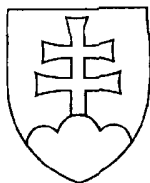


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286656

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2009):

C10G 65/00
B01J 35/00

- (21) Číslo prihlášky: **1498-2003**
- (22) Dátum podania prihlášky: **10. 6. 2002**
- (24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **5. 3. 2009**
Vestník ÚPV SR č.: **3/2009**
- (31) Číslo prioritnej prihlášky: **2001-174073**
- (32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **8. 6. 2001**
- (33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **JP**
- (40) Dátum zverejnenia prihlášky: **8. 6. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **6/2004**
- (47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **18. 2. 2009**
- (62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
- (67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
- (86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP02/06665**
- (87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/100980**
- (96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

(73) Majiteľ: **NIPPON KETJEN CO., LTD., Tokyo, JP;**

(72) Pôvodca: **Abe Satoshi, Saijo City, Ehime Pref., JP;**
Fujita Katsuhisa, Niihama-shi, Ehime pref., JP;

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob hydrogenačného spracovania ťažkých uhľovodíkových olejov a kombinácia katalyzátorov použitá v tomto spôsobe**

(57) Anotácia:

Spôsob hydrogenačného spracovania ťažkých uhľovodíkových olejov zahŕňa uvedenie ťažkého uhľovodíkového oleja v prvom stupni do kontaktu s hydrogenačným katalyzátorom I v prítomnosti vodíka, po čom sa výstupný produkt z prvého stupňa dá do kontaktu úplne alebo čiastočne s hydrogenačným katalyzátorom II v prítomnosti vodíka, kde katalyzátor I obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 100 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 50 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 20 nm (200 Å) a 10 až 30 % z celkového objemu pórov je v póroch s priemerom najmenej 200 nm (2 000 Å) a katalyzátor II obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 100 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 75 % celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), 0 až 2 % celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4000 Å), 0 až 1 % celkového objemu pórov v póroch s

priemerom najmenej 1000 nm (10 000 Å). Je tiež opísaná kombinácia katalyzátorov.

SK 286656 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu hydrogenačného spracovania ťažkého uhľovodíkového oleja, konkrétne spôsobu, v ktorom sa používa kombinácia dvoch katalyzátorov, čím sa dosiahne výhodný efekt pri hydrogenačnom spracovaní ťažkých uhľovodíkových olejov. Tento vynález sa tiež týka kombinácie katalyzátorov vhodnej na použitie v takomto spôsobe.

Konkrétnejšie sa tento vynález týka spôsobu vhodného na hydrogenačné spracovanie ťažkých uhľovodíkových olejov, ktoré obsahujú veľké množstvo nečistôt, ako je napríklad síra, kovy a asfaltén, ktoré spôsobí hydrogenačnú desulfurizáciu (HDS), hydrogenačnú demetalizáciu (HDM), zníženie obsahu asfalténu (HDA_{sp}) a/alebo konverziu na ľahšie produkty, pričom sa obmedzuje vznikajúce množstvo sedimentu. Surovina môže tiež obsahovať iné kontaminanty, ako napríklad Conradsonov uhlíkový zvyšok (CCR) a dusík, a požadovanými procesmi môžu tiež byť zmenšenie obsahu uhlíkového zvyšku (HDCCR) a hydrogenačná denitrifikácia (HDN).

Doterajší stav techniky

Uhľovodíkové oleje, ktoré obsahujú 50 % hmotnostných alebo viac zložiek s teplotou varu 538 °C alebo vyššou, sa nazývajú ťažké uhľovodíkové oleje. Tieto oleje zahrnujú atmosférický zvyšok (AR) a vákuový zvyšok (VR), ktoré vznikajú pri rafinácii ropy. Pri týchto ťažkých uhľovodíkových olejoch sa vyžaduje odstránenie nečistôt, ako je napríklad síra, pomocou hydrogenačného spracovania a ich konvertovanie na ľahšie oleje, ktoré majú vyššiu ekonomickú hodnotu.

Hydrogenačné spracovanie ťažkých uhľovodíkových olejov sa robí spôsobom vo vírivej vrstve alebo spôsobom v nepohyblivej vrstve.

Pre spôsob vo vírivej vrstve boli navrhnuté rôzne katalyzátory. Všeobecne sú tieto katalyzátory schopné účinne odstrániť síru, Conradsonov uhlíkový zvyšok (CCR), rôzne kovy, dusík a/alebo asfaltény. Zistilo sa však, že rozklad asfalténov, agregátov kondenzovaných aromatických zlúčenín, ktoré sú v rovnováhe so zvyškom suroviny, je všeobecne sprevádzaný tvorbou sedimentu a kalu. Sediment sa môže určiť pomocou Shellovho testu tuhých látok filtráciou za horúca (SHFST) (pozri Van Kerknoort a spol., J. Inst. Pet., 37, 596 - 604 (1951)). Jeho obvyklý obsah býva asi 0,19 až 1 % hmotnostné v produkte s teplotou varu 340 °C alebo vyššou sústredený na dne usadzovacieho bubna.

Sediment tvorený počas hydrogenačného spracovania sa môže usadzovať a zachytávať v ďalších zariadeniach, ako sú výmenníky tepla a reaktory, a pretože hrozí upchatie priechodov, môže to vážne brániť činnosti týchto zariadení. Zvlášť pri hydrogenačnom spracovaní ťažkých uhľovodíkových surovín, ktoré obsahujú veľké množstvá vákuového zvyšku, je tvorba sedimentu dôležitým faktorom a preto existuje potreba procesu, ktorý uskutoční účinné odstránenie kontaminantov v kombinácii s nízkou tvorbou sedimentu a vysokou konverziou.

Japonský patent č. 765055 opisuje spôsob hydrogenačného spracovania ťažkých uhľovodíkových olejov, ktoré obsahujú sírne nečistoty a kovové nečistoty, najmenej v dvoch stupňoch. V prvom stupni sa používa katalyzátor, ktorý obsahuje 0,1 až 5 % hmotnostných oxidu kovu, čo spôsobí hydrogenačnú demetalizáciu a hydrokrakovanie. V druhom stupni sa používa katalyzátor, ktorý obsahuje 7 až 30 % hmotnostných oxidu kovu, čo spôsobí hydrogenačnú desulfurizáciu. Ale v dôsledku, medzi inými javmi, vysokého obsahu kovov druhého katalyzátora, konverzia asfalténu v tomto procese nie je adekvátna.

Japonský patent č. 8325580 A opisuje katalytický spôsob hydrogenačnej konverzie ťažkých surovín. V prvom stupni sa aplikuje katalyzátor s nosičovým materiálom vybraným z oxidu hlinitého, oxidu kremičitého a ich kombinácií, ktorý obsahuje 2 až 25 % hmotnostných oxidov aktívnych kovov vybraných z kadmia, chrómu, kobaltu, železa, molybdénu, niklu, cínu, wolfrámu alebo ich kombinácií, pri reakčnej teplote 438 až 468 °C, parciálnom tlaku vodíka 105 až 245 kg/cm² a objemovej prietokovej rýchlosti 0,3 až 1,0 h⁻¹, v druhom stupni sa používa podobný katalyzátor pri reakčnej teplote 371 až 427 °C, parciálnom tlaku vodíka 105 až 245 kg/cm² a prietokovej rýchlosti 0,1 až 0,8 h⁻¹. Prvý stupeň sa vykonáva pri vyššej teplote a nižšej katalytickej aktivite než v druhý stupeň, aby sa zlepšila hydrogenačná konverzia. Zdá sa však, že vysoká teplota aplikovaná v prvom stupni vedie k tepelnej kondenzácii asfalténu z jednej strany a z druhej strany sú frakcie ropných živíc vyrobené tepelným krakovaním oleja nestabilné. Toto môže viesť k nežiaducej príľnavosti a zrážaniu asfalténu, a k tvorbe koláča v druhom stupni.

