



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235073
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 49/04

(22) Přihlášeno 21 12 78

(21) (PV 8760-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 12 77
(862 847) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 02 87

(72)

Autor vynálezu

QUICK LEONARD MICHAEL, NAPERVILLE, ILLINOIS,
HENSLEY ALBERT LLOYD jr., MUNSTER, INDIANA (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

STANDARD OIL COMPANY, CHICAGO, ILLINOIS (Sp. st. a.)

(54) Způsob hydrogenačního zpracování frakce těžkých uhlovodíků
obsahující kovy, asfalteny, sloučeniny síry a sloučeniny dusíku

1

Vynález se týká katalytického zpracování frakcí těžkých uhlovodíků, obsahujících asfalteny, kovy, sloučeniny dusíku a sloučeniny síry, v přítomnosti vodíku.

Je známo, že v surových ropách a jiných frakcích těžkých ropných uhlovodíků, jako jsou ropné uhlovodíkové zbytky, uhlovodíkové frakce získané z ropných písků, a uhlovodíkové frakce získané z uhlí, jsou obsaženy různé organokovové sloučeniny a asfalteny. Kovy, které se nejčastěji nacházejí v takovýchto uhlovodíkových frakcích, jsou nik, vanad a železo. Takovéto kovy mají škodlivý účinek pro různé způsoby zušlechťení ropy, jako je hydrogenační krakování, hydrogenační odsíření a katalytické krakování. Tyto kovy a asfalteny způsobují ucpávání mezer mezi zrny katalyzátoru a tím snižují jeho životnost. Různé kovové usazeniny na katalyzátoru mohou působit jako katalyzátorové jedy nebo katalyzátor deaktivují.

Kromě toho mají asfalteny sklon k tomu, snižovat schopnost uhlovodíků k odsíření. Vystaví-li se katalyzátor, jako například desulfurační katalyzátor nebo krakovací katalyzátor, v podobě fluidního lože působení uhlovodíkové frakce obsahující kovy a asfalteny, dochází k rychlé deaktivaci katalyzátoru, který musí být z příslušného re-

2

aktoru předčasně odstraněn a nahrazen novým.

I když jsou známy způsoby hydrogenačního zpracování frakcí těžkých uhlovodíků, které zahrnují těžké surové oleje, redukováné surové oleje a ropné zbytky, aniž by se však omezovaly na tento výčet, není použití katalytických způsobů s pevným ložem zcela běžné k přeměně takovýchto surovin bez značného usazování asfaltenů a ucpávání reaktoru za účinného odstraňování kovů a jiných nečistot, jako jsou sloučeniny síry a sloučeniny dusíku. Zatímco dříve bylo možno používat těžkých podílů uhlovodíků jako paliva nižší jakosti nebo jako zdroje látek typu asfaltu, vyžaduje dnešní politika a hospodářské poměry, aby byl takovýto materiál hydrogenačně zpracováván, aby byl odstraněn škodlivý vliv tohoto materiálu na okolní prostředí a aby bylo možno získat z takovýchto surovin větší podíl použitelných produktů.

Je obecně známo, že je možno frakce ropných uhlovodíků hydrogenačně zpracovávat, tj. hydrogenačně odsířit, hydrogenačně denitrifikovat a/nebo hydrogenačně krakovat v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje hydrogenační složku a vhodný nosič, jako je kysličník hlinitý nebo směs kysličníku hlinitého s kysličníkem křemičitým.

Hydrogenační složka katalyzátoru zahrnuje alespoň jeden kov ze skupiny VI a/nebo VIII periodické soustavy prvků, jak je uvedena na straně 628 příručky Webster's Seventh New Collegiate Dictionary, nakladatelství G. a C. Merriam Company, Springfield, Massachusetts, USA (1963).

Jako použitelné se ukázaly být kombinace kovů, jako je kobalt a molybden, nikl a molybden, kobal, nikl a molybden a nikl a wolfram. Tak například je v patentovém spisu USA 3 340 180 uvedeno, že je možno hydrogenačně zpracovat frakce těžkých uhlovodíků, které jako nečistoty obsahují síru, asfaltenový materiál a kovy, v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje uvedené kombinace kovů a aktivovaný kysličník hlinitý, u něhož je méně než 5 % objemu jeho pórů, tvořených póry o poloměru do 300×10^{-10} m (30 nm) tvořeno póry o poloměru větším než 100×10^{-10} m (10 nm) a méně než 10 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o poloměru větším než 80×10^{-10} m (8 nm).

V patentovém spisu USA 4 016 067 se uvádí, že je možno frakce těžkých uhlovodíků zbavit kovů a síry na dvousložkové katalyzátorové soustavě, u níž první katalyzátor zahrnuje kov skupiny VI a kov skupiny VIII, s výhodou molybden a kobalt, ve spojení s kysličníkem hlinitým jakožto nosičem, obsahujícím značný podíl δ - a/nebo θ -kysličníku hlinitého, u něhož nejméně 60 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru v rozmezí 100×10^{-10} m (10 nm) až 200×10^{-10} m (20 nm) a nejméně 5 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru větším než 500×10^{-10} m (50 nm), a který má specifický povrch až asi $110 \text{ m}^2/\text{g}$, a jejíž druhá katalyzátorová složka zahrnuje podobnou hydrogenační složku ve spojení s žáruvzdorným nosičem, s výhodou kysličníkem hlinitým u něhož alespoň 50 %, s výhodou alespoň 60 % objemu pórů je tvořeno póry o průměru v rozmezí od 30×10^{-10} m (3 nm) do 100×10^{-10} m (10 nm) a jehož specifický povrch je alespoň $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

V patentovém spisu USA 2 890 162 se uvádí, že katalyzátory, které obsahují účinné katalytické složky na kysličníku hlinitém a mají nejčastější průměr pórů v rozmezí od 60×10^{-10} m (6 nm) do 400×10^{-10} m (40 nm) a mohou se vykazovat póry o průměru vyšším než 1000×10^{-10} m (100 nm), jsou vhodné pro odsíření, hydrogenační krakování, hydrogenační reformování těžkých benzinů, pro isomeraci parafinů apod., pro hydrogenaci, dehydrogenaci a různé typy způsobů Hydrofining a pro hydrokrakování zbytků a jiných nástříků obsahujících asfalt. Doporučuje se, aby vhodné účinné složky a promotory obsahovaly kov nebo katalytickou sloučeninu různých kovů, přičemž mezi 35 uvedenými kovy jsou i molybden a chrom.

V patentovém spisu Velké Británie č. 1 051 341 se popisuje způsob hydrogenační dealkylace určitých aromátů, při němž se používá katalyzátoru, který sestává z kysličníků nebo sirníků kovu skupiny VI, naneseného na kysličníku hlinitém o pórovitosti v rozmezí od $0,5 \text{ ml/g}$ do $1,8 \text{ ml/g}$ a o specifickém povrchu v rozmezí od $138 \text{ m}^2/\text{g}$ do $200 \text{ m}^2/\text{g}$, u něhož je alespoň 85 % celkového objemu pórů tvořeno póry, o průměru v rozmezí od 150×10^{-10} m (15 nm) do 550×10^{-10} m (55 nm).

V patentových spisech USA 3 245 919 a 3 267 025 se popisují způsoby pro přeměnu uhlovodíků, jako je reformování, hydrokrakování, hydrogenační desulfurace, isomerace, hydrogenace a dehydrogenace, při nichž se používá katalyzátoru, tvořeného katalyticky účinným množstvím kovové složky, vybrané z kovů skupiny VI a VIII, jako jsou chrom, molybden, wolfram, železo, nikl, kobalt a kovy skupiny platiny, jejich sloučeniny a jejich směsi, kterýžto katalyzátor je nanesen na γ -kysličníku hlinitém, získaném sušením a žíháním kysličníku hlinitého z böhmitu s takovou strukturou pórů, u níž je celkem alespoň $0,5 \text{ ml/g}$ tvořeno póry o velikosti nad 80×10^{-10} m (8 nm).

