met een zout van het metaal in een waterig medium. Zouten die de voorkeur hebben omvat-
ten Cr(NO₃)₂.9H₂O en Ga(NO₃)₂.9H₂O, hoewel ook andere zouten geschikt
35 zijn. Door het oplossen van het zout in het waterige medium is een effectieve uitwisseling of impregnatie van het metaal in de moleculai-re zeef mogelijk.

Elke impregnatie wordt bij voorkeur gevolgd door een droogstap.

De droogstap kan worden uitgevoerd bij een temperatuur tussen ongeveer 80°C en ongeveer 150°C, bij voorkeur bij ongeveer 120°C, onder een stroom lucht met een hoeveelheid waterdamp, die overeenkomt met ongeveer 0,5 kg H₂O/uur-kg katalysator, gedurende een periode van ongeveer 1 uur tot ongeveer 6 uur.

De zeoliet-drager volgens de uitvinding wordt voorzien van een zodanige hoeveelheid gallium en chroom, dat de uiteindelijke katalysatorsamenstelling is voorzien van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 5,0 gew.% van elk metaal in oxide-vorm. De zeoliet-drager heeft tevens bij voorkeur een resulterende Si/M-atoomverhouding, waarbij M de totale hoeveelheid metaal van de actieve fase is, van ongeveer 0,01 tot ongeveer 5,0.

Na het opnemen van de metalen, die in de vorm van een oxide kunnen zijn, wordt de drager met metaal gemengd met het aluminiumoxide-gel-matrixmateriaal teneinde een in hoofdzaak homogene pasta te vormen. Op dit punt kan de pasta worden geëxtrudeerd of anderzijds tot elke gewenste vorm worden gevormd, zoals bijvoorbeeld cilindrische, driezijdige en/of vierzijdige vormen, granules, deeltjes of elke andere vorm waarin het katalysatorsysteem volgens de onderhavige uitvinding naar wens wordt verschaft, welke gedaanten en/of vormen hierin gezamenlijk als katalysator-elementen worden aangeduid.

Vervolgens worden de katalysator-elementen geïmpregneerd met (een) waterige oplossing(en) dat(die) een mengsel bevat(ten) van de zouten van de gewenste metalen uit de groepen VIII, VIB en VA. Zoutoplossingen die de voorkeur hebben omvatten Mo₇O₂₃(NH₄)₆.4H₂O (ammoniumheptamolybdaat); Co(NO₃)₂.6H₂O (kobaltnitraat); H₃PO₄ (fosforzuur) en dergelijke. Daarna worden de geïmpregneerde katalysator-elementen gedroogd zoals hierboven is beschreven, waarbij de gewenste metalen afgezet of geïmpregneerd op de matrix achterblijven. Natuurlijk kunnen de gewenste metalen op talrijke andere manieren, die bekend zijn bij een deskundige, worden opgenomen of afgezet. Verder kunnen de metalen desgewenst vóór het mengen met het dragermedium in de matrix worden opgenomen.

Zodra de gewenste metalen zich zowel in de matrix als op het dragermedium op hun plaats bevinden worden de katalysator-elementen gecalcineerd volgens de uitvinding, waarbij het uiteindelijke katalysatorproduct wordt verschaft.

Tijdens de calcineringsprocedure migreert een gedeelte van het

gallium, dat oorspronkelijk aanwezig is op de zeoliet-drager, naar het aluminiumoxidegel- (matrix) -gedeelte van de katalysator, teneinde de hiervoor genoemde oppervlakte-verhoudingen met betrekking tot gallium te verschaffen. De matrix van de uiteindelijke katalysator omvat dus
5 een aluminiumoxide-matrix die gallium bevat, naast kobalt, molybdeen en fosfor welke, zoals hiervoor vermeld, kritiek zijn bij het verschaffen van de gewenste werking van het katalysatorsysteem volgens de uitvinding.

Volgens de uitvinding wordt het calcineren uitgevoerd bij een
10 temperatuur van ongeveer 600°C, gedurende een periode van ongeveer 6 uur, onder een stroom lucht met een hoeveelheid waterdamp, die overeenkomt met ongeveer 0,5 kg H₂O/uur-kg katalysator. Het calcineren wordt bij voorkeur in twee stappen uitgevoerd. De eerste calcineringsstap wordt gedurende ongeveer 1-6 uur bij ongeveer 120°C tot ongeveer
15 350°C uitgevoerd en de tweede stap wordt gedurende ongeveer 1-6 uur bij ongeveer 350°C tot ongeveer 700°C uitgevoerd.

Het proces, zoals hierboven weergegeven, verschaft de katalysator volgens de uitvinding, die een uitstekende isomerisatie van de nafta-voeding zonder een toegenomen productie van aromaten levert en waarbij
20 de katalysator bestand is tegen de desactivering door zwavel, stikstof en cokes. Volgens het proces wordt gallium van het dragermedium naar de matrix overgebracht, waar het behulpzaam is bij het verschaffen van de verbeterde eigenschappen van de katalysator. Volgens de uitvoeringsvorm van de uitvinding die de meeste voorkeur heeft verschaft
25 het overgebrachte gallium, samen met kobalt, molybdeen en fosfor van de matrix, de verbeterde vermindering van en bestendigheid tegen zwavel- en stikstof-verontreinigingen in de voeding en verschaft deze de uitstekende activiteit van de katalysator met betrekking tot de gewenste isomerisatie-reactie, zonder dat de productie van aromaten
30 toeneemt, zodat verbeterde producten met een hoger octaangetal worden verkregen.

Bij het in gebruik zijn wordt de katalysator bij voorkeur onder procesomstandigheden, die effectief zijn voor het verschaffen van de gewenste reactie, waaronder gewoonlijk een druk van ongeveer 1 bar tot
35 ongeveer 50 bar, een temperatuur van ongeveer 250°C tot ongeveer 450°C, een ruimtesnelheid van ongeveer 0.1 tot ongeveer 3 uur⁻¹, een verhouding van teruggevoerd gas van ongeveer 30 tot ongeveer 1000 standaard l/l voeding en een verhouding van teruggevoerde vloeistof

van ongeveer 1 tot ongeveer 10 l/l voeding, met de voeding in contact gebracht. Bij de toevoer van de reactiestap wordt, afhankelijk van de totale druk, een minimale partiële waterstofdruk van ongeveer 0,5 bar tot ongeveer 40 bar ingesteld, hetgeen in het algemeen een waterstof-
5 zuiverheid van ongeveer 50% in de terugvoerstroom vertegenwoordigt.

De katalysator volgens de uitvinding wordt bij voorkeur in een aantal reactiestappen, die aangebracht kunnen zijn in een gefixeerd bed en/of een gecombineerd bed, in een reactor geïnstalleerd. Het proces kan een of meer reactiestappen, schakel-reactiestappen, het
10 terugvoeren van vloeistof en gas en dergelijke, hetgeen allemaal bekend is uit de stand der techniek, omvatten. De katalysator wordt bij voorkeur verschaft met een deeltjesdiameter van ongeveer 0,5 mm tot ongeveer 3,0 mm in een dichte belading.

Tevens kan geschikt een veelvoud van evenwijdige reactoren worden
15 toegepast, samen met een controle of sensor-inrichting om een reactor uit te schakelen als deze rijp is voor regeneratie.

De voeding die de voorkeur heeft, heeft een zwavelgehalte van ongeveer 1 tot ongeveer 8500 ppm, hoewel voedingen met een zwavelgehalte tot ongeveer 50000 ppm naar tevredenheid kunnen worden behan-
20 deld volgens de uitvinding.

Als er hoge zwavelconcentraties in de voeding aanwezig zijn kan een hydro-ontzwavelingsstap nuttig zijn. Er kunnen gebruikelijke hydro-ontzwavelingstechnieken worden toegepast om het zwavelgehalte met een factor van meer dan 60% te verminderen. Een dergelijke ver-
25 laging van het zwavelgehalte gaat echter vaak gepaard met een afname van het octaangetal. Volgens de uitvinding kan een dergelijk ontzwaveld tussenproduct in contact worden gebracht met het katalysatorsysteem volgens de onderhavige uitvinding, opdat een eindproduct wordt verschaft met een verder verlaagd zwavelgehalte, een grotere fractie
30 aan geïsomiseerd product, een hoger octaangetal (dat gewoonlijk ten minste toeneemt tot het oorspronkelijke octaangetal van de voeding en dit mogelijk overschrijdt) en geen aanzienlijk toename van de productie van aromaten. Hydro-ontzwaveling heeft in het algemeen de voorkeur bij voedingen met een zwavelgehalte van meer dan 20000 ppm, bij voor-
35 keur meer dan 1000 ppm en tot ongeveer 50000 ppm.

De voeding die met het katalysatorsysteem volgens de uitvinding in contact moet worden gebracht heeft bij voorkeur een zwavelgehalte van ongeveer 1 ppm tot ongeveer 20000 ppm, hoewel een dergelijke voe-

ding in het algemeen een minimum van ten minste 50 ppm zwavel bevat.

De voeding kan tevens een stikstofgehalte tot ongeveer 200 ppm, bij voorkeur niet meer dan ongeveer 25 ppm, bevatten. Volgens de uitvinding wordt het katalysatorsysteem nagenoeg niet beïnvloed door deze
5 hoeveelheden stikstof en kan deze nuttig zijn bij het verlagen van het stikstofgehalte in de voeding tijdens hydroconversie-processen.

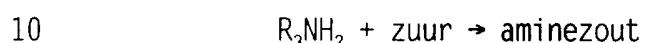
Volgens de onderhavige uitvinding wordt een proces verschaft voor het verlagen van het stikstofgehalte van een voeding en dit proces is met voordeel geschikt om te worden gebruikt volgens het hydro-verwerkingsschema van de onderhavige uitvinding, teneinde de hoeveelheid
10 stikstof waaraan de katalysator volgens de onderhavige uitvinding wordt blootgesteld te verminderen, waardoor de desactivering en/of het vergiftigen van de katalysator als gevolg van stikstof verder wordt beperkt.

Volgens de uitvinding kan een aanvankelijke stikstof-rijke voeding, die een stikstofgehalte van meer dan 10000 ppm (gew.) alsook het hierboven beschreven zwavelgehalte bevat, worden behandeld. Volgens de uitvinding, en met voordeel, kunnen stikstof-rijke voedingen, zoals die welke zijn beschreven, volgens de uitvinding worden behandeld,
15 waarbij een voeding met een lager stikstofgehalte van minder dan of gelijk aan ongeveer 200 ppm, met meer voorkeur minder dan of gelijk aan ongeveer 25 ppm, wordt verschaft.

In figuur 1 wordt een schematische weergave van het stikstof-verwijderingsproces volgens de onderhavige uitvinding getoond. Zoals
25 wordt getoond, wordt de stikstof bevattende voeding, zoals nafta met een hoog stikstofgehalte, in contact gebracht met een zuurbron, bij voorkeur een zure waterige oplossing. Dit contact of mengen resulteert in de verwijdering van stikstof uit de stikstof bevattende nafta in de waterige oplossing. Het mengsel van nafta met een laag stikstofgehalte
30 en stikstof bevattende waterige oplossing wordt vervolgens naar een scheider gevoerd, waar de nafta met een laag stikstofgehalte wordt gescheiden van de stikstof bevattende waterige oplossing en naar een verdere verwerking, bij voorkeur volgens het hydro-verwerkingsschema van de onderhavige uitvinding, wordt gevoerd, terwijl de stikstof
35 bevattende waterige oplossing wordt behandeld volgens de uitvinding, teneinde stikstof te verwijderen en de zuur-concentratie van de waterige oplossing opnieuw op te bouwen zodat deze opnieuw gebruikt kan worden bij het mengen of in contact brengen met nafta met een hoog

stikstofgehalte volgens de uitvinding.