Japonská patentová publikácia 653875 opisuje viacstupňový katalytický spôsob vysokej konverzie ťažkých uhľovodíkových kvapalných surovín. V prvom stupni pracuje reaktor s nepohyblivou vrstvou alebo vírivou vrstvou pri reakčnej teplote 415 až 455 °C, parciálnom tlaku vodíka 70 až 211 kg/cm² a prietokovej rýchlosti 0,2 až 2,0 h⁻¹, v druhom stupni reaktor s vírivou vrstvou pracuje za podobných podmienok. Katalyzátor používaný v uvedenom spôsobe obsahuje nosičový materiál vybraný z oxidu hlinitého, oxidu kremičitého a ich kombinácií, a oxid aktívneho kovu vybraný z kadmia, chrómu, kobaltu, železa, molybdénu, niklu,

cínu, volfrámu a ich zmesí. V tomto odkaze sa vákuové zvyšky recirkulujú, aby sa dosiahla vysoká rýchlosť krakovania, ale problém priľnavosti asfalténu sprevádzajúci prácu pri vysokej rýchlosti krakovania nie je vyriešený.

5 V súhrne sú doteraz známe spôsoby neadekvátne pri inhibovaní tvorby sedimentu pri hydrogenačnom spracovaní ťažkých olejov na účely hydrogenačnej desulfurizácie a konverzie.

10 Predmetom tohto vynálezu je poskytnúť účinný spôsob hydrogenačného spracovania ťažkého uhlíkovodíkového oleja, ktorý obsahuje veľké množstvo nečistôt, ako napríklad síra, Conradsonov uhlíkový zvyšok, kovy, dusík a asfaltén, zvlášť ťažkého oleja obsahujúceho 80 % alebo viac frakcií vákuového zvyšku, na adekvátne odstránenie nečistôt. Okrem účinného odstránenia kontaminantov by tento spôsob mal vykazovať nízku tvorbu sedimentu, vysoké odstránenie asfalténov a vysokú konverziu.

Podstata vynálezu

15 Pri intenzívnom štúdiu ako riešiť uvedený problém sa našiel katalytický hydrogenačný spôsob spracovania ťažkých olejov založený na dvojstupňovom katalytickom krakovaní, v ktorom oba katalyzátory spĺňajú špecifické požiadavky z hľadiska obsahu kovov a distribúcie veľkosti pórov. Katalyzátor používaný v prvom stupni je špecificky naprojektovaný na zníženie obsahu nečistôt v ťažkom uhlíkovodíkovom oleji. Konkrétne dosahuje hydrogenačnú demetalizáciu a účinné odstránenie asfalténov, ktoré je efektívne na za-
20 bránenie zrážania asfalténov.

Katalyzátor pre druhý stupeň je prispôbený tak, aby spôsobil pokročilé desulfurizačné a hydrogenačné reakcie pri inhibovaní tvorby sedimentu v dôsledku zrážania asfalténu, čo umožňuje stabilnú prevádzku.

Kombinácia dvoch rôznych katalyzátorov vedie k synergickému efektu, čo vedie k procesu vykazujúce-
mu stabilnú činnosť, vysokú hydrodesulfurizačnú a konverznú aktivitu a nízku tvorbu sedimentu.

25 Podstatou vynálezu je spôsob hydrogenačného spracovania ťažkých uhlíkovodíkových olejov, ktorý zahrnuje uvedenie ťažkého uhlíkovodíkového oleja v prvom stupni do kontaktu s hydrogenačným katalyzátorom I v prítomnosti vodíka, po čom sa výstupný produkt z prvého stupňa dá do kontaktu úplne alebo čiastočne s hydrogenačným katalyzátorom II v prítomnosti vodíka, kde

30 - katalyzátor I obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 100 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 50 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 20 nm (200 Å) a 10 až 30 % z celkového objemu pórov je v póroch s priemerom najmenej 200 nm (2 000 Å), a

35 - katalyzátor II obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 100 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 75 % celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), 0 až 2 % celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4000 Å), 0 až 1 % celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 1000 nm (10000 Å).

40 Tento vynález sa tiež týka kombinácie katalyzátorov vhodnej na použitie v takomto spôsobe, kde kombinácia katalyzátorov zahrnuje katalyzátory I a II definované skôr.

Katalyzátory používané v spôsobe podľa tohto vynálezu zahrnujú katalytické materiály na pórovitom nosiči. Katalytické materiály prítomné na katalyzátore podľa tohto vynálezu zahrnujú kov skupiny VIB a kov
45 skupiny VIII z periodickej tabuľky prvkov podľa Chemical Abstract Services (CAS systém). Kov skupiny VIII použitý v tomto vynáleze je najmenej jeden kov vybraný z niklu, kobaltu a železa. Z hľadiska účinnosti a ekonomie je kobalt a nikel výhodný. Nikel je zvlášť výhodný. Ako kovy skupiny VIB, ktoré môžu byť použité, sa môžu uviesť molybdén, wolfrám a chróm, ale z hľadiska účinnosti a ekonomie je výhodný molybdén. Kombinácia molybdénu a niklu je zvlášť výhodná pre katalytické materiály katalyzátora podľa tohto
50 vynálezu.

Vzhľadom na hmotnosť (100 % hmotnostných) konečného katalyzátora, množstvá zodpovedajúcich katalytických materiálov v katalyzátoroch používaných v spôsobe podľa tohto vynálezu sú nasledujúce.

Katalyzátor zahrnuje 7 až 20 % hmotnostných, výhodne 8 až 16 % hmotnostných, kovu skupiny VIB, počítané ako oxid. Ak sa použije menej než 7 % hmotnostných, aktivita katalyzátora je nedostatočná. Z druhej
55 strany, ak sa použije viac než 16 % hmotnostných, zvlášť viac než 20 % hmotnostných, katalytická účinnosť sa ďalej nezlepšuje.

Katalyzátor zahrnuje 0,5 až 6 % hmotnostných, výhodne 1 až 5 % hmotnostných, kovu skupiny VIII, počítané ako oxid. Ak je toto množstvo menej než 0,5 % hmotnostného, aktivita katalyzátora bude príliš nízka. Ak je prítomné viac než 6 % hmotnostných, účinnosť katalyzátora sa ďalej nezlepšuje.

Celkový objem pórov katalyzátora I a katalyzátora II je najmenej 0,55 ml/g, výhodne najmenej 0,6 ml/g. Je výhodné, ak je to najviac 1,0 ml/g, výhodnejšie najviac 0,9 ml/g. Určenie celkového objemu pórov a distribúcie veľkosti pórov pomocou penetrácie ortuť sa uskutočňuje pri kontaktnom uhle 140° a povrchovom napätí 480 dyn/cm, napríklad použitím ortuťového porozimetra Autopore II (obchodný názov) vyrábaného firmou Micrometrics.

Katalyzátor I má špecifickú plochu povrchu najmenej $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Aby katalyzátor splnil rozsahy požadovanej distribúcie veľkosti pórov je výhodné, aby mal plochu povrchu 100 až $180 \text{ m}^2/\text{g}$, výhodne 150 až $170 \text{ m}^2/\text{g}$. Ak plocha povrchu je menej než $100 \text{ m}^2/\text{g}$, katalytická aktivita bude príliš nízka. V tejto prihláške vynálezu sa plocha povrchu určuje podľa BET metódy založenej na N_2 adsorpcii.