V patentovém spisu USA 3 630 888 se popisuje zpracování uhlovodíkových zbytků v přítomnosti katalyzátoru, který zahrnuje promotor, vybraný ze skupiny sestávající z prvků skupiny VIB a skupiny VIII periodické soustavy prvků, jejich kysličníků a jejich kombinací, a zrnitý katalytický podíl tvořený kysličníkem křemičitým, kysličníkem hlinitým a jejich kombinacemi s celkovým objemem pórů vyšším než $0,40 \text{ ml/g}$, přičemž tento objem pórů zahrnuje mikropóry a přístupové kanály, kteréžto přístupové kanály jsou prostorově uspořádány v mezerách mezi strukturou mikropórů, a přičemž jedna část přístupových kanálů má průměr v rozmezí od asi 100×10^{-10} m (10 nm) do asi 1000×10^{-10} m (100 nm), kterážto část zahrnuje 10 až 40 % objemu pórů, další část přístupových kanálů má průměr vyšší než 1000×10^{-10} m (100 nm), kterážto část zahrnuje 10 až 40 % objemu pórů, a konečně zbývající část objemu pórů je tvořena mikropóry o průměru menším než 100×10^{-10} m (10 nm), kterážto zbývající část zahrnuje 20 až 80 % celkového objemu pórů.

Patentový spis USA 3 114 701 popisuje — přičemž poukazuje na to, že při způsobech Hydrofining se z ropných uhlovodíků odstraňují sloučeniny dusíku v přítomnosti různých katalyzátorů, které obecně zahrnují kysličníky chromu a/nebo molybdenu spolu s kysličníky železa, kobaltu a/nebo niklu na pórovitém kysličníkovém nosiči, jako je kysličník hlinitý nebo směs kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého — hydrogenitrifikační způsob, při němž se používá katalyzátoru obsahujícího velké kon-

centrace niklu a molybdenu na nosiči tvořeném převážně kysličníkem hlinitým, pro zpracování uhlovodíkových frakcí, vroucích v rozmezí od 82 °C do asi 566 °C.

V patentovém spisu USA 2 843 552 se popisuje katalyzátor obsahující značné množství kysličníku chromu spolu s kysličníkem hlinitým, kterýžto katalyzátor se vyznačuje velmi dobrou odolností proti oděru po případě opotřebení, může obsahovat kysličník molybdenu, nanesený na nosič napuštěním, a jehož lze použít pro reformování, odsíření a isomeraci uhlovodíků.

V patentovém spisu USA 2 577 823 se popisuje hydrogenační odsíření těžkých uhlovodíkových frakcí, obsahujících 1 % až 6,5 procenta síry v podobě organických sloučenin síry, jako je redukovaný surový olej, na katalyzátoru tvořeném kysličníky chromu, molybdenu a hliníku, přičemž se tento katalyzátor získá současným vyloučením kysličníků chromu a molybdenu na předem vytvořené suspenzi kysličníku hlinitého při hodnotě pH v rozmezí 6 až 8.

V patentovém spisu USA 3 265 615 se popisuje způsob výroby katalyzátoru naneseného na nosiči, při němž se nosič o velkém specifickém povrchu, jako je kysličník hlinitý, napustí molybdenem amonným a vnese pak do vodného roztoku síranu chromu, načež se takto zpracovaný nosič přes noc suší a pak redukuje vodíkem při těchto teplotách: 288 °C, 399 °C a 510 °C, vždy po dobu 30 minut. Redukovaný materiál se sulfiduje a používá při zpracování těžkého plynového oleje s destilačním rozmezím od 343 °C do 499 °C způsobem Hydrofining.

V patentovém spisu USA 3 956 105 se popisuje způsob hydrogenačního zpracování frakcí ropných uhlovodíků, jako jsou zbytkové topné oleje, při němž se používá katalyzátoru, který zahrnuje kov skupiny VIB (chrom, molybden, wolfram), kov skupiny VIII (nikl, kobalt) a žáruvzdorný anorganický kysličník, kterým mohou být kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, kysličník zirkoničitý, kysličník thoričitý, kysličník boritý, kysličník chromitý, kysličník hořečnatý a jejich směsi. Katalyzátor se získá suchým mísením jemně práškové sloučeniny kovu skupiny VIB se sloučeninou kovu skupiny VIII a se žáruvzdorným anorganickým kysličníkem, peptizací směsí a vytvořením vytlačovatelné pastovité hmoty, jejím vytlačením a kalcinací.

V patentovém spisu USA 3 640 817 se popisuje dvoustupňový způsob ke zpracování uhlovodíků obsahujících asfalteny. Každý z obou katalyzátorů, používaných při tomto způsobu, zahrnuje alespoň jednu kovovou složku ze skupiny, sestávající z molybdenu, wolframu, chromu, železa, kobaltu, niklu a kovů skupiny platiny, na pórovitém nosiči, jako jsou kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, kysličník zirkoničitý, kysličník hořečnatý, kysličník titaničitý a jejich směsi,

přičemž u prvního katalyzátoru je více než 50 % objemu jeho makropórů tvořeno póry o průměru větším než 1000×10^{-10} m (100 nm) a u druhého katalyzátoru je méně než 50 % objemu jeho makropórů tvořeno póry o průměru větším než 1000×10^{-10} m (100 nm).

V patentovém spisu USA 3 957 622 se popisuje dvoustupňový způsob k hydrogenační přeměně tmavých olejů, resp. černých olejů, obsahujících asfalteny. V prvním stupni se surovina desulfuruje na katalyzátoru, u něhož je méně než 50 % objemu jeho pórů tvořeno póry o průměru větším než 1000×10^{-10} m (100 nm). K urychlené přeměně o desulfuraci asfaltenického podílu dochází ve druhém stupni na katalyzátoru, u něhož více než 50 % objemu jeho makropórů je tvořeno póry o průměru větším než 1000×10^{-10} m (100 nm). Každý z obou katalyzátorů zahrnuje alespoň jednu kovovou složku ze skupiny, sestávající z molybdenu, wolframu, chromu, železa, kobaltu, niklu, kovů skupiny platiny a jejich směsí, na nosiči, jako je kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, kysličník zirkoničitý, kysličník hořečnatý, kysličník titaničitý, kysličník boritý, kysličník strontnatý, kysličník hafničitý nebo jejich směsi.

Ve francouzském patentovém spisu číslo 2 281 972 se popisuje výroba katalyzátoru, který zahrnuje kysličníky kobaltu, molybdenu a/nebo niklu na nosiči, tvořeném kysličníkem hlinitým a 3 až 15 hmotnostními % kysličníku chromu, a jeho použití pro rafinaci uhlovodíkových frakcí, s výhodou pro hydrogenační desulfuraci topných olejů získaných vakuovou destilací nebo zbytkových olejů získaných destilací za atmosférického tlaku. Nosič je možno získat společným srážením sloučenin chromu a hliníku.

V patentovém spisu USA 3 162 596 se uvádí, že při integrovaném způsobu se zbytkový uhlovodíkový olej, obsahující kovové nečistoty (nikl a vanad), nejprve hydrogenuje buď látkou, skýtající vodík, jakožto ředidlo nebo na katalyzátoru, který obsahuje alespoň jeden kov urychlující hydrogenaci, nanesený na kysličníku hlinitém nebo na kysličníku křemičitém jakožto nosiči, načež se pak vakuově destiluje, aby se oddělila frakce těžkého plynového oleje, obsahující nižší množství kovů, od nepředestilovaného zbytku, který vře při teplotě převážně nad 593 °C a obsahuje asfaltovitý materiál. Frakce těžkého plynového oleje se pak katalyticky krakuje.

V patentovém spisu USA 3 180 820 se uvádí, že je možno zušlechtit těžkou uhlovodíkovou surovinu hydrogenačně desulfuračním způsobem prováděným ve dvou zónách, z nichž v každé se používá pevného hydrogenačního katalyzátoru, který zahrnuje alespoň jeden kov ze skupin VB, VIB a VIIIB periodické soustavy prvků. Každý z těchto

katalyzátorů může být popřípadě nanesen na nosiči. Při výhodném provedení obsahuje první zóna suspenzi katalyzátoru, naneseného na nosiči, v oleji a druhá zóna obsahuje katalyzátor, nanesený na nosiči, v pevném loži, v suspenzi nebo ve vířivém loži. Nosičem katalyzátoru, naneseného na nosiči, je pórovitý, žáruvzdorný, anorganický kysličník, kterým může být kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, kysličník zirkoničitý, kysličník hořečnatý, kysličník titaničitý, kysličník thoričitý, kysličník boritý, kysličník strontnatý, kysličník hafničitý, jakož i komplexy alespoň dvou kysličníků, jako je komplex kysličníku křemičitého s kysličníkem hlinitým, kysličníku křemičitého s kysličníkem hlinitým, kysličníku křemičitého s kysličníkem zirkoničitým, kysličníku křemičitého s kysličníkem hořečnatým, kysličníku hlinitého s kysličníkem titaničitým a kysličníku křemičitého s kysličníkem hořečnatým a kysličníkem zirkoničitým. Podle tohoto patentu se předpokládá, že katalyzátor, nanesený na nosiči, který je vhodný pro použití podle vynálezu, má specifický povrch v rozmezí od asi $50 \text{ m}^2/\text{g}$ do $700 \text{ m}^2/\text{g}$, průměr pórů v rozmezí od asi $20 \times 10^{-10} \text{ m}$ (2 nm) do $600 \times 10^{-10} \text{ m}$ (60 nm) a objem pórů v rozmezí od asi 0,10 ml/g do 20 ml/g.

