



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 58650
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

C Patentti myönnetty 10.03.1981
(45) Patent meddelat

(51) Kv. Ik.³/Int. Cl.³ C 10 G 49/04

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	2157/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	05.07.73
(23) Alkuperäinen — Giltighetsdag	05.07.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	08.01.74
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul. julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	28.11.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	07.07.72
05.03.73 Englanti-England(GB) 31966/72, 10528/73	

- (71) Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandt-
laan 30, Haag, Hollanti-Holland(NL)
- (72) Swan Tiong Sie, Amsterdam, Karel Maarten Adrianus Pronk, Amsterdam,
Nigel Wagstaff, Amsterdam, Hollanti-Holland(NL)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Jäännösöljyn katalyyttinen konversiomenetelmä - Katalytiskt konse-
rveringsförfarande för restolja

Keksinnön kohteena on jäännösöljyn katalyyttinen konversiomenetelmä suorit-
tamalla ensin metallinpoisto öljystä ja sitten öljyn katalyyttinen konversio.

Useimmat jäännösöljyt, kuten raakaöljyjen tislauksessa ilmakehän tai alen-
netussa paineessa saadut jäännösöljyt, sisältävät korkean molekyylipainon omaavia
tislautumattomia metalliyhdisteitä, erityisesti vanadiini- ja nikkeliyhdisteitä.
Jos nämä jäännösöljyt syötetään katalyyttisiin prosesseihin, kuten krakkaukseen,
hydrokrakkaukseen ja hydroderikinpoistoon, kiinnittyvät metallit, kuten vanadiini
ja nikkeli katalyyttiosasten pinnalle. Vanadiinin ja nikkelin lisääntyvän pitoi-
suuden katalyytin aktiivisilla pinnoilla seurauksena, tapahtuu katalyytin hyvin
nopea deaktivoituminen.

Katalyytin iän pidentämiseksi on jo ehdotettu, että metallit pitäisi pois-
taa syötöstä ennenkuin syöttö saatetaan kosketuksiin metalliherkän katalyytin
kanssa. Tämä voidaan suorittaa saattamalla syöttö kosketuksiin sopivan metallien-
poistokatalyytin kanssa korotetussa lämpötilassa ja paineessa vedyn läsnäollessa.
Tähän tarkoitukseen on ehdotettu useita katalyyttejä, jotka sisältävät yhden tai
useampia metalleja, joilla on hydrogenaatioaktiivisuus kantaja-aineessa.

Nyt suoritettu tutkimus jäännösöljyjen hydrometallinpoistosta sellaisten katalyyttien avulla, jotka sisältävät yhtä tai useampaa metallia, joilla on hydrogenaatioaktiivisuutta kantaja-aineessa on osoittanut, että tähän tarkoitukseen sopivien optimikatalyyttien tulisi täyttää useita vaatimuksia osasten halkaisijan ja huokoisuuden suhteen, jäännösöljyjen hydrometallinpoistoon sopivan optimikatalyytin katsotaan tässä merkitsevän katalyyttiä, joka osoittaa riittävän pitkänä aikana alhaisinta mahdollista deaktivoitumisen astetta ja jolla on tyydyttävä aktiivisuus, niin että hyväksyttävällä tilavuusnopeudella saadaan tuote, jolla on riittävän alhainen metallipitoisuus.

Keksinnölle on tunnusomaista, että metallinpoisto suoritetaan saattamalla öljy korotetussa lämpötilassa ja paineessa vedyn läsnäollessa kosketukseen katalyytin kanssa, joka käsittää 0,1 - 15 paino-osaa vanadiinia tai vanadiinia ja nikkeliä 100 paino-osalla kantaja-ainetta, joka koostuu oleellisesti piidioksidista, ja että katalyytti täyttää seuraavat vaatimukset:

- (1) $p/d > 3,5 - 0,02$ v, jolloin p on keskimääräinen spesifinen huokosläpimitta lausuttuna nm:nä, d on keskimääräinen spesifinen hiukkasläpimitta lausuttuna mm:nä ja v on niiden huokosten kokonaistilavuus prosentteina, joiden läpimitta on yli 100 nm,
- (2) huokosten kokonaistilavuus on yli 0,40 ml/g,
- (3) v on alle 50, ja
- (4) pinta-ala on yli 100 m²/g; sekä siinä tapauksessa, että katalyytin p on sellainen, että osamäärä p/d on yli 3,5 - 0,02 v, mutta yleensä 10 - 0,15 v, katalyytin tulee täyttää seuraavat lisävaatimukset:
 - (a) typpihuokostilavuus on yli 0,60 ml/g,
 - (b) pinta-ala on yli 150 m²/g, ja
 - (c) p on yli 5 nm.

$d:n$ ja $p:n$ mainitut arvot määritellään niiden määritysmenetelmän perusteella seuraavasti.

Tapa, jolla d määrätään, riippuu katalyyttiosasten muodosta. Jos muoto on sellainen, että katalyytin osasten halkaisijajakauma voidaan määritellä seula-analyysin avulla, d määritellään seuraavasti: sen jälkeen kun otetun katalyytinäytteen täydellinen seula-analyysi on suoritettu, d luetaan käyrästä, jossa katalyyttinäytteen kokonaispainoon perustuva, jokaisen seulafraktion paino-% on piirretty kasvavasti vastaavan seulafraktion lineaarisen keskimääräisen osasten halkaisijan funktiona; d on osasten halkaisija, joka vastaa kokonaispainoa 50%. Tätä menetelmää voidaan käyttää määrittämään pyöreiden ja rakeisten materiaalien sekä muodoltaan samankaltaisten materiaalien $d:tä$, esim. tankomaiset kappaleet ja rakeet, joiden pituuden ja halkaisijan suhde on välillä 0,9-1,1. Sellaisten

tankomaisten kappaleiden ja rakeiden d , joiden tilavuuden ja halkaisijan suhde on pienempi kuin 0,9 tai suurempi kuin 1,1 sekä näiden kaltaisten sylinterimäisten materiaalien d , joiden osasten halkaisijajakautumaa ei voida määrittää seula-analyysin avulla, suoritetaan seuraavasti: sen jälkeen kun otetun katalyyttinäytteen täydellinen pituusjakauma-analyysi (siinä tapauksessa että pituuden ja halkaisijan suhde on pienempi kuin 0,9) tai täydellinen halkaisijajakautuma-analyysi (siinä tapauksessa, että pituuden ja halkaisijan suhde on suurempi kuin 1,1) on suoritettu, d luetaan käyrästä, johon on kasvavasti piirretty paino-% jokaiselle perättäiselle pituus- ja halkaisijafraktiolle, perustuen katalyyttinäytteen kokonaispainoon, lineaarisen vastaavan fraktion keskimääräisen koon funktiona; d on arvo, joka vastaa kokonaispainon 50 %.

Sen jälkeen kun katalyyttinäytteen täydellinen huokosten halkaisijajakautuma on määritetty, p luetaan käyrältä, jossa jokaiselle huokosläpimitta-alueelle 0-100 nm, jokaiselle peräkkäiselle huokostilavuuden kasvulle pienempi tai yhtä suuri kuin 10 % huokosten tilavuudesta, on peräkkäin piirretty huokostilavuuden kasvun ja vastaavan huokosten läpimitan välin suhde lineaarisen keskimääräisen huokosläpimitan funktiona relevantin huokosläpimitan välin päälle; p on huokosläpimitta, joka vastaa 50 % kokonaissuhteesta 100 nm:n kohdalla.

Katalyytin täydellinen huokosläpimittajakautuman määrittely voidaan sopivasti suorittaa typen adsorptio/desorptiomenetelmän avulla (kuten ovat esittäneet E.V. Ballou ja O.K. Doolen, julkaisussa *Analytical Chemistry* 32, 532 (1960)) yhdistettynä elohopean tunkeutusmenetelmään (kuten ovat kuvanneet H.L. Ritter ja L.C. Drake julkaisussa *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition* 17, 787 (1945)), käyttäen Hg-paineita 1-2000 baaria. Tässä tapauksessa lasketaan katalyytin huokosläpimitan jakauma huokosläpimitta-alueella alle ja yhtäsuuri kuin 7,5 nm typen desorptioisotermistä (olettaen että huokokset ovat sylinterin muotoisia) J.C.P. Broekhoff'in ja J.H. de Boer'in julkaisussa *Journal of Catalysis* 10, 377 (1968), esittämän menetelmän mukaan ja katalyytin huokosläpimittajakautuma huokosläpimitta-alueella suurempi kuin 7,5 nm lasketaan kaavan avulla:

$$\text{Huokosläpimitta (nm)} = \frac{15000}{\text{absoluuttinen Hg-paine (baareina)}}$$

Typpi- ja kokonaishuokostilavuus tässä esitettynä määritellään seuraavasti: katalyytin typpihuokostilavuus on yllä mainitun typen adsorptio/desorptiomenetelmän avulla määrätty huokostilavuus. Katalyytin kokonaishuokostilavuus on huokosissa olevan typpihuokostilavuuden, läpimitalla alle ja yhtäsuuri kuin 7,5 nm (määrätty yllä mainitun typen adsorptio/desorptiomenetelmän avulla) ja huokosissa olevan elohopeahuokostilavuuden, läpimitalla suurempi kuin 7,5 nm (määrätty yllä mainitun elohopean tihkutusmenetelmän avulla) summa. Tässä mainitut pinnan pintalat on määrätty B.E.T. menetelmän avulla.