Katalyzátor I má najmenej 50 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 20 nm (200 Å), výhodne najmenej 60 %. Percento objemu pórov v tomto rozsahu je výhodne najviac 80 %. Ak je percento objemu pórov v tomto rozsahu pod 50 %, katalytická účinnosť, zvlášť aktivita krakovania asfalténu, klesá. V dôsledku toho bude tvorba sedimentu rásť. Nosič katalyzátora I výhodne vykazuje najmenej 43 % objemu pórov v tomto rozsahu, výhodnejšie najmenej 47 %. Percento objemu pórov v tomto rozsahu na nosič je výhodne najviac 75 %, výhodnejšie najviac 70 %.

Katalyzátor I má 10 až 30 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 200 nm (2 000 Å). Ak je percento pórov v tomto rozsahu príliš malé, kapacita odstránenia asfalténov na dne reaktora bude klesať, čím vzrastie tvorba sedimentu. Ak je percento pórov v tomto rozsahu príliš vysoké, mechanická odolnosť katalyzátora bude klesať, čo môže byť až na hodnotu, ktorá môže byť neakceptovateľná pre komerčné použitie.

Zvlášť, ak surovina obsahuje veľké množstvo vákuového zvyšku, teda ak percento suroviny vriacej nad 538°C je najmenej 70 %, výhodnejšie najmenej 80 %, je výhodné, ak katalyzátor I má % PV (10 až 120 nm) (% PV (100 až 1 200 Å)) menej než 85 %, výhodne menej než 82 %, ešte výhodnejšie menej než 80 %. Ak sa percento objemu pórov prítomné v tomto rozsahu stane príliš vysokým, percento objemu pórov v póroch s priemerom nad 200 nm (2 000 Å) bude klesať, a rýchlosť krakovania zvyšku môže byť nedostatočná.

Je výhodné, ak katalyzátor I má menej než 0,2 ml/g objemu pórov v póroch s priemerom 50 až 150 nm (500 až 1500 Å). Ak je viac než 0,2 ml/g objemu pórov prítomné v tomto rozsahu, relatívne percento objemu pórov prítomné v póroch s priemerom pod 30 nm (300 Å) bude klesať a katalytická účinnosť môže klesnúť. Okrem toho, pretože póry s priemerom pod 30 nm (300 Å) sú náchylné upchať sa veľmi ťažkými zložkami surovín, je obava, že sa životnosť katalyzátora môže skrátiť, ak množstvo objemu pórov prítomné v tomto rozsahu je relatívne príliš malé.

Okrem toho je výhodné, ak katalyzátor I má menej než 25 % svojho objemu pórov v póroch s priemerom 10 nm (100 Å) alebo menej. Ak percento objemu pórov prítomné v tomto rozsahu je nad touto hodnotou, tvorba sedimentu môže vzrásť v dôsledku vzrastu hydrogenácie neasfalténových zložiek suroviny.

Katalyzátor I je založený na pórovitom anorganickom oxidovom nosiči, ktorý všeobecne obsahuje konvenčné oxidy, napríklad oxid hlinitý, oxid kremičitý, oxid kremičitý-oxid hlinitý, oxid hlinitý s oxidom kremičitým-oxidom hlinitým v ňom dispergovaným, oxid kremičitý-pokrytý oxidom hlinitým, oxid horečnatý, oxid zirkoničitý, oxid boritý a oxid titaničitý, ako aj zmesi týchto oxidov. Je výhodné, ak nosič pozostáva najmenej z 80 % oxidu hlinitého, výhodnejšie najmenej z 90 %, ešte výhodnejšie najmenej z 95 %. Nosič, ktorý obsahuje v podstate oxid hlinitý, je výhodný, slová „pozostávajúci v podstate z“ sú mienené tak, že znamenajú, že môžu byť prítomné minoritné množstvá iných zložiek, pokiaľ neovplyvňujú katalytickú aktivitu katalyzátora.

Katalyzátor II má špecifickú plochu povrchu najmenej $100 \text{ m}^2/\text{g}$, výhodne najmenej $130 \text{ m}^2/\text{g}$. Ak je plocha povrchu pod $100 \text{ m}^2/\text{g}$, katalytická aktivita bude nedostatočná.

Katalyzátor II bude mať najmenej 75 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), výhodne najmenej 78 %. Ak je percento objemu pórov v tomto rozsahu nedostatočné, aktivita katalyzátora na hydrokrakovanie a hydrogenačnú desulfurizáciu bude nedostatočná. Katalyzátor II má 0 až 2 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4000 Å), a 0 až 1 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 1000 nm (10000 Å). Ak tieto požiadavky nie sú splnené, stabilita aktivity katalyzátora II na hydrogenačnú desulfurizáciu a hydrokrakovanie nemôže byť zaručená. Okrem toho je výhodné, ak katalyzátor II má menej než 25 % svojho objemu pórov v póroch s priemerom 10 nm (100 Å) alebo menej. Ak percento objemu pórov prítomné v tomto rozsahu je nad touto hodnotou, tvorba sedimentu môže vzrásť v dôsledku vzrastu hydrogenácie neasfalténových zložiek suroviny.

Katalyzátor II je tiež založený na pórovitom anorganickom oxidovom nosiči, ktorý všeobecne obsahuje konvenčné oxidy, napríklad oxid hlinitý, oxid kremičitý, oxid kremičitý-oxid hlinitý, oxid hlinitý s oxidom kremičitým-oxidom hlinitým dispergovaným v ňom, oxid kremičitý pokrytý oxidom hlinitým, oxid horečnatý, oxid zirkoničitý, oxid boritý a oxid titaničitý, ako aj zmesi týchto oxidov. Je výhodné, ak nosič pozostáva najmenej zo 70 % hmotnostných oxidu hlinitého, výhodnejšie najmenej z 88 % hmotnostných, pričom doplnkom je oxid kremičitý.

Vyvinuli sme dve špecifické uskutočnenia katalyzátora II, ktoré boli zvlášť vhodné na použitie v spôsobe podľa tohto vynálezu.

Prvé špecifické uskutočnenie, ďalej označované ako katalyzátor IIa, má plochu povrchu najmenej 100 m²/g. Je to výhodne medzi 100 a 180 m²/g, výhodnejšie medzi 150 a 170 m²/g. Má najmenej 75 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), výhodne najmenej 85 %, výhodnejšie najmenej 87 %.

Katalyzátor IIa je výhodne založený na nosiči z oxidu hlinitého. Ako nosič z oxidu hlinitého v tomto uskutočnení je výhodný nosič, ktorý obsahuje v podstate oxid hlinitý, slová „pozostávajúci v podstate z“ sú mienené tak, že znamenajú, že môžu byť prítomné minoritné množstvá iných zložiek, pokiaľ neovplyvňujú katalytickú aktivitu katalyzátora.

Aby sa však zlepšila pevnosť katalyzátora, ako aj kyslosť nosiča, nosič môže obsahovať najmenej jeden materiál vybraný, napríklad z oxidov kremíka, titánu, zirkónia, bóru, zinku, fosforu, alkalické kovy a kovy alkalických zemin, zeolit a hlinkové minerály, v malom množstve menej než 5 % hmotnostných vzhľadom na hmotnosť konečného katalyzátora, výhodne menej než 2,5 % hmotnostného, výhodnejšie menej než 1,5 % hmotnostné, ešte výhodnejšie menej než 0,5 % hmotnostného.

Druhé špecifické uskutočnenie ďalej označované ako katalyzátor IIb, má plochu povrchu najmenej 150 m²/g, výhodne 185 až 250 m²/g. Má najmenej 75 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), výhodne najmenej 78 %.