V patentových spisech USA 3 977 961 a 3 985 684 se popisují způsoby hydrogenační přeměny těžkých surových olejů a zbytků, při nichž se používá jednoho nebo dvou katalyzátorů, z nichž jeden obsahuje kov skupiny VIB a/nebo kov skupiny VIII na žáruvzdorném anorganickém kysličníku, jako je kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, kysličník zirkoničitý, kysličník hořečnatý, kysličník boritý, fosforečnan, kysličník titaničitý, kysličník ceričitý a kysličník thoričitý, může obsahovat skupiny IVA, jako je germanium, má velmi vysoký specifický povrch a velice značný objem pórů.

U prvního katalyzátoru má nejméně asi 20 % jeho celkového objemu pórů absolutní průměr v rozmezí od asi $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm) do asi $200 \times 10^{-10} \text{ m}$ (20 nm), jestliže katalyzátor má průměr částic až do 0,051 cm, nejméně 15 % jeho celkového objemu pórů má absolutní průměr v rozmezí od asi $150 \times 10^{-10} \text{ m}$ (15 nm) do asi $250 \times 10^{-10} \text{ m}$ (25 nm), jestliže katalyzátor má průměr částic v rozmezí od asi 0,051 cm do asi 0,102 cm, alespoň asi 15 % jeho celkového objemu pórů má absolutní průměr v rozmezí od asi $175 \times 10^{-10} \text{ m}$ (17,5 nm) do asi $275 \times 10^{-10} \text{ m}$ (27,5 nm), jestliže katalyzátor má střední průměr částic v rozmezí od asi 0,102 cm do asi 0,32 cm, a specifický povrch je v rozmezí od asi $200 \text{ m}^2/\text{g}$ do $600 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů v rozmezí od asi 0,8 ml/g do asi 3,0 ml/g. U druhého katalyzátoru má nejméně 55 % jeho celkového objemu pórů absolutní průměr v rozmezí od asi $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm)

do asi $200 \times 10^{-10} \text{ m}$ (20 nm), méně než 10 % objemu jeho pórů má průměr pórů pod $50 \times 10^{-10} \text{ m}$ (5 nm), méně než asi 25 % jeho celkového objemu pórů má průměr pórů nad $300 \times 10^{-10} \text{ m}$ (30 nm), specifický povrch v rozmezí od asi $200 \text{ m}^2/\text{g}$ do $600 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů v rozmezí od asi 0,6 ml/g do asi 1,5 ml/g. V těchto patentových spisech se rovněž uvádí, že frakci, získanou výše uvedeným zpracováním, je možno dále zpracovat katalytickým krakováním nebo hydrogenačním krakováním.

V patentovém spisu USA 4 054 508 se popisuje způsob odstraňování kovů a síry z frakcí zbytkových olejů, při němž se používá dvou katalyzátorů ve třech zónách. V první zóně se surovina uvede ve styk s převážnou částí prvního katalyzátoru, který zahrnuje kov skupiny VIB a kysličník kovu skupiny železa, nanesený na kysličníku hlinitém jakožto nosiči, přičemž u prvního katalyzátoru je nejméně 60 % objemu jeho pórů tvořeno póry o průměru v rozmezí od $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm) do $200 \times 10^{-10} \text{ m}$ (20 nm) a nejméně asi 5 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru větším než $500 \times 10^{-10} \text{ m}$ (50 nm), ve druhé zóně se pak uvede ve styk se druhým katalyzátorem, který zahrnuje kov skupiny VIB a kysličník kovu skupiny železa na kysličníku hlinitém jakožto nosiči, přičemž druhý katalyzátor má specifický povrch nejméně $100 \text{ m}^2/\text{g}$ a nejméně 50 % objemu jeho pórů tvoří póry o průměru v rozmezí od $30 \times 10^{-10} \text{ m}$ (3 nm) do $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm), načež se pak ve třetí zóně uvede ve styk s menším podílem prvního katalyzátoru.

Nyní byl vyvinut způsob hydrogenačního zpracování frakce těžkých uhlovodíků, obsahujících kovy, asfalteny, sloučeniny dusíku a sloučeniny síry, při kterémžto způsobu se používá katalyzátoru, který má speciální fyzikální vlastnosti a zahrnuje hydrogenační složku, tvořenou molybdenem a chromem a popřípadě kobaltem.

Předmětem vynálezu je tedy způsob hydrogenačního zpracování frakce těžkých uhlovodíků obsahujících kovy, asfalteny, sloučeniny dusíku a sloučeniny síry, pro snížení obsahu kovů, asfaltenů, sloučenin dusíku a sloučenin síry v této frakci, při němž se tato frakce uvede ve styk s hydrogenačním katalyzátorem v přítomnosti vodíku a za podmínek, zahrnujících parciální tlak vodíku v rozmezí 6,9 MPa až 20,7 MPa, průměrnou teplotu katalyzátorového lože v rozmezí 371 °C až 438 °C, prosazení v rozmezí 0,1 objemu až 3 objemy uhlovodíkové frakce, vztaženo na 1 hodinu a 1 objem katalyzátoru, a množství recyklovaného nebo přidávaného vodíku v rozmezí od $356 \text{ m}^3/\text{m}^3$ do $2672 \text{ m}^3/\text{m}^3$, kterýžto způsob spočívá v tom, že se použije hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího hydroge-

nační složku, která zahrnuje kovový molybden a chrom, jejich kysličníky, jejich siřníky nebo směs těchto látek na velkopórovitém, katalyticky účinném kysličníku hlinitém, přičemž molybden je přítomen v hmotnostním množství 5 až 15 %, počítáno jako kysličník molybdenový MoO_3 a vztaženo na hmotnostní množství hydrogenačního katalyzátoru, a chrom je přítomen v hmotnostním množství 5 až 20 %, počítáno jako kysličník chromitý Cr_2O_3 a vztaženo na hmotnostní množství katalyzátoru, a přičemž hydrogenační katalyzátor má objem pórů v rozmezí $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ až $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, specifický povrch v rozmezí $150 \text{ m}^2/\text{g}$ až $300 \text{ m}^2/\text{g}$, střední průměr pórů v rozmezí 10 nm až 20 nm, a až 10 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru menším než 5 nm, od 30 % do 80 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru v rozmezí 5 nm až 10 nm, od 10 % do 50 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru v rozmezí 10 nm až 15 nm a až 10 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru větším než 15 nm.

Katalyzátor, používaný při hydrogenačním způsobu podle vynálezu, může zahrnovat hydrogenační složku, která navíc může obsahovat též kovový kobalt nebo jeho kysličník, jeho siřník nebo směs těchto látek, přičemž kobalt je přítomen v hmotnostním množství 0,1 % až 5 %, počítáno jako kysličník kobaltnatý CoO a vztaženo na hmotnostní množství hydrogenačního katalyzátoru.

Jestliže zpracovávaná frakce těžkých uhlovodíků obsahuje kovy v množství, které by škodlivě ovlivnilo působení hydrogenačního katalyzátoru, postupuje se výhodně tak, že se uvedená frakce těžkých uhlovodíků uvede nejprve ve styk s demetalačním katalyzátorem za demetalačních podmínek pro snížení obsahu kovů na výši, která neohroží působení hydrogenačního katalyzátoru.

Katalyzátor, používaný při způsobu podle vynálezu k hydrogenačnímu zpracování frakce těžkých uhlovodíků, je možno vyrobit kalcinováním kysličníku hlinitého (pseudoböhmitu) na vzduchu při teplotě v rozmezí 427°C až asi 760°C po dobu 30 minut až asi 120 minut za vzniku γ -kysličníku hlinitého a následným napuštěním γ -kysličníku hlinitého alespoň jedním vodným roztokem, který obsahuje teplem rozložitelné soli molybdenu a chromu, popřípadě též kobaltu.

Na přiloženém výkresu je znázorněno zjednodušené proudové schéma výhodného provedení způsobu podle vynálezu.

