



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej
Polskiej

(96) Data i numer zgłoszenia patentu europejskiego:
04.12.2008 08858050.1

(97) O udzieleniu patentu europejskiego ogłoszono:
**08.06.2016 Europejski Biuletyn Patentowy 2016/23
EP 2222400 B1**

(13) **T3**
(51) Int.Cl.
B01J 23/85 (2006.01)
B01J 23/888 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
C10G 49/04 (2006.01)

(54) Tytuł wynalazku:

Kompozycja katalizatora luzem zawierająca cząstki tlenku metalu luzem i sposób jej otrzymywania

(30) Pierwszeństwo:
04.12.2007 US 5248

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
01.09.2010 w Europejskim Biuletynie Patentowym nr 2010/35

(45) O złożeniu tłumaczenia patentu ogłoszono:
30.12.2016 Wiadomości Urzędu Patentowego 2016/12

(73) Uprawniony z patentu:
Albemarle Netherlands BV, Amersfoort, NL

(72) Twórca(y) wynalazku:
SONA EIJSBOUTS-SPICKOVA, Nieuwkuijk, NL
ROBERTUS GERARDUS LELIVELD, Utrecht, NL
PAUL JOSEPH MARIA LEBENS, Vleuten, NL
FRANS LODEWIJK PLANTENGA, Hoevelaken, NL
BOB GERARDUS OOGJEN, Almere, NL
HENK JAN TROMP, Utrecht, NL
STUART LEON SOLED, Pittstown, US
SABATO MISEO, Pittstown, US

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Mirosława Ważyńska
JWP RZECZNICZY PATENTOWI
DOROTA RZAŻEWSKA SP. J.
ul. Żelazna 28/30
Sienna Center
00-833 Warszawa

PL/EP 2222400 T3

Uwaga:

W ciągu dziewięciu miesięcy od publikacji informacji o udzieleniu patentu europejskiego, każda osoba może wnieść do Europejskiego Urzędu Patentowego sprzeciw dotyczący udzielonego patentu europejskiego. Sprzeciw wnosi się w formie uzasadnionego na piśmie oświadczenia. Uważa się go za wniesiony dopiero z chwilą wniesienia opłaty za sprzeciw (Art. 99 (1) Konwencji o udzielaniu patentów europejskich).

Kompozycja katalizatora luzem zawierająca cząstki tlenku metalu luzem i sposób jej otrzymywania

Opis

TŁO WYNALAZKU

[0001] Wynalazek dotyczy kompozycji katalizatora luzem, w szczególności kompozycji katalizatora luzem do obróbki wodorowej, i sposobu jej otrzymywania, przy czym kompozycja katalizatora luzem zawiera cząstki tlenku metalu luzem z co najmniej jednym metalem nieszlachetnym z grupy VIII, co najmniej jednym metalem z grupy VIB, i dyspergowalnymi nanocząstkami.

OPIS STANU TECHNIKI

[0002] Obróbka wodorowa wsadów węglowodorowych obejmuje na ogół wszystkie sposoby, w których wsad węglowodorowy jest przereagowywany z wodorem w obecności katalizatora i w warunkach obróbki wodorowej, typowo, w podwyższonej temperaturze i pod podwyższonym ciśnieniem. Pojęcie obróbka wodorowa obejmuje, nieograniczająco, sposoby takie jak uwodornienie, hydroodsiarczanie, hydroodazotowanie, hydrodemetalizacja, hydrodearomatyzacja, hydroizomeryzacja, hydroodwoskowanie, hydrokrakowanie i łagodne hydrokrakowanie.

[0003] Na ogół, konwencjonalne katalizatory do obróbki wodorowej składają się z nośnika (lub podłoża) ze składnikiem metalicznym grupy VIB i osadzonym na nim składnikiem metalu nieszlachetnego grupy VIII. Takie katalizatory można otrzymywać przez impregnację nośnika roztworami wodnymi związków pożądaných metali, z późniejszym jednym lub większą liczbą etapów suszenia i/lub kalcynacji.

[0004] Alternatywne techniki otrzymywania „nośnikowych” katalizatorów są opisane w patencie amerykańskim US 4,113,605 – w którym, *inter alia*, węgiel nikiel jest przereagowywany z MoO_3 dla utworzenia krystalicznego molibdenianu nikiel, który jest następnie mieszany z i wytlaczany tlenkiem glinowym – i w patencie niemieckim DE 3029266, w którym węgiel nikiel jest mieszany z WO_3 a otrzymana kompozycja jest mieszana z tlenkiem glinu impregnowanym związkami takimi jak azotan nikiel i wolframian amonu.

[0005] Sporo uwagi kierowano ostatnio na zapewnienie katalizatorów, które można stosować bez nośnika, określane na ogół jako katalizatory luzem. WO 99/03578 opisuje sposób otrzymywania katalizatorów luzem do obróbki wodorowej kompozycji zawierających cząstki tlenku metalu luzem mające jeden metal nieszlachetny grupy VIII i dwa metale z grupy VIB, poprzez przereagowywanie i współstrącanie związków nikiel, molibdenu i wolframu pod nieobecność siarczków.

[0006] WO 00/41810 opisuje sposób otrzymywania katalizatora do obróbki wodorowej zawierającego cząstki tlenku metalu luzem przy czym jeden lub większą liczbę metali

nieszlachetnych z grupy VIII i dwa lub większą liczbę metali z grupy VIB przereagowuje się w protycznej cieczy, przy czym związki metalu występują co najmniej częściowo w stanie rozpuszczonym (tj. są rozpuszczone) podczas reakcji. W dotychczasowym stanie techniki ujawnia się również wytwarzanie katalizatora do obróbki wodorowej w postaci dogodnej do zastosowania w sposobie obróbki wodorowej poprzez formowanie, na przykład poprzez wytłaczanie, i przez łączenie uzyskanych cząstek tlenku metalu luzem z małymi ilościami dalszych materiałów, na przykład materiałem wiążącym, dla ułatwienia formowania i dla nadania wytrzymałości mechanicznej uformowanemu katalizatorowi.

[0007] US2002/0010088 ujawnia kompozycję katalizatora mieszanego metalicznego i sposób otrzymywania kompozycji katalizatora mieszanego metalicznego obejmujący łączenie i przereagowywanie co najmniej jednego składnika metalu nieszlachetnego z grupy VIII z co najmniej dwoma składnikami metali grupy VIB, w obecności protycznej cieczy, dzięki której wszystkie składniki metaliczne występują co najmniej częściowo w stanie stałym i dzięki której mediana średnicy cząstek składników metalicznych, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku wynosi co najmniej 0,5 μm , korzystniej co najmniej 1 μm i najkorzystniej co najmniej 2 μm .

[0008] Chociaż kompozycje katalizatora luzem opisane w dotychczasowym stanie techniki wykazują doskonałą aktywność obróbki wodorowej, w dziedzinie techniki nadal występuje zapotrzebowanie na opracowywanie nowych kompozycji katalizatora luzem z dalszą poprawą aktywności obróbki wodorowej, w szczególności, w hydroodsiarczaniu (HDS), jak również hydroodazotowaniu (HDN) i uwodornieniu określonych docelowych wsadów węglowodorowych, taki jak olej napędowy do silników wysokoprężnych i próżniowy olej napędowy (VGO).

[0009] Na przykład, WO 00/41810 opisuje katalizatory luzem mające cząstki tlenku metalu luzem zawierające co najmniej jeden metal grupy VIII i co najmniej 2 metale grupy VIB przy zróżnicowanych proporcjach metali grupy VIII do metali grupy VIB. Przykłady opisują, że zwiększoną aktywność hydroodsiarczania (HDS) uzyskuje się podwyższając stosunki molowe metali grupy VIII względem metali grupy VIB. Dokument ten wskazuje w szczególności że, w przypadku katalizatorów metalicznych luzem mających jeden metal grupy VIII i jeden metal grupy VIB, bardzo trudno jest uzyskać odpowiednio aktywny katalizator przy stosunku molowym metalu grupy VIII do grupy VIB poniżej 1,25. Ponadto, przy stosunku molowym metalu poniżej około 1,1 do 1, uzyskuje się całkowicie inną strukturę krystaliczną, która zupełnie nie jest aktywna. Z teoretycznego punktu widzenia, uważa się, że takie duże ilości metalu grupy VIII, chociaż korzystne lub nawet konieczne w sposobie otrzymywania katalizatora, mogą nie być konieczne, lub nie w pełni konieczne, względem aktywnego siarczowanego katalizatora luzem stosowanego w obróbce wodorowej wsadu węglowodorowego. Podczas gdy wysokie stosunki molowe metali grupy VIII do grupy VIB zdają się być użyteczne podczas syntezy katalizatora, nadmierne ilości metali grupy VIII zdają się jedynie niepotrzebnie obciążać i zmniejszać aktywność na jednostkę masy kompozycji katalizatora luzem po tym, jak cząstki tlenku metalu luzem są siarczowane. Stąd istnieje zapotrzebowanie na znalezienie katalizatora o wyższej aktywności, w szczególności

na katalizatory luzem zawierające co najmniej jeden metal grupy VIII i co najmniej jeden metal grupy VIB, które można wytwarzać przy niskich stosunkach molowych metalu grupy VIII do grupy VIB.

KRÓTKI OPIS WYNAŁAZKU

[0010] Stosownie do tego, zapewnia się kompozycję katalizatora luzem zawierającą cząstki tlenku metalu luzem o (i) dyspergowalnych nanocząstkach o wymiarze mniejszym niż około $1\ \mu\text{m}$ po dyspersji w cieczy, (ii) co najmniej jednym związku metalu nieszlachetnego z grupy VIII, i (iii) co najmniej jednym związku metalu grupy VIB; jak również sposób otrzymywania takich cząstek tlenku metalu luzem obejmujący etapy łączenia w mieszaninie reakcyjnej (i) dyspergowalnych nanocząstek o wymiarze mniejszym niż około $1\ \mu\text{m}$ po dyspersji w cieczy, (ii) co najmniej jednego związku metalu nieszlachetnego z grupy VIII, (iii) co najmniej jednego związku metalu grupy VIB, i (iv) protycznej cieczy; i przereagowywania co najmniej jednego związku metalu nieszlachetnego z grupy VIII i co najmniej jednego związku metalu grupy VIB.

[0011] Sposób korzystnie obejmuje: (a) otrzymywanie pierwszej zawiesiny co najmniej jednego związku metalu nieszlachetnego z grupy VIII w protycznej cieczy; (b) otrzymywanie drugiej zawiesiny co najmniej jednego związku metalu grupy VIB w protycznej cieczy i (c) dodawanie do siebie pierwszej i drugiej zawiesiny, przy czym co najmniej jedna z pierwszej lub drugiej zawiesiny zawiera dyspergowalne nanocząstki o wymiarze mniejszym niż około $1\ \mu\text{m}$ po dyspersji w cieczy. Korzystnie, co najmniej część nanocząstek jest zawarta w pierwszej zawieszynie związku metalu nieszlachetnego z grupy VIII. Najkorzystnie, co najmniej część nanocząstek jest zawarta w pierwszej zawieszynie, która zawiera co najmniej jeden z węglanu niklu, hydroksywęglanu niklu, węglanu kobaltu i hydroksywęglanu kobaltu.

[0012] W jednym z przykładów wykonania związek metalu grupy VIB lub VIII otrzymuje się poprzez strącanie w obecności nanocząstek. Korzystnie, (hydroksy-) węglan niklu i (hydroksy-) węglan kobaltu otrzymuje się poprzez strącanie w obecności nanocząstek, korzystnie syntetycznego minerału ilastego.

[0013] Sposób ten można również stosować do wytwarzania cząstek tlenku metalu luzem zawierających co najmniej jeden związek metalu nieszlachetnego z grupy VIII i co najmniej dwa związki metalu grupy VIB.

[0014] W innym przykładzie wykonania sposobu według wynalazku mieszanina reakcyjna zawiera dodatkowo, związek metalu grupy V, korzystnie związek niobu. Stwierdzono, że metal grupy V stymuluje, nawet gdy jest obecny w stosunkowo małych ilościach, tworzenie się aktywnego katalizatora, szczególnie w krytycznych zakresach kompozycji, na przykład przy niskich stosunkach molowych metalu grupy VIII do grupy VIB. Pojęcie „aktywny katalizator” oznacza katalizator o wysokiej aktywności HDS i/lub HDN.

[0015] Wynalazek dotyczy również kompozycji katalizatora luzem zawierającej cząstki katalizatora tlenku metalu luzem zawierające co najmniej jeden metal nieszlachetny grupy VIII, co najmniej jeden metal grupy VIB i dyspergowalne nanocząstki o wymiarze mniejszym niż około $1\ \mu\text{m}$ po dyspersji w cieczy, do uzyskania w sposobie według wynalazku. Ponadto,

zgodnie z innym aspektem wynalazku zapewnia się kompozycję katalizatora luzem zawierającą cząstki katalizatora tlenku metalu luzem które zawierają co najmniej jeden metal nieszlachetny grupy VIII i co najmniej jeden metal grupy VIB, metale grupy VIII i metale grupy VIB stanowią od około 50% wag. do około 99,5% wag., w przeliczeniu na tlenki, całkowitej masy kompozycji katalizatora luzem, metale są obecne w kompozycji katalizatora luzem jako tlenki i/lub jako siarczki, i od około 0,5% wag. do około 15% wag. (w przeliczeniu na całkowitą masę cząstek katalizatora tlenku metalu luzem) nanocząstek. Wynalazek dotyczy dodatkowo, siarczkiowanego katalizator luzem do uzyskania w nasiarczaniu opisaną powyżej kompozycję katalizatora luzem zawierającej cząstki katalizatora tlenku metalu luzem.

[0016] W obrębie kompozycji katalizatora luzem korzystne jest, gdy cząstki katalizatora tlenku metalu luzem korzystnie zawierają: i) od około 50% wag. do około 99,5% wag., korzystnie od około 70% wag. do około 99% wag., i najkorzystnie od około 85% wag. do około 95% wag. metali nieszlachetnych z grupy VIII i metali z grupy VIB, w przeliczeniu na tlenki, w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji katalizatora luzem, z metalami obecnymi jako tlenki i/lub siarczki; and, ii) od około 0,5% wag. do około 15% wag., korzystnie od około 1 do około 10% wag., korzystnie od około 1 do około 5% wag. i nawet korzystnie od około 2 do około 4% wag. (w przeliczeniu na całkowitą masę cząstek katalizatora tlenku metalu luzem) nanocząstek. Zważywszy na to, że cząstki zawsze mają rozkład wielkości cząstek, korzystne jest, gdy co najmniej około 50% wag., korzystnie co najmniej około 70% wag. całkowitej ilości dodanych nanocząstek ma boczny wymiar mniejszy niż około $1\mu\text{m}$.

[0017] Zgodnie z innym aspektem wynalazku zapewnia się sposób do obróbki wodorowej wsadu węglowodorowego, przy czym wsad jest kontaktowany w warunkach obróbki wodorowej z wyżej wymienioną kompozycją katalizatora luzem. Kompozycję katalizatora luzem według wynalazku można stosować praktycznie we wszystkich sposobach obróbki wodorowej, do traktowania wielu wsadów w ramach szeroko zakrojonych warunków reakcji, w tym, nieograniczająco, wstępnym traktowaniu wsadu przed jego hydrokrakowaniem. Na ogół, te warunki reakcji obejmują temperaturę w zakresie od około 200° do około 450°C , ciśnienia wodoru w zakresie od około 5 do około 300 Bar, godzinowe szybkości objętościowe cieczy (LHSV) w zakresie od około 0,5 do około 10 godz.^{-1} i proporcje H_2/olej w zakresie od około 50 do około 2000 Nl/l . Jednak korzystne jest stosowanie katalizatora według wynalazku w obróbce wodorowej, a dokładniej, hydroodsiarczaniu (HDS), hydroodazotowaniu (HDN) i hydrodearomatyzacji (HDA) wsadów zawierających olej napędowy do silników wysokoprężnych lub próżniowy olej napędowy w warunkach co najmniej obejmujących godzinowe szybkości objętościowe cieczy (LHSV) w zakresie od około 0,5 do około 10 godz.^{-1} i stosunki H_2/olej w zakresie od około 50 do około 2000 Nl/l . Stwierdzono, że kompozycja katalizatora luzem wykazuje ulepszoną aktywność hydroodsiarczania w warunkach, w których wsad ma niski poziom azotu, w szczególności w VGO. Jednym z korzystnych przykładów wykonania wynalazku jest jako katalizator do wstępnego traktowania wsadu przed jego hydrokrakowaniem.

KRÓTKI OPIS RYSUNKÓW

[0018]

Figura 1 to wzór dyfrakcji rentgenowskiej kompozycji katalizatora luzem według wynalazku.

Figura 2 prezentuje porównanie pomiędzy wzorem dyfrakcji rentgenowskiej kompozycji katalizatora luzem według wynalazku i porównywalną kompozycją.

SZCZEGÓŁOWY OPIS WYNALAZKU

[0019] Stwierdzono, że kompozycja katalizatora luzem zawierająca cząstki metalu luzem otrzymana przez łączenie i przereagowanie, w obecności dyspergowalnych nanocząstek o wymiarze mniejszym niż $1\ \mu\text{m}$ w stanie dyspergowanym, co najmniej jeden związek metalu nieszlachetnego z grupy VIII z co najmniej jednym związkiem metalu grupy VIB w mieszaninie reakcyjnej z protyczną cieczą wykazuje wiele zalet względem odpowiadających katalizatorów zawierających cząstki metalu luzem otrzymane bez nanocząstek. Na przykład, stwierdzono, że katalizatory metaliczne luzem otrzymane dla nanocząstek o wymiarze mniejszym niż $1\ \mu\text{m}$ w stanie dyspergowanym zapewniają katalizatory o istotnie wyższej aktywności obróbki wodorowej niż ten sam katalizator otrzymany bez takich nanocząstek w mieszaninie reakcyjnej. Ponadto, pożądana wysoce aktywna struktura cząstki tlenku metalu luzem formuje się w istotnie krótszym czasie niż pod nieobecność nanocząstek, nawet przy niskich stosunkach molowych metalu grupy VIII do grupy VIB.

[0020] Różne przykłady wykonania powiązane z tymi stwierdzeniami opisano poniżej bardziej szczegółowo.