Katalyzátor IIb je založený na nosiči, ktorý obsahuje najmenej 3,5 % hmotnostného oxidu kremičitého počítané na hmotnosť konečného katalyzátora, výhodne 3,5 až 30 % hmotnostných, výhodnejšie 4 až 12 % hmotnostných, ešte výhodnejšie 4,5 až 10 % hmotnostných. Ak je prítomné menej než 3,5 % hmotnostného oxidu kremičitého, účinnosť katalyzátora bude menej výrazná. Doplnok nosiča katalyzátora IIb je všeobecne z oxidu hlinitého, ktorý voliteľne obsahuje iné žiaruvzdorné oxidy, ako napríklad oxid titaničitý, oxid zirkoničitý atď. Je výhodné, ak je doplnok nosiča katalyzátora IIb najmenej z 90 % oxidu hlinitého, výhodnejšie najmenej z 95 %. Je výhodné, ak nosič katalyzátora podľa tohto vynálezu pozostáva v podstate z oxidu kremičitého a oxidu hlinitého, slová „pozostáva v podstate z“ sú mienené tak, že znamenajú, že môžu byť prítomné minoritné množstvá iných zložiek, pokiaľ neovplyvňujú katalytickú aktivitu katalyzátora. V ďalšom výhodnom uskutočnení katalyzátor IIb obsahuje zložku kovu skupiny IA. Ako vhodné materiály môžu byť zmienené sodík a draslík. Sodík je výhodný z dôvodov účinnosti a ekonomiky. Množstvo kovu skupiny IA je 0,1 až 2 % hmotnostné, výhodne 0,2 až 1 % hmotnostné, výhodnejšie 0,1 až 0,5 % hmotnostného počítané ako oxid. Ak je prítomné menej než 0,1 % hmotnostného, nezíska sa požadovaný účinok. Ak sú prítomné viac než 2 % hmotnostné, alebo niekedy viac než 1 % hmotnostné, aktivita katalyzátora bude ovplyvnená nepriaznivo.

Vo zvlášť výhodnom uskutočnení sa v druhom stupni používa kombinácia katalyzátorov IIa a IIb. Ak sa používa zmes katalyzátora IIa a katalyzátora IIb, je výhodné, ak katalyzátor IIa má najmenej 50 % svojho objemu pórov v póroch s priemerom nad 20 nm (200 Å), výhodnejšie 60 až 80 %, kým pre katalyzátor IIb je výhodné, ak má menej než 50 % svojho objemu pórov prítomné v póroch s priemerom nad 20 nm (200 Å), výhodnejšie menej než 40 %.

Ak je táto požiadavka splnená, katalyzátor IIa bude vykazovať dobré vlastnosti krakovania asfalténu a nízku tvorbu sedimentu a katalyzátor IIb bude vykazovať dobrú hydrodesulfurizačnú aktivitu a dobrú hydrogenačnú aktivitu, a kombinácia bude viesť k veľmi dobrým výsledkom.

Ak sa aplikuje zmes katalyzátorov IIa a IIb, zmes má zahŕňať najmenej 1 % hmotnostné katalyzátora IIb, počítané na celkové množstvo katalyzátorov IIa a IIb, výhodne najmenej 10 % hmotnostných. Zmes výhodne obsahuje do 50 % hmotnostných katalyzátora IIb, výhodne do 30 % hmotnostných. Ak je táto požiadavka splnená, hydrogenačná aktivita celkového množstva katalyzátora druhého stupňa bude dobre vyvážená a ľahko sa môže dosiahnuť nízka tvorba sedimentu.

Katalyzátory môžu byť zmiešané rôznymi cestami. Pri spôsobe s nepohyblivou vrstvou môžu byť katalyzátory aplikované v oddelených vrstvách, ale použitie viac alebo menej homogénnej zmesi dvoch katalyzátorov je výhodné. Pri spôsobe s vírivou vrstvou sa katalyzátor kontinuálne pridáva a odoberá z jednotky. Prítom sa môže aplikovať katalyzátorová zmes, ale je tiež možné začať použitím katalyzátora IIa a ten sa postupne nahradí katalyzátorom IIb.

Ak sa to požaduje, ktorýkoľvek z katalyzátorov môže obsahovať ďalšie zložky konvenčne používané v hydrogenačných katalyzátoroch, vrátane napríklad zlúčenín skupiny IA (napríklad sodík, lítium, draslík), zlúčenín skupiny IIA (napríklad horčík, vápnik), zlúčenín skupiny IIIA (napríklad bór), zlúčenín skupiny VA (napríklad cín, olovo) a zlúčenín skupiny VB (napríklad fosfor, arzén, antimón atď.).

Konkrétnejšie, ak sa v druhom stupni používa kombinácia katalyzátorov IIa a IIb, je výhodné, ak katalyzátor IIb zahŕňa zlúčeniny skupiny VA, menovite fosfor, arzén, antimón a bizmut. Fosfor je výhodný.

Táto zlúčenina v tomto prípade je výhodne prítomná v množstve 0,05 až 3 % hmotnostné, výhodnejšie 0,1 až 2 % hmotnostné, ešte výhodnejšie 0,1 až 1 % hmotnostné, počítané ako P₂O₅. Ako je naznačené, môže tiež byť výhodné, ak katalyzátor IIb zahŕňa zlúčeninu skupiny IA, napríklad sodík, draslík alebo lítium.

Z druhej strany, ak sa v druhom stupni používa katalyzátor IIb samotný, teda nie v kombinácii s katalyzátorom IIa, je výhodné, ak katalyzátor IIb je bez fosforu.

Častice katalyzátora môžu mať tvar a rozmery bežné v tomto odbore. Častice teda môžu byť sférické, cylindrické alebo polyalokovité a ich priemer môže byť v rozsahu od 0,5 do 10 mm. Častice s priemerom 0,5 až 3 mm, výhodne 0,7 až 1,2 mm, napríklad 0,9 až 1 mm, a dĺžky 2 až 10 mm, napríklad 2,5 až 4,5 mm, sú výhodné. Na použitie v postupe s nepohyblivou vrstvou sú polyalokovité častice výhodné, pretože vedú k zmenšenému poklesu tlaku pri hydrodemetalizačných operáciách. Cylindrické častice sú výhodné pri použití v postupoch s víriacou vrstvou.

Nosič určený na použitie v katalyzátore podľa tohto vynálezu môže byť pripravený pomocou postupov známych v tomto odbore.

Typický spôsob výroby nosiča, ktorý obsahuje oxid hlinitý, je spoluzrážanie hlinitanu sodného a síranu hlinitého. Výsledný gél sa vysuší, extruduje a kalcinuje, čím sa získa nosič z oxidu hlinitého. Voliteľne sa môžu pridať ďalšie zložky, ako napríklad oxid kremičitý pred zrážaním, počas zrážania alebo po zrážaní.

Ako príklad bude opísaný postup prípravy gélu oxidu hlinitého. Najprv sa nádoba, ktorá obsahuje vodovodnú vodu alebo horúcu vodu, naplní alkalickým roztokom hlinitanu sodného, hydroxidu hlinitého alebo hydroxidu sodného atď., a počas miešania sa pridá kyslý roztok síranu hlinitého alebo dusičnanu hlinitého atď.

Koncentrácia vodíkových iónov (pH) miešaného roztoku sa počas priebehu reakcie zmení. Je výhodné, že keď je pridávanie kyslého roztoku hliníka úplné, pH je 7 až 9, a ak počas miešania je teplota 60 až 75 °C. Zmes sa potom udržiava pri tejto teplote vo všeobecnosti počas 0,5 až 1,5 hodiny, výhodne počas 40 až 80 minút.