Vynález se týká nového způsobu hydrogenačního zpracování těžkých uhlovodíkových surovin. Takovéto suroviny obsahují asfalteny, kovy, sloučeniny dusíku a sloučeniny síry. Předpokládá se, že suroviny, zpracovávané způsobem podle vynálezu, obsahují malé množství niklu a vanadu, na-

příklad méně než 40 ppm a více než 100 ppm niklu a vanadu (kombinované celkové množství niklu a vanadu) a až asi 25 hmotnostních procent asfaltenů. Obsahuje-li surovina buď příliš velké celkové množství niklu a vanadu, nebo mimořádně velké množství asfaltenů, je možno surovinu podrobit, jak již bylo výše uvedeno, předběžnému zpracování pro snížení nadbytečného množství uvedených nečistot. Takové předběžné zpracování zahrnuje vhodné hydrogenační zpracování k odstranění kovů ze suroviny a/nebo k přeměně asfaltenů obsažených v surovině, aby se množství nečistot snížilo na přijatelný obsah, přičemž se při takovémto zpracování používá jakéhokoliv vhodného, poměrně levného katalyzátoru. Výše uvedené nečistoty nepříznivě ovlivňují následné zpracování takovýchto surovin, není-li jejich množství sníženo na přijatelnou síru.

Typické suroviny, které je možno uspokojivě zpracovat způsobem podle vynálezu, často obsahují značné množství složek, vroucích při teplotě nad 538°C . Příklady typických surovin jsou surové oleje, topované surové oleje, ropné zbytky, zbytky jak po atmosférické, tak i po vakuové destilaci, oleje pocházející z těžkých olejových písků nebo zbytky odvozuující se od těžkých olejových písků, a uhlovodíkové proudy odvozené od uhlí. Takovéto uhlovodíkové suroviny obsahují organokovové nečistoty, které vyvolávají nepříznivý vliv na rafinační katalyzátory, používané při dalším zpracování. Kovové nečistoty, vyskytující se v takovýchto surovinách, zahrnují železo, vanad a nikl, nejsou však na tyto omezeny.

Ve většině surových olejů a zbytkových reakcí se nikl vyskytuje v podobě rozpustných organokovových sloučenin. Přítomnost komplexních sloučenin niklu a porfyrinu a jiných organokovových komplexních sloučenin niklu působí vážné obtíže při rafinačním postupu a při zušlechťování těžkých uhlovodíkových frakcí, i když koncentrace takovýchto komplexů je poměrně nízká. Je známo, že se krakovací katalyzátor rychle rozruší a že se jeho selektivita mění, pracuje-li se v přítomnosti znatelného množství organokovových sloučenin niklu. Značné množství takovýchto organokovových sloučenin niklu v surovinách, které mají být hydrogenačně zpracovány nebo hydrogenačně krakovány, způsobuje značné obtíže při těchto postupech. Katalyzátor se deaktivuje a dochází k ucpávání nebo ke zvýšení tlakové ztráty v reaktoru s pevným ložem následkem usazování sloučenin niklu v mezerách mezi částicemi katalyzátoru.

Sloučeniny obsahující železo a sloučeniny obsahující vanad se vyskytují v prakticky veškerých surových olejích a jsou doprovázeny asfaltovitým a/nebo asfaltenickým podílem surového oleje s vysokým Conradsonovým uhlíkem. Samozřejmě se tyto kovy hromadí ve zbytcích na dně, to-

puje-li se surový olej k odstranění takovýchto frakcí, které vrou při teplotě pod asi 232 °C až 316 °C. Zpracuje-li se takovýto zbytek dalšími postupy, ovlivňuje přítomnost těchto kovů nepříznivě katalyzátor. Je nutno zdůraznit, že sloučeniny, obsahující nikl, nepříznivě ovlivňují krakovací katalyzátory ve větší míře než sloučeniny obsahující železo. Použije-li se oleje, obsahující tyto kovy, jako paliva v průmyslových pecích, dochází ke korozi kovového povrchu peci.

Zatímco kovové nečistoty, jako vanad, nikl a železo, se často vyskytují v různých uhlovodíkových frakcích v poměru malých množství, mohou se vyskytovat i v koncentracích vyšších než 40 až 50 ppm, nebo i vyšších než 1000 ppm. Samozřejmě jsou v určitém uhlovodíkovém proudu obsaženy i jiné kovy. Takovéto kovy se vyskytují v podobě kysličníků nebo siřníků příslušného kovu, nebo jsou v podobě rozpustné soli příslušného kovu nebo v podobě organokovové sloučeniny o vysoké molekulové hmotnosti, včetně naftenátů a porfyrinů kovů a jejich derivátů. Každopádně je možno surovinu zpracovat k odstranění kovů před použitím způsobu podle vynálezu, jestliže je celkové množství niklu a vanadu nadměrně veliké.

Veškeré hodnoty, které jsou výše uvedeny pro specifický povrch, se získají dusíkovou adsorpční metodou BET. Veškeré hodnoty, uváděné pro objem pórů, se získají metodou adsorpce dusíku. Veškeré hodnoty, uváděné pro střední průměr pórů, se vypočtou podle vztahu

$$A.P.D. = \frac{4 \times P.V. \times 10^4}{S.A.}$$

kde

A.P.D. znamená střední průměr pórů ($X \times 10^{-10}$ m),

P.V. znamená objem pórů (cm^3/g) a

S.A. znamená specifický povrch (m^2/g).

Rozdělení velikostí pórů se stanoví pomocí zařízení Digisorb 2500 metodou desorpce dusíku.

Při způsobu podle vynálezu se katalyzátor vyznačuje dobrou účinností při odstraňování kovů, mírnou účinností při desulfuraci a dobrou stabilitou vůči deaktivaci, jestliže se ho použije při vysoké teplotě a/nebo při mírném tlaku, např. 8,37 MPa.

Hydrogenační složkou katalyzátoru, již se používá při způsobu podle vynálezu, je speciální složka obsahující molybden a chrom.

Při jednom provedení způsobu podle vynálezu sestává hydrogenační složka katalyzátoru v podstatě z molybdenu a chromu, jejich kysličníků, jejich siřníků nebo jejich směsí. Podle tohoto provedení vynález skýtá způsob hydrogenačního zpracování

frakce uhlovodíků, která obsahuje kovy, asfalteny, sloučeniny dusíku a sloučeniny síry, pro snížení obsahu kovů, asfaltenů, sloučenin dusíku a sloučenin síry v této frakci, při němž se tato frakce uvede za vhodných podmínek a v přítomnosti vodíku ve styk s katalyzátorem, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že se použije katalyzátoru obsahujícího hydrogenační složku, sestávající v podstatě z kovového molybdenu a chromu, jejich kysličníků, jejich siřníků nebo jejich směsí na velkopórovitém, katalyticky účinném kysličníku hlinítem, přičemž molybden je přítomen v množství od asi 5 hmotnostních % do asi 15 hmotnostních %, počítáno jako kysličník molybdenový MoO_3 a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, chrom je přítomen v množství od asi 5 hmotnostních % do asi 20 hmotnostních %, počítáno jako kysličník chromitý Cr_2O_3 a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, a katalyzátor má objem pórů v rozmezí od asi 0,4 cm^3/g do asi 0,8 cm^3/g , specifický povrch v rozmezí od asi 150 m^2/g do asi 300 m^2/g a střední průměr pórů v rozmezí od asi 100×10^{-10} m (10 nm) do asi 200×10^{-10} m (20 nm).

Hydrogenační složka katalyzátoru, jehož se používá při způsobu podle vynálezu, může popřípadě obsahovat i kobalt. Molybden a chrom a kobalt — pokud je přítomen — jsou obsaženy v podobě prvků, kysličníků, siřníků nebo jejich směsí. Molybden je přítomen v množství od asi 5 hmotnostních % do asi 15 hmotnostních %, počítáno jako kysličník molybdenový MoO_3 a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru. Chrom je přítomen v množství od asi 5 hmotnostních % do asi 20 hmotnostních %, počítáno jako kysličník chromitý Cr_2O_3 a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru. Kobalt, pokud je přítomen, je obsažen v množství od 0,1 hmotnostního % do asi 5 hmotnostních %, počítáno jako kysličník kobaltnatý CoO a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru.