ZWIĄZKI I MATERIAŁY

Nanocząstki

[0021] Skoro mieszane cząstki tlenku/siarczku metalu utworzone podczas sposobu otrzymywania katalizatora mogą również stanowić nanocząstki, pojęcie nanocząstki według opisu nie dotyczy nanocząstek tlenku metalu, które mogą być utworzone w trakcie sposobu syntezy katalizatora, ale innych nanocząstek specjalnie dodanych do mieszaniny reakcyjnej stosowanej do syntezy mieszanych cząstek tlenku metalu. W korzystnym przykładzie wykonania nanocząstki oznaczają nanocząstki minerałów ilastych, korzystnie syntetyczne nanocząstki minerałów ilastych, o wymiarze mniejszym niż około $1\ \mu\text{m}$. Korzystniej, nanocząstki mają największy wymiar, w przestrzeni trzech współrzędnych, mniejszy niż około $1\ \mu\text{m}$, korzystnie mniejszy niż $500\ \text{nm}$, korzystniej mniejszy niż $250\ \text{nm}$, i nawet korzystnie mniejszy niż $100\ \text{nm}$. Nanocząstki korzystnie mają najmniejszy wymiar, w przestrzeni trzech współrzędnych, mniejszy niż $25\ \text{nm}$, korzystnie mniejszy niż $10\ \text{nm}$, nawet korzystnie mniejszy niż $5\ \text{nm}$, a nawet korzystnie mniejszy niż $1\ \text{nm}$. Wymiary nanocząstki można określić za pomocą TEM, sposobów rozpraszania światła, lub równorzędnych sposobów znanych ze stanu techniki, jak opisano w dalszej części. Dogodnie, co najmniej

50% wag., tak jak co najmniej 70% wag. nanocząstek ma największy wymiar mniejszy niż około $1\mu\text{m}$.

[0022] Oprócz definicji opisanych powyżej, pojęcie „nanocząstki” według opisu obejmuje cząstki dowolnego kształtu mające odpowiednie wymiary oraz, jako takie, obejmuje nanocząstki kuliste, wielościenne, nanowłókien i dysko-podobne.

[0023] Korzystnie nanocząstki stosowane w wynalazku oznaczają minerały ilaste, korzystniej syntetyczne minerały ilaste, które mogą zapewnić dysko-podobne nanocząstki po dyspergowaniu w protoczynie cieczy według wynalazku i które stąd prezentują płaską lub prawie-płaską powierzchnię podczas reakcji związków metalu które tworzą cząstki tlenku metalu luzem. Korzystniej pożądaną są minerały ilaste, które mogą zapewnić dysko-podobne cząstki mające pole powierzchni większe niż około $250\text{ m}^2/\text{g}$, najkorzystniej większe niż około $350\text{ m}^2/\text{g}$. Takie minerały ilaste obejmują syntetyczne łyły typu 2:1 i naturalne i syntetyczne warstwowe kwasy krzemowe. Nanocząstki oznaczają korzystnie minerały ilaste wybrane z grupy składającej się z syntetycznych ılıów z rodziny smektytów, warstwowych kwasów krzemowych, kaolinitu, laponitu, haloizytu i ich mieszanin.

[0024] Syntetyczne ilyły typu 2:1 odpowiednie do włączenia do wynalazku – takie jak fluorohektoryt, laponit i fluoromiki – obejmują te z rodziny smektytów o strukturze krystalicznej składającej się z arkuszy ośmiościennego aluminium o nanometrowej grubości (Al) umieszczonych pomiędzy dwoma czworościennymi arkuszami silikonu (Si). Te warstwy z trzech arkuszy są ułożone pomiędzy warstwami z odstępem van de Waalsa. Izomorficzna podstawienie Al magnezem (Mg), żelazem (Fe) lub litem (Li) w ośmiościennych arkuszach i/lub Si na Al w czworościennych arkuszach daje każdej trzyarkuszowej warstwie ogólny ładunek ujemny, który jest równoważony przez wymienne kationy metali w przestrzeni międzywarstwowej, takie jak sód (Na), wapń (Ca), Mg, Fe i Li.

[0025] Syntetyczne warstwowe kwasy krzemowe odpowiednie do włączenia do wynalazku – takie jak kanemit, makatyt, okta krzemian, magadyt i kenyait – to ilyły, które składają się głównie z arkuszy czworościanu krzemu, o różnych grubościach warstw. Wykazują one podobną chemię interkalacji do wyżej wymienionych smektytów; a dodatkowo dzięki temu, że mają wysoką czystość i właściwości strukturalne, są komplementarne względem tych ılıów smektytowych, co ułatwia ich stosowanie w kombinacji ze smektytami.

[0026] Chemia interkalacji zarówno syntetycznych ılıów smektytowych, jak i syntetycznych warstwowych kwasów krzemowych pozwala na ich chemiczną modyfikację, by były kompatybilne z dalszymi związkami metalu z kompozycji katalizatora luzem.

[0027] Syntetyczne ilyły typu 2:1 i warstwowe kwasy krzemowe są typowo dostępne komercyjnie jako proszki. Te minerały proszkowe i inne ilyły są korzystnie poddawane eksfoliacji i/lub rozwarstwieniu na dysko-podobnych nanocząstkach przed zastosowaniem w sposobie według wynalazku. Korzystnie prowadzi się to przez dyspergowanie proszków w cieczy, korzystnie w wodzie, przez wystarczająco długi czas, by uzyskać eksfoliację i/lub rozwarstwienie na dysko-podobnych nanocząstkach. Bez wiązania się z teorią, uważa się, że formowanie dysko-podobnych nanocząstek z takich proszków zachodzi za pośrednictwem

poniższego sposobu: i) zwilżanie proszków, w celu utworzenia agregowanych stosów cząstek, każdy stos analogiczny do kolumny monet, z każdą monetą oznaczającą warstwę struktury ility; ii) dyspergowanie agregowanych stosów na stopy poszczególnych cząstek („drugorzędowe cząstki”); iii) uwodnienie interkalowanych jonów sodu w obrębie stosów; i iv) rozdział na poszczególne cząstki („pierwszorzędowe cząstki”).

[0028] Należy odnotować, że zarówno nieagregowane poszczególne stopy (drugorzędowe cząstki) i pierwszorzędowe cząstki mogą oznaczać nanocząstki w ramach znaczenia według wynalazku. Pierwszorzędowe cząstki tych dyskoidalnych minerałów ilastych są na ogół charakteryzowane przez grubość w zakresie od około 0,1 do około 1,5 nm, boczny wymiar mniejszy niż około 100 nm, współczynnik kształtu od około 100 do około 1500 i pola powierzchni większe niż około 250 m²/g. Jednak pożądanym jest, w ramach wynalazku, aby stosować ility, które można zapewnić jako – lub rozwarstwione / poddane eksfoliacji na – pierwszorzędowe i drugorzędowe cząstki, które są charakteryzowane przez pole powierzchni w zakresie od około 350 do około 1000 m²/g, i przy czym (składnik) pierwszorzędowe cząstki mają grubość rzędu około 1 nm, i boczny wymiar mniejszy niż około 100 nm.

[0029] Jako taki, jest korzystne w ramach wynalazku, gdy nanocząstki zawierają syntetyczne ility z rodziny smektytów. Korzystniej, nanocząstki zawierają więcej niż około 70% wag., korzystnie więcej niż około 90% wag., laponitu, w przeliczeniu na całkowitą masę nanocząstek. Najkorzystniej, nanocząstki składają się zasadniczo z laponitu.

[0030] Nanocząstki minerałów ilastych można również otrzymywać jako organoility. Organoility są wytwarzane przez modyfikowanie iłłów czwartorzędowymi aminami, rodzajem środka powierzchniowo czynnego, który zawiera jon azotu. Koniec azotowy aminy czwartorzędowej, koniec hydrofilowy, jest naładowany dodatnio, i może podlegać wymianie jonów na sól lub wapń. Aminy stosowane typowo to rodzaj tych o długim łańcuchu, mają od około 12 do około 18 atomów węgla. Jeśli pewien minimalny odsetek, typowo około 30% wag., powierzchni ility jest pokryty tymi aminami, ility staje się hydrofobowy. W przypadku niektórych amin ility może stać się organofilowy.

INNE ZWIĄZKI I MATERIAŁY

[0031] Sposób otrzymywania katalizatorów luzem według wynalazku łączy w postaci mieszaniny reakcyjnej z protoczną cieczą związku metalu i nanocząstki, i przereagowuje metale w obecności nanocząstek. Protoczna ciecz może oznaczać dowolną protoczną ciecz, która nie zakłóca reakcji związków metalu lub dyspergowania nanocząstek. Przykłady obejmują wodę, kwasy karboksylowe i alkohole, takie jak metanol, etanol lub ich mieszaniny. Korzystne protoczne ciecze oznaczają mieszaniny wody i innych protocznych cieczy, takie jak mieszaniny alkoholu i wody, a korzystniejszą protoczną cieczą jest sama woda.

[0032] Będzie oczywiste, że różne protoczne ciecze można stosować równocześnie w sposobie według wynalazku. Na przykład, istnieje możliwość dodania zawiesiny związku metalu w etanolu, do roztworu wodnego innego związku metalu. W niektórych przypadkach można stosować związek metalu, który rozpuszcza się we własnej wodzie krystalizacyjnej. Woda krystalizacyjna służy w tym przypadku jako protoczna ciecz.

[0033] Co najmniej jeden związek metalu nieślachetnego grupy VIII i co najmniej jeden związek metalu grupy VIB są stosowane w sposobie według wynalazku. Odpowiednie metale z grupy VIB obejmują chrom, molibden, wolfram lub ich mieszaniny, przy czym najkorzystniejsza jest kombinacja molibdenu i wolframu. Odpowiednie metale nieślachetne z grupy VIII obejmują żelazo, kobalt, nikiel lub ich mieszaniny, korzystnie kobalt i/lub nikiel. Korzystnie, stosuje się kombinację związków metalu zawierającą i) nikiel i wolfram; ii) nikiel i molibden; iii) nikiel, molibden i wolfram; iv) kobalt i wolfram; v) kobalt i molibden; vi) kobalt, molibden i wolfram; lub vii) nikiel, kobalt, molibden i wolfram w sposobie według wynalazku.

[0034] W korzystnym przykładzie wykonania nikiel i kobalt stanowią co najmniej około 50% wag., korzystnie co najmniej około 70% wag., jeszcze korzystnie co najmniej około 90% wag. ogółu związków metali nieślachetnych z grupy VIII, w przeliczeniu na tlenki. Nawet korzystniejsze jest, gdy związek metalu nieślachetnego z grupy VIII składa się zasadniczo z niklu i/lub kobaltu.

[0035] W innym korzystnym przykładzie wykonania molibden i wolfram stanowią co najmniej około 50% wag., korzystnie co najmniej około 70% wag., jeszcze korzystnie co najmniej około 90% wag. ogółu związków metalu grupy VIB, w przeliczeniu na trójtlenki. Nawet korzystnie, gdy związek metalu grupy VIB składa się zasadniczo z mieszaniny molibdenu i wolframu.

[0036] Stosunek molowy metalu grupy VIB do metalu nieślachetnego z grupy VIII stosowany w sposobie według wynalazku na ogół mieści się w zakresie od około 10:1 do około 1:10 i korzystnie mieści się w zakresie od około 3:1 do około 1:3. Stosunek molowy różnych metali z grupy VIB do siebie nawzajem na ogół nie ma krytycznego znaczenia. To samo obowiązuje przy stosowaniu więcej niż jednego metalu nieślachetnego z grupy VIII. Gdy stosuje się molibden i wolfram jako metale z grupy VIB, stosunek molowy molibden:wolfram korzystnie mieści się w zakresie około 9:1 do około 1:19, korzystnie około 3:1 do około 1:9, najkorzystnie około 3:1 do około 1:6.

[0037] W innym przykładzie wykonania katalizator luzem według wynalazku zawiera metal grupy V, korzystnie niob. Korzystnie, metal grupy V jest obecny w ilości w zakresie od około 0,1 do około 10% mol. (względem ogółu metali z grupy VIB), korzystnie od około 0,1 do około 9% mol., korzystnie od około 0,1 do około 8, nawet korzystnie od około 0,1 do około 7, i najkorzystnie od około 0,1 do około 5% mol. Stwierdzono, że metal grupy V stymuluje, nawet gdy jest obecny w stosunkowo małych ilościach, tworzenie się aktywnego katalizatora, szczególnie w krytycznych zakresach kompozycji, na przykład przy niskich stosunkach molowych metalu grupy VIII do grupy VIB. Obecność metalu grupy V, korzystnie niobu, jest szczególnie korzystna, gdy stosunek molowy metalu grupy VIII do metalu grupy VIB wynosi poniżej około 1,5:1, nawet korzystnie, gdy wynosi poniżej około 1,4:1, około 1,3:1, lub nawet poniżej około 1,2:1. Szczególnie korzystne katalizatory według wynalazku zawierają metale grupy VIII Co, Ni, lub mieszaninę Co i Ni, i metale z grupy VIB W, Mo, lub mieszaninę W i Mo, korzystnie jedynie Ni i W, w stosunku molowym metali poniżej około 1,2:1, i zawierają dalej pomiędzy około 0,1 i około 5% mol. (względem ogółu metali z grupy

VIB, przy czym wszystkie metale są wyrażane jako tlenki) metalu grupy V, korzystnie niobu, i około 0,5 do około 5% wag. (względem masy całkowitej cząstek tlenku metalu luzem) syntetycznego nanoitlu, przy czym metale grupy VIII, grupy VIB i grupy V tworzą co najmniej około 95% wag. (w przeliczeniu na tlenki) ogółu związków metalu w cząstkach katalizatora luzem i co najmniej około 50% wag., korzystnie co najmniej około 70% wag. względem masy całkowitej kompozycji katalizatora luzem.

[0038] Jeśli protyczna ciecz oznacza wodę, rozpuszczalność związków metali nieszlachetnych z grupy VIII i grupy VIB, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku na ogół wynosi mniej niż około 0,05 mol/100 ml wody w 18°C. Można to przeciwstawić wysokiej rozpuszczalności wybranych związków, na przykład, GB 1 282 950.

[0039] Jeśli protyczna ciecz oznacza wodę, odpowiednie związki metalu nieszlachetnego z grupy VIII, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku zawierają związki metalu nieszlachetnego z grupy VIII o niskiej rozpuszczalności w wodzie, takie jak cytryniany, szczawiany, węglany, hydrokso-węglany, wodorotlenki, fosforany, fosforyny, siarczki, gliniany, molibdeniany, wolframiany, tlenki lub ich mieszaniny. Korzystnie, związki metalu nieszlachetnego z grupy VIII, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku obejmują, i korzystnie składają się zasadniczo ze szczawianów, węglanów, hydrokso-węglanów, wodorotlenków, fosforanów, molibdenianów, wolframianów, tlenków lub ich mieszanin, przy czym najkorzystniejsze są hydrokso-węglany i węglany. Na ogół, stosunek molowy pomiędzy grupami hydrokso i grupami węglanu w hydrokso-węglanie mieści się w zakresie od 0 do około 4, korzystnie od 0 do około 2, korzystnie od 0 do około 1 i najkorzystnie od około 0,1 do około 0,8.

[0040] Jeśli protyczna ciecz oznacza wodę, odpowiednie związki niklu i kobaltu, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku zawierają nieznacznie rozpuszczalne związki niklu lub kobaltu lub mieszane związki niklu lub kobaltu, takie jak szczawiany, cytryniany, gliniany, węglany, hydrokso-węglany, wodorotlenki, molibdeniany, fosforany, fosforyny, siarczki, wolframiany, tlenki lub ich mieszaniny. Korzystnie, związek niklu lub kobaltu zawiera, i korzystnie składa się zasadniczo ze szczawianów, cytrynianów, węglanów, hydrokso-węglanów, wodorotlenków, molibdenianów, fosforanów, wolframianów, tlenków lub ich mieszanin, przy czym najkorzystniejsze są hydrokso-węglan niklu i/lub kobaltu, wodorotlenek niklu i/lub kobaltu, węglan niklu i/lub kobaltu, lub ich mieszaniny. Na ogół, stosunek molowy pomiędzy grupami hydrokso i grupami węglanu w hydrokso-węglanie niklu lub kobaltu lub niklo-kobaltu, mieści się w zakresie od 0 do około 4, korzystnie od 0 do około 2, korzystnie od 0 do około 1 i najkorzystnie od około 0,1 do około 0,8. Odpowiednie związki żelaza, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym oznaczają cytrynian żelaza(II), węglan żelaza, hydrokso-węglan, wodorotlenek, fosforan, fosforek, siarczek, tlenek lub ich mieszaniny, przy czym korzystne są cytrynian żelaza(II), węglan żelaza, hydrokso-węglan, wodorotlenek, fosforan, tlenek lub ich mieszaniny.

[0041] Jeśli protyczna ciecz oznacza wodę, odpowiednie wykazujące niską rozpuszczalność w wodzie związki metalu grupy VI, które występują stąd co najmniej częściowo w stanie stałym podczas kontaktowania obejmują di- i trójtlenki, węgliki, azotki, sole glinu, kwasy, siarczki lub ich mieszaniny. Z tej grupy, korzystne jest, gdy związki metalu grupy VIB składają się zasadniczo z di- i trójtlenków, kwasów lub ich mieszanin.

[0042] Odpowiednie związki molibdenu, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku obejmują nierozpuszczalne w wodzie związki molibdenu, takie jak di- i trójtlenek molibdenu, siarczek molibdenu, węgiel molibdenu, azotek molibdenu, molibdenian glinu, kwasy molibdenowe (np. H_2MoO_4), fosfomolibdenian glinu, lub ich mieszaniny, przy czym korzystne są kwas molibdenowy i di- i trójtlenek molibdenu.

[0043] Wreszcie, odpowiednie związki wolframu, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku zawierają nierozpuszczalne w wodzie związki wolframu, takie jak di- i trójtlenek wolframu, siarczek wolframu (WS_2 i WS_3), węgiel wolframu, kwas orto-wolframowy ($H_2WO_4 \cdot H_2O$), azotek wolframu, wolframian amonu (również meta- lub poliwolframian), fosfowolframian amonu lub ich mieszaniny, przy czym korzystne są kwas orto-wolframowy i di- i trójtlenek wolframu.

[0044] Wszystkie powyższe związki na ogół są dostępne komercyjnie lub można je otrzymać przez, na przykład, strącanie. W szczególności hydrokso-węglan niklu można otrzymać z roztworu chlorku, siarczanu lub azotanu niklu przez dodanie odpowiedniej ilości węglanu sodu. Jest na ogół wiadome znawcy dziedziny, by wybrać warunki strącania w taki sposób, aby uzyskać pożądaną morfologię i teksturę powstałego osadu, a dokładniej aby kontrolować rozmiar cząstek (pole powierzchni) osadu.

[0045] Na ogół, związki metalu, które zawierają głównie C, O i/lub H oprócz metalu, są korzystne, ponieważ są one mniej szkodliwe dla środowiska. Węglany i hydrokso-węglany metali nieszlachetnych z grupy VIII są korzystnymi związkami metalu do dodania co najmniej częściowo w stanie stałym ponieważ w razie stosowania węglanu lub hydrokso-węglanu, wydziela się CO_2 i korzystnie oddziałuje na pH mieszaniny reakcyjnej. Ponadto, ze względu na to, że węglan jest przekształcany do CO_2 i nie przedostaje się do ścieków, istnieje możliwość recyklingu ścieków. W konsekwencji nie ma konieczności prowadzenia etapu odmywania w celu usunięcia niepożądanych anionów z uzyskanych cząstek tlenku metalu luzem.