Zonder aan een bepaalde theorie gebonden gewent te zijn wordt aangenomen dat de stikstof, die wordt aangetroffen in nafta met een hoog stikstofgehalte, gewoonlijk de vorm heeft van sterk basische
5 aminen, zoals alifatische aminen die sterkere basen zijn dan ammoniak, aromatische of cyclische aminen zoals aniline, indool of pyridine en dergelijke. Volgens de uitvinding reageren de aminen tijdens het contact met een zuur-oplossing met het zuur, waarbij zouten worden gevormd volgens de volgende algemene formule:



Volgens het voorgaande wordt een voordelige verbetering van de eigenschappen van de stikstof verschaft. Aminen uit de nafta-voeding zijn gewoonlijk riekende vloeistoffen of gassen die oplosbaar zijn in koolwaterstof-oplosmiddelen. De aminezouten die volgens de onderhavige
15 uitvinding worden gevormd zijn echter geurloze, niet-vluchtige vaste stoffen en zijn gewoonlijk onoplosbaar in koolwaterstof-oplosmiddelen. Deze aminezouten zijn echter oplosbaar in water. Het contact of het mengen van nafta met een hoog stikstofgehalte en een zuur-oplossing resulteert dus volgens de uitvinding in de extractie van stikstof in
20 de zuur-oplossing, waarbij nafta met een laag stikstofgehalte en een waterige oplossing, die aminezouten bevat, zoals hierboven is vermeld, worden verschaft.

Volgens het proces van de onderhavige uitvinding worden de nafta met een lager stikstofgehalte en de stikstof bevattende waterige op-
25 lossing vervolgens met voordeel naar een scheider gevoerd, welke elke gebruikelijke olie/water-scheider of enige andere inrichting die bekend is bij een deskundige kan zijn, teneinde de nafta met een laag stikstofgehalte te scheiden van de stikstof bevattende waterige oplossing, zoals gewent wordt volgens de onderhavige uitvinding.

30 Zoals hierboven is vermeld kan de nafta met een laag stikstofgehalte, die nu gewoonlijk en bij voorkeur een stikstofgehalte heeft van minder dan of gelijk aan ongeveer 200 ppm, met meer voorkeur minder dan of gelijk aan ongeveer 25 ppm, vervolgens naar het katalysatorsysteem volgens de onderhavige uitvinding worden gevoerd, hetgeen
35 met voordeel een verbeterde levensduur en activiteit van het katalysatorsysteem volgens de onderhavige uitvinding verschaft, of kan desgewent op een andere wijze worden behandeld.

Volgens de uitvinding kan de stikstof bevattende waterige oplos-

sing vervolgens zodanig worden behandeld, dat de aminezouten op een uit de stand der techniek bekende wijze daaruit worden verwijderd. De waterige oplossing, waaruit de aminezouten zijn verwijderd, wordt vervolgens naar een zuur-aanvulplaats gevoerd waar volgens de onderhavige
5 uitvinding extra zuur wordt toegevoegd, zodat het zuurgehalte tot op het gewenste niveau wordt aangevuld. De teruggevoerde zuur-oplossing kan vervolgens met voordeel volgens de onderhavige uitvinding worden toegepast voor het verder mengen of in contact brengen met de naftastroom met een hoog stikstofgehalte volgens de uitvinding.

10 De stap van het in contact brengen van de nafta met een hoog stikstofgehalte en de zuur-oplossing wordt bij voorkeur uitgevoerd bij omgevingsdruk en -temperatuur. Verder worden de nafta en de zuur-oplossing bij voorkeur gemengd of in contact gebracht in een verhouding van nafta:zuur-oplossing van minder dan of gelijk aan ongeveer 50:50,
15 met meer voorkeur tussen ongeveer 50:50 en ongeveer 30:70 (vol.%).

De zuur-oplossing die volgens het proces van de onderhavige uitvinding in contact wordt gebracht met de nafta met een hoog stikstofgehalte is bij voorkeur een oplossing van een zuur dat wordt gekozen uit de groep van zoutzuur, zwavelzuur, salpeterzuur en mengsels daarvan in water. De concentratie van het zuur in de zuur-oplossing volgens de onderhavige uitvinding bedraagt bij voorkeur ten minste ongeveer 0,001 mol/l, met meer voorkeur ongeveer 0,001 mol/l tot ongeveer 0,010 mol/l.

Volgens de uitvinding heeft het de voorkeur dat de zuur-oplossing die wordt gemengd met de nafta met een hoog stikstofgehalte volgens de onderhavige uitvinding zuur bevat in een hoeveelheid van minder dan of gelijk aan ongeveer tien keer het aanvankelijke stikstofgehalte van de nafta-voeding, op basis van tijdseenheid.

Er dient te worden opgemerkt dat het proces voor het verwijderen van stikstof volgens de onderhavige uitvinding met voordeel geschikt is voor toepassing als een voorbehandelingsstap in verband met het hydro-verwerkingsschema volgens de onderhavige uitvinding. Verder dient te worden opgemerkt dat het proces voor de verwijdering van stikstof volgens de onderhavige uitvinding ook kan worden toegepast voor het verlagen van het stikstofgehalte in voedingen die met behulp van andere processen of katalysatorsystemen behandeld moeten worden.

Het eindproduct na contact met het katalysatorsysteem volgens de uitvinding wordt gekenmerkt als een opgewerkt product met verbeterde

eigenschappen. Het eindproduct vertoont een toename van de isomerisatie met ongeveer 5-20%. Het zwavelgehalte wordt, afhankelijk van het feit of een hydro-ontzwavelingsstap wordt toegepast, in verschillende hoeveelheden verlaagd. Als een hydro-ontzwavelingsstap wordt toegepast kan het zwavelgehalte met meer dan 60%, gewoonlijk tussen ongeveer 60% en ongeveer 70%, worden verlaagd. Als de voeding direct aan de hydroconversie-katalysator volgens de onderhavige uitvinding wordt toegevoerd bedraagt de verlaging van het zwavelgehalte gewoonlijk ten minste ongeveer 20% tot ongeveer 40% maar kan ongeveer 30% tot ongeveer 70% bedragen. Het eindproduct heeft tevens een vrijwel onveranderd aromaat-gehalte en een octaangetal dat hoger is dan ongeveer 85 RON (83 MON). De werkelijke toename van het octaangetal hangt natuurlijk af van de voeding. Zware directe nafta kan gewoonlijk met ongeveer 30 tot ongeveer 40 RON worden verhoogd, terwijl een zware gekraakte nafta-fractie met ongeveer 2 tot ongeveer 10 RON kan worden verhoogd.

Het eindproduct dat voortkomt uit het contact met de hydroconversie-katalysator volgens de uitvinding vertoont tevens een verbeterde destillatie-temperatuur of T90-waarden, zoals wordt gedemonstreerd in de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

In dit voorbeeld wordt de bereiding van twee katalysatoren volgens de uitvinding geïllustreerd. De chemische samenstellingen van de twee katalysatoren worden hieronder in tabel A weergegeven. De katalysatoren werden als volgt bereid.

H-ZSM5-zeoliet werd verschaft als het dragermedium en werd geïmpregneerd met waterige oplossingen van $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. De geïmpregneerde zeoliet werd gecombineerd met een matrix van gamma-aluminiumoxide, teneinde een in hoofdzaak homogene pasta te vormen, die werd geëxtrudeerd en gedroogd. De geëxtrudeerde katalysator-elementen werden vervolgens geïmpregneerd met waterige oplossingen van $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (katalysator #1), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (katalysator #2) en H_3PO_4 . Daarna werd de geïmpregneerde vaste stof gedroogd en gecalcineerd, waarbij de in tabel A beschreven katalysatoren werden verschaft.

Tabel A

| Chemische samenstelling van de katalysator | | |
|--|--|--|
| | CoMoP/Al ₂ O ₃ +GaCr/H-ZSM-5 | NiMoP/Al ₂ O ₃ +GaCr/H-ZSM-5 |
| Al (%) | 18,0 | 16,9 |
| Si (%) | 24,0 | 16,4 |
| Mo (%) | 4,87 | 4,9 |
| Co (%) | 3,10 | 0 |
| P (%) | 1,30 | 0,9 |
| Cr (ppm) | 809 | 612 |
| Ga (ppm) | 3773 | 1210 |
| Ni (%) | 0 | 4,1 |
| Mechanische bestendigheid kg/p | 5,7 | 4,7 |
| Oppervlak (m ² /g) | 204 | 213 |

Door middel van de XPS-techniek werd bepaald dat de oppervlakte-samenstelling van katalysator #1 als volgt was:

Tabel B

| Elementen | % |
|-------------------------|-------|
| Co (2p _{3/2}) | 0,83 |
| Mo (3d) | 1,025 |
| P | 0,54 |
| Al (2p) | 17,43 |
| Si (2p) | 22,68 |
| Ga (2p _{3/2}) | 0,16 |
| Cr (2p _{3/2}) | 0,16 |
| O (1s) | 58,26 |

Voorbeeld II

40

In dit voorbeeld wordt het belang geïllustreerd van het actieve metaal dat aanwezig is op zowel het zeoliet-dragermedium als op de matrix. Er werden drie katalysatoren bereid, zoals wordt getoond in tabel C:

Tabel C

| Katalysator-samenstelling | |
|---------------------------|---|
| Katalysator | Samenstelling |
| A | CoMoP/Al ₂ O ₃ + GaCr/H-ZSM-5 |
| B | CoMoP/Al ₂ O ₃ + H-ZSM-5 |
| C | Al ₂ O ₃ + GaCr/H-ZSM-5 |

Katalysator A is de katalysator die volgens de uitvinding de meeste voorkeur heeft en deze bevat actieve fasen op zowel de matrix als de zeoliet-drager. Katalysator B bevat geen actief metaal op de zeoliet. Katalysator C bevat actief metaal op de zeoliet, maar bevat geen CoMoP-metalen op de matrix, waarnaar slechts een gedeelte van het Ga is overgebracht tijdens het calcineren, zoals hiervoor is beschreven.

De katalysatoren A, B en C werden gebruikt bij de hydroisomerisatie van n-octaan bij een temperatuur van 350°C, een druk van 400 psi, een H₂/n-C₈-verhouding van 7,33 vol./vol. en een LHSV van 3,75 uur⁻¹. De verkregen resultaten worden weergegeven in tabel D.

Tabel D

| | Katalysator A | Katalysator B | Katalysator C |
|---|---------------|---------------|---------------|
| Totale omzetting (%) | 54,46 | 70,68 | 52,22 |
| Gas-opbrengst (%) | 14,87 | 36,35 | 19,43 |
| Vloeistof-opbrengst (C ₅₊) (%) | 39,60 | 34,32 | 33,04 |
| Gasproduct-selectiviteit (%) | 27,30 | 51,43 | 37,21 |
| C ₅₊ -vloeistofproduct-selectiviteit (%) | 72,70 | 48,57 | 63,29 |
| Verzadigde lineaire producten (%) | 5,79 | 9,35 | 5,18 |
| Isomeren C ₅₊ (%) | 49,72 | 32,36 | 38,64 |
| Onverzadigde vloeistofproducten (%) | 0,70 | 1,04 | 0,46 |
| Cyclische producten (%) | 10,55 | 5,43 | 9,10 |
| Aromaten (%) | 5,94 | 0,39 | 9,41 |

Zoals wordt getoond verschaft katalysator A de hoogste selectiviteit met betrekking tot isomeren en heeft deze de minste gasvorming. Katalysator B vertoont een betrekkelijk hoge gasproduct-selectiviteit, maar heeft de laagste isomeervorming, hetgeen wordt gewenst. Katalysator C, geformuleerd volgens een breder aspect van de uitvinding, heeft een lagere totale omzetting en een lagere selectiviteit met betrekking tot C₅₊-vloeistofproducten, maar heeft een goede isomerisatie.

Volgens de uitvinding verschaft katalysator A, met actieve fasen

die zowel Ga + Cr als Co, Mo en P bevatten, dus de beste resultaten.

Katalysator C, eveneens geformuleerd volgens de uitvinding, waarbij gallium wordt overgebracht naar de matrix, geeft eveneens gewenste resultaten.

5

Voorbeeld III

Katalysator A van voorbeeld II werd verder gebruikt bij de hydroisomerisatie van zware verse nafta onder hydroconversie-omstandigheden die overeenkomen met die van voorbeeld II, maar bij verschillende drukken van 150 en 400 psig, teneinde het effect van de druk op het hydroisomerisatieproces volgens de onderhavige uitvinding te demonstreren. De resultaten staan in tabel E.