Výhodně je molybden přítomen v množství od asi 7 hmotnostních % do asi 13 hmotnostních %, počítáno jako kysličník molybdenový MoO_3 a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, chrom je přítomen v množství od asi 6 hmotnostních procent do asi 15 hmotnostních %, počítáno jako kysličník chromitý Cr_2O_3 a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, a kobalt je přítomen v množství od asi 1 hmotnostního % do asi 3 hmotnostních %, počítáno jako kysličník kobaltnatý CoO a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru.

V souhlasu s tím vynález skýtá způsob hydrogenačního zpracování frakce těžkých uhlovodíků, který obsahuje kovy, asfalteny, sloučeniny dusíku a sloučeniny síry, pro snížení obsahu kovů, asfaltenů, sloučenin

dusíku a sloučenin síry v tomto proudě, při němž se uvedená frakce uvede ve styk s katalyzátorem za vhodných podmínek a v přítomnosti vodíku, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že se použije katalyzátoru, zahrnujícího hydrogenační složku, která obsahuje molybden, chrom a kobalt, jejich kysličníky, jejich siřníky a jejich směsi na velkopórovitém, katalyticky účinném kysličníku hlinitém, přičemž je molybden přítomen v množství od asi 5 hmotnostních % do asi 15 hmotnostních %, počítáno jako kysličník molybdenový MoO_3 a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, chrom je přítomen v množství od asi 5 hmotnostních % do asi 20 hmotnostních %, počítáno jako kysličník chromitý Cr_2O_3 a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, a kobalt je přítomen v množství od asi 0 hmotnostních % do asi 5 hmotnostních %, počítáno jako kysličník kobaltnatý CoO a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, a katalyzátor má objem pórů v rozmezí od asi $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ do asi $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, specifický povrch v rozmezí od asi $150 \text{ m}^2/\text{g}$ do asi $300 \text{ m}^2/\text{g}$ a střední průměr pórů v rozmezí od asi $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm) do asi $200 \times 10^{-10} \text{ m}$ (20 nm).

U katalyzátoru, s nímž se pracuje při způsobu podle vynálezu, se používá vhodných, katalyticky účinných velkopórovitých kysličníků hlinitých. (Např. Aero 100 firmy American Cyanamid Company). Kysličník hlinitý má mít objem pórů větší než $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, specifický povrch větší než $150 \text{ m}^2/\text{g}$ a střední průměr pórů větší než $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm).

Katalytickou směs, používanou při způsobu podle vynálezu, je možno vhodně vyrobít napuštěním vhodného, katalyticky účinného velkopórovitého kysličníku hlinitého vhodnými kovy. Takovéto napuštění je možno provést alespoň jedním roztokem teplem rozložitelných sloučenin vhodných kovů.

Napuštění se může provádět jako společné napuštění, použije-li se jediného roztoku kovů. Alternativně je možno napuštění provádět postupným napuštěním jednotlivými kovy z nejméně dvou roztoků teplem rozložitelných sloučenin vhodných kovů. Napuštěný nosič se suší při teplotě nejméně 121°C po nejméně 60 minut, načež se na vzduchu žihá při teplotě nejméně 538°C po dobu alespoň 120 minut. Výhodně se získá katalyzátor, používaný při způsobu podle vynálezu, tak, že se nejprve žihá pseudobohmít v nepohybujícím se vzduchu při teplotě v rozmezí od 427°C do asi 760°C po dobu od 30 minut do asi 120 minut k vytvoření γ -kysličníku hlinitého. Tento γ -kysličník hlinitý se pak napustí vodným roztokem nebo roztoky, které obsahují teplem rozložitelné soli molybdenu a chromu a popřípadě kobaltu.

Hotový katalyzátor, jehož se používá při způsobu podle vynálezu, má objem pórů v

rozmezí od asi $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ do asi $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, specifický povrch v rozmezí od asi $150 \text{ m}^2/\text{g}$ do asi $300 \text{ m}^2/\text{g}$ a střední průměr pórů v rozmezí od asi $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm) do asi $200 \times 10^{-10} \text{ m}$ (20 nm). Výhodně má katalyzátor objem pórů v rozmezí od asi $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ do asi $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, specifický povrch v rozmezí od asi $150 \text{ m}^2/\text{g}$ do asi $250 \text{ m}^2/\text{g}$ a střední průměr pórů v rozmezí od asi $110 \times 10^{-10} \text{ m}$ (11 nm) do asi $150 \times 10^{-10} \text{ m}$ (15 nm).

U katalyzátoru, používaného při způsobu podle vynálezu, by až asi 10 % objemu jeho pórů měly tvořit póry o průměru menším než $50 \times 10^{-10} \text{ m}$ (5 nm), přibližně 30 % až asi 80 % objemu jeho pórů by měly tvořit póry o průměru v rozmezí od asi $50 \times 10^{-10} \text{ m}$ (5 nm) do asi $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm), přibližně 10 % až asi 50 % objemu jeho pórů by měly tvořit póry o průměru v rozmezí od $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ (10 nm) do asi $150 \times 10^{-10} \text{ m}$ (15 nm) a asi až 10 % objemu jeho pórů by měly tvořit póry o průměru větším než $150 \times 10^{-10} \text{ m}$ (15 nm).

Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný pro hydrogenační zpracování těžkých uhlovodíkových frakcí, jako jsou ropné zbytky, zbytky po atmosférické a po vakuové destilaci, těžké oleje z ropných písků, zbytky těžkých olejů z ropných písků a kapalné suroviny získané zpracováním uhlí. Kromě toho je možno způsobu podle vynálezu použít k uspokojivému hydrogenačnímu zpracování destilátů ropných uhlovodíků, jako jsou plynové oleje, recirkulované frakce např. pro katalytické krakování, a palivové oleje. Je-li množství niklu a vanadu nadměrné, například 100 až 150 ppm, nebo je-li hmotnostní koncentrace asfaltenů příliš velká, například vyšší než 10 %, měla by se surovina podrobit předchozímu zpracování ke snížení nadměrných množství na přijatelnou míru, dříve než se použije pro zpracování způsobem podle vynálezu.

Pracovní podmínky pro hydrogenační zpracování těžkých uhlovodíkových frakcí, jako jsou zbytky ropných uhlovodíků apod., zahrnují parciální tlak vodíku v rozmezí od 6,9 MPa do 20,7 MPa, průměrnou teplotu katalyzátorového lože v rozmezí od 371°C stupňů Celsia do asi 438°C , hodinovou objemovou rychlost v rozmezí od asi 0,1 objemu uhlovodíků za 1 hodinu na 1 objem katalyzátoru do asi 3 objemů uhlovodíků za 1 hodinu na 1 objem katalyzátoru a množství recyklovaného nebo přidaného vodíku v rozmezí od asi $356 \text{ m}^3/\text{m}^3$ do asi $2672 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Výhodně se pracuje při parciálním tlaku vodíku od 8,27 MPa do 13,8 MPa, průměrné teplotě katalyzátorového lože od 388°C stupňů Celsia do 432°C , hodinové objemové rychlosti od 0,4 do 1 objemu uhlovodíků za 1 hodinu na 1 objem katalyzátoru a množství recyklovaného nebo přidaného vodíku $890 \text{ m}^3/\text{m}^3$ do $1780 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Při použití způsobu podle vynálezu na zpracování uhlovodíkových destilátů budou

pracovní podmínky: parciální tlak vodíku od 1,4 MPa do 20,7 MPa, průměrná teplota katalyzátorového lože od 316 °C do 427 °C, hodinová objemová rychlost 0,4 až 6 objemů uhlovodíků za 1 hodinu na 1 objem katalyzátoru a množství recyklovaného nebo přidaného vodíku od 178 m³/m³ do 1780 m³/m³, s výhodou parciální tlak vodíku od 1,4 MPa do 8,27 MPa, průměrná teplota katalyzátorového lože od 316 °C do 399 °C, hodinová objemová rychlost 0,5 až 4 objemy uhlovodíků za 1 hodinu na 1 objem katalyzátoru a množství recyklovaného vodíku nebo přidaného vodíku od 178 m³/m³ do 1069 m³/m³.

Výhodné provedení způsobu podle vynálezu je znázorněno na přiloženém výkresu, na němž je zobrazeno zjednodušené proudové schéma, kde však jsou vypuštěna různá pomocná zařízení, jako jsou čerpadla, kompresory, výměníky tepla a ventily. Poněvadž odborník snadno určí nutnost a místo použití takových pomocných zařízení, je jejich vypuštění přípustné, protože usnadňuje zjednodušení výkresu. Toto výrobní schéma má sloužit pouze k objasnění a vynález nikterak neomezuje.