[0046] Korzystne związki metalu nieszlachetnego z grupy VIII do dodania w stanie rozpuszczonym zawierają rozpuszczalne w wodzie sole metali nieszlachetnych z grupy VIII, takie jak azotany, siarczany, octany, chlorki, mrówczany, podfosforyny i ich mieszaniny. Przykłady obejmują rozpuszczalne w wodzie związki niklu i/lub kobaltu, np. rozpuszczalne w wodzie sole niklu i/lub kobaltu, takie jak azotany, siarczany, octany, chlorki, mrówczany niklu i/lub kobaltu, lub ich mieszaniny, jak również podfosforyn niklu. Odpowiednie związki żelaza do dodania w stanie rozpuszczonym zawierają octan, chlorek, mrówczan, azotan, siarczan żelaza lub ich mieszaniny.

[0047] Odpowiednie związki metalu grupy VIB do dodania w stanie rozpuszczonym obejmują rozpuszczalne w wodzie sole metali grupy VIB, takie jak zwykle monomolibdeniany i wolframiany amonu lub metali alkalicznych, jak również rozpuszczalne w wodzie związki izopoli-molibdenu i wolframu, takie jak kwas metawolframowy, lub rozpuszczalne w wodzie związki heteropolimolibdenu lub wolframu zawierające ponadto, np. P, Si, Ni, lub Co lub ich kombinacje. Odpowiednie rozpuszczalne w wodzie związki typu izopoli- i heteropoli- opisano w *Molibden Chemicals*, Chemical data series, Bulletin Cdb-14, luty 1969 i w *Molibden Chemicals*, Chemical data series, Bulletin Cdb-12a-revised, listopad 1969. Odpowiednie rozpuszczalne w wodzie związki chromu obejmują zwykle chromiany, izopolichromiany i siarczany amonu chromu.

[0048] Korzystne kombinacje związków metalu oznaczają hydrokso-węglan i/lub węglan metalu nieszlachetnego z grupy VIII, taki jak hydrokso-węglan i/lub węglan niklu lub kobaltu, z tlenkiem metalu grupy VIB i/lub kwasem grupy VIB, takie jak kombinacja kwasu wolframowego i tlenku molibdenu lub kombinacja trójtlenku molibdenu i trójtlenku wolframu lub hydrokso-węglan i/lub węglan grupy VIII, taki jak hydrokso węglan i/lub węglan niklu lub kobaltu, z solami metalu grupy VIB, takimi jak dimolibdenian amonu, heptamolibdenian amonu i metawolframian amonu. Uważa się, że znawca dziedziny będzie zdolny do dokonania selekcji dalszych odpowiednich kombinacji związków metalu.

OTRZYMYWANIE KATALIZATORA WEDŁUG WYNAŁAZKU

(A) Otrzymywanie cząstek tlenku metalu luzem

[0049] Aspekt wynalazku dotyczy sposobu otrzymywania kompozycji katalizatora luzem zawierającej cząstki katalizatora tlenku metalu luzem zawierającego co najmniej jeden metal nieszlachetny grupy VIII i co najmniej jeden metal grupy VIB, który to sposób obejmuje łączenie i przereagowywanie co najmniej jednego związku metalu nieszlachetnego grupy VIII z co najmniej jednym związkiem metalu grupy VIB w mieszaninie reakcyjnej z protoczną cieczą: przy czym reakcja zachodzi w obecności dyspergowalnych nanocząstek, korzystnie nanocząstek minerałów ilastych, nanocząstki są charakteryzowane przez wymiar mniejszy niż 1 μm w stanie dyspergowanym.

[0050] Chociaż istnieje możliwość prowadzenia sposobu według wynalazku poprzez kombinację i reakcję wszystkich składników metalicznych w stanie rozpuszczonym – jak opisano w ujawnieniu WO99/03578, które jest włączone do opisu przez odniesienie – korzystne jest, gdy co najmniej jeden ze związków metalu pozostaje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas całego sposobu. Pojęcie „co najmniej częściowo w stanie stałym” według opisu oznacza, że co najmniej część związku metalu jest obecna jako stały związek metalu oraz, opcjonalnie, inna część związku metalu jest obecna jako roztwór tego związku metalu w protocznej cieczy. Typowym przykładem tego jest zawiesina związku metalu w protocznej cieczy, w której metal jest co najmniej częściowo obecny jako ciało stałe, i opcjonalnie częściowo rozpuszczony w protocznej cieczy. Ten wyżej wymieniony „cały sposób” obejmuje łączenie i przereagowywanie związków metalu. Dokładniej, obejmuje od

dodawanie związków metalu do siebie nawzajem i równocześnie i/lub w dalszej kolejności przereagowywanie ich.

[0051] Bez wiązania się z teorią, uważa się, że ta reakcja może zachodzić nawet jeśli wszystkie związki metalu występują praktycznie całkowicie w stanie stałym; ze względu na obecność protycznej cieczy niewielka frakcja związków metalu może rozpuszczać się, oddziaływać i w konsekwencji przereagowywać. Protyczna ciecz odpowiada za transport rozpuszczonych związków metalu i tym samym obecność protycznej cieczy podczas sposobu według wynalazku uważa się za niezbędną. Czas reakcji w tym sposobie jest stosunkowo długi, korzystnie co najmniej około 4 godzin. Jednak ze względu na obecność nanocząstek pożądana aktywna struktura jest formowana w istotnie krótszym czasie niż pod nieobecność nanocząstek.

[0052] Przykład wykonania wynalazku, przy czym co najmniej jeden związek metalu występuje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku, może odbywać się na kilka sposobów. W tym kontekście, rozważa się na przykład, że sposoby w których i) związek metalu, który występuje co najmniej częściowo w stanie stałym jest łączony ze związkiem metalu, który występuje w stanie rozpuszczonym; ii) jeden ze związków metalu jest dodawany co najmniej częściowo w stanie stałym i dwa związki metalu są dodawane w stanie rozpuszczonym; i iii) dwa związki metalu są dodawane co najmniej częściowo w stanie stałym do jednego związku metalu w stanie rozpuszczonym, mieszczą się w zakresie tego przykładu wykonania wynalazku. Pojęcie „w stanie rozpuszczonym” sugeruje, że cała ilość tego związku metalu jest dodawana jako roztwór tego związku metalu w protycznej cieczy. Jednak czwarta (iv) i korzystna alternatywa oznacza, że wszystkie związki metalu podlegające połączeniu w sposobie według wynalazku są stosowane co najmniej częściowo w stanie stałym; ten korzystny przykład wykonania zmniejsza liczbę i idealnie eliminuje te elementy anionowe (takie jak azotan) i kationowe (takie jak jony amonu) które są konieczne do rozpuszczenia związków metalu w protycznej cieczy, ale które nie są inkorporowane do uzyskanego produktu reakcji mieszanego metalu.

[0053] W ramach tych alternatyw dopuszcza się wszelkie kolejności dodawania związków metalu. Na przykład, ten związek metalu, który ma pozostać co najmniej częściowo w stanie stałym podczas całego sposobu można otrzymywać najpierw jako zawieszinę związku metalu w protycznej cieczy, do której dodaje się równocześnie lub kolejno, roztwory i/lub dalsze zawiesiny zawierające rozpuszczone i/lub zawieszzone dalsze związki metalu w protycznej cieczy. W tym samym stopniu, jest to również możliwe, aby przygotować najpierw roztwór pierwszego składnika metalicznego, a następnie w dalszej kolejności dodawać wymaganą zawieszinę(-y) częściowo zachowanego w postaci stałej związku metalu, i opcjonalnie dalszy roztwór(-y), równocześnie lub kolejno. Jednak jest korzystne, gdy wszystkie związki metali nieszlachetnych grupy VIII są łączone równocześnie i wszystkie związki metalu grupy VIB są łączone równocześnie, a powstałe dwie mieszaniny są łączone w dalszej kolejności.

[0054] We wszystkich tych przypadkach, jakiegokolwiek zawiesiny zawierające związek metalu można otrzymać przez zawieszenie stałego związku metalu w protycznej cieczy. Jednak jest to również możliwe, aby otrzymać zawieszinę poprzez strącenie stałego związku metalu w

protocycznej cieczy lub (współ)strącenie związków metalu, przy czym więcej niż jeden związek metalu ma pozostać co najmniej częściowo w stanie stałym podczas całego sposobu. Dalsze związki metalu można następnie dodawać bezpośrednio w roztworze, w półstałej zawieszynie lub *per se* do zawiesziny powstałej na skutek tego (współ)strącania. Alternatywnie, można dodać dalsze związki metalu:

- i) do suchego osadu lub współosadu po potraktowaniu otrzymanego osadu rozdziałem ciał stałych/cieczy, z późniejszymi opcjonalnymi etapami suszenia i/lub obróbki termicznej;
- ii) do osadu z etapu i) powyżej, po jego zwilżeniu; lub
- iii) do osadu z etapu i) lub etapu ii) powyżej, który został ponownie przeprowadzony w półstałą zawieszinę w protocycznej cieczy.

[0055] Niezależnie od tego, czy składniki metaliczne są łączone i przereagowywane w stanie rozpuszczonym lub łączone i przereagowywane z co najmniej jednym związkiem metalu występującym co najmniej częściowo w stanie stałym, reakcja pomiędzy związki metalu musi zachodzić w obecności nanocząstek. Nanocząstki są korzystnie łączone z metalami jako zawieszina w wodnej cieczy. Nanocząstki można dodawać do roztworów lub zawieszin poszczególnych związków metalu przed kombinacjami tych związków z dalszymi związkami metalu lub do zawieszin/roztworów już połączonych związków metalu. Jest korzystne, gdy nanocząstki są wprowadzane jako domieszka do zawiesziny lub związku metalu, który ma pozostać co najmniej częściowo w stanie stałym podczas całego sposobu. Tam, gdzie otrzymywano zawieszinę związku metalu poprzez strącanie jest dalej korzystne, aby strącanie zachodziło w obecności nanocząstek, korzystnie syntetycznych nanocząstek minerałów ilastych.

[0056] Zgodnie z przykładem wykonania wynalazku co najmniej frakcję, a korzystnie całość nanocząstek do dodania zawiera się w zawieszynie hydroksy-węgla lub węgla niklu i/lub kobaltu. Korzystniej te związki niklu i/lub kobaltu otrzymywano za pomocą wyżej wymienionych reakcji strącania.

[0057] Bez chęci wiązania się z teorią, nanocząstki mogą działać jako jądra krystalizacji, na których związek metalu, korzystnie (hydroksy-) węgiel niklu i/lub kobaltu ulega strąceniu. Nanocząstki i związki niklu i/lub kobaltu utworzone podczas reakcji są stąd ściśle połączone podczas tworzenia się cząstek metalu luzem.

[0058] Korzystnie, co najmniej około 1% wag., nawet korzystniej co najmniej około 10% wag., i jeszcze korzystniej co najmniej około 15% wag. związku metalu dodaje się w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku, w przeliczeniu na całkowitą masę wszystkich związków metali nieszlachetnych grupy VIB i grupy VIII, obliczonych jako tlenki metali. Gdy pożądane jest uzyskanie wysokiej wydajności, to jest dużej ilości cząstek tlenku metalu luzem, stosowanie związków metalu, których duża ilość pozostaje w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku może oznaczać korzystny sposób. W takim przypadku, małe ilości związków metalu pozostają rozpuszczone w cieczy macierzystej, a ilość związków metalu przechodzących do ścieków podczas późniejszego rozdziału ciał stałych od cieczy

ulega zmniejszeniu. Wszelkiej utraty związków metalu można całkowicie uniknąć prowadząc recykling cieczy macierzystej pochodzącej z rozdziału ciał stałych od cieczy w ramach sposobu według wynalazku. Odnotowuje się, że szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest to, w porównaniu z otrzymywaniem katalizatora w sposobie współstrącania – przy czym aniony i kationy, jak amon mogą gromadzić się w cieczy macierzystej – że można w dużym stopniu zmniejszyć ilość ścieków.

[0059] W korzystnym sposobie co najmniej jeden, korzystnie wszystkie związki metalu pozostają co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku. Ze względu na to, że w tym przykładzie wykonania reaktywność nie jest bardzo wysoka, jest korzystne, że związki są nieznacznie rozpuszczalne. Zależnie od reaktywności związków metalu, korzystnie co najmniej około 0,01% wag., korzystniej co najmniej około 0,05% wag., i najkorzystniej co najmniej około 0,1% wag. wszystkich związków metalu stosowanych początkowo w sposobie według wynalazku występuje w stanie rozpuszczonym w warunkach reakcji (w przeliczeniu na całkowitą masę wszystkich związków metalu, obliczonych jako tlenki metali). W ten sposób zapewnia się właściwe kontaktowanie związków metalu.

[0060] Stwierdzono, że podczas sposobu według wynalazku można w pewnym stopniu zachować morfologię i teksturę związków metalu, które pozostają co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku. W konsekwencji, przy użyciu cząstek związku metalu o określonej morfologii i teksturze, można kontrolować morfologię i teksturę cząstek tlenku metalu luzem zawartych w końcowej kompozycji katalizatora luzem, co najmniej w pewnym stopniu. „Morfologia i tekstura” w kontekście wynalazku dotyczą objętości poru, rozkładu wielkości porów, pola powierzchni, postaci cząstki i rozmiarów cząstki. Właściwości morfologiczne można zachować utrzymując co najmniej część surowca co najmniej częściowo w stanie stałym, na przykład przez kontrolowanie kwasowości (pH), na przykład poprzez zmniejszenie dodawania kwasu tak, że nie wszystkie elementy metaliczne ulegną rozpuszczeniu (np. gdy stosuje się węglan Ni, tlenek Mo lub kwas wolframowy).

[0061] Na ogół, pole powierzchni cząstek tlenku metalu luzem stanowi co najmniej około 60%, korzystnie co najmniej około 70%, i korzystniej co najmniej około 80% pola powierzchni związku metalu, który pozostaje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku. Pole powierzchni wyraża się w opisie jako pole powierzchni na masę danego związku metalu, obliczonego jako tlenek metalu. Dodatkowo, mediana średnicy porów (oznaczana metodą adsorpcji azotu) cząstek tlenków metalu luzem wynosi co najmniej około 40% i korzystnie co najmniej około 50% mediany średnicy porów związku metalu, który pozostaje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku. Ponadto, objętość poru (oznaczana metodą adsorpcji azotu) w cząstkach tlenków metalu na ogół wynosi co najmniej około 40% i korzystnie co najmniej około 50% objętości poru związku metalu, który pozostaje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku, z objętością poru wyrażaną w opisie jako objętość porów na masę danego związku metalu, obliczonego jako tlenek metalu.

[0062] Zachowywanie rozmiaru cząstki zależy na ogół od stopnia uszkodzenia mechanicznego cząstek tlenków metalu luzem podczas obróbki, szczególnie podczas etapów takich jak mieszanie lub ugniatanie. Średnica cząstek może zostać w znacznym stopniu zachowana, jeśli czynności te są krótkie i łagodne. W takim przypadku mediana średnicy cząstek tlenków metalu luzem wynosi na ogół co najmniej około 80% i korzystnie co najmniej około 90% mediany średnicy cząstek związku metalu, który pozostaje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku. Rozmiar cząstki może również zależeć od czynności takich jak suszenie rozpyłowe, szczególnie jeśli obecne są dalsze materiały. W zakresie umiejętności znawcy dziedziny pozostaje dobór odpowiednich warunków, do celów kontrolowania rozkład wielkości cząstek podczas takich czynności.

[0063] Gdy wybrany zostanie związek metalu, który jest dodawany co najmniej częściowo w stanie stałym i który ma dużą medianę średnicy cząstek, uważa się, że inne związki metalu będą reagować jedynie z zewnętrzną warstwą dużej cząstki związku metalu. W takim przypadku powstają tzw. strukturalne cząstki tlenku metalu luzem typu „rdzeń-powłoka” (które zostaną opisane bardziej szczegółowo w opisie poniżej).

[0064] Odpowiednią morfologię i teksturę związków metalu można osiągnąć przez zastosowanie odpowiednich wstępnie uformowanych związków metalu lub przez otrzymywanie tych związków metalu za pomocą opisanego powyżej strącania lub rekrystalizacji lub dowolnej innej techniki znanej znawcy dziedziny w takich warunkach, że otrzymuje się odpowiednią morfologię i teksturę. Odpowiednią selekcję właściwych warunków strącania można uzyskać na drodze rutynowych doświadczeń.

[0065] Aby otrzymać końcową kompozycję katalizatora luzem, o wysokiej aktywności katalitycznej, korzystne jest, gdy związek metalu lub związki, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku oznaczają porowate związki metalu. Jest pożądaną, aby całkowita objętość poru i rozkład wielkości porów tych związków metalu były w szerszym zakresie podobne do tych dla konwencjonalnych katalizatorów do obróbki wodorowej. Konwencjonalne katalizatory do obróbki wodorowej na ogół mają objętość poru rzędu około 0,05 do około 5 ml/g, korzystnie około 0,1 do około 4 ml/g, korzystniej około 0,1 do około 3 ml/g, i najkorzystniej około 0,1 do około 2 ml/g, co określono za pomocą porozymetrii rtęci lub wody. Dodatkowo, konwencjonalne katalizatory do obróbki wodorowej na ogół mają pole powierzchni rzędu co najmniej około 10 m²/g, korzystniej co najmniej około 50 m²/g, i najkorzystniej co najmniej około 100 m²/g, jak określono sposobem B.E.T.

[0066] Mediana średnicy cząstek związku metalu lub związków, które występują co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku korzystnie mieści się w zakresie od około 0,5 μm do około 5000 μm, korzystniej od około 1 μm do około 500 μm, i najkorzystniej od około 2 μm do około 150 μm. Na ogół, im mniejszy rozmiar cząstek związków metalu, tym wyższa jest ich reaktywność; zasadniczo związki metalu o rozmiarach cząstek poniżej wyżej wymienionych korzystnych dolnych granic stanowiłyby pożądaną przykłady wykonania wynalazku, ale ze względów związanych ze zdrowiem,

bezpieczeństwem i środowiskiem, obsługa takich małych cząstek wymaga specjalnych środków ostrożności i stąd nie jest korzystna.

[0067] Ze względu na obecność cząstek o skali nano podczas otrzymywania cząstek metalu luzem, rozkład wielkości cząstek i rozkład wielkości porów cząstek metalu luzem przesuwają się ku mniejszej średnicy cząstek, w porównaniu do cząstek metalu luzem otrzymanych pod nieobecność takich nanocząstek. Korzystnie kompozycja katalizatora ma rozkład wielkości porów, w którym co najmniej 75 procent całkowitej objętości poru dotyczy porów o średnicy od około 20 angstromów poniżej średnicy modu pora do około 20 angstromów powyżej średnicy modu pora, mniej niż 10 procent całkowitej objętości poru dotyczy porów o średnicy mniej niż 60 angstromów i więcej niż 3 procent do mniej niż 10 procent całkowitej objętości poru dotyczy porów o średnicy większej niż 110 angstromów, a średnica modu pora kompozycji mieści się w zakresie około 70 do około 90 angstromów.