15

Tabel E

| | Voeding | Producten | |
|-----------------------------------|---------|-----------|---------|
| | | 150 | 400 |
| 20 Druk (psig) | | | |
| API | 58,9 | 58,0 | 61,0 |
| Zwavel (ppm) | 94 | 49 | 25 |
| Stikstof (ppm) | <1 | <1 | <1 |
| Br-getal | <1 | <1 | <1 |
| RVP (psi) | 2,81 | 5,60 | 7,0 |
| 25 RON | 57,9 | 69,6 | 80,0 |
| MON | 57,0 | 69,6 | 80,0 |
| Paraffinen (vol.%) | 56 | 49 | 52 |
| Alkenen (vol.%) | 0 | 1 | 0 |
| Naftenen (vol.%) | 32 | 33 | 31 |
| 30 Aromaten (vol.%) | 12 | 17 | 16 |
| Gesimuleerde destillatie °F (T90) | | | |
| 0/10 | 133/169 | 81/160 | 77/138 |
| 30/50 | 214/248 | 210/244 | 196/239 |
| 35 70/90 | 284/324 | 282/324 | 270/297 |

Zoals wordt getoond verbeterd het proces als de druk toeneemt van 150 naar 400 psig. In het bijzonder worden de verlaging van het zwavelgehalte, de RON, de API-dichtheid en de T90 alle verbeterd. Merk tevens op dat het gehalte aan aromaten en alkenen in hoofdzaak onveranderd blijft, hetgeen gewenst wordt, en dat de dampdruk volgens Reid lager blijft dan 9 psi.

1006263

Voorbeeld IV

Dit voorbeeld illustreert een tweestapsproces met behulp van een in de handel verkrijgbare hydro-ontzwavelingskatalysator en proces, gevolgd door een hydroconversie met behulp van katalysator A van voorbeeld II volgens de uitvinding. De hydro-ontzwaveling werd uitgevoerd bij 340°C en 400 psig, een H₂/HC-verhouding van 500 Nvol./vol. en een LHSV van 1,0 uur⁻¹. De hydroisomerisatie van het tussenproduct werd uitgevoerd bij 330°C, 700 psig, een H₂/HC-verhouding van 500 Nvol./vol. en een LHSV van 0,75 uur⁻¹. De resultaten worden weergegeven in tabel F.

Tabel F

| | | Hydro-ontzwaveling | Hydro-isomerisatie |
|-------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| | Zware gekraakte nafta | Tussenproduct | Eindproduct |
| API | 46,3 | 52,3 | 56,5 |
| Zwavel (ppm) | 8910 | 31 | <20 |
| RON | 77 | 44 | 81 |
| T90 (°F) | 410 | 385 | 334 |
| Br-nr. | 78 | <1 | <1 |
| Opbrengst (gew.%) | | 95 | 90 |

Zoals wordt getoond, wordt het zwavelgehalte verlaagd door de hydro-ontzwaveling en wordt tevens het octaangetal (RON) verlaagd. De katalysator volgens de onderhavige uitvinding herstelt het octaangetal dat verloren is gegaan tot een niveau dat hoger is dan het octaangetal van de voeding, verlaagt verder het zwavelgehalte, verhoogt de API-dichtheid en verlaagt T90, hetgeen allemaal volgens de onderhavige uitvinding wordt gewenst.

Voorbeeld V

Dit voorbeeld illustreert een tweestapsproces dat overeenkomt met voorbeeld IV, maar waarbij een zware FCC-nafta-voeding en katalysator A van voorbeeld II worden toegepast.

De hydro-ontzwaveling werd uitgevoerd bij 340°C, 400 psig, een H₂/HC-verhouding van 500 Nvol./vol. en een LHSV van 1,0 uur⁻¹. De hydroisomerisatie werd uitgevoerd bij 330°C, 700 psig, een H₂/HC-ver-

houding van 500 Nvol./vol. en een LHSV van 0,75 uur⁻¹. De resultaten van dit voorbeeld worden hieronder in tabel G weergegeven.

Tabel G

| | | | | |
|----|-------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| 5 | | | Hydro- ontzwaveling | Hydro- isomerisatie |
| | | Zware FCC-nafta | Tussenproduct | Eindproduct |
| 10 | API | 33,2 | | |
| | Zwavel (ppm) | 3820 | 30 | 28 |
| | RON | 92,8 | 88,1 | 91 |
| | T90 (°F) | 459 | 385 | 455 |
| 15 | Br-nr. | 11 | | |
| | C ₅₊ (gew.%) | | | 94 |

20 Zoals wordt getoond, wordt het zwavelgehalte verder verlaagd door katalysator A en wordt de RON hersteld tot vrijwel de oorspronkelijke waarde.

Voorbeeld VI

25 Dit voorbeeld demonstreert dat een atmosferische directe nafta met een laag zwavelgehalte (60 ppm) kan worden behandeld met de katalysator volgens de onderhavige uitvinding, teneinde de omzetting in meer geschikte, geïsoomereerde koolwaterstofproducten met hoge RON- en MON-waarden en een lage RVP (dampdruk volgens Reid) en een laag
30 gehalte aan aromaten te verschaffen, door de voeding onder de volgende omstandigheden met de katalysator in contact te brengen:

Reactietemperatuur = 280°C - 320°C

Totale druk = 200 psig

Molverhouding van H₂/HC in de voeding = 3

LHSV = 1 - 2 uur⁻¹

35 De voeding wordt met behulp van een gebruikelijke warmteuitwisselaar met de productstroom voorverwarmd voordat deze in contact wordt gebracht met de katalysator volgens de onderhavige uitvinding. Tabel H geeft de volumetrische kookpuntsverdeling (T90), die wordt verkregen na het bereiken van de stationaire toestand van de reactie. De voor-
40 delen die worden verkregen door de toepassing van de katalysator volgens de onderhavige uitvinding kunnen als volgt worden samengevat: lage RVP; goede HDS-activiteit (ontzwaveling); hoog gehalte aan weinig

en gemiddeld geïsomiseerd product met een hoog octaangetal (RON en MON); en het oorspronkelijke gehalte aan aromaten, dat onveranderd blijft tijdens de reactie.

5 Tabel H - voeding- en producteigenschappen

| | Voeding | Product |
|------------------|-----------|-----------|
| 10 Dest. (vol.%) | | |
| IBP - 10 | 36 - 86 | 95 - 98 |
| 30 - 50 | 101 - 117 | 103 - 109 |
| 70 - 90 | 135 - 157 | 114 - 119 |
| FBP | 195 | 125 |
| 15 API-dichtheid | 55 | 65 |
| Octaan RON | 55 | 85 |
| Aromaten (vol.%) | 17 | 17 |
| Zwavel | 60 ppm | 5 ppm |

20

Voorbeeld VII

Dit voorbeeld demonstreert dat lichte fracties van FCC (65°C - 170°C) met een middelmatig zwavelgehalte (600 ppm) ook direct gebruikt
 25 kunnen worden als reguliere voeding voor de katalysator volgens de onderhavige uitvinding, teneinde lichte geïsomeriseerde benzine met een hoge RON en MON, zonder dat aromaten worden geproduceerd, met een goede ontzwaveling en een betere resulterende RVP te produceren.

Het voorbeeld werd uitgevoerd door de voeding onder de volgende
 30 omstandigheden met de katalysator in contact te brengen:

Reactietemperatuur = 320°C - 350°C

Totale druk = 400 psig

Verhouding van H₂/HC in de voeding = 5

LHSV = 0,75 uur⁻¹

35 De voeding werd met behulp van een gebruikelijke warmteuitwisselaar met de productstroom voorverwarmd voordat deze in contact werd gebracht met de katalysator volgens de onderhavige uitvinding. De volumetrische kookpuntsverdeling, die wordt verkregen na het bereiken van de stationaire toestand van de reactie, wordt weergegeven en ver-
 40 geleken in tabel I.

1006263

Tabel I - voeding- en producteigenschappen

| | Voeding | Product |
|----|---------------|-----------|
| 5 | Dest. (vol.%) | |
| | IBP - 10 | 65 - 73 |
| | 30 - 50 | 83 - 95 |
| | 70 - 90 | 107 - 122 |
| | FBP | 148 |
| 10 | API-dichtheid | 57 |
| | Octaan RON | 95,2 |
| | Zwavel | 74 ppm |

15 Het product was een lichte geïsommeriseerde benzine met een hoog RON-getal, een verbeterde RVP en minder zwavel en geen productie van aromaten.

Voorbeeld VIII

20

Dit voorbeeld demonstreert dat de katalysator volgens de uitvinding een zeoliet van het MFI-type (of metallosilikaat) moet bevatten in plaats van andere zeoliet-soorten, vanwege de selectiviteit daarvan met betrekking tot lichte geïsommeriseerde producten uit ofwel directe ofwel zware gekraakte nafta, al dan niet met een hoog zwavelgehalte. In dit voorbeeld, en tevens in de voorbeelden IX-XI die volgen, werden geen kobalt-, molybdeen- en fosformetalen aan de matrix toegevoegd om de invloed van een verandering van de zeoliet duidelijker te demon-

30

Bereiding van een GaCr/HY- (non-MFI) katalysator:

De katalysator wordt bereid volgens een werkwijze die identiek is aan de werkwijze voor het bereiden van de katalysator op basis van MFI. 100 g in de handel verkrijgbare HY-zeoliet wordt geïmpregneerd met waterige oplossingen van $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, totdat een totale hoeveelheid van ongeveer 0,01 gew.% tot 5 gew.% metalen aanwezig is en de atoomverhouding van Ga/Cr in het traject ligt van 1 tot 10. Het geïmpregneerde dragermedium werd gecombineerd met een matrix (aluminiumoxide), zodat een homogene pasta werd gevormd, die werd geëxtrudeerd en vervolgens werd gecalcineerd.

40

Vervolgens werd deze katalysator vergeleken met de katalysator op

basis van MFI volgens de uitvinding, die is gevormd met dezelfde metalen en hoeveelheden en die is bereid volgens een identieke werkwijze op een in de handel verkrijgbare H-ZSM-5-zeoliet. De resultaten worden hieronder in tabel J weergegeven.

5

Tabel J - Activiteit en selectiviteit van de katalysatoren

| | GaCr/HY+aluminiumoxide | GaCr/ZSM-5+aluminiumoxide | |
|----|------------------------------------|---------------------------|-------|
| 10 | Vloeistof-opbrengst (%) | 46.81 | 59.88 |
| 15 | BTX (%) | <1 | <1 |
| | Isomeren C ₅ + (%) | 3.73 | 34.72 |
| | I/C-verhouding | <1 | 1.04 |
| | Gas-opbrengst (%) | 53.19 | 40.12 |
| 20 | C ₁ -C ₄ (%) | 77.28 | 94.55 |
| | C ₃ = (%) | 22.72 | 5.45 |

Tabel J toont duidelijk de verbeterde activiteit, selectiviteit en stabiliteit van de GaCr/ZSM-5-katalysator voor het produceren van lichte geïsoomiseerde benzine uit een overeenkomstige voeding onder
25 dezelfde operationele omstandigheden als werden toegepast voor het uitvoeren van voorbeeld VI, in vergelijking met de ongewenste kraak- en dehydrogeneringsactiviteit die door de GaCr/HY-katalysator onder dezelfde omstandigheden en met dezelfde voeding worden vertoond.

30 Voorbeeld IX

Dit voorbeeld demonstreert dat het dragermedium van de katalysator zowel gallium als chroom moet bevatten teneinde de beste katalytische isomerisatie van de nafta-voeding (al dan niet gekraakt) te ge-
35 ven. Er worden drie katalysatoren bereid, een met alleen gallium (Ga/ZSM-5), een met alleen chroom (Cr/ZSM-5) en de derde met zowel gallium als chroom volgens de uitvinding (GaCr/ZSM-5). Elke katalysator werd zodanig bereid, dat deze respectievelijk dezelfde hoeveelheid gallium, chroom en gallium plus chroom bevat.