S přihlédnutím k výkresu se zbytek po vakuové destilaci lehké arabské uhlovodíkové suroviny, která obsahuje přibližně 4 hmotnostní % síry, méně než 0,5 hmotnostního % dusíku a méně než 100 ppm niklu a vanadu, přivádí ze zásobníku 10 potrubím 11 přes čerpadlo 12 do potrubí 13. Do potrubí 13 se rovněž přivádí potrubím 14 proud recyklovaného plynu obsahujícího vodík, který bude v dalším blíže popsán, a který se mísí s uhlovodíkovým nástřikem za vzniku směsného plynu, zahrnujícího vodík a uhlovodíky. Tento směsný proud, obsahující vodík a uhlovodíky, se pak potrubím 13 přivádí do pece 15, v níž se zahřeje na teplotu od 404 °C do 416 °C. Zahřátý proud se pak odvádí potrubím 16 do reakční zóny 17.

Reakční zóna 17 zahrnuje jeden nebo několik reaktorů, z nichž každý obsahuje alespoň jedno pevné lože katalyzátoru. Katalyzátor zahrnuje hydrogenační složku, která obsahuje asi 5 hmotnostních % až 15 hmotnostních % molybdenu, počítáno jako kysličník molybdenový MoO₃, a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, 5 hmotnostních % až 20 hmotnostních % chromu, počítáno jako kysličník chromitý Cr₂O₃, a vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, na velkopórovitě, katalyticky účinném kysličníku hlinítem.

Molybden a chrom jsou oba v podobě prvků nebo jako kysličníky, jako sirníky nebo jako jejich směsi. Katalyzátor má objem pórů v rozmezí od asi 0,4 cm³/g do asi 0,8 cm³/g, specifický povrch v rozmezí od asi 150 m²/g do asi 300 m²/g, střední průměr pórů v rozmezí od asi 100 × 10⁻¹⁰ m (10 nm) do asi 200 × 10⁻¹⁰ m (20 nm) a takové rozložení velikostí pórů, při níž až

asi 10 % celkového objemu pórů tvoří póry o průměru v rozmezí až asi 50 × 10⁻¹⁰ m (5 nm) přibližně 30 % až asi 80 % objemu pórů tvoří póry o průměru v rozmezí od asi 50 × 10⁻¹⁰ m (5 nm) do asi 100 × 10⁻¹⁰ m (10 nm), přibližně 10 až asi 50 % objemu tvoří póry o průměru v rozmezí od asi 100 × 10⁻¹⁰ m (10 nm) do asi 150 × 10⁻¹⁰ m (15 nm), a až asi 10 % objemu pórů tvoří póry o průměru větším než 150 × 10⁻¹⁰ m (15 nm).

Provozní podmínky, použité při způsobu znázorněném na uvedeném schématu, zahrnují parciální tlak vodíku v rozmezí od asi 8,27 MPa do asi 11,0 MPa, průměrnou teplotu katalyzátorového lože v rozmezí od asi 404 °C do asi 416 °C, hodinovou objemovou rychlost v rozmezí od asi 0,4 objemu uhlovodíků za 1 hodinu na 1 objem katalyzátoru do asi 0,8 objemu uhlovodíků za 1 hodinu na 1 objem katalyzátoru a množství recyklovaného vodíku v rozmezí od asi 890 m³/m³ do asi 1425 m³/m³.

Proud, odcházející z reakční zóny 17, se vede potrubím 18 do vysokoteplotního (vysokotlakého) odlučovače 19 plyných podílů od kapalných, v němž se udržuje stejný tlak jako v reaktoru a teplota v rozmezí od asi 404 °C do asi 416 °C. V odlučovači 19 se oddělí plyn obsahující vodík od ostatních podílů proudu odcházejícího z reakční zóny 19. Plyn obsahující vodík se z odlučovače 19 odvádí potrubím 20. Po ochlazení se vede do odlučovače 21 lehkých uhlovodíků, v němž zkondenzují lehké uhlovodíky, které se oddělí od plynu obsahujícího vodík a odvádějí potrubím 22. Plyn obsahující vodík se odvádí potrubím 23 do pračky 24, v níž se z něho vypíráním odstraní sirovořík, který se ze soustavy odvádí potrubím 25. Vypiraný plyn, obsahující vodík, se pak vede potrubím 14, do něhož se — pokud je třeba — doplňuje potrubím 26 přiváděný vodík. Plyný proud obsahující vodík se pak přidává k uhlovodíkové surovině v potrubí 13, jak již bylo uvedeno.

Kapalné podíly se z vysokoteplotního (vysokotlakého) odlučovače 19 plyných podílů od kapalných odvádějí potrubím 27 do vysokoteplotní expanzní komory (bubny) 28. Zde se jejich tlak sníží na atmosférický tlak; jejich teplota je v rozmezí od asi 371 stupňů Celsia do asi 427 °C. V expanzní komoře 28 se lehké uhlovodíky, které zahrnují nejen těžký benzín, ale i takové destiláty, jež vrou až do teploty v rozmezí od asi 288 °C do 316 °C, jako jsou palivové oleje, oddělí od zbytku produktu a odvádějí se ze soustavy potrubím 29. Tyto lehké uhlovodíky, které obsahují 1 % až 4 hmotnostní % uhlovodíků se 4 atomy uhlíku, 2 až 5 % hmotnostních těžkého benzínu (uhlovodíky s 5 atomy uhlíku až po uhlovodíky o teplotě varu 182 °C) a 10 až 15 % hmotnostních uhlovodíků s destilačním rozmezím od 182 stupňů Celsia do 343 °C, vztaženo na uhlo-

vodíkovou surovinu, se mohou rozdělit na jednotlivé frakce a odvádět do zásobníků nebo do dalších zpracovacích zařízení.

Těžší podíly, zbylé po oddělení lehkých uhlovodíků, tj. podíly o teplotě varu na 316 stupňů Celsia, jejichž množství je v rozmezí od 60 do 90 % hmotnostních, vztaženo na uhlovodíkovou surovinu, se z expanzní komory 28 odvádějí potrubím 30 k použití jako nástřiky pro jiné postupy nebo jako těžké průmyslové palivo s nízkým obsahem síry. Takovéto kapalně podíly obsahují přibližně 0,6 až 1,2 % hmotnostních síry, přibližně 1,0 až 3,0 % hmotnostní asfaltu a 5 až 15 ppm niklu a vanadu. Kromě toho se více než 50 % materiálu, vroucího při teplotě nad 538 °C, převede v materiál, vroucí při teplotě pod 538 °C.

Tyto kapalně podíly se vedou potrubím 31 do pece 32 nebo do jiného vhodného zahřívacího zařízení, kde se zahřeje na teplotu až 427 °C.

Zahřátý proud z pece 32 se vede potrubím 33 do vakuové kolony 34, v níž se oddělí vakuový plynový olej od palivového zbytku s nízkým obsahem síry. Vakuový plynový olej se z vakuové kolony 34 odvádí potrubím 35 do zásobníku nebo do běžného katalytického krakovacího zařízení (neznázorněného). Palivový zbytek s nízkým obsahem síry se z vakuové kolony 34 odvádí potrubím 36 do zásobníku nebo do jiných výrobních jednotek, kde jej lze použít jako zdroje energie.

Alternativně se může materiál o teplotě varu nad 316 °C, který se z expanzní komory 28 odvádí potrubím 30, vést potrubím 37 do katalytického krakovacího zařízení pro krakování zbytkových podílů (nezakresleno).

Dále uvedené příklady vynález blíže objasňují.

Příklad 1

Vyrobí se katalyzátor, který je v dalším označován jako katalyzátor A, s obsahem 8,3 hmotnostního % kysličníku molybdenového MoO_3 a 8,3 hmotnostního % kysličníku chromitého Cr_2O_3 , vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, na velkopórovitým katalyticky aktivním kysliční-

ku hlinitém. 40,8 g kysličníku hlinitého (Aero—100, American Cyanamid Company) se napustí roztokem dvojchromanu amonného a molybdenanu amonného. Použitý kysličník hlinitý má zrnitost v rozmezí od 0,83 milimetrů do 1,17 mm a byl předem žíhán na vzduchu 2 hodiny při teplotě přibližně 649 °C.

Roztok, použitý pro napuštění se získá rozpustěním 6,8 g dvojchromanu amonného a 5,3 g molybdenanu amonného ve 40 ml destilované vody.