[0068] Typowo, pole powierzchni zwiększa się na skutek obecności nanocząstek o co najmniej 20%, korzystniej co najmniej 30%, nawet korzystniej co najmniej 50%. Również objętość poru zmniejsza się wraz z dodaniem nanocząstek. Stwierdzono, że średnica pora zmniejsza się o więcej niż 20%, lub nawet więcej niż 30%, lub więcej niż 50%, gdy nanocząstki są stosowane podczas otrzymywania wielometalicznych cząstek luzem. Korzystnie jednak do celów obróbki wodorowej VGO średnia średnica pora (MPD) nie powinna spadać poniżej wartości rzędu około 7 nm, aby zachować wystarczająco wysoką funkcjonalność katalizatora. Mając na względzie ten efekt i fakt, że ulepszenie aktywności wydaje się wyrównywać przy wysokiej zawartości nanocząstek, ilość nanocząstek dodanych do mieszaniny reakcyjnej wynosi korzystnie mniej niż około 10% wag., względem całkowitej ilości użytych metali, obliczonych jako tlenki metali.

[0069] W poniższym zostaną opisane korzystne warunki sposobu, podczas łączenia związków metalu i (późniejszego) etapu reakcji:

Kombinacja związków metalu:

[0070] Warunki sposobu podczas łączenia związków metalu na ogół nie mają krytycznego znaczenia. Istnieje możliwość dodania wszystkich związków w temperaturze otoczenia, w ich naturalnym pH (przy stosowaniu zawiesiny lub roztworu). Na ogół, korzystne jest utrzymywanie temperatury dodawanych związków metalu poniżej atmosferycznej temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej, dla zapewnienia łatwego i bezpiecznego posługiwania się związkami podczas dodawania. Jednak o ile jest to pożądane, można stosować temperatury powyżej atmosferycznej temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej lub inne wartości pH. Jeśli etap reakcji prowadzi się w podwyższonej temperaturze, zawiesiny i opcjonalnie roztwory, które są dodawane do mieszaniny reakcyjnej, na ogół można wstępnie ogrzać do podwyższonej temperatury, która może być równa temperaturze reakcji.

[0071] Jak wymieniono powyżej, dodanie jednego lub większej liczby związków metalu można również prowadzić podczas gdy już połączone związki metalu reagują ze sobą nawzajem. W tym przypadku, połączenie związków metalu i ich reakcja zachodzą na siebie i stanowią pojedynczy etap sposobu.

Etap reakcji:

[0072] Reakcję można monitorować za pomocą konwencjonalnych technik, takich jak spektroskopia IR lub spektroskopia Ramana, przy czym na reakcję wskazują zmiany sygnału. W niektórych przypadkach istnieje również możliwość monitorowania reakcji poprzez monitorowanie zmian pH mieszaniny reakcyjnej. Dodatkowo, ukończenie reakcji można monitorować za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Zostanie to opisane bardziej szczegółowo w części „Kompozycja katalizatora luzem według wynalazku.”

[0073] Podczas i/lub po ich dodaniu, związki metalu wraz z nanocząstkami, korzystnie nanocząstkami minerałów ilastych, podlegają mieszanemu w określonej temperaturze przez taki okres czasu, aby umożliwić zajście reakcji. Temperatura reakcji mieści się korzystnie w zakresie od około 0° do około 300°C, korzystniej od około 50° do około 300°C., nawet korzystniej od około 70° do około 200°C., i najkorzystniej w zakresie od około 70° do około 180°C. Jeśli temperatura jest niższa niż atmosferyczna temperatura wrzenia mieszaniny reakcyjnej, sposób na ogół prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Powyżej tej temperatury reakcję na ogół prowadzi się pod podwyższonym ciśnieniem, korzystnie w autoklawie i/lub mieszalniku statycznym.

[0074] Typowo, mieszaninę utrzymuje się w jej naturalnym pH podczas etapu reakcji; pH mieści się korzystnie w zakresie od około 0 do około 12, korzystniej w zakresie od około 1 do około 10, i nawet korzystniej w zakresie od około 3 do około 8. Jak podano powyżej, jest korzystne, aby wybrać pH i temperaturę w taki sposób, żeby nie wszystkie metale uległy rozpuszczeniu podczas etapu reakcji.

[0075] Czas reakcji może mieścić się w zakresie od około 1 minuty do kilku dni, w zależności od wybranego szlaku reakcji, ale będzie na ogół mieścić się w zakresie od około 1 minuty do około 100 godzin. W sposobie, w którym co najmniej jeden ze związków metalu występuje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas reakcji, korzystnie od około 1 godziny do około 30 godzin, korzystniej od około 4 do około 30 godzin, nawet korzystniej od około 10 do około 25 godzin i korzystniej od około 15 godzin do około 25 godzin. Jak wymieniono powyżej, czas reakcji zależy od temperatury.

[0076] Po zakończeniu etapu reakcji, w razie konieczności, ciało stałe można oddzielić od jakiegokolwiek protocząstki cieczy, która może pozostać, przy użyciu, na przykład filtracji. Sposób według wynalazku można prowadzić zarówno jako sposób okresowy, jak i jako sposób ciągły.

(B) Dalsze etapy sposobu

[0077] Należy zauważyć, że cząstki metalu luzem powstałe na skutek sposobu opisanego powyżej w (A) oznaczają cząstki tlenku metalu. Po zakończeniu sposobu opisanego powyżej w (A), cząstki metalu luzem można poddać jednemu lub większej liczbie poniższych etapów sposobu przed zastosowaniem w sposobach obróbki wodorowej:

- i) łączenie z dalszymi materiałami wybranymi z grupy materiałów wiążących, prekursorów materiałów wiążących, konwencjonalnych katalizatorów do obróbki

wodorowej, związków do krakowania, związków zawierających fosfor, związków zawierających bor, związków zawierających krzem, związków zawierających fluor, dodatkowych metali przejściowych, metali ziem rzadkich lub ich mieszanin,

ii) suszenie rozpyłowe, suszenie (typu flash), mielenie, ugniatanie, mieszanie z półstałą zawiesiną, mieszanie na sucho lub na mokro, lub ich kombinacje,

iii) formowanie,

(iv) suszenie i/lub obróbka termiczna, oraz

(v) nasiarczanie.

[0078] Wyszczególnienie tych etapów sposobu jako (i) do (v) ma jedynie służyć wygodzie; nie jest to oświadczenie, że sposobu te są ograniczone do wykonywania w tej kolejności. Te etapy sposobu zostaną objaśnione bardziej szczegółowo w poniższym:

Etap sposobu (i)

[0079] Wyżej wymienione dalsze łączenie materiałów można prowadzić na wielu etapach podczas otrzymywania cząstek metalu luzem. Jednak ze względu na to, że jakiegokolwiek dodawanie dalszych materiałów nie powinno wpływać na oddziaływanie pomiędzy związkami metalu i nanocząstkami, korzystne jest, gdy związki metali nieszlachetnych grupy VIB, grupy VIII i nanocząstki są łączone i korzystnie co najmniej częściowo reagują z cząstkami metalu luzem przed połączeniem z tymi dalszymi materiałami.

[0080] Materiały te można dodawać w stanie suchym, po obróbce termicznej lub nie, w stanie zwilżonym i/lub zawieszonym i/lub jako roztwór. Można je dodawać przed jakimkolwiek etapem (ii) i/lub podczas i/lub po jakimkolwiek etapie (ii) ale korzystnie przed końcowym etapem formowania (iii). Dalsze dodatki można dodawać, na przykład przez impregnowanie, po formowaniu (nie określa się tego jako dalszego łączenia materiałów)

[0081] Korzystnie, materiał jest dodawany po otrzymaniu cząstek metalu luzem i przed suszeniem rozpyłowym lub dowolną alternatywną techniką, lub, jeśli nie stosuje się suszenia rozpyłowego lub alternatywnych technik, przed formowaniem. Opcjonalnie, cząstki metalu luzem otrzymane jak opisano powyżej można poddawać rozdzielowi ciał stałych od cieczy przed połączeniem z materiałem. Po rozdziale ciał stałych od cieczy, opcjonalnie, można uwzględnić etap odmywania. Dodatkowo, istnieje możliwość obróbki termicznej cząstek katalizatora luzem po opcjonalnym rozdziale ciał stałych od cieczy i etapie suszenia i przed połączeniem go z materiałem.

[0082] We wszystkich opisanych powyżej alternatywach sposobach pojęcie „łączenie cząstek metalu luzem z materiałem” oznacza, że materiał jest dodawany do cząstek metalu luzem lub vice versa, a powstałą kompozycję się miesza. Mieszanie jest korzystnie prowadzone w obecności cieczy („mieszanie na mokro”). Poprawia to wytrzymałość mechaniczną końcowej kompozycji katalizatora luzem.

[0083] Stwierdzono, że łączenie cząstek metalu luzem z materiałem wiążącym i/lub inkorporowanie materiału wiążącego podczas otrzymywania cząstek metalu luzem prowadzi

do uzyskania kompozycji katalizatora luzem o szczególnie wysokiej wytrzymałości mechanicznej, w szczególności jeśli mediana wielkości cząstek metalu luzem mieści się w zakresie co najmniej około 0,5 μm , korzystniej co najmniej około 1 μm , najkorzystniej co najmniej około 2 μm , ale korzystnie nie więcej niż około 5000 μm , korzystniej nie więcej niż około 1000 μm , nawet korzystniej nie więcej niż około 500 μm , i najkorzystniej nie więcej niż około 150 μm . Nawet korzystniej, mediana średnicy cząstek mieści się w zakresie około 1 do około 150 μm i najkorzystniej w zakresie od około 2 do około 150 μm .

[0084] Łączenie cząstek metalu luzem z materiałem skutkuje otrzymaniem cząstek metalu luzem osadzonego w tym materiale lub vice versa. Zazwyczaj, morfologia cząstek metalu luzem jest zasadniczo utrzymana w powstałej kompozycji katalizatora luzem.

[0085] Jak podano powyżej, materiał może być wybrany z grupy składającej się z materiałów wiążących, prekursorów materiałów wiążących, konwencjonalnych katalizatorów do obróbki wodorowej, związków do krakowania, związków zawierających fosfor, związków zawierających bor, związków zawierających krzem, związków zawierających fluor, dodatkowych metali przejściowych, metali ziem rzadkich lub ich mieszanin, materiału wiążącego, konwencjonalnego katalizatora do obróbki wodorowej, związku do krakowania, lub ich mieszanin. Te materiały zostaną opisane bardziej szczegółowo poniżej.

[0086] Materiały wiążące do zastosowania mogą oznaczać dowolne materiały konwencjonalnie stosowane jako substancje wiążące w katalizatorach do obróbki wodorowej. Przykładami są krzemionka, krzemionka-tlenek glinu, takie jak konwencjonalna krzemionka-tlenek glinu, pokryty krzemionką tlenek glinu i krzemionka pokryta tlenkiem glinu, tlenek glinu taki jak (pseudo) boehmit, lub gibbsyt, dwutlenek tytanu, pokryty dwutlenkiem tytanu tlenek glinu, tlenek cyrkonu, hydrotalcyt lub ich mieszaniny. Korzystne substancje wiążące to krzemionka, krzemionka-tlenek glinu, tlenek glinu, dwutlenek tytanu, pokryty dwutlenkiem tytanu tlenek glinu, tlenek cyrkonu, bentonit, lub ich mieszaniny. Te substancje wiążące można stosować jako takie lub po peptyzacji.

[0087] Istnieje również możliwość stosowania prekursorów tych substancji wiążących, które podczas sposobu według wynalazku są konwertowane do dowolnej z opisanych powyżej substancji wiążących. Odpowiednimi prekursorami są, np. gliniany metali alkalicznych (dla uzyskania substancji wiążącej tlenek glinu), szkło wodne (dla uzyskania substancji wiążącej krzemionkę), mieszanina glinianów metali alkalicznych i szkła wodnego (dla uzyskania substancji wiążącej krzemionkę-tlenek glinu), chlorohydrol glinu, siarczan glinu, azotan glinu, chlorek glinu, lub ich mieszaniny.

[0088] O ile jest to pożądane, materiał wiążący można łączyć ze związkami zawierającymi metal grupy VIB i/lub związkami zawierającymi metal nieszlachetny grupy VIII, przed połączeniem z cząstkami metalu luzem i/lub przed dodaniem podczas ich otrzymywania. Łączenie materiału wiążącego z dowolnymi z tych związków zawierających metal można prowadzić przez impregnowanie substancji wiążącej tymi materiałami. Odpowiednie techniki impregnacji są znane znawcy dziedziny. Jeśli konieczna jest peptyzacja substancji wiążącej,

istnieje również możliwość prowadzenia peptyzacji w obecności związków zawierających metal grupy VIB i/lub metal nieszlachetny grupy VIII.

[0089] Jeśli stosuje się tlenek glinu jako substancję wiążącą, pole powierzchni tlenku glinu na ogół mieści się w zakresie od około 50 do około 600 m²/g i korzystnie od około 100 do około 450 m²/g, jak zmierzono sposobem B.E.T. Objętość porów tlenku glinu korzystnie mieści się w zakresie od około 0,1 do około 1,5 ml/g, jak zmierzono metodą adsorpcji azotu. Przed scharakteryzowaniem tlenku glinu, jest on poddawany obróbce termicznej w temp. 600°C przez 1 godzinę.

[0090] Na ogół, materiał wiążący do dodania w sposobie według wynalazku ma mniejszą aktywność katalityczną niż cząstki metalu luzem lub nie ma w ogóle aktywności katalitycznej. W konsekwencji, przez dodanie materiału wiążącego, można zmniejszyć aktywność kompozycji katalizatora luzem. Ponadto, dodanie materiału wiążącego prowadzi do znacznego zwiększenia wytrzymałości mechanicznej końcowej kompozycji katalizatora luzem. Tym samym, ilość materiału wiążącego do dodania w sposobie według wynalazku na ogół zależy od pożądanej aktywności i/lub pożądanej wytrzymałości mechanicznej końcowej kompozycji katalizatora luzem. Ilości substancji wiążącej, od 0 do około 95% wag. całkowitej kompozycji mogą być odpowiednie, w zależności od planowanego zastosowania katalitycznego. Jednak aby wykorzystać fakt uzyskania niezwykle wysokiej aktywności cząstek metalu luzem według wynalazku, ilości substancji wiążącej do dodania na ogół mieszczą się w zakresie od około 1 do około 75% wag. całkowitej kompozycji, korzystnie od około 1 do około 50% wag., korzystniej od około 1 do około 30% wag., nawet korzystniej od około 3 do około 20% wag., i najkorzystniej od około 4 do około 12% wag.

[0091] Cząstki metalu luzem według wynalazku można również łączyć z konwencjonalnymi katalizatorami do obróbki wodorowej, co obejmuje znane katalizatory do hydroodsiarczania, hydroodazotowania lub hydrokrakowania. Te katalizatory można dodawać w stanie użytym, regenerowanym, świeżym lub siarczgowanym. O ile jest to pożądane, konwencjonalny katalizator do obróbki wodorowej można mieć lub poddawać obróbce w jakikolwiek inny konwencjonalny sposób przed zastosowaniem w sposobie według wynalazku.

[0092] Cząstki metalu luzem według wynalazku można również łączyć ze składnikami do krakowania. Związek do krakowania według wynalazku oznacza dowolny konwencjonalny związek do krakowania taki jak kationowe łą, anionowe łą, krystaliczne związki do krakowania takie jak zeolity, np. ZSM-5, (ultra-stabilny) zeolit Y, zeolit X, ALPOs, SAPOs, MCM-41, amorficzne związki do krakowania takie jak krzemionka-tlenek glinu, lub ich mieszaniny. Będzie oczywiste, że niektóre materiały mogą równocześnie działać jako substancja wiążąca i związek do krakowania. Na przykład, krzemionka-tlenek glinu może równocześnie wykazywać funkcje krakujące i wiążące.

[0093] O ile jest to pożądane, związek do krakowania można łączyć z metalem grupy VIB i/lub metalem nieszlachetnym grupy VIII, przed połączeniem z cząstkami metalu luzem. Łączenie związku do krakowania z dowolnym z tych metali może przyjąć postać impregnowania związku do krakowania tymi materiałami.

[0094] Na ogół, zależy to od konkretnego zastosowania katalitycznego końcowej kompozycji katalizatora luzem, który spośród opisanych powyżej związków do krakowania zostanie dodany, o ile do tego dojdzie. Korzystnie dodaje się krystaliczny związek do krakowania, jeśli powstała kompozycja ma być stosowana w hydrokrakowaniu. Inne związki do krakowania, takie jak krzemionka-tlenek glinu lub kationowe łą są korzystnie dodawane, jeśli końcowa kompozycja katalizatora luzem ma być stosowana w zastosowaniach obróbki wodorowej, lub łagodnym hydrokrakowaniu. Ilość materiału do krakowania, który jest dodawany, zależy od pożądanej aktywności końcowej kompozycji i zamierzonego zastosowania, i stąd może się wahać w zakresie od 0 do około 90% wag., w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji katalizatora luzem.

[0095] Zawierające fosfor związki, które można łączyć z cząstkami metalu luzem obejmują fosforan amonu, kwas fosforowy lub związki organiczne zawierające fosfor. Zawierające fosfor związki można dodawać przed etapem formowania i/lub po etapie formowania. Jeśli konieczna jest peptyzacja materiału wiążącego, zawierające fosfor związki można również stosować do peptyzacji. Na przykład, substancję wiążącą tlenek glinu można poddać peptyzacji przez kontaktowanie z kwasem fosforowym lub z mieszaniną kwasu fosforowego i kwasu azotowego.

[0096] Zawierające bor związki, które można łączyć z cząstkami metalu luzem obejmują kwas borowy lub heteropoli- związki boru z molibdenem i/lub wolframem. Związek zawierający fluor, który można typowo stosować oznacza fluorek amonu. Typowe związki zawierające krzem oznaczają szkło wodne, żel krzemionkowy, tetraetyloortokrzemian lub heteropoli- związki krzemu z molibdenem i/lub wolframem. Dodatkowo, można stosować związki takie jak kwas fluorokrzemowy, kwas fluoroborowy, kwas difluorofosforowy lub kwas heksafluorofosforowy, jeśli pożądana jest kombinacja F odpowiednio z Si, B i P.

[0097] Odpowiednie dodatkowe metale przejściowe oznaczają, np. ren, mangan, ruten, rod, iryd, chrom, wanad, żelazo, platynę, pallad, tytan, cyrkon, niob, kobalt, nikiel, molibden lub wolfram. Te metale można dodawać na dowolnym etapie sposobu według wynalazku przed etapem formowania. Poza dodawaniem tych metali podczas sposobu według wynalazku, istnieje również możliwość łączenia z nimi końcowej kompozycji katalizatora luzem. Stąd istnieje możliwość impregnowania końcowej kompozycji katalizatora luzem roztworem impregnującym zawierającym dowolne z tych metali.

Etap sposobu (ii)

[0098] Cząstki metalu luzem opcjonalnie zawierające dowolne z powyższych (dalszych) materiałów można poddawać suszeniu rozpyłowemu, suszeniu (typu flash), mieleniu, ugniataniu, mieszaniu z półstałą zawiesiną, mieszaniu na sucho lub na mokro, lub ich kombinacjom, przy czym korzystna jest kombinacja mieszania na mokro i ugniatania lub mieszania półstałej zawiesiny i suszenia rozpyłowego.