Keksinnön mukaan käytettävät metallinpoistokatalyytit määritetään mm. tietynä suhteena niiden keskimääräisen huokoshalkaisijan ja keskimääräisen osasten halkaisijan välillä. On oleellista, että katalyyttien määrittelyyn käytettävät keskimääräinen huokoshalkaisija ja keskimääräinen hiukkashalkaisija määritellään yllä esitetyillä menetelmillä niiden spesifistä keskimääräistä huokoshalkaisijaa ja spesifistä keskimääräistä osashiukkashalkaisijaa varten koska, jos katalyyttien määrittelyyn käytetään keskimääräisen huokoshalkaisijan tai keskimääräisen hiukkasläpimitan suhteen muita menetelmiä kuin edellä esitettyjä, spesifistä keskimääräistä huokoshalkaisijaa ja spesifistä keskimääräistä hiukkashalkaisijaa varten (esimerkiksi keskimääräinen huokoshalkaisija laskettuna 4 kertaa huokosten tilavuuden ja pinnan pinta-alan suhde tai keskimääräinen hiukkashalkaisija laskettuna lineaarisena keskimääränä), saadaan täysin erilaisia tuloksia.

p:n ja d:n suhde tekee mahdolliseksi tietyllä katalyytin osasten d:n arvolla määrittää minimiarvo, jonka yläpuolelta katalyyttiosasten p tulisi valita optimikatalyytin saamiseksi. Vastaavasti on myös mahdollista johtaa tästä suhteesta maksimiarvo, jonka alapuolelta tulisi valita katalyyttiosasten se d, jolla on tietty p, optimikatalyytin saamiseksi. Edullisimmat p:n ja d:n arvot annetuissa joissa määrätään mm. niiden hiilivetyöljyjen koostumuksen mukaan, joista aiotaan poistaa metalleja. Jos hiilivetyöljyllä, josta aiotaan poistaa metalleja, on korkeampi C_5 -asfalteenipitoisuus, käytetään edullisesti katalyyttiä, jolla on korkeampi p/d.

Keksinnön mukaan suoritetaan jäännösöljyjen hydrometallinpoisto edullisesti katalyytin läsnäollessa, jossa on 0,1-15 paino-osaa metalleja, joilla on hydrogenaatioaktiivisuutta, 100 paino-osaa kantaja-ainetta kohti. Hydrogenaatioaktiivisuutta omaavat metallit valitaan ryhmästä, johon kuuluvat nikkeli ja vanadiini. On edelleen edullista, että atomisuhde nikkelin ja vanadiinin välillä on 0,05-3,0.

Metallien poistaminen jäännösöljystä suoritetaan keksinnön mukaan katalyytillä, joka sisältää nikkelin ja vanadiinin yhdistelmän. Tämä perustuu sellaisen vertailevan tutkimuksen tuloksiin, joissa tutkittiin katalyyttien aktiivisuutta jäännösöljyjen metallien poistossa, jolloin katalyytteinä käytettiin nikkeliä, vanadiinia, kobolttimolybdeenia, nikkeli-molybdeenia ja nikkeli-vanadiinia ja jotka katalyytit samalla kantaja-aineella. Vastakohtana muille katalyyteille oli nikkeli-vanadiinikatalyytti ainoa, joka osoitti pysyvää aktiivisuutta metallien poistomenetelmän alusta lähtien. Nikkeli- ja vanadiinikatalyytit osoittivat alempaa aktiivisuutta, kun taas koboltti-molybdeenikatalyytti ja nikkelimolybdeenikatalyytti osoittivat korkeampaa alkuaktiivisuutta verrattuna nikkeli-vanadiinikatalyyttiin. Näiden katalyyttien aktiivisuudet saavuttivat nikkeli-vanadiinikatalyytin aktiivisuuden sen jälkeen, kun tietty määrä metal-

leja sisältävää syöttöä oli käsitelty näiden katalyyttien läsnäollessa. Vaikka nikkelimolybdeenikatalyytti ja koboltti-molybdeenikatalyytti osoittavat korkeampaa alkuaktiivisuutta metallien poistossa, nämä katalyytit osoittavat myös rikkinpoistoaktiivisuutta, joka voi johtaa ei-toivottuun lämpötilan nousuun katalyyttikerroksessa. Metallinpoistokatalyyttien metallipitoisuus, käytettynä tämän keksinnön mukaan, on edullisesti 0,5-10 paino-osaa ja erityisen edullisesti 2,0-7,5 paino-osaa 100paino-osaa kantaja-ainetta kohti. Erityisen edullinen metallinpoistokatalyytti keksinnön mukaan on katalyytti, joka sisältää noin 0,5 paino-osaa nikkeliä ja noin 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa kantaja-ainetta kohti. Metallit voivat olla läsnä kantaja-aineessa metallisessa muodossa tai metallien oksidien tai sulfidien muodossa. Edullisia ovat katalyytit, joissa metallit esiintyvät kantaja-aineissa metallisulfidien muodossa. Katalyyttien sulfidointi voidaan suorittaa millä hyvänsä tekniikalla, joka tunnetaan katalyyttien sulfidoinnissa. Sulfidointi voidaan suorittaa esimerkiksi saattamalla katalyytit kosketuksiin rikkiä sisältävän kaasun, kuten vedyn ja rikkivedyn seoksen, vedyn ja hiilidisulfidin tai vedyn ja merkaptaanin, kuten butyylimerkaptaanin seoksen kanssa. Sulfidointi voidaan suorittaa myös saattamalla katalyytit kosketuksiin vedyn kanssa ja rikkiä sisältävän hiilivetyöljyn, kuten rikkiä sisältävän petrolin tai kaasuöljyn kanssa. Yllä mainittujen katalyyttisesti aktiivisten metallien lisäksi katalyytit voivat sisältää muita katalyyttisesti aktiivisia metalleja ja jouduttimia, kuten fosforia, booria ja halogeeneja, kuten fluoria ja klooria. Sopivia kantaja-aineita katalyyteille ovat periodisen järjestelmän ryhmien II, III tai IV alkuaineiden oksidit tai näiden oksidien seokset, kuten pii-, aluminium-, magnesium-, zirkonium-, thorium-, borium-, hafniumoksidi, piialuminiumoksidi, piimagnesiumoksidi ja aluminiummagnesiumoksidi.

Näiden katalyyttien valmistus voidaan suorittaa saostamalla kyseiset metallit sellaisen kantaja-aineen pinnalle, jolla on sellainen huokosten halkaisijan jakauma ja spesifinen keskimääräinen huokosten halkaisija, että sen jälkeen kun metallit on saostettu sen pinnalle, saadaan katalyytti, joka täyttää keksinnön mukaiset vaatimukset, joko sellaisenaan tai sen jälkeen kun spesifinen keskimääräinen katalyytin osasten halkaisija on pienentynyt.

Lopullisen katalyytin huokoisuus riippuu tietyssä määrin käytetystä metallipitoisuudesta. Yleensä voidaan sanoa, että kun lähdetään kantaja-ainesta, jolla on tietty huokoisuus, on lopullisen katalyytin huokoisuus sitä pienempi mitä korkeampi metallipitoisuus on. Tällä ilmiöllä on vain vähäinen merkitys käytettäessä suhteellisen alhaisia metallipitoisuuksia. Tämä tarkoittaa sitä, että suhteellisen alhaisilla metallipitoisuuksilla, joita pidetään

edullisimpina keksinnön mukaan katalyyteille, määräytyy keksinnön mukaisen lopullisen katalyytin huokoisuus pääasiassa käytetyn kantaja-aineen huokoisuuden mukaan, niin että näiden katalyyttien valmistuksessa tulisi valita kantaja-aineet sellaisiksi, että niiden huokoisuus eroaa vain vähän lopullisen katalyytin halutusta huokoisuudesta. Kantaja-aineen huokoisuuteen voidaan myös vaikuttaa käsittelemällä korkeassa lämpötilassa, joko höyryn läsnäollessa tai ilman höyryä.

Kantaja-aineen huokoisuus määrätään pääasiassa sen tavan mukaan, jolla kantaja-aine on valmistettu. Metallioksidityypiset katalyytin kantaja-aineet valmistetaan tavallisesti lisäämällä kyseisten metallien suolojen yhteen tai useampaan vesiliuokseen yhtä tai useampaa hyytelöivää ainetta, minkä seurauksena metallit saostuvat metallihydroksidigeelien muodossa, jotka tämän jälkeen muotoillaan ja kalsinoidaan. Tavallisesti metallihydroksidigeelien annetaan seistä jonkin aikaa ennenkuin ne muotoillaan. Kantaja-aineen valmistuksen aikana on sopiva tilaisuus vaikuttaa kantaja-aineen huokoisuuteen. Lopullisen kantaja-aineen huokoisuus riippuu mm. hyytelöivien aineiden lisäysnopeudesta ja geelinmuodostuksen aikana käytettävästä lämpötilasta ja pH:sta. Lopullisen kantaja-aineen huokoisuuteen voidaan myös vaikuttaa lisäämällä geeliin tiettyjä kemikaaleja, kuten fosfori- ja/tai halogeeniyhdisteitä. Jos käytetään seisottamista, riippuu lopullisen kantaja-aineen huokoisuus myös seisotusajasta ja tämän aikana käytetystä lämpötilasta ja pH:sta. Kompleksisten metallioksidikantajien valmistuksessa on tärkeä seikka lopullisen kantaja-aineen huokoisuuteen nähdessä tapa jolla metallihydroksidigeelit saostetaan: yhtäaikaaisesti tai erikseen, ts. yksitellen jälkeen. Lopullisen kantaja-aineen huokoisuus riippuu edelleen tavasta, jolla kantaja-aineosat muotoillaan, muotoilun aikana käytettävistä olosuhteista ja kalsinoinnin aikana käytettävästä lämpötilasta.