Ako ďalší príklad je opísaný spôsob prípravy gélu oxidu hlinitého obsahujúceho oxid kremičitý. Najprv sa alkalický roztok, ako napríklad hlinitan sodný, hydroxid amónny alebo hydroxid sodný, nadávkuje do nádoby, ktorá obsahuje vodovodnú vodu alebo horúcu vodu, pridá sa kyslý roztok ako zdroj hliníka, napríklad síran hlinitý alebo dusičnan hlinitý a výsledná zmes sa zmieša. Hodnota pH zmesi sa zmení v priebehu reakcie. Výhodne je potom, ako sa pridá všetok kyslý roztok zlúčeniny hliníka, hodnota pH 7 až 9. Po dokončení premiešavania sa získa hydrogél oxidu hlinitého. Potom sa pridá kremičitan alkalického kovu, ako napríklad vodné sklo alebo roztok organického kremíka, ako zdroj oxidu kremičitého. Na primiešanie zdroja kremíka sa môže dávkovať do nádoby spolu s roztokom kyseliny zlúčeniny hliníka alebo potom, ako bol hydrogél hliníka vyrobený. Oxid kremičitý obsahujúci nosič z oxidu hlinitého môže, ako iný príklad, byť vyrobený spojením zdroja oxidu kremičitého, ako napríklad kremičitanu sodného so zdrojom oxidu hlinitého, ako napríklad hlinitan sodný alebo síran hlinitý, alebo pomocou zmiešania gélu oxidu hlinitého s gélom oxidu kremičitého, počom nasleduje vytvarovanie, vysušenie a kalcinovanie. Nosič môže tiež byť vyrobený vyzrážaním oxidu hlinitého v prítomnosti oxidu kremičitého, aby sa tak vytvorila agregátna zmes oxidu kremičitého a oxidu hlinitého. Príklady takýchto spôsobov sú pridávanie roztoku hlinitanu sodného do hydrogélu oxidu kremičitého a zvýšenie pH napríklad pomocou pridania hydroxidu sodného, čím sa vyzráža oxid hlinitý, a spoluzrážanie kremičitanu sodného so síranom hlinitým. Ďalšou možnosťou je ponoriť nosič z oxidu hlinitého, pred kalcináciou alebo po kalcinácii, do impregnačného roztoku, ktorý obsahuje rozpustený zdroj kremíka.

V nasledujúcom stupni sa gél separuje od roztoku a uskutoční sa komerčne používané premývanie, napríklad premývanie použitím vodovodnej vody alebo horúcej vody, čím sa z gélu odstráni nečistota, hlavne soli.

Potom sa gél tvaruje na častice spôsobom známym v tomto odbore, napríklad, pomocou extrúzie, granulovania alebo peletovania.

Nakoniec sa vytvarované častice sušia a kalcinujú. Sušenie sa všeobecne uskutočňuje pri teplote od laboratórnej teploty do 200 °C, všeobecne v prítomnosti vzduchu. Kalcinovanie sa všeobecne uskutočňuje pri teplote 300 až 950 °C, výhodne 600 až 900 °C, všeobecne v prítomnosti vzduchu, počas 30 minút až šiestich hodín. Ak sa to požaduje, kalcinácia sa môže uskutočňovať v prítomnosti pary na ovplyvnenie rastu kryštálov v oxide.

Pomocou uvedeného spôsobu výroby je možné získať nosič, ktorý má vlastnosti, ktoré poskytnú katalyzátor s charakteristikami plochy povrchu, objemu pórov a distribúcie veľkosti pórov špecifikovanými skôr. Plocha povrchu, objem pórov a distribúcia veľkosti pórov môžu byť upravované spôsobom známym odborníkom v tejto oblasti, napríklad počas kroku miešania alebo tvarovania pridávaním kyseliny, ako napríklad kyseliny dusičnej, kyseliny octovej alebo kyseliny mravčej, alebo iných zlúčenín, ako sú formovacie pomocné látky, alebo pomocou regulácie obsahu vody v géli oxidu hlinitého pomocou pridania alebo odstránenia vody.

Nosič katalyzátora používaného v spôsobe podľa tohto vynálezu má špecifickú plochu povrchu, objem pórov a distribúciu veľkosti pórov rovnakého poriadku, ako sú hodnoty katalyzátora samotného. Nosič katalyzátora I má výhodne plochu povrchu 100 až 200 m²/g, výhodnejšie 130 až 170 m²/g. Celkový objem pórov je výhodne 0,5 až 1,2 ml/g, výhodnejšie 0,7 až 1,1 ml/g. Nosič katalyzátora II má výhodne plochu povrchu 180 až 300 m²/g, výhodnejšie 185 až 250 m²/g a objem pórov 0,5 až 1,0 ml/g, výhodnejšie 0,6 až 0,9 ml/g.

Zložky kovu skupiny VIB, zložky kovu skupiny VIII, a ak treba zložky kovu skupiny IA, môže byť včlenená do nosiča katalyzátora konvenčným spôsobom, napríklad pomocou impregnácie a/alebo pomocou začlenenia do nosičového materiálu pred jeho tvarovaním na častice.

V tomto časovom bode sa považuje za výhodné najprv pripraviť nosič a včleniť katalytické materiály do nosiča potom, ako bol vysušený a kalcinovaný. Kovová zložka môže byť včlenená do katalyzátorovej zmesi vo forme vhodných prekursorov, výhodne impregnovaním katalyzátora kyslým alebo zásaditým impregnačným roztokom, ktorý obsahuje vhodné prekursory kovov. Ako vhodné prekursory sa môžu uviesť kovy skupiny VIB, heptamolybdenan amónny, dimolybdenan amónny a wolframan amónny. Môžu sa tiež použiť ďalšie zlúčeniny, ako napríklad oxidy, hydroxidy, uhličitan, dusičnan, chloridy a soli organických kyselín. Pre kovy skupiny VIII vhodné prekursory zahŕňajú oxidy, hydroxidy, uhličitan, dusičnan, chloridy a soli organických kyselín. Uhličitan a dusičnan sú zvlášť vhodné. Vhodné prekursory kovov skupiny IA zahŕňajú dusičnan a uhličitan. Impregnačný roztok, ak sa používa, môže obsahovať ďalšie zlúčeniny, ktorých použitie je v tomto odbore známe, ako napríklad organické kyseliny, napríklad kyselina citrónová, amoniak, peroxid vodíka, kyselina glukónová, kyselina vínna, kyselina jablčná alebo EDTA (kyselina etyléndiamíntetraoctová). Odborníkom v tejto oblasti bude jasné, že existuje široký rozsah variácií tohto spôsobu. Je teda možné použiť viaceré impregnačné kroky, použiť impregnačné roztoky, ktoré obsahujú jednu alebo viaceré prekursorové zložky, ktoré sa majú vylúčiť, alebo ich časť. Namiesto impregnačných techník sa môžu použiť namáčacie spôsoby, rozstrekovacie spôsoby atď. V prípade viacnásobnej impregnácie, zmačania atď., sa sušenie a/alebo kalcinovanie môžu uskutočniť medzi jednotlivými krokmi.

Potom, ako boli aktívne kovy včlenené do zmesi katalyzátora, sa voliteľne vysuší, napríklad v prúde vzduchu počas asi 0,5 až 16 hodín pri teplote medzi laboratórnou teplotou a 200 °C a následne sa kalcinuje, všeobecne na vzduchu, počas asi 1 až 6 hodín, výhodne 1 až 3 hodín pri 200 až 800 °C, výhodne 450 až 600 °C. Sušenie sa robí s cieľom fyzikálneho odstránenia deponovanej vody. Kalcinovanie sa robí na to, aby sa najmenej časť, výhodne všetky prekursorové kovové zložky upravili na formu oxidu.

Môže byť žiaduce konvertovať katalyzátor, t. j. v ňom prítomné zložky kovov skupiny VIB a skupiny VIII, pred jeho použitím pri hydrogenačnom spracovaní uhl'ovodíkových surovín na sulfidovú formu. Toto môže byť urobené pri inak konvenčnom spôsobe, napríklad pomocou kontaktovania katalyzátora v reaktore pri zvýšenej teplote s vodíkom a surovinou obsahujúcou síru, alebo so zmesou vodíka a sulfánu. Je tiež možné predsulfidovanie *ex situ*.