Napuštěný kysličník hlinitý se suší pod tepelným zářičem v nepohyblivém se vzduchu přes noc k odstranění nadbytku vody. Vysušený materiál se pak v nepohyblivém se vzduchu žíhá 2 hodiny při teplotě 538 stupňů Celsia. Hotový katalyzátor, označovaný jako katalyzátor A viz tab. I je jedním provedením katalyzátoru, kterého se používá při způsobu podle vynálezu.

Příklad 2

Pro porovnání se použije komerčně dostupný katalyzátor. Tento komerční katalyzátor (HDS—2A) obsahuje 3 hmotnostní % kysličníku kobaltnatého CoO a 13 hmotnostních % kysličníku molybdenového MoO_3 na kysličníku hlinitém jakožto nosiči a je v dalším označen jako katalyzátor B.

Příklad 3

Pro porovnání se použije dalšího hydrogenačního katalyzátoru (Nalco Chemical Company). V dalším je označen jako katalyzátor C a obsahuje 3 hmotnostní % kysličníku kobaltnatého a 13 hmotnostních % kysličníku molybdenového MoO_3 na kysličníku hlinitém jakožto nosiči. Vlastnosti katalyzátorů A, B a C jsou uvedeny v tabulce I, kde jsou rovněž uvedeny fyzikální vlastnosti kysličníku hlinitého, použitého jako nosič pro katalyzátor A. Tento katalyzátorový nosič je v tabulce I označen jako katalyzátor D. Vnesení kovů do kysličníku hlinitého neovlivňuje znatelně rozložení velikostí pórů, objem pórů, specifický povrch ani střední průměr pórů kysličníku hlinitého.

Tabulka I

Vlastnosti katalyzátorů

Katalyzátor	A	B	C	D
hydrogenační složky hmotnostní %				
CoO	—	3	3	—
Cr ₂ O ₃	8,3	—	—	—
MoO ₃	8,3	13	13	—
fyzikální vlastnosti				
specifický povrch, m ² /g	208	330	284	222
objem pórů, cm ³ /g	0,60	0,61	0,61	0,73
střední průměr pórů, X × 10 ⁻¹⁰ m,	116	73	86	131
nm	11,6	7,3	8,6	13,1
procento z celkového objemu pórů, představované póry o průměru				
od 0 do 50 × 10 ⁻¹⁰ m (0 až 5 nm)	6,3	26,7	14,2	1,4
od 50 do 100 × 10 ⁻¹⁰ m (5 až 10 nm)	69,5	58,8	76,3	56,7
od 100 do 150 × 10 ⁻¹⁰ m (10 až 15 nm)	23,1	4,3	2,1	36,6
od 150 do 200 × 10 ⁻¹⁰ m (15 až 20 nm)	0,4	1,6	0,7	1,6
od 200 do 300 × 10 ⁻¹⁰ m (20 až 30 nm)	0,3	2,1	1,1	1,4
od 300 do 400 × 10 ⁻¹⁰ m (30 až 40 nm)	0,1	0,8	0,8	0,4
nad 400 × 10 ⁻¹⁰ m (nad 40 nm)	0,3	5,7	4,8	1,9

Pokračování tabulky I

Katalyzátor	E	F	G
hydrogenační složky, hmotnostní %			
CoO	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	5,2	15,4
MoO ₃	9	8,6	7,7
fyzikální vlastnosti			
specifický povrch, m ² /g	201	197	198
objem pórů, cm ³ /g	0,66	0,60	0,59
střední průměr pórů, X × 10 ⁻¹⁰ m	130	122	119
střední průměr pórů, nm	13,0	12,3	11,9
procento z celkového objemu pórů, představované póry o průměru			
od 0 do 50 × 10 ⁻¹⁰ m (0 až 5 nm)	3,1	2,2	2,7
od 50 do 100 × 10 ⁻¹⁰ m (5 až 10 nm)	68,0	64,8	65,8

Pokračování tabulky I

Katalyzátor	E	F	G
od 100 do 150 $\times 10^{-10}$ m (10 až 15 nm)	27,8	30,6	30,2
od 150 do 200 $\times 10^{-10}$ m (15 až 20 nm)	0,2	0,8	0,2
od 200 do 300 $\times 10^{-10}$ m (20 až 30 nm)	0,3	0,7	0,3
od 300 do 400 $\times 10^{-10}$ m (30 až 40 nm)	0,1	0,2	0,1
nad 400 $\times 10^{-10}$ m (nad 40 nm)	0,5	0,6	0,5

Příklad 4

Ke zjištění vlivu různé koncentrace kyslíčnicku chromitého na katalyzátor, který obsahuje přibližně 9 hmotnostních % kyslíčnicku molybdenového na kyslíčnicku hlinitém (Aero 100) jakožto nosiči, se vyrobí tři další katalyzátory postupem, popsaným v příkladu 1. Použije se však pouze takových množství kovů, kterými se dosáhne požadovaných složení hotových katalyzátorů. Tyto tři katalyzátory jsou v dalším označeny jako katalyzátory E, F, G a jsou vyrobeny za použití téhož typu kyslíčnicku hlinitého (Aero 100), jakého bylo použito při výrobě katalyzátoru A. Jejich chemické složení a fyzikální vlastnosti jsou rovněž uvedeny v předchozí tabulce I. Z tabulky je opět patrné, že nanesení kovů na kyslíčnick hlinitý neovlivňuje znatelnější měrou fyzikální vlastnosti kyslíčnicku hlinitého.

Příklad 5

U každého z výše popsaných katalyzátorů se zjišťuje jejich vhodnost pro zpracování vakuového zbytku lehké arabské uhlovodíkové suroviny. Příslušné vlastnosti této suroviny jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Vlastnosti suroviny

uhlík, hmotnostní %	84,91
vodík, hmotnostní %	10,61
atomový poměr H/C	1,499
dusík, hmotnostní %	0,34
síra, hmotnostní %	4,07
nikl, ppm	17,5
vanad	51,1
frakce o teplotě varu do 538 °C	13,6
uhlík Ramsbottom, hmotnostní proc.	15,2
těžké podíly, °API	8,8
hustota při 15 °C, g/cm ³	1,0080
asfalteny, hmotnostní %	8,0
alkanicko-cyklanická frakce o vysoké molekulové hmotnosti hmotnostní %	39,2
pryskyřice, hmotnostní %	52,8
podíl pryskyřice/asfalteny	6,6

Každý test se provádí na zkušebním zařízení s automatickou kontrolou tlaku, množství reagujících látek a teploty. Reaktor sestává z tlustostěnné trubice z nerezavějící oceli o vnitřním průměru 0,95 cm. Tepelný nátrubek o vnějším průměru se táhne středem reaktoru směrem vzhůru. Reaktor je zahříván elektricky vytápěným ocelovým blokem. Uhlovodíkový nástřík se do reaktoru přivádí čerpadlem Ruska, což je objemové čerpadlo. Katalytický materiál o velikosti částic v rozmezí od 0,83 do 1,17 mm se nanese na částice žáruvzdorného kyslíčnicku hlinitého o velikosti částic v rozmezí od 2,00 do 2,38 mm. Při každém testu se použije přibližně 20 cm³ katalyzátoru v podobě katalyzátorového lože. Toto množství katalyzátoru vytvoří sloupec katalyzátorového lože o délce v rozmezí od asi 25,4 cm do asi 30,5 centimetrů.

Při každém testu se do reaktoru nad lože katalyzátoru vnese 25 cm vysoká vrstva kyslíčnicku hlinitého o velikosti částic v rozmezí od 2,00 do 2,38 mm. Katalyzátor, jehož se při testu používá, se vnese do prstencového prostoru mezi tepelným nátrubkem a vnitřní stěnou reaktoru o vnitřním průměru 0,95 cm.

Před použitím se každý z uvedených katalyzátorů žihá v nepohyblivém se vzduchu při teplotě asi 538 °C po dobu 1 hodiny. Pak se nechá vychladnout v exsikátoru a vnese se do příslušného reaktoru.

Katalyzátor se pak podrobí níže popsanému předběžnému zpracování. Reaktor se vloží do reaktorového bloku o teplotě 149 °C. Katalyzátorem se začne provádět plynná směs, obsahující 8 molárních % sirovodíku ve vodíku rychlostí 28,3 litru/h při tlaku 3,5 MPa a při teplotě přibližně 149 °C. Po 10 až 15 minutách proudění plynné směsi katalyzátorem se teplota bloku zvýší na 204 stupňů Celsia. Po nejméně jedné další hodině, a když soustavou prošlo alespoň 28,3 litru plynné směsi, zvýší se teplota bloku na 371 °C. Pak se pokračuje v provádění plynné směsi katalyzátorovým ložem po nejméně další hodinu v množství nejméně 28,3 litru. Nato se přívod plynné směsi přeruší, do reaktoru se začne přivádět vodík za tlaku 8,37 MPa, rychlost jeho průtoku se upraví na 17 litrů/h a teplota se zvýší, aby

se dosáhlo průměrné teploty katalyzátorového lože 404 °C. Pak se začne přivádět uhlovodíková surovina takovou rychlostí, aby se dosáhlo hodinové objemové rychlosti 0,59 objemu uhlovodíků za 1 hdinu na 1 objem katalyzátoru.