Muotoilun aikana vaikutetaan kantaja-aineosasten huokoisuuteen, esimerkiksi peptisoivien aineiden ja sitovien aineiden tyyppin ja määrän mukaan, joita tavallisesti lisätään kantaja-aineiden valmistuksen tässä vaiheessa, lisäämällä tiettyjä kemikaaleja ja lisäämällä pieniä määriä inerttejä materiaaleja. Jos kantaja-aineosat muotoillaan suulakepuristamalla tai tabletoimalla, vaikutetaan lopullisen kantaja-aineen huokoisuuteen käytetyllä aineella suulakepuristuksen tai tabletoinnin aikana. Käytettäessä suihkukuivaustekniikkaa vaikutetaan kantaja-aineen huokoisuuteen suihkulämpötilalla ja suihkupaineella.

Katalyytit voidaan valmistaa millä tahansa tunnetulla tekniikalla seostettujen katalyyttien valmistamiseksi. Ei ole tarpeen, että katalyyttisesti aktiiviset metallit saostetaan lopullisen kantaja-aineen pinnalle; ne voidaan lisätä kantaja-ainemateriaaliin myös tämän valmistuksen aikana, esim. ennen muotoilua. Katalyyttisesti aktiivisten metallien tuominen kantaja-aineeseen katalyytin valmistuksen aikaisessa vaiheessa voi myös vaikuttaa voimakkaasti lopullisen katalyytin huokoisuuteen.

Kuten jo on aiemmin mainittu, valmistetaan metallioksidityyppiset katalyytin kantaja-aineet tavallisesti saostamalla metallit metallihydroksidigeelien muodossa, mitä seuraa muotoilu ja kalsinointi. Tavallisesti seisoitetaan metallihydroksidigeelejä ennen muotoilemista. Keksinnön mukaisia hyvin aktiivisia metalleja poistavia katalyyttejä voidaan valmistaa tuomalla katalyyttisesti aktiiviset metallit metallihydroksidigeeleihin ennen kuin nämä muotoillaan. Katalyyttisesti aktiivisten metallien tuominen metallihydroksidigeeleihin suoritetaan edullisesti sen jälkeen, kun metallihydroksidigeelejä on seisoitettu. Katalyyttisesti aktiivisten metallien tuominen metallihydroksidigeeleihin ennenkuin metallihydroksidigeelit muotoillaan on edullista siksi, että katalyytin valmistaminen vaatii tällöin vain yhden kalsinoinnin, mikä merkitsee huomattavaa säästöä katalyytin valmistuskustannuksissa. Hyvin aktiivinen metalleja poistava katalyytti on keksinnön mukaan valmistettu esim. tuomalla nikkeli- ja vanadiiniyhdiste määrässä, joka vastaa noin 0,5 paino-osaa nikkeliä ja noin 2,0 paino-osaa vanadiiniä 100 paino-osaa lopullista kantaja-ainetta kohti, piihappo-vesigeeliin, sen jälkeen kun tämä on saostettu ja seisoitettu, mutta ennen muotoilua ja kalsinointia.

Toinen sopiva tapa keksinnön mukaisten metallinpoistokatalyyttien valmistamiseksi on yksi- tai monivaiheinen kantaja-aineen yhteisimpregnointi vesiliuoksella, joka sisältää yhtä tai useampaa nikkeli- ja/tai yhtä tai useampaa vanadiiniyhdistettä, mitä seuraa kuivaus ja kalsinointi. Jos impregnointi suoritetaan useissa vaiheissa, materiaali voidaan haluttaessa kuivata ja kalsinoida impregnoinnin toisiaan seuraavien vaiheiden välillä. Kuivaaminen ja kalsinointi suoritetaan edullisesti lämpötilassa $50-150^{\circ}\text{C}$ ja $150-550^{\circ}\text{C}$, tässä järjestyksessä. Esimerkkejä sopivista vesiliuokoisista nikkeli- ja vanadiiniyhdisteistä, joita voidaan käyttää näiden katalyyttien valmistuksessa ovat nikkelinitraatti, -kloridi, -karbonaatti, -formaatti ja -asetaatti, vanadyyliasetyyliasetonaatti. Näiden yhdisteiden liukoisuuden lisäämiseksi ja liuosten stabiloimiseksi voidaan liuoksiin lisätä tiettyjä yhdisteitä, kuten ammoniumhydroksidia, monoetanoli-amiinia ja sorbitolia.

Edullisimpinä kantaja-aineina keksinnön mukaisille katalyyteille pidetään aluminiumoksidea, piioksidea ja piialuminiumoksidea. Hyvin sopivia kantaja-aineita ovat aluminium- tai piioksidiosaset, jotka on valmistettu suihkukuivaamalla aluminium- tai piioksidigeeliä, mitä on seurannut suihkukuivattujen mikro-osasten muotoilu suuremmiksi osiksi, esim. suulakepuristamalla, ja pallomaiset aluminium- tai piioksidiosaset, jotka on saatu hyvin tunnetulla öljynpudotusmenetelmällä. Tämä jälkimmäinen menetelmä sisältää aluminium- tai piioksidihydrosolin muodostamisen, hydrosolin yhdistämisen sopivan hyytelöivän aineen kanssa ja seoksen dispergoimisen pisaroina öljyyn, jota voidaan pitää kohotetussa lämpötilassa. Pisaroiden annetaan jäädä öljyyn kunnes ne ovat kiinteytyneet pallomaisiksi hydrogeeliosasiksi, jotka tämän jälkeen erotetaan, pestään, kuivataan ja kalsinoidaan. Hyvin sopivia piioksidi-aluminiumoksidi-kantajia näille katalyyteille ovat aluminiumhydroksidigeelien yhteisgeelit piioksidihydrogeelissä. Nämä yhteisgeelit valmistetaan edullisesti saostamalla ensin piioksidihydrogeeli vesipitoisesta, silikaatti-ioneja sisältävästä liuoksesta lisäämällä liuokseen mineraalihappoa, tämän jälkeen lisäämällä vesiliukoista alumiinisulolaa ja sitten saostamalla alumiinihydroksidigeeli lisäämällä emäksisesti reagoiva yhdiste. On edullista, että valmistettu piioksidihydrogeeli saa seistä jonkun aikaa kohotetussa lämpötilassa ennenkuin yhteisgeelin valmistusta jatketaan. Seisotusolosuhteilla, erityisesti seisotusajalla ja seisotuslämpötilalla, on voimakas vaikutus lopullisen yhteisgeelin huokoisuuteen. Yllämainittuihin yhteisgeeliin perustuvien keksinnön mukaisten katalyyttien valmistus voidaan suorittaa esim. seuraavasti. Ensin muotoillaan yhteisgeeli, esim. suulakepuristamalla, tätä seuraa hydrogeeliosasten kuivaus ja kalsinointi. Tämän jälkeen neutraloidaan näin saadut xerogeeliosaset typpipitoisella emäksellä ja kuivataan. Tämän jälkeen saostetaan katalyyttisesti aktiiviset metallit kantaja-aineen pinnalle kyllästämällä kantaja-aine yhdellä tai useammalla liuoksella, joka sisältää kyseisten metallien suoloja, tätä seuraa seoksen kuivaaminen ja kalsinointi. Yllämainittuihin yhteisgeeleihin perustuvien keksinnön mukaisten katalyyttien valmistaminen voidaan suorittaa myös seuraavalla yksinkertaistetulla menetelmällä. Katalyyttisesti aktiiviset metallit tuodaan yhteisgeeliin sekoittamalla tämä yhteisgeeli yhden tai useamman vesipitoisen liuoksen kanssa, joka tai jotka sisältävät kyseisten metallien suoloja, minkä jälkeen seos muotoillaan, esim. suulakepuristamalla, kuivataan ja kalsinoidaan. Suulakepuristuksen ja tabletoinnin lisäksi, jotka on jo aiemmin mainittu sopivina muotoilumenetelminä keksinnön mukaisille katalyyteille ja katalyytin kantaja-aineille, on toinen sopiva muotoilumenetelmä granulointi. Tämän tekniikan mukaan sekoitetaan pieniä osasia katalyyttiä

tai kantaja-ainemateriaalia homogeeniseksi seokseksi nesteen kanssa sellaisessa suhteessa, että tapahtuu pienten osasten agglomeraatio suuremmiksi osasiksi (ra-keiksi). Haluttaessa voi neste sisältää katalyyttisesti aktiivisten metallien suoloja. Mahdollisesti voidaan kiinteään ja/tai nestemäiseen faasiin lisätä si-deainetta.

p:n ja d:n välille löydetty suhde mahdollistaa jäännösöljyjen sellaisten metallinpoistokatalyyttien valmistuksen, joilla on optimiominaisuudet. Jos on käytettävissä katalyytti tai katalyytin kantaja-aine, jonka d on liian suuri suhteessa p:hen, on mahdollista valmistaa siitä optimikatalyytti tai katalyytin kantaja-aine muuttamalla d:n suhdetta p:hen. Tätä voidaan tehostaa yksinkertai-sella tavalla pienentämällä katalyytin tai katalyytin kantaja-aineen osasten kokoa, esimerkiksi jauhamalla osasia.