40

Bereiding van de Ga/ZSM-5-katalysator:

Deze katalysator wordt bereid volgens een werkwijze die identiek

is aan de werkwijze die werd gebruikt voor het bereiden van de katalysator op basis van GaCr/ZSM-5 volgens de onderhavige uitvinding. 100 g van dezelfde in de handel verkrijgbare H-ZSM-5-zeoliet, die werd gebruikt voor het bereiden van de katalysator op basis van GaCr, wordt geïmpregneerd met een waterige oplossing van $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ als het enige actieve metaal dat aanwezig is. Het geïmpregneerde dragermedium werd gecombineerd met de matrix van aluminiumoxide zodat een homogene pasta werd gevormd, die werd geëxtrudeerd en vervolgens werd gecalcineerd.

10 Bereiding van de Cr/ZSM-5-katalysator:

Deze katalysator wordt bereid volgens een werkwijze die identiek is aan de werkwijze die werd gebruikt voor het bereiden van de katalysator op basis van GaCr/ZSM-5 volgens de onderhavige uitvinding. 100 g van dezelfde in de handel verkrijgbare H-ZSM-5-zeoliet, die werd gebruikt voor het bereiden van de katalysator op basis van GaCr, wordt geïmpregneerd met een waterige oplossing van $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ als het enige actieve metaal dat aanwezig is. Het geïmpregneerde dragermedium werd gecombineerd met de matrix van aluminiumoxide zodat een homogene pasta werd gevormd, die werd geëxtrudeerd en gecalcineerd.

Deze katalysatoren werden vergeleken met de katalysator op basis van GaCr/ZSM-5, die is gevormd met dezelfde metalen en hoeveelheden en is bereid volgens een identieke werkwijze op dezelfde in de handel verkrijgbare H-ZSM-5-zeoliet. De resultaten worden hieronder in tabel K weergegeven.

Tabel K - Activiteit en selectiviteit van de katalysatoren

| | Ga/ZSM-5 + aluminiumoxide | Cr/ZSM-5 + aluminiumoxide | GaCr/ZSM-5 + aluminiumoxide |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Vloeistof-opbrengst (%) | 10,16 | 56,55 | 59,88 |
| BTX (%) | >89 | <1 | <1 |
| Isomeren C ₅ + (%) | 2,13 | 10,62 | 34,72 |
| I/C-verhouding | 1,02 | 1,03 | 1,04 |
| Gas-opbrengst (%) | 89,84 | 43,45 | 40,12 |

Tabel K toont duidelijk de verbeterde activiteit, selectiviteit en stabiliteit van de GaCr/ZSM-5-katalysator volgens de uitvinding voor het produceren van lichte geïsomereerde benzine uit een overeenkomstige voeding onder dezelfde operationele omstandigheden als

werden gebruikt bij het uitvoeren van voorbeeld VI. Ongewenste nevenreacties, zoals de vorming van aromaten in het geval van de Ga/ZSM-5-katalysator en kraak- en dehydrogeneringsactiviteit in het geval van de Cr/ZSM-5-katalysator, worden begunstigd als Ga en Cr niet beide in
5 de uiteindelijke katalysator aanwezig zijn.

Voorbeeld X

De katalysator volgens de onderhavige uitvinding werd geanalyseerd om aan te tonen dat de uiteindelijke katalysator, na activering
10 (of calcineren), op het oppervlak van de katalysator met gallium is verrijkt, waarvan wordt aangenomen dat dit het gevolg is van een migratie van gallium van het dragermedium naar de matrix, teneinde een Ga₂O₃/Al₂O₃-matrix met katalytische activiteit te verschaffen.

15

Bereiding van de GaCr/ZSM-5-katalysator:

100 g van een in de handel verkrijgbare ZSM-5-zeoliet wordt geïmpregneerd met waterige oplossingen van Cr(NO₃)₃.9H₂O en Ga(NO₃)₃.9H₂O,
20 totdat een totale hoeveelheid van ongeveer 0,01 gew.% tot 5 gew.% van die metalen aanwezig is en de atoomverhouding van Ga/Cr in het traject ligt van 1 tot 10. Het geïmpregneerde dragermedium werd gecombineerd met een matrix van aluminiumoxide, zodat een homogene pasta werd gevormd, die werd geëxtrudeerd en vervolgens werd gecalcineerd.

25 Het katalysatoroppervlak met en zonder activering wordt gekarakteriseerd met behulp van een XPS-techniek (röntgen-foto-elektron-spectroscopie). De relatieve overvloed van elementen werd getest met behulp van een Al- α -anode als bron van röntgenstraalemissies. De verkregen resultaten worden weergegeven in tabel L.

Tabel L - XPS-oppervlakte-karakterisering van de katalysator met en zonder calcinering

| | GaCr/ZSM-5 + Al ₂ O ₃ | Gedroogde verse katalysator | Geactiveerd |
|----|--|-----------------------------|-------------|
| 5 | | | |
| | Si/Al-oppervlakteverhouding = | 0,1475 | 0,1711 |
| | Si/Ga-oppervlakteverhouding = | 8,5968 | 7,4750 |
| 10 | Si/Cr-oppervlakteverhouding = | 42,98 | 37,37 |
| | Ga/Si+Al+Cr-oppervlakteverhouding = | 0,015 | 0,020 |
| | Specifiek BET-oppervlak = 300 ± 10 m ² /g | | |

De verse katalysator die alleen is gedroogd heeft minder gallium op het oppervlak van de katalysator (hoge Si/Ga-verhouding) dan de geactiveerde katalysator (lage Si/Ga-verhouding). De geactiveerde katalysator had ook minder aluminium en meer chroom op het oppervlak. De activeringsstap zorgt dus voor gallium-verrijking op het oppervlak van de katalysator als gevolg van de migratie van gallium naar de matrix, waardoor de katalytische activiteit van de matrix toeneemt.

Voorbeeld XI

Dit voorbeeld demonstreert dat de migratie van gallium naar de matrix voor het vormen van Ga₂O₃/Al₂O₃ van de matrix een katalytisch actieve fase maakt, die het uiteindelijke katalytische systeem meer activiteit verleent.

Om deze test uit te voeren wordt een monster van een Ga₂O₃/Al₂O₃-mengsel bereid volgens een gebruikelijke werkwijze en onder dezelfde reactie-omstandigheden als in voorbeeld VI in de reactor geplaatst.

Onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld VI wordt een andere test uitgevoerd, waarbij niet geëxtrudeerde (geen aluminiumoxide-gehalte) GaCr/ZSM-5 als katalysator wordt gebruikt.

De verkregen resultaten werden vergeleken met voorbeeld VI.

Tabel M toont duidelijk dat de katalysator GaCr/ZSM-5 + Al₂O₃ volgens de uitvinding meer activiteit vertoont voor deze reactie dan de som van de activiteiten die wordt waargenomen met het eenvoudige mengsel van de GaCr/ZSM-5-katalysator en Ga₂O₃/Al₂O₃, met minder gas-opbrengst en significant meer productie van isomeren. Het mengsel vertoonde ook meer aromaten en cokes-vorming. Deze vergelijking demonstreerde verder dat de katalysator volgens de uitvinding stabiel is en selectiever is voor dit proces.

Tabel M - Activiteit en selectiviteit van de katalysatoren
 Kwaliteitsproduct-verdeling
 (Duur van de test = 6 uur)

| | Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | GaCr/ZSM-5 | GaCr/ZSM-5+Al ₂ O ₃ |
|----|--|------------|---|
| 5 | | | |
| | 3,58 | 43,88 | 52,18 |
| | 14,01 | 25,63 | 19,43 |
| 10 | 85,99 | 74,37 | 80,57 |
| | 0,01 | 28,76 | 30,80 |
| | >0,01 | 1,48 | 2,11 |
| | 98,57 | 10,64 | 8,15 |
| 15 | >0,05 | 1,53 | 4,85 |
| | >0,01 | 0,78 | 1,88 |
| | 1,34 | 2,89 | 4,56 |

20 Deze resultaten bevestigen duidelijk de regenereerbaarheid, stabiliteit en reproduceerbaarheid van de katalysator die is bereid volgens de onderhavige uitvinding.

Voorbeeld XII

25

Dit voorbeeld illustreert de verwijdering van stikstof uit een FCC-C8+-nafta-fractie-voeding met een hoog stikstofgehalte volgens de uitvinding.

30 Een nafta-voeding met een aanvankelijk stikstofgehalte van 91 ppm (gew.), 84,3 ppm (gew.) als basische stikstof, werd in contact gebracht met waterige oplossingen van zoutzuur met concentraties van 0,001 en 0,010 mol/l. De nafta-voeding met het hoge stikstofgehalte werd in verhoudingen van nafta:zuur-oplossing van 50:50 (vol.%) en 30:70 (vol.%) met de zoutzuur-oplossingen in contact gebracht. Na het
 35 aanvankelijke contact werd nafta met een laag stikstofgehalte alsook een aminezout bevattende waterige oplossing verschaft. Het stikstofgehalte van de nafta met een laag stikstofgehalte werd gemeten en de hydro-denitrificatie (HDN) in termen van gewichtsprocent werd berekend. De bijgevoegde figuren 2 en 3 illustreren de resultaten van
 40 deze tests voor verhoudingen van nafta:zuur-oplossing van respectievelijk 50:50 en 30:70.

Uit figuur 2 blijkt dat de verblijftijd bij een zuur-concentratie van 0,010 mol/l en een verhouding van nafta:zuur-oplossing van 50:50

geen significante invloed had op de HDN-waarden.

Uit figuur 3 blijkt dat door het verlagen van de verhouding van nafta:zuur-oplossing tot 30:70 ook bij een zuur-concentratie van 0,001 mol/l uitstekende resultaten worden verkregen.

- 5 Er werd een extra stikstofverwijderingsproces uitgevoerd, waarbij een hogere zuur-concentratie in de zuur-oplossing en tevens een hogere verhouding van nafta:zuur-oplossing, namelijk een verhouding van 70:30, werden toegepast. In tabel N worden de resultaten van de voorgaande stikstofverwijderingstests weergegeven.

Tabel N - Voorbeeld XII. Evaluatie van de verwijdering van stikstof uit een FCC-C8+-fractie

| Test | Verhouding nafta/ zuur-oplossing | Concentratie | Tijd | Tot. N2 | Bas. N2 | Zwavel | Tot. Cl | Anorg. Cl |
|---------|-------------------------------------|--------------------|-------|---------|---------|--------|---------|-----------|
| | % vol./vol. | Op1.(HCl) N(mol/l) | (min) | wppm | wppm | wppm | wppm | wppm |
| Voeding | - | - | - | 91.0 | 84.3 | 1045.4 | 0 | 0 |
| 1 | 50/50 | 0.010 | 0 | 25.9 | 11.9 | - | - | - |
| 2 | 50/50 | 0.010 | 5 | 24.2 | 14.9 | - | - | - |
| 3 | 50/50 | 0.010 | 10 | 25.7 | 17.6 | - | - | - |
| 4 | 50/50 | 0.010 | 15 | 27.0 | 12.4 | - | - | - |
| 5 | 50/50 | 0.010 | 30 | 25.8 | - | - | - | - |
| 6 | 50/50 | 0.001 | 0 | 67.3 | 63.2 | - | - | - |
| 7 | 50/50 | 0.001 | 5 | 100.0 | 86.9 | - | - | - |
| 8 | 50/50 | 0.001 | 10 | 96.7 | 86.0 | - | - | - |
| 9 | 50/50 | 0.001 | 15 | 89.6 | 76.5 | - | - | - |
| 10 | 50/50 | 0.001 | 30 | 104.5 | - | - | - | - |
| 11 | 30/70 | 0.010 | 0 | 19.2 | - | - | - | - |
| 12 | 30/70 | 0.010 | 5 | 17.6 | - | - | - | - |
| 13 | 30/70 | 0.010 | 10 | 17.4 | - | - | - | - |
| 14 | 30/70 | 0.010 | 15 | 16.7 | - | - | - | - |
| 15 | 30/70 | 0.010 | 30 | 17.6 | - | - | - | - |
| 16 | 30/70 | 0.001 | 0 | 55.5 | 49.0 | - | - | - |
| 17 | 30/70 | 0.001 | 5 | 44.8 | 38.8 | - | - | - |
| 18 | 30/70 | 0.001 | 10 | 40.8 | 34.3 | - | - | - |
| 19 | 30/70 | 0.001 | 15 | 41.3 | 31.3 | - | - | - |
| 20 | 30/70 | 0.001 | 30 | 39.6 | 26.7 | - | - | - |
| 41 | 50/50 | 0.010 | 0 | 17.8 | 11.3 | 1028.0 | 0.82 | 0.74 |
| 42 | 50/50 | 0.010 | 5 | 15.2 | 10.4 | 1027.0 | 2.50 | 2.29 |
| 43 | 50/50 | 0.010 | 10 | 18.4 | 11.6 | 1000.0 | 0.72 | 0.65 |
| 44 | 50/50 | 0.010 | 15 | 20.9 | 12.4 | 1000.0 | 1.80 | 1.62 |
| 45 | 30/70 | 0.010 | 5 | 12.7 | 6.2 | 1130.0 | 0.78 | 0.70 |
| 46 | 70/30 | 0.010 | 5 | 16.4 | 5.7 | 1220.0 | 0.86 | 0.79 |