[0099] Te techniki można stosować przed lub po dodaniu dowolnych z powyższych (dalszych) materiałów (o ile do tego dojdzie), po rozdzieleniu ciał stałych od cieczy, przed lub po obróbce termicznej, i po ponownemu zwilżaniu.

[0100] Korzystnie, cząstki metalu luzem są zarówno łączone z dowolnymi z powyższych materiałów, jak i poddawane dowolnej z powyższych technik. Uważa się, że przez zastosowanie dowolnej z opisanych powyżej technik suszenia rozpyłowego, suszenia (typu flash), mielenia, ugniatania, mieszania z półstałą zawiesiną, mieszania na sucho lub na mokro, lub ich kombinacji, poprawia się stopień zmieszania cząstek metalu luzem i dowolnego z powyższych materiałów. Dotyczy to przypadków, w których materiał jest dodawany przed, jak również po zastosowaniu dowolnego z opisanych powyżej sposobów. Jednak jest to na ogół korzystne, aby dodać materiał przed etapem (ii). Jeśli materiał dodaje się po wykonaniu etapu (ii), powstała kompozycja korzystnie jest dokładnie mieszana z zastosowaniem dowolnej konwencjonalnej techniki przed prowadzeniem jakichkolwiek dalszych etapów sposobu, takich jak formowanie. Zaletą suszenia rozpyłowego jest to, że nie tworzą się żadne strumienie ścieków przy użyciu tej techniki.

[0101] Suszenie rozpyłowe typowo prowadzi się przy temperaturze wylotowej w zakresie około 100° do około 200°C, i korzystnie około 120° do około 180°C.

[0102] Mieszanie na sucho oznacza mieszanie cząstek metalu luzem w stanie suchym z dowolnymi z powyższych materiałów w stanie suchym. Mieszanie na mokro na ogół obejmuje mieszanie mokrego placka filtracyjnego zawierającego cząstki metalu luzem i opcjonalnie dowolnego z powyższych materiałów w postaci proszków lub mokrego placka filtracyjnego, dla utworzenia ich homogennej pasty.

Etap Sposobu (iii)

[0103] Jeśli jest to pożądane, katalizator luzem opcjonalnie zawierający dowolne z powyższych (dalszych) materiałów można kształtować opcjonalnie po zastosowaniu etapu (ii). Formowanie obejmuje wytłaczanie, granulowanie, tłoczenie wgłębień i/lub suszenie rozpyłowe. Należy odnotować, że jeśli kompozycja katalizatora luzem ma być zastosowana w reaktorach typu takich z półstałą zawiesiną, złożach fluidalnych, złożach ruchomych, lub złożach ekspandowanych, stosuje się na ogół suszenie rozpyłowe lub tłoczenie wgłębień. W przypadku zastosowań złóż nieruchomych lub złóż wykorzystujących wrzenie, na ogół kompozycja katalizatora luzem jest poddawana wytłaczaniu, granulowaniu i/lub tłoczeniu wgłębień. W tym ostatnim przypadku, można dodawać, na dowolnym etapie przed lub podczas etapu formowania, wszelkie dodatki, które są konwencjonalnie stosowane do celów ułatwiania formowania. Te dodatki mogą obejmować stearynian glinu, środki powierzchniowo czynne, grafit, skrobię, metylocelulozę, bentonit, glikole polietylenowe, tlenki polietylenu, lub ich mieszaniny. Ponadto, gdy tlenek glinu jest stosowany jako substancja wiążąca, pożądane może być dodanie kwasów, takich jak kwas azotowy przed etapem formowania, w celu peptyzacji tlenku glinu i zwiększenia wytrzymałości mechanicznej ekstrudatów.

[0104] Jeśli formowanie obejmuje wytłaczanie, tłoczenie wgłębień i/lub suszenie rozpyłowe, korzystne jest, gdy etap formowania prowadzi się w obecności cieczy, takiej jak woda. Korzystnie, do celów wytłaczania i/lub tłoczenia wgłębień, ilość cieczy w mieszaninie do formowania, co wyraża się jako LOI, mieści się w zakresie około 20 do około 80%.

[0105] Jeśli jest to pożądane, można stosować współosiowe wytłaczanie dowolnego z powyższych materiałów, z cząstkami metalu luzem, opcjonalnie zawierającymi dowolne z powyższych materiałów. Dokładniej, dwie mieszaniny mogą być współwytłaczane, w którym to przypadku cząstki metalu luzem opcjonalnie zawierające dowolne z powyższych materiałów są obecne w wewnętrznym ośrodku wytłaczającym, podczas gdy dowolne z powyższych materiałów bez cząstek metalu luzem są obecne w zewnętrznym ośrodku wytłaczającym lub vice versa.

Etap sposobu (iv)

[0106] Po opcjonalnym etapie suszenia, korzystnie powyżej około 100°C, otrzymaną ukształtowaną kompozycję katalizatora luzem można poddać obróbce termicznej, o ile jest to pożądane. Obróbka termiczna nie jest jednak niezbędna w ramach sposobu według wynalazku. „Obróbka termiczna” według wynalazku dotyczy czynności prowadzonej w temperaturze, np. od około 100° do około 600°C, korzystnie od około 200° do około 550°C, korzystnie od około 250°C do około 450°C, przez okres czasu od około 0,5 do około 48 godzin w obojętnej gazie, takim jak azot, lub w gazie zawierającym tlen, takim jak powietrze lub czysty tlen. Obróbkę termiczną można prowadzić w obecności strumienia wody.

[0107] We wszystkich powyższych etapach sposobu ilość cieczy należy kontrolować. Gdy, przed poddaniem kompozycji katalizatora luzem suszeniu rozpyłowemu, ilość cieczy jest zbyt niska, należy dodać dodatkową ciecz. I odwrotnie, gdy, przed wytłaczaniem kompozycji katalizatora luzem, ilość cieczy jest zbyt duża, ilość cieczy należy zmniejszyć przy użyciu technik rozdziału ciał stałych od cieczy, takich jak filtracja, dekantowanie, lub odparowywanie oraz, w razie konieczności, powstały materiał można suszyć, a w dalszej kolejności zwilżać ponownie do pewnego stopnia. W odniesieniu do wszystkich powyższych etapów sposobu, odpowiednie kontrolowanie ilości cieczy mieści się w zakresie umiejętności znawcy dziedziny.

Etap sposobu (v)

[0108] Sposób według wynalazku może dodatkowo zawierać etap siarczowania. Siarczowanie na ogół prowadzi się poprzez kontaktowanie cząstek metalu luzem, bezpośrednio po ich otrzymaniu lub po dowolnym z etapów sposobu (i)-(iv), za pomocą związku zawierającego siarkę, takiego jak siarka pierwiastkowa, siarkowodór, disiarczek dimetylu (DMDS), lub organiczne lub nieorganiczne polisulfidy. Etap siarczowania można prowadzić w fazie ciekłej i gazowej. Siarczowanie można prowadzić po otrzymaniu kompozycji katalizatora luzem, ale przed etapem (i) i/lub po wykonaniu etapu (i) ale przed etapem (ii) i/lub po wykonaniu etapu (ii) ale przed etapem (iii) i/lub po wykonaniu etapu (iii) ale przed etapem (iv) i/lub po wykonaniu etapu (iv). Jest korzystne, gdy siarczowania nie prowadzi się przed jakimkolwiek etapem sposobu, za pośrednictwem którego uzyskane siarczki metalu powracają do postaci tlenków. Takie etapy sposobu oznaczają, np. obróbkę termiczną lub suszenie rozpyłowe lub jakiegokolwiek inne czynności wysokotemperaturowe, jeśli są prowadzone w atmosferze zawierającej tlen. W konsekwencji, jeśli kompozycja

katalizatora luzem jest poddawana suszeniu rozpyłowemu i/lub jakiegokolwiek alternatywnej technice lub obróbce termicznej w atmosferze zawierającej tlen, siarczowanie korzystnie prowadzi się po zastosowaniu dowolnych z tych sposobów. Oczywiście, jeśli sposoby te stosuje się w obojętnej atmosferze, siarczowanie można również prowadzić przed tymi sposobami.

[0109] Jeśli kompozycja katalizatora luzem jest stosowana w sposobach ze złożem nieruchomym, siarczowanie korzystnie prowadzi się po etapie formowania oraz, w przypadku zastosowania, po ostatniej obróbce termicznej w atmosferze utleniającej.

[0110] Siarczowanie można na ogół prowadzić w warunkach *in situ* i/lub *ex situ*. Korzystnie, siarczowanie prowadzi się *ex situ*, tj. siarczowanie prowadzi się w odrębnym reaktorze przed załadowaniem siarczowanej kompozycji katalizatora luzem do jednostki do prowadzenia obróbki wodorowej. Ponadto, jest korzystne, aby kompozycja katalizatora luzem była siarczowana zarówno *ex situ* jak i *in situ*.

[0111] Korzystny sposób według wynalazku obejmuje poniższe kolejne etapy sposobu otrzymywania cząstek metalu luzem jak opisano powyżej, mieszanie półstałej zawiesiny uzyskanych cząstek metalu luzem z, np. substancją wiążącą, suszenie rozpyłowe uzyskanej kompozycji, ponowne zwilżanie, ugniatanie, wyłaczanie, suszenie, kalcynacja i nasiarczanie. Kolejny korzystny sposób w przykładzie wykonania obejmuje poniższe kolejne etapy otrzymywania cząstek metalu luzem jak opisano powyżej, izolowanie cząstek za pomocą filtracji, mieszanie placka filtracyjnego na mokro z materiałem, takim jak substancja wiążąca, ugniatanie, wyłaczanie, suszenie, kalcynację i nasiarczanie.

KOMPOZYCJA KATALIZATORA LUZEM WEDŁUG WYNALAZKU

[0112] Wynalazek dotyczy dodatkowo kompozycji katalizatora luzem do uzyskania w opisanym w powyższym sposobie. Korzystnie, wynalazek dotyczy kompozycji katalizatora luzem do uzyskania w etapie sposobu (A) i opcjonalnie jednym lub większej liczbie etapów sposobu B (i)-(v) opisanych powyżej.

[0113] W korzystnym przykładzie wykonania wynalazek dotyczy kompozycji katalizatora luzem do uzyskania w opisanym powyżej sposobie, przy czym morfologia związku metalu, który występuje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu jest zachowana w pewnym stopniu w kompozycji katalizatora luzem. To zachowanie morfologii jest szczegółowo opisane w części „Sposób według wynalazku”.

Kompozycja katalizatora tlenkowego luzem

[0114] Dodatkowo, wynalazek dotyczy kompozycji katalizatora luzem zawierającej cząstki metalu luzem, które zawierają co najmniej jeden metal nieszlachetny grupy VIII i co najmniej jeden metal grupy VIB, przy czym metale są obecne w kompozycji katalizatora luzem jako tlenki, i przy czym parametr szerokości połówkowej nie przekracza $2,5^\circ$ gdy metal grupy VIB oznacza molibden, wolfram, kombinację molibdenu i wolframu, lub kombinację molibdenu,

wolframu i chromu, lub nie przekracza $4,0^\circ$ gdy metal grupy VIB oznacza kombinację molibdenu i chromu lub kombinację wolframu i chromu.

[0115] Jak opisano w części „Sposoby charakteryzowania”, parametr szerokości połówkowej określa się na podstawie piku zlokalizowanego przy $2\theta=53,9^\circ (\pm 1,0^\circ)$ (gdy metal grupy VIB oznacza molibden, wolfram, kombinację molibdenu i wolframu, lub kombinację molibdenu, wolframu i chromu) lub przy $2\theta=63,5^\circ (\pm 0,6^\circ)$ (gdy metal grupy VIB oznacza kombinację molibdenu i chromu, lub kombinację wolframu i chromu).

[0116] Korzystnie, parametr szerokości połówkowej nie przekracza $2,2^\circ$, korzystniej $2,0^\circ$, jeszcze korzystniej $1,8^\circ$, i najkorzystniej nie przekracza $1,6^\circ$ (gdy metal grupy VIB oznacza molibden, wolfram, kombinację molibdenu i wolframu, lub kombinację molibdenu, wolframu i chromu), lub nie przekracza $3,5^\circ$, korzystniej $3,0^\circ$, jeszcze korzystniej $2,5^\circ$, i najkorzystniej $2,0^\circ$ (gdy metal grupy VIB oznacza kombinację molibdenu i chromu, lub kombinację wolframu i chromu).

[0117] Korzystnie, wzór dyfrakcji rentgenowskiej pokazuje piki w pozycjach $2\theta= 35,9^\circ (\pm 0,6^\circ)$, $38,7^\circ (\pm 0,6^\circ)$, $40,8^\circ (\pm 0,7^\circ)$, $53,9 (\pm 1,0^\circ)$ i $64,5 (\pm 1,2^\circ)$ gdy metale z grupy VIB obejmują wolfram. Typowy wzór dyfrakcji rentgenowskiej dla katalizatora tlenku metalu według wynalazku zawierającego wolfram pokazano na Figurze 1.

[0118] Na podstawie parametru szerokości połówkowej kompozycji katalizatora tlenkowego luzem według wynalazku, można wydedukować, że mikrostruktura katalizatora według wynalazku różni się od tej dla odpowiadających katalizatorów otrzymanych za pomocą współstrącania, jak opisano w międzynarodowym zgłoszeniu patentowym WO 9903578 lub patencie amerykańskim US 3,678,124.

[0119] Wzór dyfrakcji rentgenowskiej cząstek metalu luzem korzystnie nie zawiera charakterystyki żadnych pików związków metalu do przereagowania. Oczywiście, o ile jest to pożądane, istnieje również możliwość wybrania ilości związków metalu w taki sposób, aby uzyskać cząstki metalu luzem charakteryzowane przez wzór dyfrakcji rentgenowskiej nadal zawierający jeden lub większą liczbę pików charakterystycznych dla co najmniej jednego z tych związków metalu. Jeśli, np. dodaje się dużą ilość związku metalu, który występuje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku, lub jeśli ten związek metalu jest dodawany w postaci dużych krystalicznych cząstek, małe ilości tego związku metalu można śledzić we wzorze dyfrakcji rentgenowskiej otrzymanych cząstek metalu luzem.

[0120] Stosunek molowy metalu grupy VIB do metalu nieszlachetnego grupy VIII na ogół mieści się w zakresie od około 10:1 do około 1:10 i korzystnie od około 3:1 do około 1:3. W przypadku cząstki strukturalnej typu rdzeń-powłoka stosunki te dotyczą oczywiście metali zawartych w powłoce. Stosunek różnych metali z grupy VIB do siebie nawzajem na ogół nie ma krytycznego znaczenia. To samo obowiązuje przy stosowaniu więcej niż jednego metalu nieszlachetnego grupy VIII. W przypadkach gdy molibden i wolfram są obecne jako metale z grupy VIB, stosunek molibden: wolfram korzystnie mieści się w zakresie około 9:1 do około 1:19, korzystniej około 3:1 do około 1:9, najkorzystniej około 3:1 do około 1:6.

[0121] Cząstki metalu luzem mogą zawierać jedynie jeden metal nieszlachetny grupy VIII i jedynie jeden związek metalu grupy VIB. W tym przykładzie wykonania korzystne bimetaliczne kombinacje zawierają nikiel-wolfram, kobalt-wolfram, nikiel-molibden i kobalt-molibden, korzystniej, nikiel-wolfram.

[0122] Cząstki metalu luzem mogą jednak w równym stopniu zawierać co najmniej jeden związek metalu nieszlachetnego grupy VIII i co najmniej dwa związki metalu grupy VIB. Odpowiednie metale grupy VIB obejmują chrom, molibden, wolfram lub ich mieszaniny, przy czym najkorzystniejsza jest kombinacja molibdenu i wolframu. Odpowiednie metale nieszlachetne grupy VIII obejmują żelazo, kobalt, nikiel lub ich mieszaniny, korzystnie nikiel i/lub kobalt. Korzystnie, kombinacja metali zawierających nikiel, molibden, i wolfram lub nikiel, kobalt, molibden, i wolfram, lub kobalt, molibden, i wolfram jest zawarta w cząstkach metalu luzem według wynalazku.

[0123] Korzystnie, cząstki tlenków metalu luzem zawarte w tych kompozycjach katalizatora luzem mają według B.E.T. pole powierzchni rzędu co najmniej około $10 \text{ m}^2/\text{g}$, korzystniej co najmniej około $50 \text{ m}^2/\text{g}$, i najkorzystniej co najmniej około $80 \text{ m}^2/\text{g}$, co zmierzono sposobem B.E.T.

[0124] Jeśli podczas otrzymywania cząstek metalu luzem nie dodano żadnego z powyższych (dalszych) materiałów, takich jak materiał wiążący, związek do krakowania lub konwencjonalny katalizator do obróbki wodorowej, cząstki katalizatora luzem będą zawierać około 85 do około 99,5% wag. metali nieszlachetnych z grupy VIB i grupy VIII. Jeśli dodano dowolne z powyższych materiałów podczas otrzymywania cząstek metalu luzem, będą one nadal korzystnie zawierać więcej niż około 50% wag., i korzystniej więcej niż około 70% wag. metali nieszlachetnych z grupy VIB i grupy VIII, w przeliczeniu na tlenki i w przeliczeniu na całkowitą masę cząstek metalu luzem, przy czym pozostałość stanowią dowolne z wymienionych powyżej (dalszych) materiałów. Ilość metali nieszlachetnych z grupy VIB i grupy VIII można określić za pomocą TEM-EDX, SEM-EDX, AAS, ICP i/lub odpowiednich kombinacji tych metodologii. TEM i SEM-EDX stosuje się do określenia stężeń na skali nanometrycznej lub mikrometrycznej; AAS i ICP to sposoby w masie.

[0125] Mediana średnicy porów (50% objętości poru wynosi poniżej tej średnicy, pozostałe 50% powyżej niej) cząstek tlenków metalu luzem korzystnie wynosi około 1 do około 25 nm, korzystniej około 2 do około 15 nm i najkorzystniej około 5 do około 15 nm (co określono metodą adsorpcji N_2).

[0126] Całkowita objętość poru cząstek tlenków metalu luzem korzystnie wynosi co najmniej około $0,05 \text{ ml/g}$, korzystniej co najmniej około $0,1 \text{ ml/g}$, i najkorzystniej więcej niż około $0,2 \text{ ml/g}$ co określono za pomocą adsorpcji N_2 .

[0127] Jest pożądane, aby rozkład wielkości porów cząstek metalu luzem był podobny do tego dla konwencjonalnych katalizatorów do obróbki wodorowej. Dokładniej, cząstki metalu luzem korzystnie mają medianę średnicy porów rzędu około 3 do około 25 nm, co określono za pomocą adsorpcji azotu, objętość poru rzędu około $0,05$ do około 5 ml/g , korzystniej od

około 0,05 do około 4 ml/g, jeszcze korzystniej od około 0,05 do około 3 ml/g, i najkorzystniej od około 0,1 do około 2 ml/g, co określono za pomocą adsorpcji azotu.