Lähdettäessä tietystä katalyytistä tai katalyytin kantaja-ainemateriaalis-ta voi keksinnön mukaisten metalleja poistavien katalyyttien valmistuksessa esiintyä seuraava ongelma: vaadittu d, joka vastaa sen materiaalin p:tä, josta katalyytti täytyy valmistaa, voi olla niin pieni, että esiintyy vaikeuksia käy-tettäessä niin pieniä katalyyttiosasia katalyyttiseen metallipoistoon. (Tämä ongelma esiintyy erityisesti käsiteltäessä materiaaleja, joilla on pieni p ja v). Tässä tapauksessa pidetään edullisena, että agglomeraatit (rakeet) muodostetaan pienistä osasista, jolloin agglomeraateilla on suurempi v. Huokoisen katalyytin tai katalyytin kantaja-aineen agglomeraatit voidaan sopivasti valmistaa pienistä osasista sitomalla ne ilman sideaineen käyttöä tai sideainetta käyttäen sellai-sen materiaalin läsnäollessa, joka tuodaan agglomeraatteihin ja tämän jälkeen poistetaan niistä haihduttamalla, polttamalla, liuottamalla, uuttamalla tai muulla tavalla, jolloin agglomeraatteihin jää riittävästi huokosia, joiden läpi-mitta on suurempi kuin 100 nm. Tähän tarkoitukseen sopivia yhdisteitä ovat sel-luloosaa sisältävät materiaalit, polymeerit, ja orgaanisiin tai epäorgaanisiin liuottimiin liukenevat yhdisteet.

Jäännösöljyjen katalyyttinen metallipoisto suoritetaan edullisesti saat-tamalla hiilivetyöljyt kulkemaan korotetussa lämpötilassa ja paineessa ja vedyn läsnäollessa ylöspäin, alaspäin tai säteettäiseen suuntaan sellaisen yhden tai useamman pystysuoraan sovitetun reaktorin läpi, jossa on kiinteä tai liikkuva kerros kyseisiä katalyyttiosasia. Metallipoisto voidaan suorittaa esimerkiksi saattamalla hiilivetyöljyt kulkemaan yhdessä vedyn kautta pystysuoraan sovitetun katalyyttikerroksen läpi ylöspäin käytettyjen nesteen ja kaasun nopeuksien ol-lessa sellaiset, että tapahtuu katalyyttikerroksen laajeneminen (metallinpoisto kuohukerrosmenetelmällä). Käytettäessä useita reaktoreita sarjassa metallien poistamiseksi voivat näissä reaktoreissa olevat katalyytit erota toisistaan

esimerkiksi p:n, d:n ja/tai kemiallisen koostumuksen suhteen. Erittäin sopiva keksinnön mukaisen metallipoistomenetelmän sovellutus on sellainen, jossa hiilivetyöljy saatetaan kulkemaan pystysuoraan sovitetun katalyyttikerroksen läpi, ja jossa tuodaan käytön aikana tuoretta katalyyttiä katalyyttikerroksen huipulle ja katalyyttikerroksen pohjasta otetaan käytettyä katalyyttiä (metallipoisto säiliövirtausmenetelmällä). Toinen erittäin sopiva keksinnön mukaisen metallipoistomenetelmän sovellutus on sellainen, jossa käytetään useita reaktoreita, joissa on kiinteä katalyyttikerros, ja joita käytetään vuoronperään metallien poistoon; sillä aikaa kun yhdessä tai useammassa näistä reaktoreista suoritetaan metallien poistoa, uudistetaan katalyyttiä muissa reaktoreissa (metallien poisto kiinteäkerros-vaihtomenetelmällä). Haluttaessa voidaan tämä metallien poisto suorittaa myös suspendoimalla katalyytti siihen hiilivetyöljyyn, josta metalleja aiotaan poistaa (metallien poisto lietefaasimenetelmällä).

Jäännösöljyjen katalyyttiseen metallipoistoon käytetään tavallisesti katalyyttiosasia, joiden d on 0,4-5,0 mm. Tähän tarkoitukseen pidetään edullisena katalyyttiosasia, joiden d on 0,5-4,0 mm, erityisesti 0,6-3,0 mm.

Katalyyttiosasten kokonaishuokostilavuus on edullisesti vähintään 0,50 ml/g ja niiden pinnan pinta-ala on suurempi kuin $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

Keksinnön mukaisessa hydrometallinpoistomenetelmässä käytetyt reaktioolosuhteet voivat vaihdella suuresti. Hydrometallinpoisto suoritetaan edullisesti lämpötilassa $300-450^\circ\text{C}$, kokonaispaineessa 75-250 baaria, tilavuusnopeudella 0,1-25 tilavuusosaa tuoretta syöttöä tilavuusosaa katalyyttiä kohti tunnissa ja suhteella vety/syöttö 100-200 Nl H_2/kg syöttöä. Erityisen edullinen on lämpötila $350-425^\circ\text{C}$, kokonaispaine 100-200 baaria, tilavuusosaa tuoretta syöttöä tilavuusosaa katalyyttiä kohti tunnissa ja suhde vety/syöttö 200-1000 Nl H_2/kg .

Keksinnön mukainen menetelmä on erityisen tärkeä silloin, kun hiilijäännösöljyjä jalostetaan hydrokrakkaamalla, hydrodesulfuroinnilla ja katalyyttisesti krakkaamalla. Hydrometallinpoiston tuloksena pienenee näissä menetelmissä käytettävän katalyytin deaktivoituminen huomattavasti. Jäännösöljyjen hydrokrakkaus ja hydrorikinpoisto voidaan suorittaa saattamalla öljyt kohotetussa lämpötilassa ja paineessa ja vedyn läsnäollessa kosketuksiin sopivan katalyytin kanssa, joka voi olla kiinteän kerroksen, liikkuvan kerroksen tai katalyyttiosasten suspension muodossa. Metallipoiston ja hydrokrakkauksen tai hydrorikinpoiston sopiva yhdistelmä on keksinnön mukaan sellainen, jossa metallien poisto suoritetaan kiinteäkerros-vaihtomenetelmällä tai säiliövirtausmenetelmällä ja hydrokrakkaus tai hydrorikinpoisto tavanomaisella kiinteäkerrosmenetelmällä. Jos metallien poisto suoritetaan yhdessä hydrokrakkauksen tai hydrorikinpoiston kanssa, on tavallista, että nämä menetelmät suoritetaan samassa kokonaispaineessa. Metallien poiston ja hydrorikinpoiston yhdistelmän ollessa kysymyksessä,

voi olla edullista suorittaa metallien poisto korkeammassa vedyn osapaineessa kuin hydrorikinpoisto. Tämä voidaan toteuttaa suorittamalla metallien poisto tuoreen vedyn kanssa, joka on tuotu prosessiin ja hydrorikinpoistovaihe sellaisen vedyn kanssa, joka kierrätetään prosessissa.

Esimerkkejä jäännösöljyistä, joista voidaan poistaa metalleja tämän keksinnön mukaan, ovat raakaöljyjen tislauksessa normaali- tai alennetussa paineessa saadut jäännökset.

Keksintöä valaistaan nyt seuraavien esimerkkien avulla, jotka kuvaavat menetelmän metallipoistovaihetta.

Esimerkki 1

Katalyytin valmistus

Katalyytti 1

Valmistettiin katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti seuraavasti:

Valmistettiin vanadyylioksalaatin vesiliuos keittämällä vesipitoista seosta, joka sisälsi 6,25 g vanadiinipentoksidia ja 14 g oksaalihappoa. Jäähdytyksen jälkeen liuos laimennettiin vedellä tilavuuteen 100 ml ja käytettiin kyllästämään 175 g aluminiumoksidikantaja-ainetta. 30 minuutin kuluttua kylästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 2

Valmistettiin katalyytti, joka sisälsi 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti seuraavasti:

Sekoitettiin vanadyylioksalaatin vesiliuosta (valmistettu 6,3 grammasta vanadiinipentoksidia ja 12 grammasta oksaalihappoa) 4,4 g:n nikkelinitraattia 6 aq vesiliuosta kanssa. Sen jälkeen kun liuos oli laimennettu vedellä tilavuuteen 110 ml, sitä käytettiin kyllästämään 175 g aluminiumoksidikantaja-ainetta. 30 minuutin jälkeen kyllästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 3

Tämä katalyytti, joka sisälsi 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 2.

Katalyytit 4-11

Nämä katalyytit, jotka sisälsivät 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa piidioksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 2. Tässä tapauksessa käytettiin kuitenkin piidioksidgeja aluminiumoksidin sijasta kantaja-aineina.