Spôsob podľa tohto vynálezu je zvlášť vhodný na hydrogenačné spracovanie ťažkých uhl'ovodíkových surovín. Je zvlášť vhodný na hydrogenačné spracovanie ťažkých surovín, z ktorých najmenej 50 % hmotnostných, výhodne najmenej 80 % hmotnostných, vie nad 538 °C (1000 °F) a ktoré zahŕňajú najmenej 2 % hmotnostné síry a najmenej 5 % hmotnostných Conradsonovho uhlíka. Obsah síry suroviny môže byť nad 3 % hmotnostné. Obsah Conradsonovho uhlíka môže byť nad 8 % hmotnostných, výhodne nad 10 % hmotnostných. Surovina môže obsahovať kontaminujúce kovy, ako napríklad nikel a vanád. Typicky sú tieto kovy prítomné v množstve najmenej 20 ppm hmotnostných, počítané na celkový Ni a V, konkrétnejšie v množstve najmenej 30 ppm hmotnostných.

Vhodné suroviny zahŕňajú atmosférický zvyšok, vákuový zvyšok, zvyšky zmiešané s plynovými olejmi, zvlášť vákuovými plynovými olejmi, surovou naftou, olejmi z bridlic, olejmi dechtových pieskov, rozpúšťadlovým deasfaltovaným olejom, skvapalneným uhoľným olejom atď. Typicky sú to atmosférický zvyšok (AR), vákuový zvyšok (VR) a ich zmesi.

Každý stupeň spôsobu podľa tohto vynálezu môže byť uskutočnený v nepohyblivej vrstve, v pohyblivej vrstve alebo vo vírvej vrstve. Je výhodné uskutočniť najmenej jeden stupeň vo vírvej vrstve. Uskutočnenie oboch stupňov vo vírvej vrstve je výhodné.

Dva stupne spôsobu podľa tohto vynálezu môžu byť uskutočnené v jedinom reaktore alebo v oddelených reaktoroch. Ak je spôsob uskutočnený vo vírvej vrstve, použitie oddelených reaktorov pre oba stupne je výhodné. Ak sa tak požaduje môže sa uskutočniť jedna alebo viaceré medzistupňové separácie fáz, oddelenie, zastavenie H₂ atď., medzi týmito dvoma stupňami.

Pracovné podmienky na spôsob podľa tohto vynálezu môžu byť nasledujúce. Teplota je všeobecne 350 až 450 °C, výhodne 400 až 440 °C. Tlak je všeobecne 5 až 25 MPA, výhodne 14 až 19 MPA. Rýchlosť prietoku kvapaliny je všeobecne 0,1 až 3 h⁻¹, výhodne 0,3 až 2 h⁻¹. Pomer vodík k surovine je všeobecne 300 až 1 500 NI/l, výhodne 600 až 1 000 NI/l. Tento spôsob sa uskutočňuje v kvapalnej fáze.

Vynález bude ďalej objasnený pomocou nasledujúcich príkladov, pričom nesmie byť považovaný za obmedzený týmito príkladmi.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

5 Príprava katalyzátora A

Roztok hlinitanu sodného a roztok síranu hlinitého sa simultánne pridávali po kvapkách do nádoby, ktorá obsahovala vodovodnú vodu, zmes sa premiešavala pri pH 8,5 pri 77 °C a uchovávala sa počas 70 minút. Takto vyrobený gél hlinitanového hydrátu sa oddelil od roztoku a premyl teplou vodou, čím sa z gélu odstránila nečistoty. Potom sa gél počas asi 20 minút premiesil a extrudoval sa ako cylindrické častice, ktoré mali

10 priemer 0,9 až 1 mm a dĺžku 3,5 mm. Extrudované hlinitanové častice sa sušili pri 120 °C počas 16 hodín a kalcinovali pri 800 °C počas 2 hodín, čím sa získal nosičový oxid hlinitý.

100 g nosičového oxidu hlinitého získaného skôr sa ponorilo do 100 ml roztoku kyseliny citrónovej, ktorý obsahoval 17,5 g tetrahydrátu molybdenátu amónneho a 9,8 g hexahydrátu dusičnanu nikelnatého pri 25 °C počas 45 minút, čím sa získal nosič s nanesenými zložkami kovov.

15 Následne sa tento nosič vysušil pri 120 °C počas 30 minút a kalcinoval sa pri 620 °C počas 1,5 hodiny, čím sa ukončila príprava katalyzátora. Množstvá zodpovedajúcich zložiek vo vyrobenom katalyzátore a vlastnosti katalyzátora sú uvedené v tabuľke 1. Katalyzátor A spĺňa požiadavky katalyzátora I podľa tohto vynálezu.

20 Príprava katalyzátora B

Opakovala sa príprava katalyzátora A s výnimkou nasledujúcich modifikácií: Pri príprave nosiča bola teplota počas tvorby gélu oxidu hlinitého 65 °C. Teplota kalcinácie nosiča bola 900 °C. Pri príprave katalyzátora impregnačný roztok obsahoval 16,4 g tetrahydrátu molybdenátu amónneho a teplota kalcinácie katalyzátora bola 600 °C. Zloženie vlastnosti katalyzátora B sú uvedené v tabuľke 1. Katalyzátor B spĺňa požiadavky katalyzátora II podľa tohto vynálezu.

25 katalyzátora II podľa tohto vynálezu.

Príprava katalyzátora C

Na prípravu nosiča oxid kremičitý-oxid hlinitý sa roztok hlinitanu sodného nadávkoval do nádoby, ktorá obsahovala vodovodnú vodu, a pridal sa roztok síranu hlinitého a zmes sa zmiešala. Keď pridávanie roztoku síranu hlinitého bolo úplné, zmes mala pH 8,5. Zmes sa udržiavala pri 64 °C počas 1,5 hodiny. Potom sa pridal roztok kremičitanu sodného a zmes sa premiešala. Pomocou takéhoto miešania bol vyrobený gél oxid kremičitý-oxid hlinitý. Koncentrácia kremičitanu sodného bola nastavená na 1,6 % hmotnostného roztoku gélu oxidu hlinitého.

35 Gél oxid kremičitý-oxid hlinitý bol izolovaný pomocou filtrácie a premyl sa horúcou vodou, čím sa z gélu odstránili nečistoty. Potom sa extrudoval na cylindrické zrná s priemerom 0,9 až 1 mm a dĺžkou 3,5 mm. Výsledné častice sa vysušili na vzduchu pri teplote 120 °C počas 16 hodín a následne sa kalcinovali v prítomnosti vzduchu počas dvoch hodín pri 800 °C, čím sa získal nosič oxid kremičitý-oxid hlinitý. Obsah oxidu kremičitého získaného nosiča bol 7 % hmotnostných.

Sto gramov takto získaného nosiča oxid kremičitý-oxid hlinitý bolo impregnované so 100 ml impregnačného roztoku, ktorý obsahoval 16,4 g tetrahydrátu molybdenátu amónneho, 9,8 g hexahydrátu dusičnanu nikelnatého, 0,66 g dusičnanu sodného a 50 ml 25 % vodného roztoku amoniaku. Impregnovaný nosič sa potom vysušil pri teplote 120 °C počas 30 minút a kalcinoval sa v peci počas 1,5 hodiny pri 540 °C, čím sa vyrobil konečný katalyzátor. Zloženie a vlastnosti tohto katalyzátora sú dané v tabuľke 1. Katalyzátor C spĺňa požiadavky katalyzátora II podľa tohto vynálezu.

45 katalyzátora II podľa tohto vynálezu.