5

10

15

20

25

30

35

Tabel N (vervolg) - Voorbeeld XII. Evaluatie van de verwijdering van stikstof uit een FCC-C8+-fractie

| Test | Verhouding nafta/ zuur-oplossing | Concentratie | Tijd | Tot. N2 | Bas. N2 | Zwavel | Tot. C1 | Anorg. C1 |
|------|-------------------------------------|--------------------|-------|---------|---------|--------|---------|-----------|
| | % vol./vol. | Op1.(HCl) N(mol/l) | (min) | wppm | wppm | wppm | wppm | wppm |
| 47 | 50/50 | 0.020 | 5 | 14,1 | 5,0 | 1030,0 | 0,81 | 0,74 |
| 48 | 30/70 | 0.020 | 5 | 7,4 | 4,0 | 977,0 | 0,78 | 0,71 |
| 49 | 70/30 | 0.020 | 5 | 23,3 | 14,4 | 985,0 | 0,73 | 0,66 |
| 50 | 50/50 | 0.030 | 5 | 14,2 | 5,6 | 1041,0 | 0,34 | 0,32 |
| 51 | 30/70 | 0.030 | 5 | 12,6 | 5,2 | 1080,0 | 0,22 | 0,19 |
| 52 | 70/30 | 0.030 | 5 | 23,8 | 14,1 | 1097,0 | 0,17 | 0,14 |
| 53 | 50/50 | 0.040 | 5 | 13,1 | 4,6 | 1039,0 | 0,20 | 0,17 |
| 54 | 30/70 | 0.040 | 5 | 10,3 | 4,4 | 1040,0 | 0,22 | 0,19 |
| 55 | 70/30 | 0.040 | 5 | 15,4 | 13,8 | 1014,0 | 0,21 | 0,19 |
| 56 | 50/50 | 0.050 | 5 | 17,3 | 4,7 | 1080,0 | 0,23 | 0,19 |
| 57 | 30/70 | 0.050 | 5 | 11,6 | 4,5 | 1000,0 | 0,22 | 0,20 |
| 58 | 70/30 | 0.050 | 5 | 15,7 | 6,0 | 1029,0 | 0,21 | 0,19 |

5

10

15

20

Uit tabel N blijkt dat de efficiëntie van de stikstofverwijdering niet significant verbetert als de zuur-concentratie wordt verhoogd tot meer dan 0,010 mol/l. Verder gaf een toename van de verhouding van nafta:zuur-oplossing tot 70:30 geen verhoudingsgewijs gunstige resultaten.

Voorbeeld XIII

Dit voorbeeld illustreert het stikstofverwijderingsproces volgens de onderhavige uitvinding, waarbij een nafta-voeding met een kooktraject voor het volledige FCC-gebied wordt gebruikt. In dit voorbeeld werd het stikstofverwijderingsproces bij twee niveaus van de zuurconcentratie, namelijk 0,010 mol/l en 0,001 mol/l, en bij een verhouding van nafta:zuur-oplossing van 50:50 uitgevoerd. De onderstaande tabel 0 geeft de resultaten van deze processen.

Tabel 0 - Voorbeeld XIII. Evaluatie van de verwijdering van stikstof uit nafta met een kooktraject voor het volledige FCC-gebied

| Test | Verhouding nafta/ zuur-oplossing | Concentratie | Tijd | Tot. N ₂ | Bas. N ₂ |
|---------|-------------------------------------|-------------------------|--------|---------------------|---------------------|
| | % vol./vol. | Op1. (HCl) N (mol/l) | (min.) | wppm | wppm |
| Voeding | - | - | - | 88,8 | 80,6 |
| 1 | 50/50 | 0,010 | 0 | 17,1 | 8,9 |
| 2 | 50/50 | 0,010 | 5 | 19,0 | 10,8 |
| 3 | 50/50 | 0,010 | 10 | 19,7 | 11,5 |
| 4 | 50/50 | 0,010 | 15 | 19,5 | 11,3 |
| 5 | 50/50 | 0,010 | 30 | 89,9 | 76,1 |
| 6 | 50/50 | 0,001 | 0 | 69,9 | 58,2 |
| 7 | 50/50 | 0,001 | 5 | 73,5 | 61,7 |
| 8 | 50/50 | 0,001 | 10 | 78,7 | 68,0 |
| 9 | 50/50 | 0,001 | 15 | 80,1 | 71,3 |
| 10 | 50/50 | 0,001 | 30 | 22,7 | 14,5 |
| 11 | 30/70 | 0,010 | 0 | 10,3 | 2,1 |
| 12 | 30/70 | 0,010 | 5 | 44,1 | 35,9 |
| 13 | 30/70 | 0,010 | 10 | 37,6 | 29,4 |
| 14 | 30/70 | 0,010 | 15 | 13,4 | 5,2 |
| 15 | 30/70 | 0,010 | 30 | 27,8 | 19,6 |
| 16 | 30/70 | 0,001 | 0 | 38,2 | 31,5 |

Zoals hierboven in tabel 0 wordt getoond demonstreren deze resultaten dezelfde patronen als hierboven in voorbeeld XII werden waargenomen. Dit is zoals verwacht, omdat de C8-fractie van de nafta

voor het volledige traject ongeveer 10 volumeprocent vertegenwoordigt en het stikstofgehalte van deze lichte fractie minder is dan 1 gew.-ppm, zoals blijkt uit het gebruikelijke stikstofgehalte in de verdelingskromme van de FCC-fracties, welke als figuur 4 is bijgevoegd.

5 Ten aanzien van het lage stikstofgehalte van de C8-fractie van de nafta met het volledige traject wordt een effectieve vermindering van het stikstofgehalte met de zuur-oplossing tot stand gebracht bij de gebruikte verhouding van 50:50, waarbij een kleine verbetering van de stikstofverwijdering wordt verschaft als de nafta-voeding met het

10 volledige traject wordt gebruikt. De bijgevoegde figuur 5 illustreert deze vergelijking tussen de resultaten van de voorbeelden XII en XIII.

Voorbeeld XIV

15 Dit voorbeeld demonstreert een stikstofverwijderingsproces volgens de onderhavige uitvinding, waarbij instabiele nafta uit een FLEXI-COKER-eenheid wordt gebruikt. In dit voorbeeld werd de zuurconcentratie tussen 0,01 mol/l en 0,1 mol/l gevarieerd, bij verhoudingen van de nafta:zuur-oplossing van 50:50 en 30:70 en een verblijftijd van vijf uur. De bijgevoegde figuur 6 illustreert dat de meeste

20 basische stikstof wordt verwijderd (97 gew.%), zelfs bij een zuurconcentratie van 0,01 mol/l. Tevens wordt waargenomen dat er geen aanzienlijke toename van de extractie van stikstof tot stand wordt gebracht als de zuurconcentratie tot hoger dan 0,01 mol/l wordt verhoogd of als de verhouding van de nafta:zuur-oplossing wordt verlaagd.

25 In dit voorbeeld werd de nafta met een laag stikstofgehalte, die is geproduceerd volgens de uitvinding, ook onderzocht op een toename van het chloorgehalte. De resultaten worden hieronder in tabel P weergegeven. Zoals wordt getoond was er in de meeste gevallen slechts

30 een kleine toename, in de orde van grootte van minder dan één ppm (gew.) chloor met betrekking tot de aanvankelijke hoeveelheid in de nafta. Verder was dit extra chloor in een anorganische vorm, hetgeen aangeeft dat het waarschijnlijk is dat dit extra chloor afkomstig is van sporen van de zuur-oplossing die achterblijft in de nafta-voeding.

Tabel P - Voorbeeld XIV. Verwijdering van stikstof uit coker-nafta (HKN)

| Test | Verhouding nafta/ zuur-oplossing | Concentratie | Tijd | Tot. N2 | Bas. N2 | Zwavel | Tot. Cl | Anorg. Cl |
|---------|-------------------------------------|--------------------|-------|------------|------------|--------|---------|-----------|
| | % vol./vol. | Op1.(HCl) N(mol/l) | (min) | wppm | wppm | wppm | wppm | wppm |
| Voeding | - | - | - | 126.C 0 | 107.1 C | 8590 | 0.17 | 0.16 |
| 5 | 50/50 | 0.010 | 5 | 25.30 | 2.68 | 6920 | 3.70 | 3.62 |
| 10 | 70/30 | 0.010 | 5 | 25.80 | 2.13 | - | - | - |
| 15 | 50/50 | 0.020 | 5 | 24.00 | 1.96 | 8840 | 0.19 | 0.17 |
| | 70/30 | 0.020 | 5 | 25.10 | 1.96 | - | - | - |
| 20 | 50/50 | 0.030 | 5 | 25.70 | 2.10 | 8910 | 0.17 | 0.16 |
| | 70/30 | 0.030 | 5 | 29.00 | 2.13 | - | - | - |
| 25 | 50/50 | 0.040 | 5 | 24.60 | 2.20 | 8460 | 0.39 | 0.37 |
| | 70/30 | 0.040 | 5 | 25.00 | 2.17 | - | - | - |
| 30 | 50/50 | 0.050 | 5 | 25.00 | 1.49 | 8550 | 1.50 | 1.44 |
| | 70/30 | 0.050 | 5 | 22.50 | 1.78 | 8820 | 2.30 | 2.22 |
| | 50/50 | 0.100 | 5 | 25.40 | 2.15 | 8610 | 2.14 | 2.09 |
| | 70/30 | 0.100 | 5 | 24.10 | <1 | 8660 | 1.86 | 1.80 |

Zoals wordt getoond in tabel P verhogen de insignificante toenames van het chloorgehalte in de nafta-voeding met een laag stikstofgehalte, verkregen volgens de onderhavige uitvinding, de chloorgehalten niet tot enig punt buiten het verwachte concentratie-traject.

5

Voorbeeld XV

In dit voorbeeld werd benzine van een FCC-hartfractie (193-271°F), met een stikstofgehalte van 7 gew.-ppm en extra eigenschappen zoals getoond in de onderstaande tabel Q, behandeld met behulp van een katalysatorsysteem volgens de onderhavige uitvinding.

Tabel Q

| Karakterisering van de voeding van voorbeeld XV | |
|---|-----------|
| Nafta-fractie | 193-271°F |
| Percentage van het volledige traject | |
| Volumeprocent | 19,8 |
| Gewichtsprocent | 20,2 |
| Productiesnelheid, bpsd | 8000 |
| Specifieke dichtheid | 0,764 |
| API-dichtheid | 53,6 |
| Zwavel, wppm | 1783 |
| Stikstof, wppm | 7 |
| Broomgetal | 53,2 |
| Paraffinen, vol.% | 5,93 |
| Isoparaffinen, vol.% | 20,7 |
| Alkenen, vol.% | 24,9 |
| Naftenen, vol.% | 25,7 |
| Aromaten, vol.% | 22,8 |
| Octaan-RON/MON | 85,7/77,9 |
| RVP, psig | 2,11 |
| Destillatie, °F | geschat |
| Vol.% | |
| IBP/5 | -/185 |
| 10/30 | 193/210 |
| 50/70 | 235/245 |
| 90/95 | 275/285 |
| FBP | - |

Een reactor werd gevuld met een katalysator die bestaat uit één-derde van een in de handel verkrijgbare hydro-behandelingskatalysator en tweederde ISAL-katalysator (ISAL is een handelsmerk van Intevp, S.A.). De bedrijfsomstandigheden omvatten een partiële waterstofdruk van 290 psig, een reactortemperatuur van 635°F en een ruimtesnelheid van 1,5 uur⁻¹. De karakteristieken van het eindproduct van dit proces

worden weergegeven in de onderstaande tabel R. In dit voorbeeld werd het zwavelgehalte verlaagd van 1783 gew.-ppm tot 7 gew.-ppm en werd het alkeen-gehalte verlaagd van 24,9 vol.% tot 2,8 vol.%. Het octaangetal bleef vrijwel constant. Er dient te worden opgemerkt dat een product met dergelijke eigenschappen een uitstekende gereformeerde benzine-component is.