Katalyytti 12

94,7 g piidioksidia, jota oli kalsinoitu 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C , säilytettiin 4 tunnin ajan eksikaattorissa vedessä ja tämän jälkeen sekoitettiin liuoksen kanssa, joka sisälsi 100 ml 25-%:ista ammoniakkia 300 ml:ssa vettä. 5 minuutin sekoituksen jälkeen piihappo suodatettiin ja pestiin vedellä. Tätä piihappoa käytettiin kantaja-aineena katalyytille, joka sisälsi 0,1 paino-osaa nikkeliä ja 1,1 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa piidioksidia kohti. Katalyytti valmistettiin seuraavasti:

Sekoitettiin vanadyylioksalaatin vesiliuos (valmistettu 4,4 g:sta vanaadinipentoksidia ja 9,25 g:sta oksaalihappoa) 3,06 g nikkelinitraatin 6 aq vesiliuoksen kanssa. Sen jälkeen kun liuos oli laimennettu vedellä tilavuuteen 500 ml, se sekoitettiin yllä mainitun piidioksidin kanssa ja seosta sekoitettiin 3 tunnin ajan. 12 tunnin kuluttua materiaali suodatettiin, pestiin vedellä, kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 13

6750 ml:n vesiliuosta, joka sisälsi 1500 g natriumsilikaattia (SiO_2 -pitoisuus: 27 paino-%) pH:ta alennettiin 11,5:sta 6:een, lisäämällä sekoittaen 600 ml 6-normaalista typpihappoa. Saatua piihappogeeliä seisotettiin 24 tunnin ajan lämpötilassa 100°C , suodatettiin ja pestiin vedellä, kunnes se oli natriumvapaa. Tätä piihappogeeliä (13,6 paino-% kuiva-ainetta) käytettiin kantaja-aineena katalyytille, joka sisälsi 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa piidioksidia kohti. Katalyytti valmistettiin seuraavasti:

Vanadyylioksalaatin vesiliuosta (valmistettu 14,6 g:sta vanadiinipentoksidia ja 29 g:sta oksaalihappoa) sekoitettiin 10,1 g:aan nikkelinitraattia 6 aq vesiliuosta kanssa. Sen jälkeen kun liuos oli laimennettu vedellä tilavuuteen 250 ml, se sekoitettiin yllä mainitun piihappogeelin kanssa, joka oli sekoitettu 250 ml:aan vettä. Sen jälkeen kun seosta oli sekoitettu 2 tunnin ajan, se kuivattiin höyryhauteella, tämän jälkeen kuivattiin lämpötilassa 120°C ja lopulta kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C.

Katalyytti 14

Katalyytti, joka sisälsi 4,0 paino-osaa kobolttia ja 11,0 paino-osaa molybdeeniä 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

Vesiliuos, joka sisälsi 608 g ammoniummolybdaattia ja 780 ml 30 %:sta vetyperoksidia sekoitettiin 594 g:aan kobolttinitraattia 6 aq liuoksen kanssa. Sen jälkeen kun seos oli laimennettu vedellä tilavuuteen 2350 ml, se käytettiin kyllästämään 3000 g aluminiumoksidikantaja-ainetta. 15 minuutin kuluttua impregnoitu materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C.

Katalyytit 15-20

Nämä katalyytit, jotka sisälsivät 4,0 paino-osaa kobolttia ja 11,0 paino-osaa molybdeeniä 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 14.

Katalyytit 21 ja 22

Nämä katalyytit, jotka sisälsivät 2,5 paino-osaa kobolttia ja 6,0 paino-osaa molybdeeniä 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 14.

Katalyytit 23-25

Nämä katalyytit, jotka sisälsivät 3,7 paino-osaa kobolttia ja 9,5 paino-osaa molybdeeniä 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 14.

Katalyytti 26

Tämä katalyytti, joka sisälsi 3,0 paino-osaa kobolttia ja 8,7 paino-osaa molybdeeniä 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 14.

Katalyytti 27

Katalyytti, joka sisälsi 1,0 paino-osaa nikkeliä ja 8,0 paino-osaa molybdeeniä 100 paino-osaa aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

781 g ammoniummolybdaattia ja 941 ml 30 %:ista vetyperoksidia sisältävä vesiliuos sekoitettiin 247 g nikkelinitraattia 6 aq sisältävän vesiliuoksen

kanssa. Sen jälkeen kun seos oli laimennettu vedellä tilavuuteen 6670 ml, se käytettiin kyllästämään 5000 g aluminiumoksidikantaja-ainetta. 15 minuutin kuluttua kyllästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C.

Piiksididi-aluminiumoksidi-yhteisgeeli A

116,25 kg:n määrä vesiliuosta, joka sisälsi 26,25 kg natriumsilikaattia (SiO_2 pitoisuus: 26,5 paino-%) lämmitettiin lämpötilaan 40°C. Liuoksen pH alennettiin arvoon 6 lisäämällä 6 normaalia typpihappoa 30 minuutin aikana sekoittaen. Saatu piihappogeeli seisotettiin sekoittaen 140 tunnin ajan lämpötilassa 40°C. Seokseen lisättiin 5 minuutin aikana sekoittaen 30 l vesiliuosta, joka sisälsi 7,66 kg alumiininitraattia 9 aq, jonka lämpötila oli 40°C. Sekoitettiin vielä 10 minuutin ajan, jonka jälkeen seoksen pH nostettiin arvoon 4,8 lisäämällä 25%:ista ammoniakkaa. 10 minuutin kuluttua seoksen pH:ta nostettiin arvoon 5,5. Piidiksidi-aluminiumoksidi-yhteisgeeli erotettiin sentrifugoimalla ja pestiin vedellä, kunnes se oli natriumvapaa.

Piidiksidi-aluminiumoksidi-yhteisgeelit B-H

Nämä yhteisgeelit valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin yhteisgeeli A.

Piidiksidi-aluminiumoksidi-yhteisgeeli J

Tämä yhteisgeeli valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin yhteisgeeli A. Tässä tapauksessa seisotettiin piihappogeeliä kuitenkin 24 tunnin ajan lämpötilassa 100°C (140 tuntia lämpötilassa 40°C asemesta) ja erotetun piidiksidi-aluminiumoksidi-yhteisgeelin pesua ei suoritettu.

Katalyytti 28

Katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa nikkeliä 100 paino-osaa piidiksidi-aluminiumoksidia kohti valmistettiin seuraavasti:

Näyte yhteisgeelistä A kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin tunnin ajan lämpötilassa 500°C. 85 g:n määrä tätä kalsinoitua piidiksidi-aluminiumoksidia kyllästettiin 100 ml:lla vesiliuosta, joka sisälsi 8,42 g nikkeli-nitraattia 6 aq. 30 minuutin kuluttua kyllästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C.

Katalyytti 29

Tämä katalyytti valmistettiin ilman metalleja yhteisgeelistä B kuivaamalla lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan 500°C.

Katalyytti 30

Katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa piidiksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

Lisättiin 150 ml:n määrä vanadyylioksalaatin vesiliuosta (valmistettu

21,42 g:sta vanadiinioksidia ja 45 g:sta oksaalihappoa) 4580 g:aan yhteisgeeli C:tä. Seosta sekoitettiin tunnin ajan ja sen jälkeen kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 31

Katalyytti, joka sisälsi 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia 10 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

Yhteisgeeliä D kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C . Sekoitettiin vanadyylioksalaatin vesiliuosta (valmistettu 1,37 g:sta vanadiinipentoksidia ja 3 g:sta oksaalihappoa) vesiliuoksen kanssa, joka sisälsi 0,95 g nikkelinitraattia 6 aq. Näin saatu liuos laimennettiin vedellä tilavuuteen 47,8 ml ja käytettiin kyllästämään 38,25 g yllämainittua kalsinoitua piidioksidi-aluminiumoksidia. 15 minuutin kuluttua kyllästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 32

Katalyytti, joka sisälsi 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 4,0 paino-osaa molybdeenä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

4580 g:n määrää yhteisgeeliä E sekoitettiin 10 minuutin ajan. Sen jälkeen kun oli lisätty 9,4 g nikkeliformaattia 2 aq, materiaalia sekoitettiin edelleen 20 minuutin ajan. Tämän jälkeen lisättiin liuosta, joka sisälsi 44,2 g ammoniummolybdaattia 150 ml:ssa vettä ja seosta sekoitettiin yhden tunnin ajan. Lopulta materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 33

Katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

Yhteisgeeliä F kuumennettiin tunnin ajan lämpötilassa 100°C 0,1 normaalin ammoniumnitraattiliuoksen kanssa. Piidioksidi-aluminiumoksidi suodatettiin, kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C . 150 g:n määrä tätä kalsinoitua piidioksidialuminiumoksidia kylästettiin 150 ml:lla vanadyylioksalaatin vesiliuosta (valmistettu 5,3 g:sta vanadiinipentoksidia ja 11 g:sta oksaalihappoa). 15 minuutin kuluttua kylästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 34

Katalyytti, joka sisälsi 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiiniä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

Yhteisgeeliä G kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C . 113 g:n määrä tätä piidioksidi-aluminiumoksidia kyllästettiin 140 ml:lla vanadyylioksalaatin vesiliuosta (valmistettu 4,0 g:sta vanadiinipentoksidia ja 8 g:sta oksaalihappoa). 15 minuutin kuluttua kyllästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C . Saatua $\text{V/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ seosta kyllästettiin tämän jälkeen 105 ml:lla vesiliuosta, joka sisälsi 2,79 g nikkelinitraattia 6 aq. 15 minuutin kuluttua kyllästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 35

Katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa nikkeliä ja 16,0 paino-osaa molybdeenä 100 paino-osaa piidioksid-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

1131 g:n määrä yhteisgeeliä H sekoitettiin 11310 ml:n kanssa 0,1-normaalista ammoniumnitraattia. Tämän seoksen pH:ta nostettiin arvosta 4,6 arvoon 7 lisäämällä 23,4 ml väkevää ammoniakkia. 2 tunnin kuluttua piidioksidi-aluminiumoksidi suodatettiin, pestiin vedellä ja kuivattiin lämpötilassa 100°C .