[0128] Dodatkowo, te cząstki metalu luzem korzystnie mają medianę wielkości cząstek w zakresie co najmniej około 0,5 μm , korzystniej co najmniej około 1 μm , najkorzystniej co najmniej około 2 μm , ale korzystnie nie więcej niż około 5000 μm , korzystniej nie więcej niż około 1000 μm , nawet korzystniej nie więcej niż około 500 μm , i najkorzystniej nie więcej niż około 150 μm . Nawet korzystniej, mediana średnicy cząstek mieści się w zakresie około 1 do około 150 μm i najkorzystniej w zakresie od około 2 do około 150 μm .

[0129] Jak wymieniono powyżej, jeśli jest to pożądane, istnieje możliwość otrzymywania cząstek metalu luzem o strukturze rdzeń-powłoka przy użyciu sposobu według wynalazku. W tych cząstkach, co najmniej jeden z metali jest dystrybuowany anizotropowo w cząstkach metalu luzem. Stężenie metalu, związku metalu, który występuje co najmniej częściowo w stanie stałym podczas sposobu według wynalazku, na ogół jest wyższy w części wewnętrznej, tj. rdzeniu końcowych cząstek metalu luzem, niż w części zewnętrznej, tj. powłoce końcowych cząstek metalu luzem. Na ogół, stężenie tego metalu w powłoce końcowych cząstek metalu luzem wynosi co najwyżej około 95% a w większości przypadków co najwyżej około 90% stężenia tego metalu w rdzeniu końcowych cząstek metalu luzem. Ponadto stwierdzono, że metal związku metalu, który jest stosowany w stanie rozpuszczonym podczas sposobu według wynalazku, podlega również dystrybucji anizotropowej w końcowych cząstkach metalu luzem. Dokładniej, stężenie tego metalu w rdzeniu końcowych cząstek metalu luzem na ogół jest niższe niż stężenie tego metalu w powłoce. Jeszcze dokładniej, stężenie tego metalu w rdzeniu końcowych cząstek metalu luzem wynosi co najwyżej około 80% i często co najwyżej około 70% i często co najwyżej około 60% stężenia tego metalu w powłoce. Należy odnotować, że opisane powyżej dystrybucje anizotropowe metalu, o ile występują, można znaleźć w kompozycji katalizatora luzem według wynalazku niezależnie od tego, czy kompozycję katalizatora luzem poddano obróbce termicznej i/lub siarczkowaniu. W powyższych przypadkach, powłoka na ogół ma grubość rzędu około 10 do około 1,000 nm.

[0130] Chociaż powyższą anizotropową dystrybucję metalu można utworzyć/uzyskać podczas sposobu według wynalazku, metal nieszlachetny grupy VIB i grupy VIII na ogół podlegają homogennej dystrybucji w cząstkach metalu luzem. Ten przykład wykonania jest na ogół korzystny.

[0131] Korzystnie, kompozycja katalizatora luzem zawiera dodatkowo odpowiedni materiał wiążący. Odpowiednie materiały wiążące korzystnie oznaczają te opisane powyżej. Cząstki są na ogół osadzone w materiale wiążącym, który funkcjonuje jako klej utrzymujący cząstki razem. Korzystnie, cząstki podlegają homogennej dystrybucji w obrębie substancji wiążącej. Obecność substancji wiążącej na ogół prowadzi do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej końcowej kompozycji katalizatora luzem. Na ogół, kompozycja katalizatora luzem według wynalazku ma wytrzymałość mechaniczną, wyrażaną jako wytrzymałość na zgniatanie boczne, rzędu co najmniej około 1 lbs/mm i korzystnie co najmniej około 3 lbs/mm (mierzone na ekstrudatach o średnicy 1-2 mm).

[0132] Ilość substancji wiążącej zależy *inter alia* od pożądanej aktywności kompozycji katalizatora luzem. Ilości substancji wiążącej, od 0 do około 95% wag. całkowitej kompozycji mogą być odpowiednie, w zależności od planowanego zastosowania katalitycznego. Jednak by wykorzystać niezwykle wysoką aktywność kompozycji według wynalazku, ilości substancji wiążącej na ogół mieszczą się w zakresie od 0 do około 75% wag. całkowitej kompozycji, korzystnie 0 do około 50% wag., korzystniej 0 do około 30% wag.

[0133] O ile jest to pożądane, kompozycja katalizatora luzem może zawierać odpowiedni związek do krakowania. Odpowiednie związki do krakowania korzystnie oznaczają te opisane powyżej. Ilość związku do krakowania korzystnie mieści się w zakresie od 0 do około 90% wag., w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji katalizatora luzem.

[0134] Dodatkowo, kompozycja katalizatora luzem może zawierać konwencjonalne katalizatory do obróbki wodorowej. Konwencjonalny katalizator do obróbki wodorowej na ogół zawiera dowolne z opisanych powyżej materiałów wiążących i związków do krakowania. Metale do uwodornienia w konwencjonalnym katalizatorze do obróbki wodorowej na ogół zawierają metal nieszlachetny grupy VIB i grupy VIII takie jak kombinacje niklu lub kobaltu z molibdenem lub wolframem. Odpowiednie konwencjonalne katalizatory do obróbki wodorowej obejmują katalizatory do obróbki wodorowej lub hydrokrakowania. Te katalizatory mogą występować w stanie użytym, regenerowanym, świeżym lub siarczgowanym.

[0135] Ponadto, kompozycja katalizatora luzem może zawierać dowolny dalszy materiał, który jest konwencjonalnie obecny w katalizatorach do obróbki wodorowej takich jak związki zawierające fosfor, związki zawierające bor, związki zawierające krem, związki zawierające fluor, dodatkowe metale przejściowe, metale ziem rzadkich, lub ich mieszaniny. Szczegóły dotyczące tych dalszych materiałów są podane powyżej. Metale przejściowe lub metale ziem rzadkich są na ogół obecne jako tlenki gdy kompozycja katalizatora luzem została poddana obróbce termicznej w atmosferze utleniającej i/lub w postaci siarczgowanej, gdy kompozycja katalizatora luzem została poddana siarczgowaniu.

[0136] Aby uzyskać kompozycje katalizatora luzem o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, pożądane może być, żeby kompozycja katalizatora luzem według wynalazku miała niską makroporowatość. Korzystnie, mniej niż około 30% objętości poru kompozycji katalizatora luzem dotyczy porów o średnicy większej niż około 100 nm (co określono za pomocą intruzji rtęci, kąt styku: 130°), korzystniej mniej niż około 20%.

[0137] Kompozycja tlenkowa katalizatora luzem według wynalazku na ogół zawiera około 10 do około 100% wag., korzystnie około 25 do około 100% wag., korzystniej około 45 do około 100% wag. i najkorzystniej około 65 do około 100% wag. metali nieszlachetnych z grupy VIB i grupy VIII, w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji katalizatora luzem, obliczonych jako tlenki metali.

[0138] Należy zauważyć, że katalizator otrzymany za pomocą stopniowej impregnacji roztworami metali grupy VIB i metali nieszlachetnych grupy VIII na nośniku tlenku glinu jak

opisano w JP 09000929 nie zawiera żadnych cząstek metalu luzem i stąd ma morfologię, która jest całkowicie różna od tej według wynalazku.

Siarczowana kompozycja katalizatora luzem

[0139] Jeśli jest to pożądane, kompozycja katalizatora luzem według wynalazku może być siarczowana. W konsekwencji, wynalazek dotyczy dodatkowo kompozycji katalizatora luzem zawierającej siarczowe cząstki metalu luzem, które zawierają co najmniej jeden metal nieszlachetny grupy VIII i co najmniej jeden metal grupy VIB, i przy czym stopień siarczowania w warunkach stosowania nie przekracza około 90%.

[0140] Będzie jasne, że powyższa siarczowana kompozycja katalizatora luzem może zawierać dowolne z opisanych powyżej (dalszych) materiałów.

[0141] Wynalazek dotyczy dodatkowo ukształtowanej i siarczowanej kompozycji katalizatora luzem zawierającej

i) siarczowe cząstki metalu luzem zawierające nanocząstki, co najmniej jeden metal nieszlachetny grupy VIII i co najmniej dwa metale z grupy VIB, przy czym stopień siarczowania w warunkach stosowania nie przekracza około 90%, oraz

ii) materiał wybrany z grupy materiałów wiążących, konwencjonalne katalizatory do obróbki wodorowej, związki do krakowania, lub ich mieszaniny.

[0142] Kluczowe jest, aby stopień siarczowania siarczowych cząstek metalu luzem w warunkach stosowania nie przekraczał około 90%. Korzystnie, stopień siarczowania w warunkach stosowania mieści się w zakresie około 10 do około 90%, korzystniej około 20 do około 90%, i najkorzystniej około 40 do około 90%. Stopień siarczowania określono jak opisano w części „Sposoby charakteryzowania”.

[0143] Jeśli stosuje się konwencjonalne techniki siarczowania w sposobie według wynalazku, stopień siarczowania siarczowych cząstek metalu luzem przed stosowaniem jest zasadniczo identyczny ze stopniem siarczowania w warunkach stosowania. Jednak jeśli stosuje się bardzo określone techniki siarczowania, może się zdarzyć, że stopień siarczowania przed zastosowaniem katalizatora jest wyższy niż podczas jego stosowania, jako że podczas stosowania część siarczów lub siarki pierwiastkowej jest usuwana z katalizatora. W tym przypadku stopień siarczowania oznacza taki, który powstaje podczas stosowania katalizatora a nie wcześniej. Warunki stosowania oznaczają te opisane poniżej w rozdziale „Stosowanie według wynalazku”. Ten katalizator występuje „w warunkach stosowania” co oznacza, że jest poddawany tym warunkom przez czas na tyle długi, aby katalizator osiągnął stan równowagi ze środowiskiem reakcji.

[0144] Dodatkowo jest korzystne, gdy kompozycja katalizatora luzem według wynalazku jest zasadniczo wolna od disiarczów metali nieszlachetnych grupy VIII. Dokładniej, metale nieszlachetne grupy VIII są korzystnie obecne jako $(\text{metal nieszlachetny grupy VIII})_y\text{S}_x$, z x/y mieszczącym się w zakresie od około 0,5 do około 1,5.

[0145] Ukształtowane i siarczowane cząstki katalizatora mogą mieć wiele różnych kształtów. Odpowiednie kształty obejmują kule, cylindry, pierścienie, i symetryczne lub asymetryczne wielopłaty, na przykład trój- i czteropłaty. Cząstki powstałe na skutek wytłaczania, tłoczenia wgłębień lub mechacenia zwykle mają średnicę w zakresie od około 0,2 do około 10 mm, a ich długość, podobnie mieści się w zakresie od około 0,5 do około 20 mm. Cząstki powstałe na skutek suszenia rozpyłowego na ogół mają medianę średnicy cząstek w zakresie około 1 μm do około 100 μm .

[0146] Szczegóły dotyczące materiałów wiążących, związków do krakowania, konwencjonalnych katalizatorów do obróbki wodorowej, i wszelkich dalszych materiałów, jak również ich ilości są podane powyżej. Dodatkowo, szczegóły dotyczące metali nieszlachetnych grupy VIII i metali z grupy VIB zawartych w siarczowanych kompozycjach katalizatora luzem i ich ilości podano powyżej.

[0147] Należy zauważyć, że struktura typu rdzeń-powłoka opisana powyżej dla kompozycji tlenkowego katalizatora luzem nie jest niszczone przez siarczowanie, tj. siarczowane kompozycje katalizatora luzem mogą również zawierać tę strukturę typu rdzeń-powłoka.

[0148] Należy ponadto zauważyć, że siarczowane katalizatory oznaczają co najmniej częściowo krystaliczne materiały, tj. wzór dyfrakcji rentgenowskiej siarczowanych cząstek metalu luzem na ogół zawiera kilka krystalicznych pików charakterystycznych dla siarczów metali nieszlachetnych grupy VIII i metali grupy VIB.

[0149] Jak dla kompozycji tlenkowego katalizatora luzem, korzystnie, mniej niż około 30% objętości poru kompozycji siarczowego katalizatora luzem dotyczy porów o średnicy większej niż około 100 nm (co określono za pomocą intruzji rtęci, kąt styku: 130°), korzystniej mniej niż około 20%.

[0150] Na ogół, mediana średnicy cząstek siarczowych cząstek metalu luzem jest identyczna względem tych podanych powyżej dla cząstek tlenków metalu luzem.

ZASTOSOWANIE WEDŁUG WYNAŁAZKU

[0151] Kompozycja katalizatora luzem według wynalazku jest szczególnie użyteczna do obróbki wodorowej wsadów węglowodorowych. Stosownie do tego, wynalazek dotyczy sposobu obróbki wodorowej wsadu węglowodorowego, sposób obejmujący kontaktowanie wsadu węglowodorowego w warunkach obróbki wodorowej z kompozycją katalizatora zawierającą cząstki metalu luzem, które zawierają co najmniej jeden metal nieszlachetny grupy VIII, co najmniej jeden metal grupy VIB i nanocząstki.

[0152] Kompozycję katalizatora według wynalazku można stosować w praktycznie wszystkich sposobach obróbki wodorowej, do traktowania wielu wsadów w szeroko zakrojonych warunkach reakcji, takich jak temperatury rzędu od 100 do 450°C, ciśnienia wodoru od 5 do 1200 barów, korzystnie poniżej 300 barów, godzinowe szybkości objętościowe cieczy od 0,05 do 10 godz.^{-1} i współczynniki wodoru w postaci gazu do obróbki, rzędu od około 18 do około 1800 m^3/m^3 (100 do 10,000 SCF/B). Pojęcie obróbka wodorowa stosowane w kontekście wynalazku obejmuje wszystkie sposoby, w których wsad

węglowodorowy jest przereagowywany z wodorem w temperaturach i ciśnieniach odnotowanych powyżej, i z uwzględnieniem uwodornienia, hydroodsiarczania, hydroodazotowania, hydrodemetalizacji, hydrodearomatyzacji, hydroizomeryzacji, hydroodwoskowywania, obróbki wodorowej, wykańczania metodą wodorową i hydrokrakowania.

[0153] Kompozycja katalizatora według wynalazku jest szczególnie skuteczna w usuwaniu azotu i siarki z wsadu węglowodorowego. Stosownie do tego, w korzystnym przykładzie wykonania katalizator według wynalazku jest stosowany do usuwania siarki, azotu lub kombinacji siarki i azotu, z wsadów węglowodorowych. Kontaktowanie wsadu węglowodorowego z kompozycją katalizatora zachodzi w obecności zawierającego wodór gazu do obróbki, a reakcja zachodzi w efektywnych warunkach obróbki wodorowej. Kontaktowanie wsadu węglowodorowego kompozycją katalizatora daje produkt węglowodorowy, ciekły w warunkach atmosferycznych, który ma mniej azotu, siarki, lub obydwu, w porównaniu do wsadu.

[0154] Wsad węglowodorowy oznacza materiał zawierający wodór i węgiel. Szeroki zakres ropy naftowej i chemicznych wsadów węglowodorowych można poddać obróbce termicznej zgodnie z wynalazkiem. Wsady węglowodorowe obejmują te uzyskane z lub pochodzące z surowej ropy naftowej, z piasków roponośnych, z upłynniania węgla, z oleju łupkowego i z syntezy węglowodorów, takich jak surowe produkty po redukcji, produkty hydrokrakingu, rafinatów, olejów po obróbce wodorowej, atmosferycznych i próżniowych olejów napędowych, oleju gazowego z koksowania, retentatów atmosferycznych i próżniowych, oleju odasfaltowanego, odparafinowania olejów, gaczy parafinowych, wosków Fischera-Tropscha i ich mieszanin. Odpowiednie wsady mieszczą się w zakresie od stosunkowo lekkich frakcji destylacyjnych aż do ciężkich wsadów, takich jak oleje napędowe, oleje smarowe i retentaty. Nieograniczające przykłady wsadów w postaci lekkich destylatów obejmują ciężką benzynę (typowy zakres wrzenia rzędu od około 25°C do około 210°C), olej napędowy do silników wysokoprężnych (typowy zakres wrzenia od około 150°C do około 400°C), naftę lub paliwo odrzutowe (typowy zakres wrzenia od około 150°C do około 250°C) i podobne. Nieograniczające przykłady ciężkich wsadów obejmują próżniowe (lub ciężkie) oleje napędowe (typowy zakres wrzenia od około 315°C do około 610°C), rafinaty, oleje smarowe, oleje rowerowe, oleje woskowe i podobne. Korzystne wsady węglowodorowe mają zakres wrzenia od około 150°C do około 650°C, dogodnie od około 150°C do około 450°C.

[0155] Kompozycja katalizatora według wynalazku jest szczególnie skuteczna w usuwaniu siarki, azotu lub kombinacji siarki i azotu z wsadów węglowodorowych. Wsady węglowodorowe faktycznie często zawierają zanieczyszczenia azotu i siarki, często w postaci zawierających siarkę i/lub azot związków organicznych. Zawartość azotu we wsadzie może wynosić aż do około 5000 wppm azotu, korzystnie aż do około 2000 wppm azotu, korzystniej aż do 1000 wppm azotu i najkorzystniej aż do 500 wppm azotu. zanieczyszczenia azotowe mogą być zasadowe lub różne od azotowych. Przykłady azotowych zanieczyszczeń azotu obejmują chinoliny i podstawione chinoliny, a przykłady różnych od zasadowych elementów

azotu obejmują karbazole i podstawione karbazole. Zawartość siarki we wsadzie może wynosić od 0,05% wag. do 3% wag., i wynosi typowo mniej niż 2% wag.

[0156] W korzystnym przykładzie wykonania skuteczne warunki obróbki wodorowej oznaczają skuteczne warunki hydroobróbki, to jest, warunki skuteczne przy co najmniej jednym z (i) uwodornienia lub (ii) hydrogenolizy. Na ogół, warunki hydroobróbki będą skutkować usunięciem co najmniej części heteroatomów we wsadzie i uwodornieniem co najmniej części związków aromatycznych we wsadzie. Warunki hydroobróbki typowo obejmują temperatury w zakresie od około 100°C do około 450°C, korzystnie od około 200°C do około 370°C, korzystniej od około 230°C do około 350°C. Typowe godzinowe szybkości objętościowe cieczy („LHSV”) mieszczą się w zakresie od około 0,05 do około 20 godz.⁻¹, korzystnie od około 0,5 do około 5 godz.⁻¹. Można stosować dowolne skuteczne ciśnienia, a ciśnienia typowo mieszczą się w zakresie od około 5 do około 250 barów. Stosunek wodoru (H₂) do oleju na ogół mieści się w zakresie od około 18 do około 1800 m³/m³ (100 do 10000 SCF/B). Warunki sposobu mogą się różnić, co jest znane znawcom dziedziny, zależnie od zakresu wrzenia wsadu i specjacji chemicznej. Na ogół, w miarę jak wzrasta temperatura wrzenia wsadu, rygorystyczność warunków będzie również rosła. Poniższa tabela służy do celów zilustrowania typowych warunków dla szeregu wsadów.