Príprava katalyzátora D

Roztok hlinitanu sodného a roztok síranu hlinitého sa simultánne pridávali po kvapkách do nádoby, ktorá obsahovala vodovodnú vodu, zmes sa premiešavala pri pH 7,5 pri 70 °C. Potom sa pridával hlinitan sodný, kým sa nedosiahlo konečné pH 9,5, kde sa zmes udržiavala počas 70 minút. Takto vyrobený gél hydrátu oxidu hlinitého sa konvertoval na nosič rovnakým spôsobom, ako je opísané pre nosič katalyzátora B. Nosič sa konvertoval na katalyzátor, ako je opísané pre katalyzátor B s výnimkou toho, že impregnačný roztok obsahoval 17,2 g tetrahydrátu molybdenátu amónneho. Zloženie vlastnosti katalyzátora D sú dané v tabuľke 1.

50 katalyzátora B s výnimkou toho, že impregnačný roztok obsahoval 17,2 g tetrahydrátu molybdenátu amónneho. Zloženie vlastnosti katalyzátora D sú dané v tabuľke 1.

Príprava katalyzátora E

Nosič s veľkými pórmami bol pripravený pomocou mletia časti z kalcinovaného nosičového materiálu katalyzátora D, jeho miešania s gélom oxidu hlinitého pripraveného tak, ako je opísané pre katalyzátor D, a konvertovania zmesi na nosič, ako je opísané pre katalyzátor B. Nosič sa konvertoval na katalyzátor, ako je opísané pre katalyzátor B s výnimkou toho, že impregnačný roztok obsahoval 17,2 g tetrahydrátu molybdenátu amónneho. Zloženie vlastnosti katalyzátora E sú dané v tabuľke 1.

60 katalyzátora E sú dané v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Zloženie katalyzátora a jeho vlastnosti

Katalyzátor	Katalyzátor A	Katalyzátor B	Katalyzátor C
nosič	oxid hlinitý	oxid hlinitý	Al ₂ O ₃ + 6 % SiO ₂
Skupina VIB % hmotnostné ox	13,1	11,9	11,5
Skupina VIII % hmotnostné ox	2,0	2,0	2,1
Skupina IA % hmotnostné ox	0	0	0,2
plocha povrchu m ² /g	161	147	214
celkový objem pórov ml/g	0,88	0,79	0,75
% PV (> 20 nm (200 Å))	63	74	25
% PV (> 200 nm (2 000 Å))	24	1	1
% PV (> 1000 nm (10000 Å))	0,1	0	0
% PV (10 – 120 nm (100 – 1 200 Å))	74	89	80
% PV (> 400 nm (4000 Å))	16	1	0,3
% PV (< 10 nm (100 Å))	0,4	0,4	14

Katalyzátor	Katalyzátor D	Katalyzátor E
nosič	oxid hlinitý	oxid hlinitý
Skupina VIB, % hmotnostné ox	13,3	13,0
Skupina VIII, % hmotnostné ox	2,1	2,2
Skupina IA %, hmotnostné ox	0	0
plocha povrchu m ² /g	168	125
celkový objem pórov ml/g	0,72	0,80
% PV (> 20 nm (200 Å))	35	30
% PV (> 200 nm (2 000 Å))	12	35
% PV (> 1000 nm (10000 Å))	0,5	3,5
% PV (10 až 120 nm (100 až 1 200 Å))	68	55
% PV (> 400 nm (4000 Å))	1,4	18
% PV (< 10 nm (100 Å))	0,4	0,6

- 5 Katalyzátory A až E boli testované vo viacerých kombináciách v dvojstupňovom hydrogenačnom spracovaní ťažkých uhlíkovodíkových surovín. Použitou surovinou v týchto príkladoch bola ropa zo stredného východu, ktorá obsahovala 90 % hmotnostných vákuového zvyšku (VR) a 10 % hmotnostných atmosférického zvyšku (AR). Zloženie a vlastnosti suroviny sú dané v tabuľke 2.

- 10 Tabuľka 2: Zloženie suroviny

Ropa zo stredného východu (VR: AR = 90 : 10)	
Síra (% hmotnostné)	4,9
Dusík (ppm hmotnostné)	3300
Kovy-vanád (ppm hmotnostné)	109
Kovy-nikel (ppm hmotnostné)	46
Conradsonov uhlíkový zvyšok (% hmotnostné)	22,5
C7-nerozpustné zložky ¹ (% hmotnostné)	8,0
Vákuový zvyšok ² (% hmotnostné)	93
Hustota (g/ml pri 15 °C)	1,0298

¹ Asfalténová frakcia - materiál nerozpustný v *n*-heptáne

² Frakcia vriaca nad 538 °C v zhode s ASTM D 5307 (destilačná plynová chromatografia)

- 15 Katalyzátory A až E sa naplnili do reaktora s nepohyblivou vrstvou v dvoch vrstvách katalyzátora v kombináciách daných v uvedenej tabuľke 3. Tieto dve katalyzátorové vrstvy obsahovali rovnaké objemové množstvá katalyzátora.

Surovina sa zaviedla do jednotky v kvapalnej fáze pri prietokovej rýchlosti kvapaliny 1,5 h⁻¹, tlaku 16,0 MPa, priemernej teplote 427 °C, s pomerom dodávaného vodíka k surovine (H₂/ropa) udržiavanom pri 800 NI/l.

- 20 Ropný produkt vyrobený pomocou tohto spôsobu bol odoberatý a analyzovaný, aby sa vypočítali množstvá síry (S), kovov (vanád + nikel) (M) a asfalténu (Asp) odstráneného pomocou tohto spôsobu, ako aj 538 °C+ frakcia. Hodnoty relatívnej objemovej aktivity boli získané z nasledujúcich vzorcov.

$RVA = 100 \cdot k$ (testovaný katalyzátor)/ k (porovnávacia kombinácia katalyzátorov 2),

kde pre HDS

$$k = (LHSV/(0,7)) \cdot (1/y^{0,7} - 1/x^{0,7})$$

a pre HDM a odstránenie asfalténu,

$$k = LHSV \cdot \ln(x/y),$$

pričom x je obsah S, M alebo Asp v surovine, a y je obsah S, M, alebo Asp v produkte.

Tabuľka 3 uvádza testované kombinácie katalyzátorov a získané výsledky.

Tabuľka 3

	C.1	C.2	C.C.1	C.C.2	C.C.3	C.C.4
Katalyzátor I	A	A	A	B	C	A
Katalyzátor II	B	C	A	B	C	D
RVA HDS	106	116	102	100	129	101
RVA HDM	117	106	115	100	86	92
RVA Asp	119	109	116	100	72	91
Rýchlosť krakovania 538 °C +frakcie (zvyšok) (% hmotnostné)	41	42	37	40	43	38
Sediment (% hmotnostné) ¹	0,1	0,09	0,09	0,28	0,60	0,21

	C.C.5	C.C.6	C.C.7	C.C.8	C.C.9
Katalyzátor I	A	B	C	C	D
Katalyzátor II	E	C	D	E	E
RVA HDS	89	103	106	98	88
RVA HDM	102	98	76	99	90
RVA Asp	100	93	75	99	95
Rýchlosť krakovania 538 °C + frakcie (zvyšok) (% hmotnostné)	38	40	42	39	37
Sediment (% hmotnostné) ¹	0,16	0,36	0,59	0,47	0,19

¹Sediment určený podľa spôsobu IP 375 English Institute of Petroleum

Ako možno vidieť z tabuľky 3, kombinácie katalyzátora podľa tohto vynálezu vykazujú vysoké aktivity v HDS, HDM a odstránenie asfalténov v kombinácii s vysokou rýchlosťou krakovania a nízkou tvorbou sedimentu.

Priklad 2

Príprava katalyzátora F

Nosič katalyzátora obsahujúci oxid kremičitý bol pripravený tak, ako je opísané pre katalyzátor C v príklade 1.