Vesiliuos, joka sisälsi 23 g nikkeliformaattia 2 aq sekoitettiin 108 g ammoniummolybdaattia sisältävän vesiliuoksen kanssa. Sen jälkeen kun oli lisätty 70 ml monoetanoliamiinia, seos laimennettiin vedellä tilavuuteen 500 ml. Tämä seos käytettiin kyllästämään 386 g yllämainittua kuivattua piidioksidi-aluminiumoksidia. 15 minuutin kuluttua kyllästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C .

Katalyytti 36

Tämä katalyytti, joka sisälsi 1,0 paino-osaa nikkeliä ja 8,0 paino-osaa molybdeenä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin yhteisgeelistä H oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 35.

Katalyytti 37

Katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin seuraavasti:

Yhteisgeeliä J sekoitettiin 0,1 normaalin ammoniumnitraatin kanssa ja seosta sekoitettiin 12 tunnin ajan. Suodatuksen jälkeen yhteisgeeli kuivat-

tiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C.

59 g:n määrä tätä kalsinoitua piidioksidi-aluminiumoksidia kyllästettiin 104 ml:lla vanadyylioksalaatin vesiliuosta (valmistettu 2,11 g:sta vanadiinipentoksidia ja 4,22 g:sta oksaalihappoa). 15 minuutin kuluttua kyllästetty materiaali kuivattiin lämpötilassa 120°C ja kalsinoitiin 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C.

Katalyytti 38

Tämä katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 1. Tässä tapauksessa käytettiin kuitenkin piidioksidi-aluminiumoksidia aluminiumoksidin asemesta kantaja-aineena.

Katalyytti 39

Tämä katalyytti, joka sisälsi 1,0 paino-osaa nikkeliä ja 8,0 paino-osaa molybdeeniä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 27. Tässä tapauksessa käytettiin kuitenkin piidioksidi-aluminiumoksidia aluminiumoksidin sijasta kantaja-aineena.

Hydrorikinpoistokokeet

Kahdelle hiilivetyöljyjen jäännökselle (A ja B) suoritettiin hydrometallinpoisto katalyyttisesti erilaisilla tilavuusnopeuksilla käyttäen katalyyttejä 1-39. Tällöin saatettiin öljyt yhdessä vedyn kanssa kulkemaan alaspäin sylinterinmuotoisen pystysuoraan sovitettun kiinteän katalyyttikerroksen läpi lämpötilassa 420°C, kokonaispaineessa 150 baaria ja poistokaasun nopeudella 250 Nl H₂/kg tuoresyöttöä kohti. Katalyyttejä käytettiin sulfidien muodossa. Syöttöinä käytetyillä öljyillä oli seuraavat ominaisuudet:

Öljy A:

Jäännösöljy, jonka kokonaisvanadiini- ja nikkelipitoisuus oli 245 ppm (paino), C₅-asfaltteenipitoisuus 7,2 paino-% ja rikkipitoisuus 2,1 paino-%, ja joka oli saatu jäännöksenä Karibianmeren raakaöljyn suoratislauksessa.

Öljy B:

Jäännösöljy, jonka kokonaisvanadiini- ja nikkelipitoisuus oli 62 ppm (paino), C₅-asfaltteenipitoisuus 6,4 paino-% ja rikkipitoisuus 3,9 paino-%, ja joka oli saatu jäännöksenä Keski-Idän raakaöljyn suoratislauksessa.

Metallin poistokokeiden tulokset yhdessä käytettyjen tilavuusnopeuksien ja käytettyjen katalyyttien ominaisuuksien kanssa on koottu taulukkoon I. Katalyyttien p:n ja v:n sekä kokonais- ja typpihuokostilavuuksien määrittämiseen käytettiin typen absorptio/desorptiomenetelmää ja elohopean tunkeutusmenetelmää, kuten aiemmin on mainittu.

Taulukko I

Koe Katalyyti- n:o ti n:o	Syöttönä käytetty hiilivety- jäännös- öljy	Tilavuus- nopeus 1.l-l.h-l ala m ² /g	Kokonais- huokos- tilavuus ml/g	Typpi- huokos- tilavuus, ml/g	v, %	d, mm	p, nm	V+Ni poisto (paino-%, sarakkeessa I) sen jälkeen, kun on käsitelty tietty määrä tonneja syöttöä/kg kationia (tonnimäärä sarakkeessa II)					
								I	II	I	II		
1	1	A	4.0	225	0.57	0.56	<0.5	0.7	10.2	44	2	42	4
2	1	B	4.6	225	0.57	0.56	<0.5	0.7	10.2	51	5		
3	2	B	4.6	270	0.49	0.40	23	0.75	7.4	62	5		
4	3	B	4.6	236	0.86	0.72	20	2.0	14.6	41	5	40	7
5	4	B	4.6	331	0.95	0.95	0.5	0.8	14.2	66	5		
6	5	B	4.6	449	0.80	0.80	0.5	0.8	12.0	54	5		
7	8	B	4.6	137	0.76	0.72	6	1.8	17.6	47	5		
8	13	B	5.0	222	1.30	1.04	7	0.8	17.0	52	5		
9	14	B	4.6	353	0.74	0.59	25	1.0	9.4	52	5		
10	17	A	2.9	154	0.57	0.56	1	1.5	16.8	36	2		
11	19	A	2.9	177	0.58	0.58	1	1.5	18.3	37	2		
12	24	A	2.9	254	0.51	0.46	6	0.2	4.6	70	2	72	1.3
13	24	B	2.9	254	0.51	0.46	6	0.2	4.6	75	5	80	3
14	26	A	2.9	185	0.62	0.50	19	0.8	6.9	41	2	52	1

Taulukko I (jatkoa)

15	28	A	4.6	402	1.06	0.99	7	0.8	8.8	39	2	
16	30	A	4.0	393	0.70	0.66	6	0.8	8.9	48	2	
17	31	A	4.0	353	0.65	0.65	<0.5	0.8	8.7	42	2	
18	32	A	4.0	355	0.60	0.57	4	0.8	12.0	55	2	4
19	33	A	4.6	341	0.87	0.78	11	0.8	7.8	41	2	3
20	34	A	4.6	332	0.96	0.82	17	0.8	8.7	45	2	4
21	35	A	2.9	278	0.81	0.76	6	0.76	10.4	48	2	
22	36	A	2.9	271	0.81	0.78	4	0.76	10.2	47	2	
23	37	A	4.0	208	1.18	1.17	<0.5	0.8	20.2	41	2	4
24	6	B	4.6	206	0.82	0.80	3	1.8	12.0	46	5	
25	7	B	4.6	272	0.94	0.89	5	1.8	9.4	51	5	
26	9	B	4.6	408	1.00	0.93	8	1.8	10.8	53	5	
27	10	B	4.6	346	0.96	0.87	8	1.8	8.6	49	5	
28	11	B	4.6	243	0.81	0.74	9	2.2	9.0	50	2	5
29	12	B	4.6	300	0.93	0.88	6	1.8	10.0	48	5	3
30	15	A	3.0	201	0.63	0.61	4	1.7	11.5	36	2	
31	18	A	2.9	221	0.61	0.61	<0.5	1.5	12.6	37	2	

Taulukko I (jatkoa)

32	20	A	3.1	202	0.62	0.62	1	1.5	14.1	37	2	
33	16	A	3.4	185	0.53	0.51	4	1.6	10.0	0	2	
34	21	B	2.9	303	0.45	0.45	<0.5	1.5	4.8	20	5	30 2.5
35	21	A	2.9	303	0.45	0.45	<0.5	1.5	4.8	0	2	25 1
36	22	A	2.9	253	0.50	0.50	<0.5	1.5	12.0	28	2	40 1
37	23	A	2.9	254	0.51	0.46	6	1.5	4.6	<10	2	12 1.4
38	25	A	2.9	254	0.51	0.46	6	0.8	4.6	33	2	50 1.2
39	27	A	2.9	210	0.78	0.55	22	1.5	7.6	8	2	10 1.5
40	29	A	2.9	470	0.70	0.66	5	0.8	8.8	0	2	5 0.2
41	38	A	2.9	110	0.35	0.34	7	0.8	10.0	21	2	19 2.5
42	39	B	2.9	239	0.66	0.58	3	1.5	9.4	35	5	55 2.5

=====

Kriteeri sille, että katalyytti toimii optimaalisella tavalla käytetyissä olosuhteissa näissä metallienpoistokokeissa on se, että katalyytti kykenee vielä poistamaan enemmän kuin 35 paino-% öljyssä A olevasta vanadiinin ja nikkelin kokonaismäärästä sen jälkeen kun 2 tonnia tätä öljyä on syötetty katalyytin yli LHSV:n arvolla vähintään $2,9 \text{ l.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ja että katalyytti kykenee vielä poistamaan enemmän kuin 40 paino-% öljyssä B olevasta vanadiinin ja nikkelin kokonaismäärästä sen jälkeen kun 5 tonnia tätä öljyä on syötetty katalyytin yli LHSV:n arvolla vähintään $2,9 \text{ l.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Kokeet 1-32 (joissa katalyytit täyttivät yllä esitetyt vaatimukset koskien paino-% Ni+V:n poistoa sen jälkeen kun oli syötetty määrätty määrä tonneja/kg katalyyttiä) ovat keksinnön mukaisia metallienpoistokokeita.