Tabel R

| Karakterisering van de ISAL-producten van voorbeeld XV | |
|--|---------------------|
| Stap | ISAL-hydroconversie |
| Vloeistof-opbrengst (C5+) | |
| Volumeprocent | 95,2 |
| Gewichtsprocent | 94,8 |
| Specifieke dichtheid | 0,7613 |
| API-dichtheid | 54,4 |
| Zwavel, wppm | 7 |
| Stikstof, wppm | <1 |
| Broomgetal | <1 |
| Paraffinen, vol.% | 49,5 |
| Alkenen, vol.% | 2,8 |
| Naftenen, vol.% | 24,7 |
| Aromaten, vol.% | 23,0 |
| Octaan-RON/MON | 81,4/77,9 |
| RVP, psig | 4,0 |
| Destillatie, °F | geschat |
| Vol.% | |
| IBP/5 | -/162 |
| 10/30 | 173/215 |
| 50/70 | 228/240 |
| 90/95 | 275/287 |
| FBP | - |

Deze uitvinding kan andere uitvoeringsvormen hebben of op andere manieren worden uitgevoerd zonder af te wijken van de geest of de essentiële kenmerken daarvan. De onderhavige uitvoeringsvorm moet derhalve in alle opzichten als illustratief en niet als beperkend worden beschouwd, waarbij de omvang van de uitvinding wordt weergegeven door de bijgevoegde conclusies en alle veranderingen, die binnen de betekenis of het equivalentie-traject vallen, daarmee worden omvat.

Conclusies

1. Proces voor het opwerken van een zware nafta-voeding, die rijk is aan stikstof en zwavel, dat de stappen omvat van:

5 het verschaffen van een nafta-voeding met een aanvankelijk stikstofgehalte, een aanvankelijk zwavelgehalte en een aanvankelijk octaangetal;

 het in contact brengen van de nafta-voeding met een zuurbron voor het verschaffen van een voeding met een stikstofgehalte, dat lager is dan het aanvankelijke stikstofgehalte;

10 het in contact brengen van de voeding met het verlaagde stikstofgehalte met een hydroconversie-katalysatorsysteem onder een atmosfeer van waterstof en bij een zodanige temperatuur en druk, dat een eindproduct wordt verschaft met een uiteindelijk stikstofgehalte dat lager is dan het aanvankelijke stikstofgehalte, een uiteindelijk zwavelgehalte dat lager is dan het aanvankelijke zwavelgehalte en met een uiteindelijk octaangetal dat in hoofdzaak gelijk is aan of hoger is dan het aanvankelijke octaangetal van de voeding, en waarbij het eindproduct een verhoogd gehalte aan geïsommeriseerde componenten en nagenoeg geen toename van het gehalte aan aromaten, ten opzichte van de voeding, heeft.

2. Proces volgens conclusie 1, waarbij het katalysatorsysteem omvattende:

20 een katalytisch actieve matrix;

 een dragermedium dat is verdeeld door de matrix en dat bestaat uit een silicium-achtig moleculair zeefmateriaal; en

 een katalytisch actieve fase die aanwezig is op het dragermedium en die bestaat uit een eerste metaal dat wordt gekozen uit groep IIIA van het Periodiek Systeem der Elementen en een tweede metaal dat wordt gekozen uit groep VIB van het Periodiek Systeem der Elementen.

3. Proces volgens conclusie 1 of 2, waarbij de voeding een aanvankelijk zwavelgehalte heeft tussen ongeveer 1 ppm en ongeveer 20000 ppm.

30

4. Proces volgens conclusie 3, waarbij het uiteindelijke zwavelgehalte ongeveer 30% tot ongeveer 60% lager is dan het aanvankelijke zwavelgehalte.

5. Proces volgens een der conclusies 1-4, waarbij het uiteindelijke octaangetal ongeveer 2 tot ongeveer 40 hoger is dan het aanvankelijke octaangetal.

5 6. Proces volgens een der conclusies 1-5, waarbij de voeding een zware directe nafta is en waarbij het uiteindelijke octaangetal ongeveer 30 tot ongeveer 40 hoger is dan het aanvankelijke octaangetal.

10 7. Proces volgens een der conclusies 1-6, waarbij de voeding een zware gekraakte nafta is en waarbij het uiteindelijke octaangetal ongeveer 2 tot ongeveer 10 hoger is dan het aanvankelijke octaangetal.

15 8. Proces volgens conclusie 2, waarbij de matrix een oppervlak heeft tussen ongeveer $50 \text{ m}^2/\text{g}$ en ongeveer $290 \text{ m}^2/\text{g}$ en waarbij het dragermedium een oppervlak heeft tussen ongeveer $250 \text{ m}^2/\text{g}$ en ongeveer $1200 \text{ m}^2/\text{g}$.

9. Proces volgens conclusie 2 of 8, waarbij de matrix een eerste metaal en een tweede metaal, gekozen uit groep IIIA van het Periodiek Systeem der Elementen, omvat.

20 10. Proces volgens conclusie 9, waarbij het eerste metaal aluminium en het tweede metaal gallium is.

25 11. Proces volgens conclusie 9, waarbij de matrix verder een derde metaal, gekozen uit groep VIII, een vierde metaal, gekozen uit groep VIB, en een vijfde metaal, gekozen uit groep VA van het Periodiek Systeem der Elementen, omvat.

30 12. Proces volgens conclusie 11, waarbij het eerste metaal aluminium is, het tweede metaal gallium is, het derde metaal wordt gekozen uit de groep die bestaat uit kobalt, nikkel en mengsels daarvan, het vierde metaal wordt gekozen uit de groep die bestaat uit molybdeen, chroom en mengsels daarvan en het vijfde metaal fosfor is.

13. Proces volgens conclusie 11 of 12, waarbij het derde metaal kobalt en het vierde metaal molybdeen is.

14. Proces volgens een der conclusies 1-13, waarbij de contactstap de stappen omvat van het mengen van de voeding met een zuur-oplossing met een gewenste zuur-concentratie, zodat een mengsel van de voeding met een verlaagd stikstofgehalte en een stikstof bevattende oplossing wordt gevormd, en het scheiden van de voeding met een
5 lager stikstofgehalte van de stikstof bevattende oplossing.

15. Proces volgens conclusie 14, dat verder de stappen omvat van het behandelen van de stikstof bevattende oplossing, teneinde de stikstof te verwijderen en een zuur-oplossing te verschaffen, en het herhalen van de contactstap.
10

16. Proces volgens conclusie 15, waarbij de stikstof bevattende oplossing een stikstofzout bevat en waarbij de behandelstap bestaat uit het verwijderen van het stikstofzout en het toevoegen van voldoende zuur, zodat de zuur-oplossing weer de gewenste zuur-concentratie heeft.
15

17. Proces volgens een der conclusies 14-16, waarbij de mengstap het mengen van de voeding en de zuur-oplossing in een volumeverhouding van voeding:oplossing van minder dan of gelijk aan ongeveer 50:50 omvat.

18. Proces volgens een der conclusies 14-17, waarbij de mengstap het mengen van de voeding en de zuur-oplossing in een volumeverhouding van voeding:oplossing van ongeveer 50:50 tot ongeveer 30:70 omvat.
20

19. Proces volgens een der conclusies 14-18, waarbij de gewenste zuur-concentratie ten minste ongeveer 0,001 mol/liter bedraagt.
25

20. Proces volgens een der conclusies 14-19, waarbij de gewenste zuur-concentratie tussen ongeveer 0,001 mol/liter en ongeveer 0,01 mol/liter ligt.

21. Proces volgens een der conclusies 14-20, waarbij de zuur-oplossing bestaat uit een oplossing van een zuur dat wordt gekozen uit de groep die bestaat uit zoutzuur, zwavelzuur, salpeterzuur en mengsels daarvan.
30

22. Proces volgens een der conclusies 1-21, waarbij de nafta-voeding een aanvankelijk stikstofgehalte heeft van ten minste ongeveer 10 ppm (gew.) en waarbij de zuurbron zuur bevat in een hoeveelheid van minder dan of gelijk aan ongeveer 10 keer het aanvankelijke stikstofgehalte, op basis van tijdseenheid.

5

23. Proces voor de verwijdering van stikstof uit een nafta-voeding die rijk is aan stikstof, dat de stappen omvat van:

het verschaffen van een nafta-voeding met een aanvankelijk stikstofgehalte; en

10 het in contact brengen van de nafta-voeding met een zuurbron, zodat een voeding met een lager stikstofgehalte wordt verschaft, waarbij het proces de stappen omvat van het verschaffen van een naftavoeding met een aanvankelijk stikstofgehalte; en het in contact brengen van de naftavoeding met een zuurbron voor het verschaffen van een voeding met een verlaagd stikstofgehalte, waarbij de contactstap de stappen omvat van het mengen van de voeding met een zuur-oplossing met een gewenste zuur-concentratie, zodat een
15 mengsel van de voeding met een lager stikstofgehalte en een stikstof bevattende oplossing wordt gevormd, en het scheiden van de voeding met het lagere stikstofgehalte van de stikstof bevattende oplossing, het behandelen van de stikstof bevattende oplossing om stikstof te verwijderen en een zuur-oplossing te verschaffen en het herhalen van de contactstap met de zuuroplossing.

20

24. Proces volgens conclusie 23, waarbij de stikstof bevattende oplossing een stikstofzout bevat en waarbij de **behandelstap** bestaat uit het verwijderen van het stikstofzout en het toevoegen van voldoende zuur, zodat de zuur-oplossing weer de gewenste zuur-concentratie heeft.

25

25. Proces volgens conclusie 23 of 24, waarbij de mengstap het mengen van de voeding en de zuur-oplossing in een volumeverhouding van voeding:oplossing van minder dan of gelijk aan ongeveer 50:50 omvat.

30

26. Proces volgens een der conclusies 23-25, waarbij de mengstap het mengen van de voeding en de zuur-oplossing in een volumeverhouding van voeding:oplossing van ongeveer 50:50 tot ongeveer 30:70 omvat.

27. Proces volgens een der conclusies 23-26, waarbij de gewenste zuur-concentratie ten minste ongeveer 0,001 mol/liter bedraagt.

5 28. Proces volgens een der conclusies 23-27, waarbij de gewenste zuur-concentratie tussen ongeveer 0,001 mol/liter en ongeveer 0,01 mol/liter ligt.

10 29. Proces volgens een der conclusies 23-28, waarbij de zuur-oplossing bestaat uit een oplossing van een zuur dat wordt gekozen uit de groep die bestaat uit zoutzuur, zwavelzuur, salpeterzuur en mengsels daarvan.

15 30. Proces volgens een der conclusies 23-29, waarbij de nafta-voeding een aanvankelijk stikstofgehalte heeft van ten minste ongeveer 10 ppm (gew.) en waarbij de zuurbron zuur bevat in een hoeveelheid van minder dan of gelijk aan ongeveer 10 keer het aanvankelijke stikstofgehalte, op basis van tijdseenheid.