WSAD	TYPOWY ZAKRES WRZENIA °C	TEMP. °C	CIŚN., BAR	SZYBK. OBJĘT. V/V/GODZ.	WSPÓŁCZ. GAZOWEGO H ₂ SCF/B
Nafta	25-210	100-370	10-60	0,5-10	100-2,000
Olej napędowy do silników wysokoprężnych	150-400	200-400	15-110	0,5-4	500-6,000
Ciężki olej napędowy	315-610	260-430	15-170	0,3-2	1000-6,000
Olej smarowy	290-550	200-450	6-210	0,2-5	100-10,000
Retentat	10-50% >575	340-450	65-1100	0,1-1	2,000-10,000

[0157] Sposób wykorzystuje wodór lub zawierający wodór gaz do obróbki. Gaz do obróbki może zawierać zasadniczo czysty wodór lub może oznaczać mieszaniny innych składników typowo znajdujących w wodorowych strumieniach rafineryjnych. Korzystne jest, aby gaz do obróbki zawierał niewiele siarkowodoru, a korzystniej w ogóle. Czystość gazu do obróbki

powinna wynosić co najmniej około 50% objętościowo wodoru, korzystnie co najmniej około 75% objętościowo wodoru, i korzystnie co najmniej około 90% objętościowo wodoru. Gaz do obróbki może oznaczać czysty lub zasadniczo czysty wodór.

[0158] Obróbka wodorowa zachodzi jako etap reakcji. Etap reakcji może zawierać jeden lub większą liczbę reaktorów lub stref reakcji, x których każda zawiera jeden lub większą liczbę złożów katalizatorów tego samego lub innego katalizatora. Co najmniej jedno złożo będzie zawierać kompozycję katalizatora według wynalazku. Chociaż można stosować inne rodzaje złożów katalizatora/reaktorów, korzystne są złoża nieruchome. Takie inne typy złożów katalizatorów obejmują złoża fluidalne, złoża wykorzystujące wrzenie, złoża z półstałą zawiesziną, i złoża ruchome. Można wykorzystywać schładzanie pomiędzy złożami lub ogrzewanie pomiędzy reaktorami, strefami reakcji, lub pomiędzy złożami katalizatora w tym samym reaktorze. Można odzyskiwać część ciepła generowanego podczas obróbki wodorowej. Tam, gdzie ta opcja odzyskiwania ciepła nie jest dostępna, można prowadzić konwencjonalne schładzanie za pośrednictwem mediów chłodzących, takich jak woda lub powietrze do schładzania, lub poprzez stosowanie strumienia chłodzącego wodoru. W ten sposób można łatwiej utrzymywać optymalne temperatury reakcji.

SPOSOBY CHARAKTERYZOWANIA

[0159] Sposoby opisane poniżej reprezentują te sposoby charakteryzowania uznane za najbardziej odpowiednie na potrzeby wynalazku. Jednak znawca dziedziny będzie świadomy istnienia innych technik, takich jak spektroskopia Ramana lub spektroskopia w podczerwieni, które również można stosować w charakteryzowaniu produktów.

1. Określenie wytrzymałości na zgniatanie boczne

[0160] Najpierw mierzono długość, np. cząstki ekstrudatu, a następnie poddawano cząstkę ekstrudatu obciążania przy ściskaniu (25 lbs przez 8,6 sek.) przez ruchomy tłok. Mierzono siłę wymaganą do zmiażdżenia cząstki. Procedurę powtarzano dla co najmniej 40 cząstek ekstrudatu i obliczono średnią jako siłę (lbs) na jednostkę długości (mm). Sposób korzystnie stosowano do kształtowania cząstek o długości nieprzekraczającej 7 mm.

2. Objętość poru za pośrednictwem adsorpcji N₂

[0161] Adsorpcję N₂ mierzono jak opisano w rozprawie Ph.D. autorstwa J. C. P. Broekhoff (Delft University of Technology 1969), której ujawnienie jest włączone do opisu przez odniesienie.

3. Ilość dodanych stałych związków metalu

[0162] Określenie jakościowe: Obecność stałych związków metalu podczas sposobu według wynalazku można łatwo wykryć za pomocą badania wzrokowego co najmniej jeśli związki metalu są obecne w postaci cząstek o średnicy większej niż długość fali światła widzialnego. Oczywiście, można również stosować sposoby takie jak quasi-elastyczne rozpraszanie światła (QELS) lub rozpraszanie światła metodą near-forward, które są znane znawcy dziedziny, w celu zweryfikowania, że w żadnym momencie podczas sposobu według wynalazku wszystkie metale nie będą w stanie rozpuszczonym.

[0163] Określenie ilościowe: jeśli związki metalu, który są dodawane co najmniej częściowo w stanie stałym są dodawane jako zawiesina, ilość stałych związków metalu dodawanych podczas sposobu według wynalazku można określić za pomocą filtracji zawiesiny do dodania w warunkach, które są stosowane podczas dodawania (temperatura, pH, ciśnienie, ilość cieczy), w taki sposób, że cały stały materiał zawarty w zawiesinie jest zbierany jako stały placek filtracyjny. Na podstawie masy stałego i suszonego placka filtracyjnego można określić masę stałych związków metalu za pomocą standardowych technik. Oczywiście, jeśli oprócz stałych związków metalu w placku filtracyjnym obecne są stałe związki, takie jak stała substancja wiążąca, masę tej stałej i osuszonej substancji wiążącej należy odjąć od masy stałego i osuszonego placka filtracyjnego.

[0164] Ilość stałych związków metalu w placku filtracyjnym można również określić standardowymi technikami, takimi jak spektroskopia absorpcji atomowej (AAS), XRF, analiza substancji chemicznych na mokro, lub ICP.

[0165] Jeśli związki metalu, które są dodawane co najmniej częściowo w stanie stałym, są dodawane w stanie zwilżonym lub suchym, filtracja na ogół jest możliwa. W takim przypadku, masę stałych związków metalu uważa się za równą masie odpowiadającej zastosowanym początkowo związkom metalu, w przeliczeniu na suchą masę. Całkowita masa wszystkich związków metalu oznacza ilość wszystkich związków metalu zastosowanych początkowo, w przeliczeniu na suchą masę, obliczonych jako tlenki metali.

4. Parametr szerokości połówkowej

[0166] Parametr szerokości połówkowa katalizatorów tlenkowych określono na podstawie wzoru dyfrakcji rentgenowskiej katalizatorów przy użyciu liniowego tła:

- a) jeśli metale z grupy VIB oznaczają molibden i wolfram: parametr szerokości połówkowej oznacza szerokość połówkową (w odniesieniu do 2θ) pików przy $2\theta=53,6^\circ$ ($\pm 0,7^\circ$),
- b) jeśli metale z grupy VIB oznaczają molibden i chrom: parametr szerokości połówkowej oznacza szerokość połówkową (w odniesieniu do 2θ) pików przy $2\theta=63,5^\circ$ ($\pm 0,6^\circ$),
- c) jeśli metale z grupy VIB oznaczają wolfram i chrom: parametr szerokości połówkowej oznacza szerokość połówkową (w odniesieniu do 2θ) pików przy $2\theta=53,6^\circ$ ($\pm 0,7^\circ$),
- d) jeśli metale z grupy VIB oznaczają molibden, wolfram, i chrom: parametr szerokości połówkowej oznacza szerokość połówkową (w odniesieniu do 2θ) pików przy $2\theta=53,6^\circ$ ($\pm 0,7^\circ$).

[0167] W celu określenia wzoru dyfrakcji rentgenowskiej można stosować standardowy dyfraktometr proszkowy (np. Philips PW1050) wyposażony w grafitowy monochromator. Warunki pomiarów można wybrać jak następuje:

- ustawienia generatora promieni rentgenowskich: 40 kV i 40 mA

- długość fali: 1,5418 angstromów
- szczeliny dywergencyjna i antyrozproszeniowa: 1°
- szczelina detektora: 0,2 mm,
- rozmiar kroku: 0,04 ($^\circ 2\theta$)
- czas/etap: 20 sekund

5. Stopień siarczowania

[0168] Wszelką siarkę zawartą w siarczkowej kompozycji katalizatora luzem utleniało w strumieniu tlenu przez ogrzewanie w piecu indukcyjnym. Powstały ditlenek siarki analizowano przy użyciu komory na podczerwień, z systemem detekcji opartym na charakterystyce IR ditlenku siarki. Aby uzyskać ilość siarki, sygnały dotyczące ditlenku siarki porównuje się do tych uzyskanych przy kalibracji dobre znanymi standardami. Stopień siarczowania jest następnie obliczony jako stosunek pomiędzy ilością siarki zawartą w siarczowych cząstkach metalu luzem i ilością siarki, która będzie obecna w cząstkach metalu luzem, jeśli wszystkie metale nieszlachetne grupy VIB i grupy VIII były obecne w postaci ich disiarczków.

[0169] Będzie jasne dla znawcy dziedziny, że katalizatorem, którego stopień siarczowania ma zostać zmierzony, należy manipulować w obojętnej atmosferze przed określeniem stopnia siarczowania.

6. Wymiar nanocząstek

[0170] Wymiar dyspergowanych nanocząstki można określić za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) (na przykład, po starannym odparowaniu zawiesiny dyspergowanych cząstek, lub, jako że nanocząstki iłów mają inną morfologię niż katalizator luzem, za pomocą analizy TEM cząstek katalizatora luzem), lub sposobami rozpraszania światła (np. w półstałej zawieszynie). Chociaż trudno określić dokładną i bezwzględną wartość dla wymiaru, dla celów według wynalazku wystarczy określić, że wystarczająco dużą część, korzystnie co najmniej około 50%, ma rozmiar poniżej jednego mikrometra. Ocenę tę można przeprowadzić uzyskując obraz TEM co jest wiadome znawcy dziedziny i przeprowadzając ocenę reprezentatywnego obrazu, korzystnie obejmującego obszar co najmniej około 500 na około 500 nanometrów, przy czym występuje znaczna liczba cząstek o rozmiarze mniejszym niż około 500 nanometrów.

[0171] Wynalazek zostanie dalej zilustrowany poniższymi Przykładami.

Przykład E1 (Ni₁Mo_{0,5}W_{0,5} + 3% w. laponitu)

[0172] 20,3 g laponitu (LOI = 11,2 %, laponit RD dostępny z Rockwood Additives Limited) zawieszano w wodzie w odrębnym mieszanym naczyniu, mniej więcej przez jedną godzinę. Według opisu dostawcy, dysko-podobne płytki mające około 0,92 nm grubości i o wymiarze bocznym około 25 nm i polu powierzchni ponad 900 m².g⁻¹ należy otrzymywać po całkowitym rozwarstwieniu. Długość cząstek i stertowanie weryfikowano przy użyciu TEM. Większość cząstek iłów faktycznie składało się z pojedynczej warstwy o długości około 25

nm. Jednak niewielka część cząstek iłów nie była w pełni rozwarstwiona, tj. cząstki były dłuższe (aż do 60 nm) i składały się z wielu warstw (aż do 5 warstw).

[0173] Oddzielnie, zawieszano 1211 g pasty hydroksywęglanu niklu (10,7% wag. Ni: 2,21 mol Ni) w wodzie, a mieszaninę mieszano do momentu, aż powstała zawiesina stała się homogenna. Następnie dodawano 161 g MoO₃ (99,1 % MoO₃, 1,1 mol Mo) i 277 g H₂WO₄ (92,7% wag. WO₃, 1,03 mol W) do powstałej zawiesiny niklu, a mieszaninę mieszano do momentu aż powstała zawiesina stała się homogenna. Wtedy dodawano zawiesinę laponitu, a mieszaninę mieszano do momentu aż powstała zawiesina stała się homogenna. Reakcję prowadzono w otwartym naczyniu. Mieszaninę reakcyjną mieszano podczas całego sposobu, tj. przy łączeniu surowców i gdy je przereagowywano. Reakcję prowadzono podwyższając temperaturę do 95°C i utrzymując mieszaninę w tej temperaturze przez 24 godziny. PH mieszaniny reakcyjnej wynosiło 5,2 przy rozpoczęciu czasu reakcji i 5,0 pod koniec czasu reakcji.

[0174] Następnie pozostawiano powstałą zawiesinę do schłodzenia, a potem filtrowano. Uzyskany placek filtracyjny łączono ze środkiem powierzchniowo czynnym i 15,3 g attapulgitu (LOI = 20,5%), igłopodobnym minerałem ilastym złożonym z krzemianu magnezowo-glinowego o wymiarze bocznym powyżej 1 mikrometra w zagniatarce. Dodatkowo, dodawano 27,6 g mikrogranulatu SiO₂ (LOI = 11,8% wag., pole powierzchni około 190 m²/g, mediana średnicy cząstek 22 mikrometry) do placka. W zależności od zawartości wody placka filtracyjnego, regulowano zawartość wody miksu do wytlaczenia (przez dodanie wody lub odparowanie wody) dla uzyskania miksu podatnego na wytlaczenie. Miks poddawano następnie wytlaczaniu, osuszano na powietrzu w temp. 120°C przez noc i poddawano kalcynacji w temp. 340°C przez ½ godziny. Ilość laponitu (względem całkowitej ilości tlenków metali + laponitu) wynosiła 3,0% wag. Ilość laponitu w produkcie końcowym (= końcowy katalizator po kalcynacji zawierał również ok. 1,9% wag. attapulgitu i ok. 3,8% wag. krzemionki) wynosiła 2,8% wag. Ten katalizator był następnie siarczgowany i testowany jak opisano poniżej w procedurach testowych 1 i 2.

Porównawcze doświadczenie C1 (Ni1Mo0,5W0,5)

[0175] W tym doświadczeniu Przykład E1 powtarzano bez dodania zawiesiny laponitu. Ten katalizator był następnie siarczgowany i testowany jak opisano poniżej w procedurach testowych 1 i 2.

Testowanie E1 i C1 za pomocą procedur testowych 1 i 2

[0176] Katalizatory otrzymane w przykładach E1 i C1 testowano w procedurze testowej 1 opisanej poniżej w obróbce wodorowej wsadu próżniowego oleju napędowego (VGO) przy użyciu 4 różnych warunków testowych (odpowiednio TC1,1 do TC1,4) i w procedurze testowej 2 w obróbce wodorowej wsadu oleju napędowego do silników wysokoprężnych o bardzo niskiej zawartości siarki (ULSD) przy użyciu w 2 różnych warunkach testowych (odpowiednio TC2,1 i TC2,2). Warunki testowe i wyniki testu podano w Tabeli 3. Dla każdej procedury testowej podawano resztkowy poziom siarki (S w ppm) i azotu (N w ppm) z aktywnością (aktywność względna objętościowa RVA) w usuwaniu siarki (HDS) i usuwaniu

azotu (HDN). Dla wszystkich warunków testowych wyrażano aktywność katalizatora w porównawczym doświadczeniu jako 100%, a aktywność katalizatorów według wynalazku wyrażano jako odsetek względem porównawczego katalizatora. CBD oznacza zagęszczoną gęstość objętościową katalizatora. Szczegóły dotyczące procedury testowej opisano bardziej szczegółowo poniżej.

Procedura testowa 1: testowanie VGO

[0177] Katalizatory testowano w reaktorze rurowym wznoszącym. Każda rura reaktora zawierała 50 ml katalizatora zmieszanego z równą ilością cząstek SiC i ułożonego pomiędzy warstwami cząstek SiC. Przed testowaniem katalizatory wstępnie siarczowano za pomocą wstępnego nasiarczania fazy ciekłej, przy użyciu wsadu opisanego poniżej w Tabeli 1 który uzupełniano o disiarczek dimetylu, aby uzyskać całkowitą zawartość siarki rzędu 3,7% wag. w temperaturze 320°C, pod ciśnieniem 40 barów, przy stosunku wodoru do oleju (NI/l) rzędu 300 i przy godzinowych szybkościach objętościowych cieczy (LHSV) (1/godz.) rzędu 1,76. Wstępnie siarczowane katalizatory testowano następnie w obróbce wodorowej wsadu VGO o właściwościach pokazanych w Tabeli 1.

TABELA 1

WSAD VGO	
Wsad	
Gęstość w 15°C (g/ml)	0,9207
Gęstość w 50°C (g/ml)	0,8964
Zawartość wodoru (% wag.)	12,2
Zawartość siarki (% wag.)	1,6297
Zawartość azotu (ppm wag.)	1714
Temperatura krzepnięcia (°C)	46
Lepkość w 50°C (mm ² s)	25,91
Substancje aromatyczne ogółem	46,1
Destylacja ASTM	
IBP (°C)	268,2
V05 (°C)	340,4
V10 (°C)	370,0
V20 (°C)	407,6
V30 (°C)	433,6
V40 (°C)	455,7
V50 (°C)	475,9

WSAD VGO	
Wsad	
V60 (°C)	495,0
V70 (°C)	514,4
V80 (°C)	536,7
V90 (°C)	563,6
V95 (°C)	578,7
FBP (°C)	611,4

[0178] Wyniki testu VGO dla katalizatorów z przykładów E1 i C1 pokazano w Tabeli 3.

Procedura testowa 2: Testowanie ULSD

[0179] Katalizatory testowano w taki sam sposób jak w procedurze testowej 1, za wyjątkiem tego, że ilość katalizatora wynosiła 10 ml zamiast 50 ml, godzinowa szybkość objętościowa cieczy (LHSV) (1/godz.) wynosiła 3,00 zamiast 1,76, a wsad uzupełniony o disiarczek dimetylu miał wsad o bardzo niskiej zawartości siarki, z Tabeli 2. Wstępnie siarczowane katalizatory testowano następnie przy obróbce wodorowej wsadu oleju napędowego do silników wysokoprężnych o właściwościach pokazanych w Tabeli 2:

TABELA 2

WSAD OLEJU NAPĘDOWEGO DO SILNIKÓW WYSOKOPRĘŻNYCH O BARDZO NISKIEJ ZAWARTOŚCI SIARKI	
s (% wag.)	1,2
N (ppm wag.)	102
Substancje aromatyczne ogółem (% wag.)	28,3
Wielojądrowe substancje aromatyczne (PNA) (% wag.)	11,8
Substancje monoaromatyczne (% wag.)	16,5
Substancje diaromatyczne (% wag.)	11,0
Substancje di+-aromatyczne (% wag.)	0,8
Symulacja destylacji ASTM-D 86	
Początkowa temperatura wrzenia	178,4°C

WSAD OLEJU NAPĘDOWEGO DO SILNIKÓW WYSOKOPRĘŻNYCH O BARDZO NISKIEJ ZAWARTOŚCI SIARKI	
5% obj.	211,1°C
10% obj.	224,0°C
30% obj.	261,4°C
50% obj.	283,8°C
70% obj.	309,3°C
90% obj.	347,8°C
Końcowa temperatura wrzenia	372,0°C

[0180] Wyniki testu VGO dla katalizatorów z przykładów E1 i C1 pokazano w Tabeli 3.