Kokeissa 1-23, joissa katalyyttejä käytettiin arvolla $p/d > 10,0-0,15 \text{ v}$, nämä katalyytit täyttivät myös keksinnön muut vaatimukset koskien v:tä ($< 50 \%$), kokonaishuokostilavuus ($> 0,40 \text{ ml/g}$) ja pinnan pinta-ala ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$).

Kokeissa 24-32, joissa katalyyttejä käytettiin arvolla $10,0-0,15 \text{ v} \geq p/d > 3,5-0,02 \text{ v}$, nämä katalyytit täyttivät keksinnön muut vaatimukset koskien arvoja v ($< 50 \%$), p ($> 5 \text{ nm}$), typpihuokostilavuus ($> 0,60 \text{ ml/g}$) ja pinnan pinta-ala ($> 150 \text{ m}^2/\text{g}$).

Kokeet 33-42 (joissa katalyytit eivät täyttäneet yllä esitettyjä vaatimuksia koskien paino-% Ni+V:n poistoa sen jälkeen kun oli syötetty määrätty määrä tonneja/kg katalyyttiä), ovat metallien poistokokeita, jotka eivät kuulu tämän keksinnön piiriin.

Kokeissa 33, 36, 39 ja 42 katalyyttejä käytettiin arvolla $10,0-0,15 \text{ v} > p/d > 3,5-0,02 \text{ v}$, mutta typpihuokostilavuus pienempi kuin $0,60 \text{ ml/g}$. Kokeissa 34, 35 ja 37 katalyyttejä käytettiin arvolla $p/d < 3,5-0,02 \text{ v}$.

Kokeessa 38 katalyyttiä käytettiin arvolla $10,0-0,15 \text{ v} > p/d > 3,5-0,02 \text{ v}$, mutta p $< 5 \text{ nm}$ ja typpihuokostilavuus pienempi kuin $0,60 \text{ ml/g}$.

Kokeessa 40 käytettiin katalyyttiä, joka ei sisältänyt metallikomponenttia, jolla olisi hydrogenaatioaktiivisuutta.

Kokeessa 41 katalyyttiä käytettiin arvolla $p/d > 10,1-0,15 \text{ v}$, mutta kokonaishuokostilavuus pienempi kuin $0,40 \text{ ml/g}$.

Esimerkki II

Piidioksidi-aluminiumoksidi yhteisgeeli K valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin yhteisgeeli A. Tästä yhteisgeeli K:sta valmistettiin keksinnön mukaan 5 katalyyttiä seuraavasti (katalyytit 40-44, $p/d > 10,0-0,15 \text{ v}$).

Katalyytti 40

Tämä katalyytti, joka sisälsi 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiiniä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 31.

Katalyytti 41

Tämä katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa nikkeliä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 31. Tässä tapauksessa käytettiin kuitenkin kyllästystysnesteenä vesipitoista nikkelinitraattiliuosta.

Katalyytti 42

Tämä katalyytti, joka sisälsi 2,0 paino-osaa vanadiiniä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 31. Tässä tapauksessa käytettiin kuitenkin kyllästysnesteenä vesipitoista vanadylioksalaatin liuosta.

Katalyytti 43

Tämä katalyytti, joka sisälsi 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 4,0 paino-osaa molybdeenä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 31. Tässä tapauksessa käytettiin kuitenkin kyllästysnesteenä vesiliuosta, joka sisälsi nikkelinitraattia, ammoniummolybdaattia ja vetyperoksidia.

Katalyytti 44

Tämä katalyytti, joka sisälsi 0,5 paino-osaa kobolttia ja 4,0 paino-osaa molybdeenä 100 paino-osaa piidioksidi-aluminiumoksidia kohti, valmistettiin oleellisesti samalla tavalla kuin katalyytti 31. Tässä tapauksessa käytettiin kuitenkin kyllästysnesteenä vesiliuosta, joka sisälsi kobolttinitraattia, ammoniummolybdaattia ja vetyperoksidia.

Katalyytti 45

Tämä katalyytti valmistettiin yhteisgeelistä K kuivaamalla lämpötilassa 120°C ja kalsinoimalla 3 tunnin ajan lämpötilassa 500°C.

Hydrometallisaatiokokeet

Hiilivetyöljyn A jäännöksestä poistettiin katalyyttisesti metalleja käyttäen katalyyttejä 40-45. Tässä tarkoituksessa saatettiin öljy yhdessä vedyn kanssa kulkemaan alaspäin sylinterinmuotoisen pystysuoraan sovitetun kiinteän katalyyttikerroksen lävitse lämpötilassa 420°C, kokonaispaineessa 150 baaria, tilavuusnopeudella 4,0 l, l⁻¹.h⁻¹ ja poistokaasun nopeudella 250 Nl H₂/kg tuoretta syöttöä. Katalyyttejä käytettiin sulfidien muodossa. Metallienpoistokokeiden tulokset on koottu taulukkoon II.

Taulukko II

Katalyytin n:o (koostumus)	Paino-% V+Ni poisto sen jälkeen kun on syötetty 0,5, 4 ja 6 tonnia/kg katalyyttiä, samassa järjestyksessä		
	0,5 tonnin jälkeen	4 tonnin jälkeen	6 tonnin jälkeen
40 (Ni/V/SiO ₂ - Al ₂ O ₃) ₂ ⁻	49	49	49
41 (Ni/SiO ₂ - Al ₂ O ₃) ₂ ⁻	38		
42 (V/SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	43	49	49
43 (Ni/Mo/SiO ₂ - Al ₂ O ₃) ₂ ⁻	58	51	49
44 (Co/Mo/SiO ₂ - Al ₂ O ₃) ₂ ⁻	56	49	49
45 (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	7	4	0

Taulukossa II annetut numerot osoittavat, että toisin kuin muut katalyytit, nikkeli-vanadiinikatalyytti on ainoa, joka osoittaa pysyvää aktiivisuutta metallien poistomenetelmän alusta lähtien.

Esimerkki III

Käyttäen typen adsorptio/desorptiomenetelmää yhdistettynä elohopean tunkeutumenetelmään, määrättiin kokonaishuokossädejakauma kahdelle Ni/Mo/Al₂O₃-katalyytille (katalyytit I ja II). Taulukot III ja IV osoittavat prosenttia huokostilavuutta, joka on huokosissa tietyllä huokosten säteellä.

Taulukko III

Katalyytti I

Huokossäde, nm	% huokostilavuudesta
0-1	9,9
1-2	9,3
2-3	7,0
3-4	6,4
4-5	5,7
5-6	5,7
6-7	5,1
7-8	5,1
8-10	7,0

(Taulukko III, jatkoa)

10-15	9,0
15-20	3,8
20-50	3,8
50	22,2

Huokostilavuus: 0,78 ml/g

Pinta: 238 m²/g

Taulukko IV

Katalyytti II

Huokossäde, nm	% huokostilavuudesta
0 - 1	6.4
1 - 2	6.4
2 - 3	7.2
3 - 4	5.6
4 - 5	3.1
5 - 6	3.1
6 - 7	7.9
7.0 - 7.5	6.3
7.5 - 8.0	6.4
8.0 - 8.5	6.4
8.5 - 9.0	6.3
9.0 - 9.5	5.6
9.5 - 10.0	5.5
10 - 15	7.9
15 - 20	1.6
20 - 50	3.2
> 50	11.1

Huokostilavuus: 0,63 ml/g

Pinta: 133 m²/g

Katalyyttien I ja II keskimääräinen huokosläpimitta määrättiin kolmella eri menetelmällä, kutakin sovellettiin käytännössä sellaisenaan.

Menetelmä 1:

Laskettu kaavan:

$$\text{Huokoshalkaisija} = \frac{4 \times \text{huokostilavuus}}{\text{pinta}} \times 10^3 \text{ avulla.}$$

Menetelmä 2:

Luetaan käyrältä, joka on saatu täydellisen huokossädejakauman avulla ja jossa huokosläpimitta-alueelle 0-100 nm, jokaiselle huokostilavuuslisäykselle, joka on pienempi tai yhtä suuri kuin 10 % huokostilavuudesta, on asetettu huokostilavuuden lisäyksen ja vastaavan huokosläpimitan välin suhde lineaarisen keskimääräisen huokosläpimitan funktiona vastaavan huokosläpimittavälin päälle; huokosläpimitta luetaan pisteessä, jossa käyrä saavuttaa maksimin.