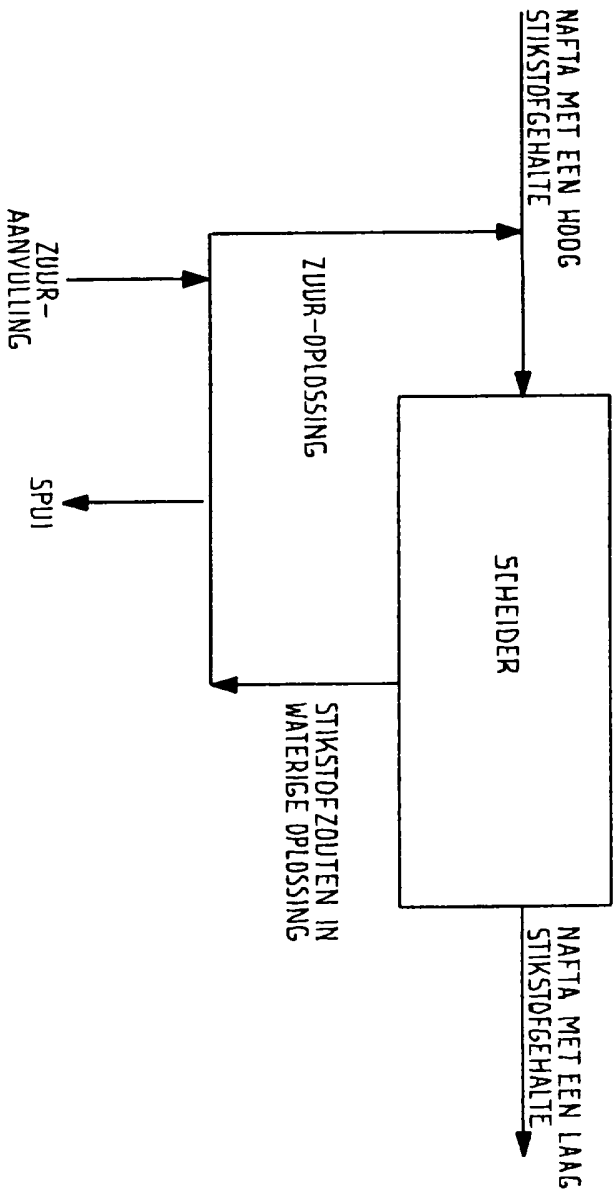


FIG. 1

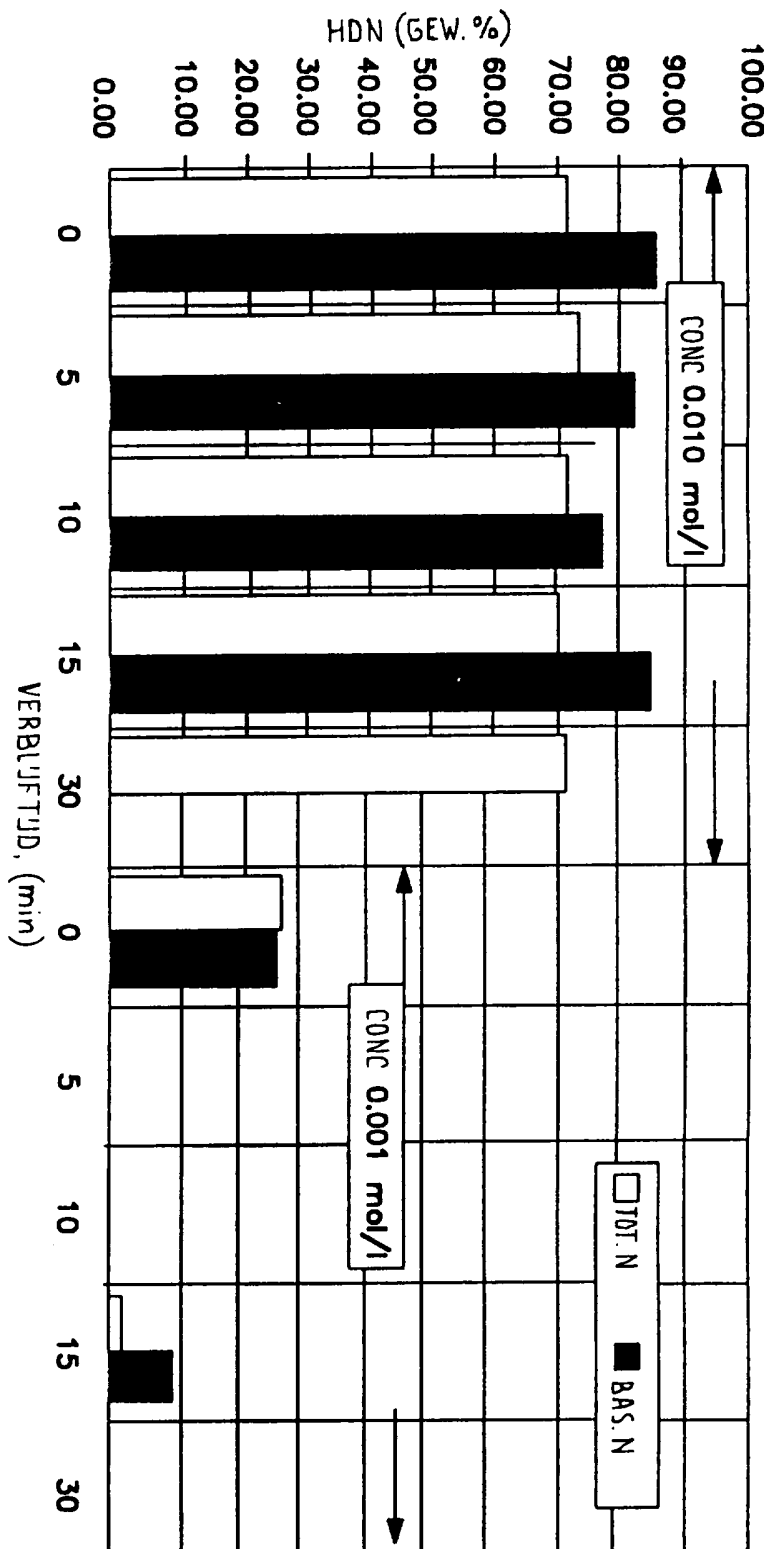


FIG. 2

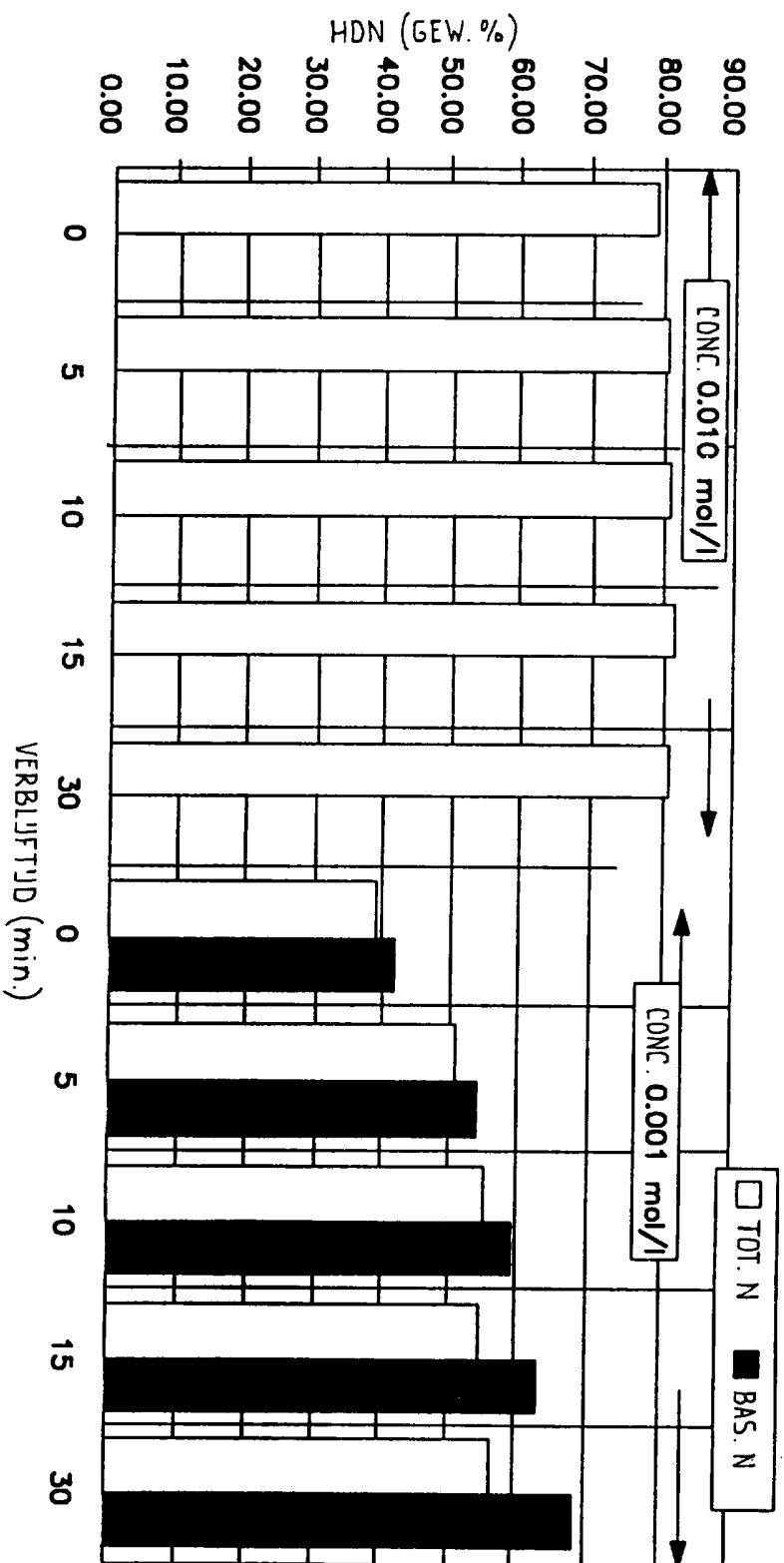


FIG. 3

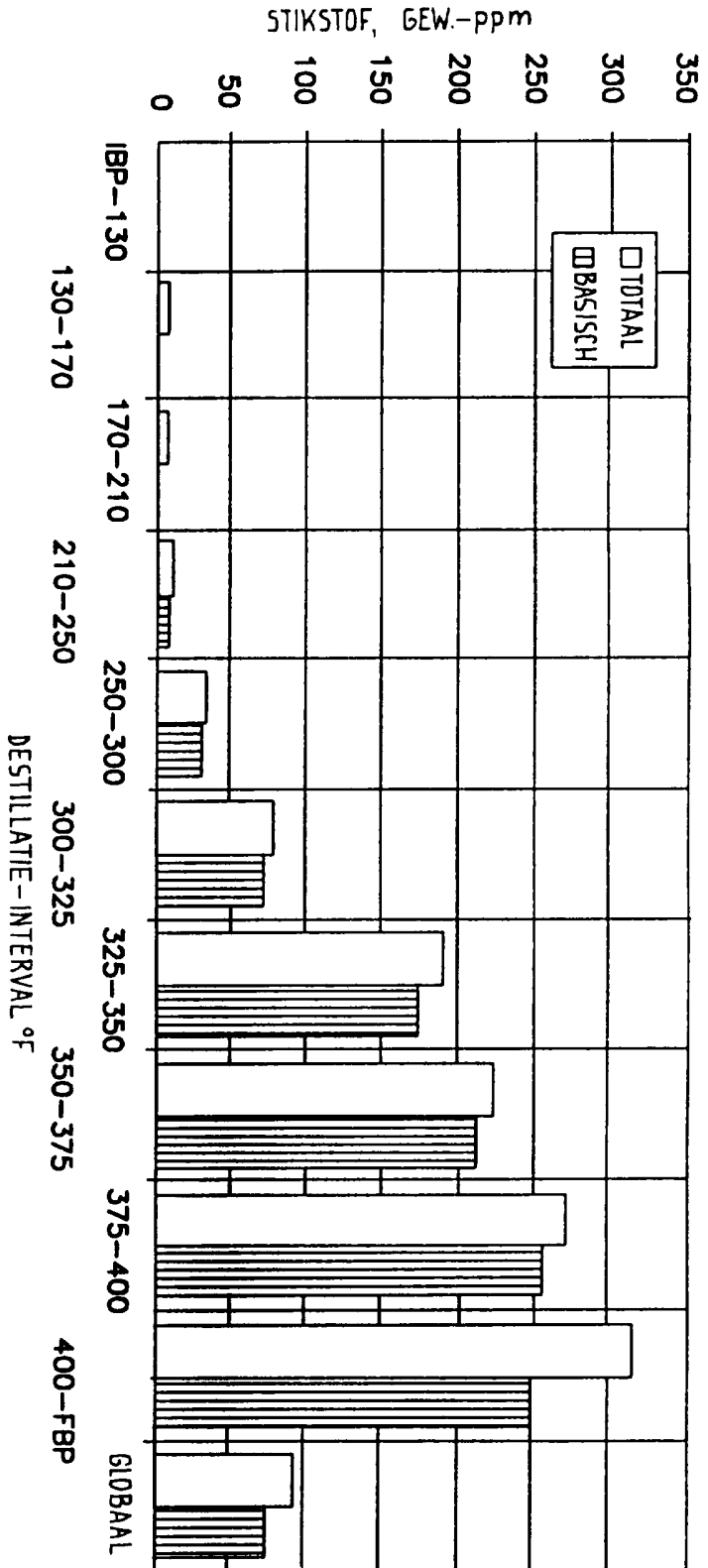


FIG. 4

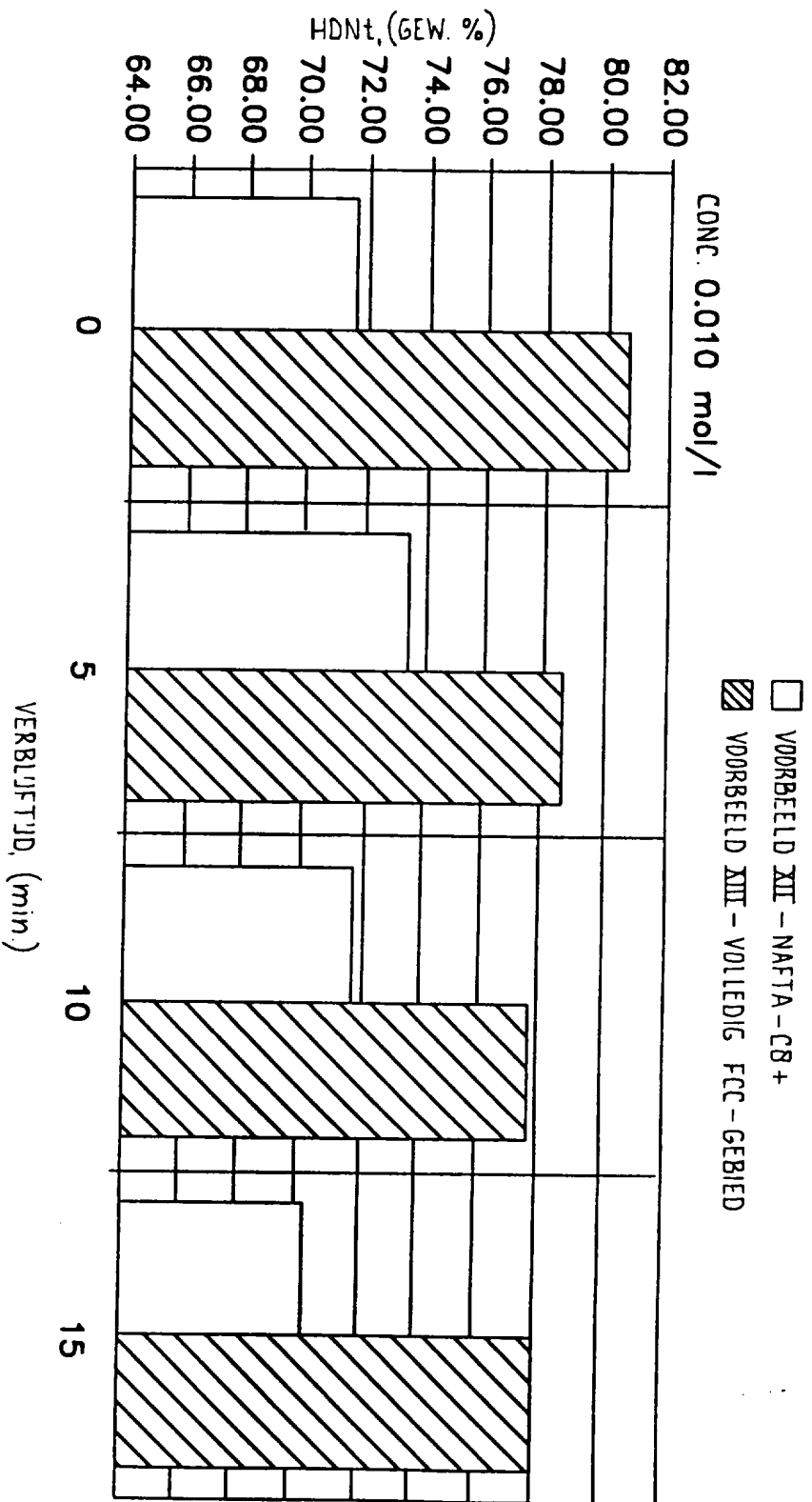


FIG. 5

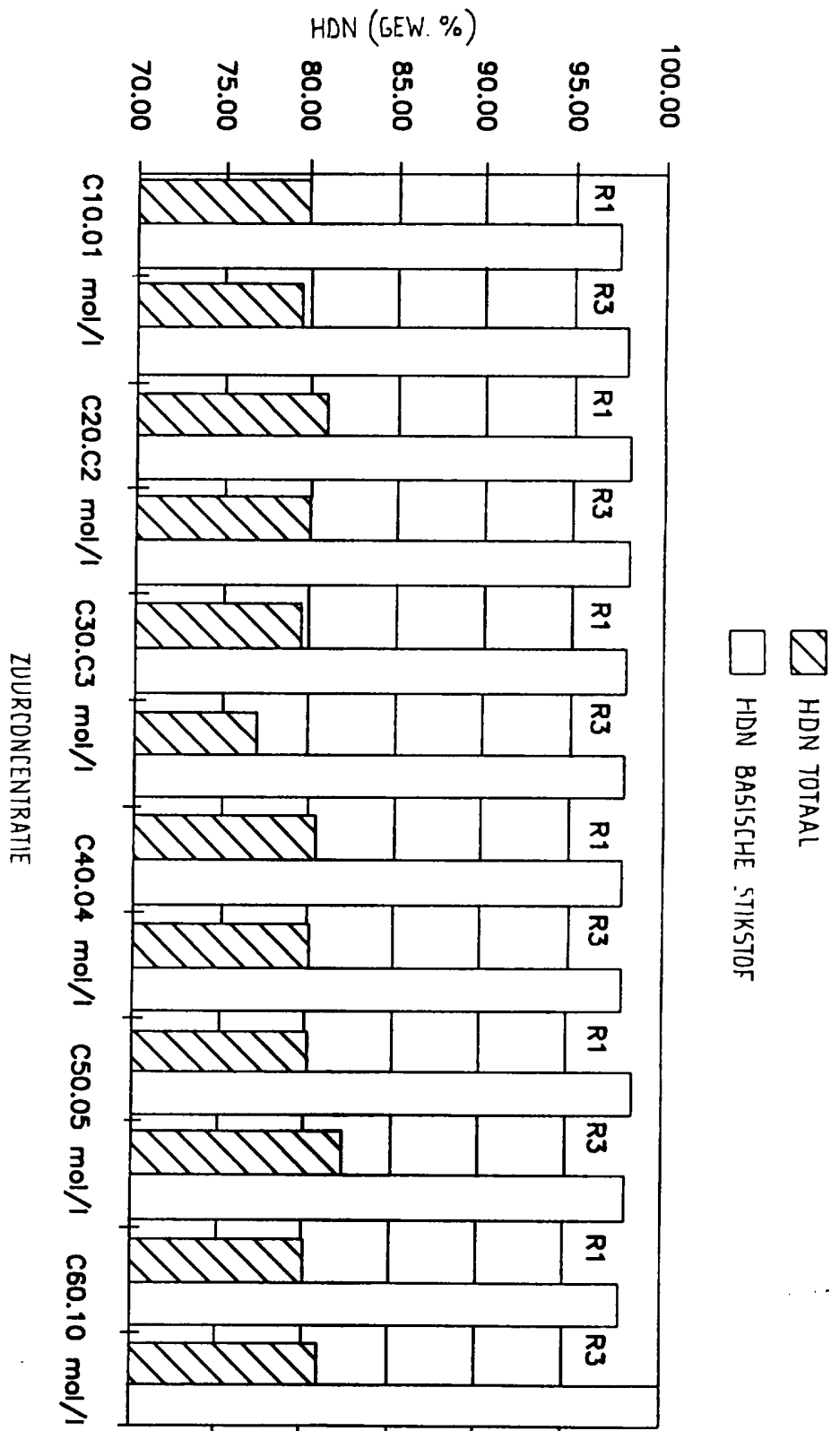


FIG. 6



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK
NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 133976
NL 1006263

| VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR | | | |
|--|--|---|---|
| Categorie | Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages | Van belang voor conclusie(s)Nr.: | Internationale classificatie |
| Y | GB 2 289 689 A (INTEVEP SA) 29 November 1995 * het gehele document * --- | 1-22 | C10G61/02 C10G35/095 C10G17/04 |
| Y | US 4 392 948 A (DEBANDE GUY F S) 12 Juli 1983 * het gehele document * | 1-22 | |
| X | --- | 23-33 | |
| A | EP 0 271 264 A (MOBIL OIL CORP) 15 Juni 1988 * het gehele document * --- | 1-22 | |
| A | US 4 960 508 A (EVANS WAYNE E) 2 Oktober 1990 * het gehele document * --- | 1-33 | |
| A | US 4 746 420 A (DARIAN SAEED T ET AL) 24 Mei 1988 * het gehele document * --- | 1-33 | |
| A | US 4 159 940 A (SMITH ROBERT H) 3 Juli 1979 * het gehele document * | 23-33 | Onderzochte gebieden van de techniek |
| A | US 2 866 746 A (R. LOVE) * het gehele document * ----- | 30 December 1958 | C10G |
| Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op : | | | |
| Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE | | Datum waarop het onderzoek werd voltooid 24 Februari 1999 | Vooronderzoeker (EOB) Michiels, P |