Sto gramov takto získaného nosiča oxid kremičitý-oxid hlinitý bolo impregnované so 100 ml impregnačného roztoku, ktoré obsahujú 16,2 g tetrahydrátu molybdenátu amónneho, 4,7 g uhličitanu nikelnatého, 0,66 g dusičnanu sodného a 2,1 g kyseliny fosforečnej. Impregnovaný nosič sa potom vysušil pri teplote 120 °C počas 30 minút a kalcinoval sa v peci počas 1,5 hodiny pri 540 °C, čím sa vyrobil konečný katalyzátor. Zloženie a vlastnosti tohto katalyzátora sú dané v tabuľke 4. Katalyzátor F spĺňa požiadavky katalyzátora II podľa tohto vynálezu.

Tabuľka 4

Katalyzátor	Katalyzátor F
Nosič	$Al_2O_3 + 4 \% SiO_2$ (počítané na katalyzátor)
Skupina VIB % hmotnostné ox	11,6
Skupina VIII % hmotnostné ox	2,1
Skupina IA % hmotnostné ox	0,3
P_2O_5 % hmotnostné	1,1
Plocha povrchu m/g	217
celkový objem pórov ml/g	0,78
% PV (> 20 nm (200 Å))	26

Katalyzátor	Katalyzátor F
% PV (> 200 nm (2 000 Å))	2
% PV (> 1000 nm (10000 Å))	0
% PV (10 – 120 nm (100 - 1 200 Å))	78
% PV (> 400 nm (4000 Å))	0,2
% PV (< 10 nm (100 Å))	13

Katalyzátor F bol testovaný v kombinácii s katalyzátorom B ako druhou katalyzátorovou vrstvou v spôsobe podľa tohto vynálezu. Surovina a podmienky procesu boli rovnaké, ako je opísané v príklade 1. Tabuľka 5 poskytuje testované kombinácie katalyzátorov a získané výsledky.

5

Tabuľka 5

	C.3	C.4
Katalyzátor I	A	A
Katalyzátor II	B+F 90: 10	B+F 70: 30
RVA HDS	119	122
RVA HDM	116	113
RVA Asp	110	108
Rýchlosť krakovania 538 °C + frakcie (zvyšok) (% hmotnostné)	42	42
Sediment ¹	0,11	0,12

Ako vidno z tabuľky 5, použitie kombinácie dvoch katalyzátorov v katalyzátorovej vrstve II, kde druhý katalyzátor je vyrobený z katalyzátora založeného na nosiči z oxidu hlinitého a katalyzátora založeného na nosiči obsahujúcom oxid hlinitý a oxid kremičitý, vedie k vysokým aktivitám v HDS, HDM a odstráneniu asfalténov v kombinácii s vysokou rýchlosťou krakovania zvyšku a nízkou tvorbou sedimentu.

15 PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob hydrogenačného spracovania ťažkých uhlíkovodíkových olejov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahrnuje uvedenie ťažkého uhlíkovodíkového oleja v prvom stupni do kontaktu s hydrogenačným katalyzátorom I v prítomnosti vodíka, po čom sa výstupný produkt z prvého stupňa dá do kontaktu úplne alebo čiastočne s hydrogenačným katalyzátorom II v prítomnosti vodíka, kde

- katalyzátor I obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 100 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 50 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 20 nm (200 Å) a 10 až 30 % z celkového objemu pórov je v póroch s priemerom najmenej 200 nm (2 000 Å), a

- katalyzátor II obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 100 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 75 % celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), 0 až 2 % celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4 000 Å), 0 až 1 % celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 1000 nm (10 000 Å).

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor II zahrnuje katalyzátor IIa, ktorý obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu 100 až 180 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 85 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), 0 až 2 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4 000 Å), a 0 až 1 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 1000 nm (10 000 Å).

3. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že nosič katalyzátora IIa pozostáva v podstate z oxidu hlinitého.

4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor II obsahuje katalyzátor IIb, ktorý obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti kataly-

zátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, ktorý obsahuje najmenej 3,5 % hmotnostného oxidu kremičitého, počítané na hmotnosť konečného katalyzátora, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 150 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 75 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), 0 až 2 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4 000 Å), a 0 až 1 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 1000 nm (10 000 Å).

5. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor IIb okrem toho obsahuje zložku kovu skupiny IA.

6. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor II obsahuje aj katalyzátor IIa aj katalyzátor IIb, pričom katalyzátor IIb je prítomný v množstve najmenej 1 % hmotnostné z celkovej zmesi katalyzátorov.

7. Spôsob podľa nároku 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor IIa má najmenej 50 % svojho objemu pórov v póroch s priemerom nad 20 nm (200 Å) a katalyzátor IIb má najviac 50 % svojho objemu pórov v póroch s priemerom nad 20 nm (200 Å).

8. Spôsob podľa nároku 6 alebo 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor IIb obsahuje zložku kovu skupiny VA, konkrétne fosfor.

9. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že ťažká uhlíkovodíková surovina má najmenej 50 % hmotnostných, výhodne najmenej 80 % hmotnostných, vriac na 538 °C a obsahuje najmenej 2 % hmotnostné síry a najmenej 5 % hmotnostných Conradsonovho uhlíka.

10. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že najmenej jeden zo stupňov je uskutočňuje vo vírivke vrstve.

11. Kombinácia katalyzátorov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsahuje katalyzátor I, ktorý obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 100 m²/g a celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 50 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 20 nm (200 Å), a 10 až 30 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 200 nm (2 000 Å), a katalyzátor II, ktorý obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupina VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 100 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 75 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), 0 až 2 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4000 Å), a 0 až 1 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 1000 nm (10000 Å).

12. Kombinácia katalyzátorov podľa nároku 11, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že katalyzátor II obsahuje katalyzátor IIa, ktorý obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu 100 až 180 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 85 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), 0 až 2 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4 000 Å), a 0 až 1 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 1 000 nm (10 000 Å).

13. Kombinácia katalyzátorov podľa nároku 12, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že nosič katalyzátora IIa pozostáva v podstate z oxidu hlinitého.

14. Kombinácia katalyzátorov podľa nároku 11, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že katalyzátor II obsahuje katalyzátor IIb, ktorý obsahuje 7 až 20 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIB, počítané ako trioxid z hmotnosti katalyzátora, a 0,5 až 6 % hmotnostných zložky kovu skupiny VIII, počítané ako oxid z hmotnosti katalyzátora, na pórovitom anorganickom nosiči, ktorý obsahuje najmenej 3,5 % hmotnostného oxidu kremičitého, počítané na hmotnosť konečného katalyzátora, tento katalyzátor má špecifickú plochu povrchu najmenej 150 m²/g, celkový objem pórov najmenej 0,55 ml/g, najmenej 75 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom 10 až 120 nm (100 až 1 200 Å), 0 až 2 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 400 nm (4 000 Å), a 0 až 1 % z celkového objemu pórov v póroch s priemerom najmenej 1 000 nm (10 000 Å).

15. Kombinácia katalyzátorov podľa nároku 14, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že katalyzátor IIb okrem toho obsahuje zložku kovu skupiny IA.

16. Kombinácia katalyzátorov podľa ktoréhokoľvek z nárokov 11 až 15, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že katalyzátor II obsahuje aj katalyzátor IIa aj katalyzátor IIb, pričom katalyzátor IIb je prítomný v množstve najmenej 1 % hmotnostné z celkovej katalyzátorovej zmesi.

17. Kombinácia katalyzátorov podľa nároku 16, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že katalyzátor IIa má najmenej 50 % svojho objemu pórov v póroch s priemerom nad 20 nm (200 Å), a katalyzátor IIb má najviac 50 % svojho objemu pórov v póroch s priemerom nad 20 nm (200 Å).

5 18. Kombinácia katalyzátorov podľa nároku 17, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že katalyzátor IIb obsahuje zložku kovu skupiny VA, konkrétne fosfor.