Menetelmä 3:

Luetaan käyrältä, joka on saatu täydellisen huokossädejakauman avulla ja jossa huokosläpimitta-alueelle 0-100 nm, jokaiselle huokostilavuuskasvulle, joka on pienempi tai yhtä suuri kuin 10 %:a huokostilavuudesta, on kasvavasti asetettu huokostilavuuslisäyksen ja vastaavan huokosläpimittavälin suhde lineaarisen keskimääräisen huokosläpimitan funktiona vastaavan huokosläpimittavälin päälle; huokosläpimitta luetaan kohdassa, joka vastaa 50 %:a kokonaissuhteesta, arvolla 100 nm.

Katalyytille I löydettiin eri menetelmillä seuraavat keskimääräiset huokosläpimitta-arvot.

Menetelmällä 1: 13,1 nm.

Menetelmällä 2: Ei voitu määrätä, koska käyrällä ei ole selvää maksimia.

Menetelmällä 3: 7,6 nm.

Katalyytille II löydettiin eri menetelmillä seuraavat keskimääräiset huokosläpimitta-arvot.

Menetelmällä 1: 18,9 nm.

Menetelmällä 2: 16,0 nm.

Menetelmällä 3: 13,6 nm.

Tästä esimerkistä nähdään, että eri menetelmillä keskimääräisen katalyytin huokosläpimitan määrittämiseksi, saadaan suuresti vaihtelevia tuloksia. Spesifisen keskimääräisen huokosläpimitan (p) määrittämiseksi keksinnön mukaan käytetään menetelmää 3.

Esimerkki IV

Suoritettiin murskatun Ni/Mo/Al₂O₃-katalyytin, jonka osasten halkaisijat olivat välillä 0,115-1,10, täydellinen seula-analyysi. Tämän seula-analyysin tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V

Seula n:o (US mesh)	Osasten halkaisija-alue mm	Paino-%	Keskimääräinen osasten halkaisija, mm	Kasvava paino-%
16 - 18	1.00 - 1.19	1.0	1.10	100.0
18 - 20	0.84 - 1.00	2.3	0.92	99.0
20 - 25	0.71 - 0.84	3.5	0.77	96.7
25 - 30	0.59 - 0.71	5.2	0.65	93.2
30 - 35	0.50 - 0.59	5.5	0.55	88.0
35 - 40	0.42 - 0.50	6.6	0.46	82.5
40 - 45	0.35 - 0.42	8.1	0.38	75.9
45 - 50	0.297 - 0.35	7.1	0.32	67.8
50 - 60	0.250 - 0.297	9.3	0.27	60.7
60 - 70	0.210 - 0.250	8.9	0.23	51.4
70 - 80	0.177 - 0.210	8.5	0.19	42.5
80 - 100	0.149 - 0.177	9.9	0.165	34.0
100 - 120	0.125 - 0.149	10.8	0.13	24.1
120 - 140	0.105 - 0.125	13.3	0.115	13.3

Tämän katalyytin keskimääräinen osasten halkaisija määrättiin kahdella eri menetelmällä, joita molempia käytetään yleisesti.

Menetelmä 1:

Laskettuna lineaarisena keskiarvona kaavan:

$$\text{Osasten halkaisija} = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad \text{avulla,}$$

jossa kaavassa d_1 ja d_2 esittävät järjestyksessä suurimman ja pienimmän osasten halkaisijaa.

Menetelmä 2:

Luetaan käyrältä, joka on saatu täydellisen seula-analyysin avulla ja jossa jokaiselle peräkkäiselle seulafraktiolle on asetettu paino-%, perustuen katalyyttinäytteen kokonaispainoon, kumulatiivisesti vastaavan seulafraktion lineaarisen keskimääräisen halkaisijan funktiona; osasten halkaisija luetaan kohdasta, joka vastaa 50 % kokonaispainosta.

Tälle katalyytille löydettiin eri menetelmillä seuraavat keskimääräiset osasten halkaisijan arvot.

Menetelmällä 1: 0,61 nm

Menetelmällä 2: 0,225 nm

Tästä esimerkistä havaitaan, että eri menetelmät katalyytin keskimääräisen osasten halkaisijan määrittämiseksi johtavat suuresti vaihteleviin tuloksiin. Spesifisen keskimääräisen osasten halkaisijan (d) määrittämiseksi keksinnön mukaan käytetään menetelmää 2.

Patenttivaatimukset

1. Jäännösöljyn katalyyttinen konversiomenetelmä suorittamalla ensin metallinpoisto öljystä ja sitten öljyn katalyyttinen konversio, t u n n e t t u siitä, että metallinpoisto suoritetaan saattamalla öljy korotetussa lämpötilassa ja paineessa vedyn läsnäollessa kosketukseen katalyytin kanssa, joka käsittää 0,1 - 15 paino-osaa vanadiinia tai vanadiinia ja nikkeliä 100 paino-osalla kantaja-ainetta, joka koostuu oleellisesti piidioksidista, ja että katalyytti täyttää seuraavat vaatimukset:

- (1) $p/d > 3,5 - 0,02$ v, jolloin p on keskimääräinen spesifinen huokosläpimitta lausuttuna nm:nä, d on keskimääräinen spesifinen hiukkasläpimitta lausuttuna mm:nä ja v on niiden huokosten kokonaistilavuus prosentteina, joiden läpimitta on yli 100 nm,
- (2) huokosten kokonaistilavuus on yli 0,40 ml/g,
- (3) v on alle 50, ja
- (4) pinta-ala on yli $100 \text{ m}^2/\text{g}$; sekä siinä tapauksessa, että katalyytin p on sellainen, että osamäärä p/d on yli $3,5 - 0,02$ v, mutta yleensä $10 - 0,15$ v, katalyytin tulee täyttää seuraavat lisävaatimukset:
 - (a) typpihuokostilavuus on yli 0,60 ml/g,
 - (b) pinta-ala on yli $150 \text{ m}^2/\text{g}$, ja
 - (c) p on yli 5 nm.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen konversiomenetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallinpoisto suoritetaan sellaisen katalyytin läsnäollessa, joka käsittää 0,5 - 10 paino-osaa, edullisesti 2,0 - 7,5 paino-osaa vanadiinia tai vanadiinia ja nikkeliä 100 paino-osalla kantajaa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen konversiomenetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallinpoisto suoritetaan sellaisen katalyytin läsnäollessa, jossa nikkelin ja vanadiinin välinen atomisuhde on 0,05 - 3,0.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen konversiomenetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallinpoisto suoritetaan sellaisen katalyytin läsnäollessa, joka käsittää 0,5 paino-osaa nikkeliä ja 2,0 paino-osaa vanadiinia 100 paino-osaa kohden kantaja-ainetta.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen konversiomenetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallinpoisto suoritetaan sellaisen katalyytin läsnäollessa, jonka kokonaishuokostilavuus on vähintään 0,50 ml/g.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen konversiomenetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallinpoisto suoritetaan sellaisen katalyytin läsnäollessa, jonka pinta-ala on yli $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

Patentkrav:

1. Katalytiskt konversionsförfarande för restolja genom att utföra först en avmetallisering av oljan och sedan en katalytisk konversion av oljan, k ä n n e t e c k n a t därav, att avmetalliseringen utföres genom att bringa oljan vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck i närvaro av väte i kontakt med en katalysator omfattande 0,1 - 15 vikttdelar vanadin eller vanadin och nickel på 100 vikttdelar av ett bärarämne bestående väsentligen av kiseldioxid, och att katalysatorn uppfyller följande krav:

(1) $p/d > 3,5 - 0,02$ v, varvid p är den genomsnittliga specifika pordiametern uttryckt i nm, d är den genomsnittliga specifika partikeldiametern uttryckt i mm och v är den procentuella totala porvolymen av de porer, vilka har en diameter över 100 nm,

(2) den totala porvolymen är över 0,40 ml/g,

(3) v är under 50, och

(4) $ytan$ är över $100 \text{ m}^2/\text{g}$; samt i det fall att katalysatorn har ett sådant värde på p att kvoten p/d är över $3,5 - 0,02$ v, men i allmänhet $10 - 0,15$ v, måste katalysatorn uppfylla följande ytterligare krav:

(a) kväveporvolymen är över 0,60 ml/g,

(b) $ytan$ är över $150 \text{ m}^2/\text{g}$, och

(c) p är över 5 nm.

2. Konversionsförfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att avmetalliseringen utföres i närvaro av en katalysator omfattande 0,5 - 10 vikttdelar, företrädesvis 2,0 - 7,5 vikttdelar vanadin eller vanadin och nickel på 100 vikttdelar av en bärare.

3. Konversionsförfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att avmetalliseringen utföres i närvaro av en katalysator, i vilken atomförhållandet mellan nickel och vanadin är 0,05 - 3,0.

4. Konversionsförfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att avmetalliseringen utföres i närvaro av en katalysator omfattande 0,5 vikttdelar nickel och 2,0 vikttdelar vanadin per 100 vikttdelar av en bärare.

5. Konversionsförfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att avmetalliseringen utföres i närvaro av en katalysator, vilken har en total porvolym av minst 0,50 ml/g.

6. Konversionsförfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att avmetalliseringen utföres i närvaro av en katalysator, vilken har en yta över $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 52 105 (C 10 G 23/02), 55 211 (C 10 G 23/02). USA(US) 3 686 095 (C 10 G 23/02), 3 563 886 (C 10 G 23/02), 3 530 066 (C 10 G 23/02).