| <p>CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR</p> <p>X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur document</p> | | | |

EOB FORM 02 83 (P0414)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 133976
NL 1006263

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

24-02-1999

| In het rapport genoemd octrooigeschrift | Datum van publicatie | Overeenkomend(e) geschrift(en) | Datum van publicatie |
|--|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| GB 2289689 A | 29-11-1995 | US 5576256 A | 19-11-1996 |
| | | BR 9502505 A | 27-02-1996 |
| | | DE 19518607 A | 30-11-1995 |
| | | FR 2720073 A | 24-11-1995 |
| | | GB 2323094 A, B | 16-09-1998 |
| | | NL 1000428 C | 24-12-1996 |
| | | NL 1000428 A | 23-11-1995 |
| | | US 5591324 A | 07-01-1997 |
| | | US 5770047 A | 23-06-1998 |
| | | US 4392948 A | 12-07-1983 |
| BE 884149 A | 03-11-1980 | | |
| CA 1151095 A | 02-08-1983 | | |
| JP 1656301 C | 13-04-1992 | | |
| JP 3015676 B | 01-03-1991 | | |
| JP 56016591 A | 17-02-1981 | | |
| EP 0271264 A | 15-06-1988 | AU 596245 B | 26-04-1990 |
| | | AU 8168087 A | 09-06-1988 |
| | | CA 1295275 A | 04-02-1992 |
| | | CN 1015639 B | 26-02-1992 |
| | | DE 3781528 A | 08-10-1992 |
| | | FI 875343 A, B, | 05-06-1988 |
| | | JP 2598051 B | 09-04-1997 |
| | | JP 63159494 A | 02-07-1988 |
| | | PT 86294 B | 07-11-1990 |
| | | TR 25245 A | 01-01-1993 |
| | | US 5041208 A | 20-08-1991 |
| US 4960508 A | 02-10-1990 | GEEN | |
| US 4746420 A | 24-05-1988 | CA 1275960 A | 06-11-1990 |
| | | DE 3779338 A | 02-07-1992 |
| | | EP 0234878 A | 02-09-1987 |
| | | JP 62250091 A | 30-10-1987 |
| US 4159940 A | 03-07-1979 | GEEN | |
| US 2866746 A | 30-12-1958 | GEEN | |