TABELA 3

PRÓBKA	KOMPOZYCJA	TEST	T (°C)	P (bar)	H ₂ /OLEJ (NI/l)	LHSV (l/godz.)	CBD załadowane	S ppm	N ppm	RVA HDS	RV A HD N
VGO											
E1,1	Ni1Mo0,5W0,5,3% wag. lap.	TC1,1	360	120	1000	1,25	1,22	44,6	155	116	121
C1,1	Ni1Mo0,5W0,5	TC1,1	360	120	1000	1,25	1,12	53,7	232	100	100
E1,2	Ni1Mo0,5W0,5,3% wag. lap.	TC1,2	370	120	1000	1,25	1,22	9,1	35	130	115
C1,2	Ni1Mo0,5W0,5	TC1,2	370	120	1000	1,25	1,12	12,9	57	100	100
E1,3	Ni1Mo0,5W0,5, 3% wag. lap	TC1,3	370	120	1000	0,9	1,22	1,9	cnbd	115	cnbd
C1,3	Ni1Mo0,5W0,5	TC1,3	370	120	1000	0,9	1,12	2,3	cnbd	100	cnbd
E1,4	Ni1Mo0,5W0,5, 3% wag. lap.	TC1,4	370	120	1000	1	1,22	2,7	6	128	110
C1,4	Ni1Mo0,5W0,5	TC1,4	370	120	1000	1	1,12	3,9	11	100	100
ULSD											
E1,5	Ni1Mo0,5W0,5, 3% wag. lap.	TC2,1	320	45	300	2	1,27	0,7	0,3	167	103

PRÓBKA	KOMPOZYCJA	TEST	T (°C)	P (bar)	H ₂ /OLEJ	LHSV	CBD	S	N	RVA	RV A
C1,5	Ni1Mo0,5W0,5	TC2,1	320	45	300	2	1,20	2,2	0,4	100	100
E1,6	Ni1Mo0,5W0,5, 3% wag. lap.	TC2,2	320	45	300	2,25	1,27	3,2	0,4	156	104
C1,6	Ni1Mo0,5W0,5	TC2,2	320	45	300	2,25	1,20	8,6	0,5	100	100
Cnbd = Nie udało się ustalić.											

Przykład E2 (Ni1W1 + 3% w. laponit)

[0181] 1,8 g laponitu (LOI = 11,2 %, laponit RD dostępny z Rockwood Additives Limited) zawieszano w wodzie w odrębnym mieszanym naczyniu, mniej więcej przez jedną godzinę. 50,0 g kwasu wolframowego H_2WO_4 (0,2 mola W) zawieszono w jednym litrze wody wraz z 23,5 g hydroksywęglanu niklu $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ (0,2 mola Ni). Wtedy dodawano zawiesinę laponitu, a mieszaninę mieszano do momentu aż pólstała zawiesina stała się homogenna. Zawiesinę ogrzewano do temp. $95^\circ C$ i utrzymywano w tej temperaturze przez okres 24 godzin (przez noc) z ciągłym mieszaniem. Pod koniec tego czasu zawiesinę filtrowano. Uzyskane ciało stałe osuszano w $120^\circ C$ przez 16 godzin (przez noc). Otrzymany osad osadzono, osady miażdżono i izolowano frakcją 40-60 mesh przez przesiewanie. Materiał następnie kalcynowano w $300^\circ C$ przez 1 godzinę. Materiał był następnie siarczgowany i testowany jak opisano poniżej w procedurze testowej 3.

Przykład E3 (Ni1Mo0,5W0,5 + 3% w. laponitu)

[0182] Ten sam katalizator co w Przykładzie 1 siarczgowano i testowano jak opisano poniżej w procedurze testowej nr 3.

Porównawcze doświadczenie C2 (Ni1Mo0,5W0,5 bez laponitu)

[0183] Ten sam katalizator co w Przykładzie porównawczym 1 siarczgowano i testowano jak opisano poniżej w procedurze testowej nr 3.

Porównawcze doświadczenie C3 (Ni1W1 bez laponitu)

[0184] Katalizator otrzymywano jak opisano w Przykładzie E2, jednak bez dodania zawiesiny laponitu. Katalizator siarczgowano i testowano jak opisano poniżej w procedurze testowej nr 3.

Porównawcze doświadczenie C4 (Ni1W1 bez laponitu - $150^\circ C$)

[0185] Katalizator otrzymywano w procedurze podobnej do tej z Porównawczego przykładu C3, za wyjątkiem tego, że reakcję prowadzono w temp. $150^\circ C$ w autoklawie ogrzewanym promieniowaniem mikrofalowym, pod ciśnieniem autogenicznym przez około 6 godzin, zamiast w $95^\circ C$ pod ciśnieniem atmosferycznym w otwartym naczyniu przez 24 godziny. Dodawano 2,35 g węglanu Ni (0,02 mola Ni) do 100 cc wody, wraz z 4,99 gramami kwasu wolframowego (0,02 mola W). Zawiesinę umieszczano w uszczelnionym naczyniu Weflon™ o całkowitej objętości 275 cc i ogrzewano promieniowaniem mikrofalowym przy $10^\circ C/min$ do $150^\circ C$ i utrzymywano pod ciśnieniem autogenicznym w tej temperaturze przez 6 godzin z ciągłym mieszaniem. Próbkę schładzano do temperatury pokojowej, a ciała stałe filtrowano i osuszano przez noc w $120^\circ C$. Uzyskane materiały osadzono, osady miażdżono, a frakcją 40-60 mesh izolowano przez przesiewanie. Materiał następnie kalcynowano w $300^\circ C$ przez 1 godzinę. Materiał był następnie siarczgowany i testowany przy użyciu procedury testowej 3.

Porównawcze doświadczenie C5 (Ni1W1 bez laponitu - 90°C, 7 dni)

[0186] Katalizator otrzymywano w procedurze podobnej do tej z porównawczego przykładu C3, za wyjątkiem tego, że reakcję prowadzono w temp. 90 °C w otwartym naczyniu przez 7 dni.

[0187] 50,0 g kwasu wolframowego H_2WO_4 (0,2 mola W) zawieszono w jednym litrze wody wraz z 23,5 g hydroksywęglanu niklu $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ (0,2 mola Ni). Zawiesinę 2 ciał stałych ogrzewano do temp. 90°C i utrzymywano w tej temperaturze przez okres 7 dni z ciągłym mieszaniem. Pod koniec tego czasu zawiesinę filtrowano. Uzyskane ciało stałe osuszano w 120°C przez 16 godzin (przez noc). Otrzymany osad osadzono, osady miażdżono i izolowano frakcją 40-60 mesh przez przesiewanie. Materiał następnie kalcynowano w 300°C przez 1 godzinę. Materiał był następnie siarczgowany i testowany przy użyciu procedury testowej.

Procedura testowa 3: Olej napędowy do silników wysokoprężnych

[0188] Katalizatory E2, E3 i C2 do C5 testowano w sposobie obróbki wodorowej oleju napędowego do silników wysokoprężnych w reaktorze rurowym z przepływem pionowym. Każda rura reaktora zawierała 10 ml katalizatora zmieszanego z równą ilością cząstek SiC i ułożonego pomiędzy warstwami cząstek SiC. Przed wykonaniem testów katalizatory wstępnie siarczgowano za pomocą wstępnego nasiarczania w fazie ciekłej, przy użyciu wsadu opisanego w Tabeli 4, który uzupełniono o disiarczek dimetylu, do całkowitej zawartości siarki rzędu 3,7% wag. Wstępnie siarczgowane katalizatory testowano następnie przy obróbce wodorowej wsadu oleju napędowego do silników wysokoprężnych o właściwościach pokazanych w Tabeli 4:

TABELA 4

WSAD OLEJU NAPĘDOWEGO	
S (% wag.)	1,1969
N (ppm wag.)	102
Substancje aromatyczne ogółem (% wag.)	28,3
Substancje monoaromatyczne (% wag.)	16,5
Substancje diaromatyczne (% wag.)	11,0
Substancje tri+-aromatyczne (% wag.)	0,8
SYMULACJA DESTYLACJI ASTM-D 86	
Początkowa temperatura wrzenia	178,4°C
5% obj.	211°C
10% obj.	224°C

30% obj.	261°C
50% obj.	283°C
70% obj.	309°C
90% obj.	348°C
Końcowa temperatura wrzenia	372°C

[0189] Katalizatory testowano w dwóch zestawach warunków, pokazanych w Tabeli 5. Wyniki testu podano w Tabeli 6, przy czym przyrostek 1 i 2 po HDS, HDN, N i S dotyczy warunków 1 i 2 podanych w Tabeli 5.

TABELA 5

	Wstępne nasiarczanie	Warunki 1	Warunki 2
Temperatura (°C)	320	320	340
Ciśnienie (bary)	45	45	20
Stosunek H ₂ do oleju (N1/1)	200	300	300
LHSV (1/godz.)	3,00	3,00	1,50

[0190] Wyniki zaprezentowane w Tabeli 6 pokazują, że łącznie o skali nano umożliwiają otrzymywanie katalizatorów o nadrzędnych wydajnościach obróbki hydrowodorowej względem katalizatorów otrzymanych bez łącznie w skali nano, nawet przy stosowaniu długich czasów reakcji lub warunków hydrotermalnych pod nieobecność łącznie w skali nano.

TABELA 6

PRÓBKA	KOMPOZYCJA	TEST	CBD	S1	S2	N1	N2	RVA	RVA	RVA	RVA
			załadowa na	ppm	ppm	ppm	ppm	HDS1	HDS2	HDN1	HDN2
E2	Ni1W1 + 3% wag. laponitu	TC3	1,53	0,7	0,8	0,3	1,3	403	155	110	139
E3	Ni1Mo0,5W0,5+3% wag. laponitu	TC3	1,27	7,7	2	0,4	3,8	140	104	106	105
C2	Ni1,5Mo0,5W0,5	TC3	1,25	15,7	2,2	0,5	4,4	100	100	100	100
C3	Ni1W1- 95 °C/1 dzień	TC3	1,12	159	20,6	27	29	26	36	25	38
C4	Ni1W1-150°C	TC3	1,72	0,9	0,9	0,3	1,4	347	151	110	130
C5	Ni1W1-90°C/7dni	TC3	1,51	6,7	1,7	0,3	2,9	148	112	105	102

Przykład E4 (Ni1W1 + 10% w. laponit)

[0191] 7,3 g laponitu (LOI = 11,2%, laponit RD dostępny z Rockwood Additives Limited) zawieszano w jednym litrze wody w odrębnym mieszanym naczyniu, mniej więcej przez jedną godzinę. Jak wymieniono w Przykładzie E1, laponit stosowany w tym przykładzie składa się z pierwszorzędowych cząstek, które oznaczają dysko-podobne płytki o grubości około 0,92 nm i mające wymiar boczny około 25 nm. Według producenta laponit ma pole powierzchni ponad $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dodawano 49,9 g kwasu wolframowego H_2WO_4 (92,7% wag. WO_3 , 0,2 mola W) i 23,5 g hydroksywęgłanu niklu $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0,2 mola of Ni) do zawiesiny laponita, z mieszaniem. Mieszanie mieszano do momentu, aż powstała zawiesina stała się homogenna. Zawiesinę ogrzewano do temp. 90°C i utrzymywano w tej temperaturze przez okres 20 godzin z mieszaniem. PH zawiesiny wynosiło 5,7. Pod koniec tego czasu zawiesinę filtrowano. Uzyskane ciało stałe osuszano w 90°C przez noc. Dyfrakcja rentgenowska otrzymanego ciała stałego pokazała typowe cechy katalizatora według wynalazku, jak pokazano na górnym wzorze XRD z Figury 2.

Porównawczy Przykład C6 (Ni1W1 + 10% wag. Actigel 208)

[0192] Procedurę z Przykładu E4 powtarzano, za wyjątkiem tego, że stosowano Actigel 208 zamiast laponitu. Actigel 208 to naturalny ił wysokiej jakości, oczyszczany, samodyspergujący, o pałeczkowatych cząstkach o średniej grubości około 3 nm i bocznym wymiarze około 2 mikronów. Wzór rentgenowski otrzymanego ciała stałego pokazano w dolnej części wzoru XRD z Figury 2 i pokazuje on piki charakterystyczne dla nieprzereagowanych elementów metalicznych raczej niż charakterystyczny wzór pożądanego cząstek metalu luzem.

Mirosława Ważyńska
Rzecznik patentowy

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cząstek tlenku metalu luzem obejmujący etapy łączenia w mieszaninie reakcyjnej (i) dyspergowalnych nanocząstek mających największy wymiar, w przestrzeni trzech współrzędnych, mniejszy niż 1 μm , (ii) co najmniej jednego związku metalu nieszlachetnego grupy VIII, (iii) co najmniej jednego związku metalu grupy VIB, i (iv) protycznej cieczy; i przereagowywanie co najmniej jednego związku metalu nieszlachetnego grupy VIII i co najmniej jednego metalu grupy VIB w obecności nanocząstek, przy czym nanocząstki różnią się składem od co najmniej jednego związku metalu nieszlachetnego grupy VIII i co najmniej jednego związku metalu grupy VIB,

znamienny tym, że nanocząstki oznaczają cząstki minerałów ilastych.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, przy czym co najmniej jeden związek metalu nieszlachetnego grupy VIII i co najmniej dwa związki metalu grupy VIB są łączone w mieszaninie reakcyjnej.

3. Sposób według zastrzeżenia 1 albo zastrzeżenia 2, przy czym mieszanina reakcyjna zawiera dodatkowo, związek metalu grupy V.

4. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń od 1 do 3, przy czym związki metalu występują podczas sposobu co najmniej częściowo w stanie stałym, i przy czym opcjonalnie nanocząstki są dodawane do mieszaniny reakcyjnej po związkach metalu.

5. Sposób według zastrzeżenia 4, przy czym mieszanina reakcyjna jest otrzymywana przez:

a) otrzymywanie pierwszej zawiesiny co najmniej jednego związku metalu nieszlachetnego grupy VIII w protycznej cieczy;

b) otrzymywanie drugiej zawiesiny co najmniej jednego związku metalu grupy VIB w protycznej cieczy, oraz

c) łączenie pierwszej i drugiej zawiesiny ze sobą, przy czym nanocząstki różnią się składem co najmniej od jednego związku metalu nieszlachetnego grupy VIII i co najmniej jednego związku metalu grupy VIB, i przy czym opcjonalnie co najmniej jeden związek metalu nieszlachetnego grupy VIII zawiera (hydroksy) węglan niklu strącany w obecności nanocząstek.

6. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń od 1 do 5, przy czym nanocząstki minerałów ilastych zawierają płytki o grubości od 0,1 do 1,5 nm, współczynnika kształtu od 100 do 1500 i polach powierzchni większych niż 250 m^2/g .

7. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń od 1 do 6, przy czym nanocząstki oznaczają cząstki minerałów ilastych wybrane z grupy składającej się z syntetycznych ilów z rodziny smektytów, warstwowych kwasów krzemowych, kaolinitu, laponitu, haloizytu i ich mieszanin, i przy czym opcjonalnie nanocząstki minerałów ilastych składają się zasadniczo z laponitu.

8. Kompozycja katalizatora luzem zawierająca cząstki tlenku metalu luzem, siarczku, lub kombinacji tlenku i siarczku, przy czym cząstki tlenku metalu luzem są możliwe do uzyskania w sposobie według zastrzeżenia 1 a cząstki siarczku metalu luzem są możliwe do uzyskania w siarczowaniu cząstek tlenku metalu luzem.

9. Kompozycja katalizatora luzem według zastrzeżenia 8 zawierająca cząstki tlenku i/lub siarczku metalu luzem, przy czym cząstki metalu luzem zawierają:

od 50% wag. do 99,5% wag. (obliczone jako masa tlenku metalu względem masy całkowitej cząstek katalizatora tlenku metalu luzem i/lub siarczku) co najmniej jednego metalu nieszlachetnego grupy VIII i co najmniej jednego metalu grupy VIB, z metalami występującymi w postaci tlenków i/lub siarczków, oraz

od 0,5% wag. do 15% wag. (względem masy całkowitej cząstek metalu luzem) nanocząstek.

10. Kompozycja katalizatora luzem według zastrzeżenia 9, przy czym co najmniej jeden metal nieszlachetny grupy VIII oznacza kobalt i/lub nikiel, i przy czym opcjonalnie nikiel i/lub kobalt stanowią co najmniej 90% wag., obliczone jako tlenki, ogółu metali nieszlachetnych grupy VIII.

11. Kompozycja katalizatora luzem według dowolnego z zastrzeżeń od 9 do 10, przy czym co najmniej jeden metal grupy VIB oznacza molibden i/lub wolfram, i przy czym jedyny metal nieszlachetny grupy VIII oznacza nikiel i jedyny metal grupy VIB oznacza wolfram.

12. Kompozycja katalizatora luzem według zastrzeżenia 9, przy czym cząstki tlenku i/lub siarczku metalu luzem zawierają molibden i wolfram, i przy czym stosunek molowy molibden: wolfram mieści się w zakresie 3:1 do 1:6.

13. Kompozycja katalizatora luzem według dowolnego z zastrzeżeń od 9 do 11, **znamienna przez** stosunek molowy metali z grupy VIB do metali nieszlachetnych grupy VIII w zakresie od 3:1 do 1:3.

14. Kompozycja katalizatora luzem według dowolnego z zastrzeżeń od 9 do 13, zawierająca dodatkowo, metal grupy V, i przy czym opcjonalnie stosunek molowy metali grupy V do metali grupy VIB wynosi pomiędzy 0,01 a 5.

Mirosława Ważyńska
Rzecznik patentowy

FIGURA 1

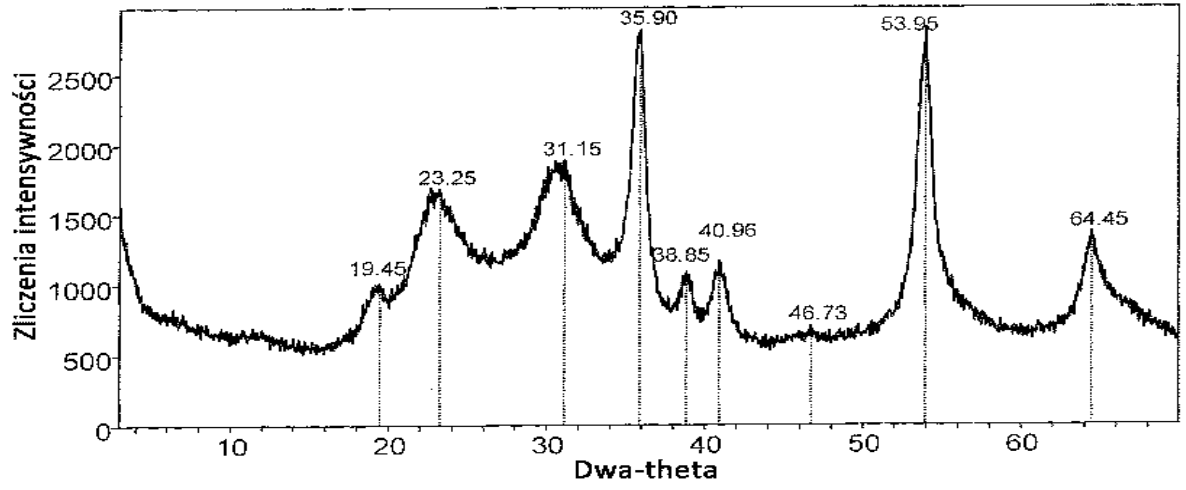


FIGURA 2