Z proudu, odcházejícího z reakční zóny, se kapalný podíl zachycuje v jímací nádobě na kapaliny, zatímco plynné podíly procházejí jímací nádobou a jsou vedeny přes regulační tlakový ventil a měřič vlhkosti k výstupnímu otvoru.

Po uplynutí 1 až 3 dnů se průměrná tep-

lota katalyzátorového lože zvýší na 416 °C. Po delší době, například asi 3 až 5 dnech, se teplota katalyzátorového lože zvýší na asi 427 °C.

Vzorky, zachycené v jímací nádobě, se analyzují. Výsledky, získané při testech, jsou uvedeny v tabulce III. Tyto údaje se získají ze vzorků, odebraných během pátého až devátého dne průběhu testů, které probíhají při hodinové objemové rychlosti 0,59 objemu uhlovodíků za 1 hodinu na 1 objem katalyzátoru, při teplotě 427 °C a za tlaku 8,37 MPa, pokud není jinak uvedeno.

T a b u l k a I I I

Výsledky testů

Násada č.	1	2	3	4
katalyzátor	A	B	C	E
teplota, °C	427	427	416	416
tlak, MPa	8,37	8,37	8,37	8,37
hodinová objemová rychlost	0,59	0,59	0,59	0,59
% odstranění síry	65,4	77,4	85	59
% odstranění niklu	85	43	48	40
% odstranění vanadu	92,5	94,9	57	79
% přeměny asfaltenů	70	68,8	54	67,5
hustota kapalného podílu, °API	20,1	19,9	20,4	17,5
hustota při 15 °C, g/cm ³	0,9328	0,9341	0,9310	0,9491
% přeměny podílů vroucích nad 538 °C v podíly vroucí pod 538 °C	59,1	47,3	40	—
počet dnů v provozu	6	7	7—18*)	5

*) spojený vzorek z materiálu, získaného od 7. do 18. dne

T a b u l k a I I I (pokračování)

Výsledky testů

Násada č.	4	5	6
katalyzátor	E	F	G
teplota, °C	427	427	427
tlak, MPa	8,37	8,37	8,37
hodinová objemová rychlost	0,59	0,59	0,59
% odstranění síry	60,5	60	69,6
% odstranění niklu	64	64	78
% odstranění vanadu	81	87	90,6
% přeměny asfaltenů	66	70	71
hustota kapalného podílu, °API	19,3	17,6	21,1
hustota při 15 °C, g/cm ³	0,9378	0,9485	0,9267
% přeměny podílů vroucích při teplotě nad 538 °C v podíly vroucí při teplotě nižší než 538 °C	53	60,6	58,6
počet dnů v provozu	9	10	7

Z výsledků uvedených v tabulce III vyplývá, že násada, při níž se použije katalyzátoru A, tj. zpracované jedním z provedení způsobu podle vynálezu, je lepší než testy, při nichž se použije ostatních uvedených katalyzátorů. Jak ukazují uvedené výsledky, dosáhne se způsobem podle vynálezu lepšího odstranění niklu, asi stejného odstranění vanadu, lepší přeměny asfaltenu, lepší přeměny podílů vroucích při teplotě nad 538 °C, avšak nižšího odstranění síry než pomocí způsobů, při nichž se používá ostatních uvedených katalyzátorů. Proto představuje způsob podle vynálezu vhodný postup k odstranění kovů a síry, k přeměně asfaltenu a k přeměně podílů vroucích při teplotě vyšší než 538 °C, má-li se zpracovat proud těžkých uhlovodíků. Kromě toho vyplývá z údajů, týkajících se násad 1, 4, 5 a 6, že přítomnost kysličníku chromitého Cr_2O_3 v katalyzátoru má za následek lepší odstranění kovů, síry, vyšší přeměnu asfaltenu a podílů vroucích při teplotě nad 538 °C v podíly o teplotě varu nižší než 538 stupňů Celsia.

Příklad 6

Katalyzátor, který je v dalším označen jako katalyzátor H, se vyrobí s obsahem 1,1 hmotnostního % kysličníku kobaltnatého CoO , 8,2 hmotnostního % kysličníku molybdenového MoO_3 a 8,2 hmotnostního % kysličníku chromitého Cr_2O_3 , vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, na velkopórovitém, katalyticky účinném kysličníku hlinitém. 63,8 g tohoto kysličníku hlinitého (Aero 100, American Cyanamid Company) se napojí roztokem obsahujícím dvojchroman amonný a molybdenan amonný. Tento kysličník hlinitý má zrnění v rozmezí od 0,83 do 1,17 mm a byl předtím žíhán na vzduchu 2 hodiny při teplotě 649 stupňů Celsia.

Roztok, použitý k napuštění, se získá rozpouštěním 10,6 g dvojchromanu amonného

a 8,3 g molybdenanu amonného v 80 ml destilované vody. Kysličník hlinitý, určený k napuštění, se vnese do tohoto roztoku a vzniklá směs se ponechá stát přes noc.

Pak se takto napuštěný kysličník hlinitý suší pod tepelným zářičem v nepohyblivém se vzduchu po přibližně 2 hodiny k odstranění nadbytku vody. Vysušený materiál se pak kalcinuje 2 hodiny v nepohyblivém se vzduchu při teplotě 538 °C.

Polovina takto vyžíhaného materiálu se napustí roztokem hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého. Tento roztok se připraví rozpouštěním 1,2 g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 40 ml destilované vody. Směs kalcinovaného materiálu a tohoto roztoku se ponechá stát přes noc.

Pak se tento materiál suší v nepohyblivém se vzduchu po přibližně 2 hodiny pod tepelným zářičem. Vysušený materiál se pak žíhá v nepohyblivém se vzduchu při teplotě 538 °C po 2 hodiny. Hotový katalyzátor, tj. katalyzátor H, představuje výhodné provedení katalyzátoru, kterého se používá při způsobu podle vynálezu. Jeho vlastnosti jsou uvedeny v tabulce IV.

Příklad IV

Další katalyzátor, který se v následujícím textu označuje jako katalyzátor I, se vyrobí s obsahem 3,1 hmotnostního % kysličníku kobaltnatého CoO , 8,1 hmotnostního % kysličníku molybdenového MoO_3 a 8,1 hmotnostního % kysličníku chromitého Cr_2O_3 , vztaženo na celkové hmotnostní množství katalyzátoru, na kysličníku hlinitém (Aero 100) jakožto nosiči. Tento katalyzátor se připraví postupem, popsáním v příkladu 6, jen se použije vhodných množství kovů, aby se dosáhlo požadovaného složení. Tento katalyzátor, tj. katalyzátor I, představuje další provedení katalyzátoru, jehož se používá při způsobu podle vynálezu. Jeho vlastnosti jsou rovněž uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

Výsledky zkoušek

Katalyzátor	H	I
hydrogenační složky, hmotnostní %		
CoO	1,1	3,1
Cr ₂ O ₃	8,2	8,1
MoO ₃	8,2	8,1
fyzikální vlastnosti		
specifický povrch, m ² /g	176	186
objem pórů, cm ³ /g	0,55	0,56
střední průměr pórů, $X \times 10^{-10}$ m	125	120
procento objemu pórů, majících průměr v rozmezí		
do 50×10^{-10} m (5 nm)	3,9	4,7
od 50 do 100×10^{-10} m (5 až 10 nm)	66,3	65,4
od 100 do 150×10^{-10} m (10 nm až 15 nm)	28,9	29,1
od 150 do 200×10^{-10} m (15 až 20 nm)	0,3	0,3
od 200 do 300×10^{-10} m (20 až 30 nm)	0,3	0,3
od 300 do 400×10^{-10} m (30 až 40 nm)	0,1	0,1
od 400 do 600×10^{-10} m (40 až 60 nm)	0,2	0,1

Příklad 8

S katalyzátorem H a katalyzátorem I se provedou zkoušky, aby se zjistila jejich vhodnost pro přeměnu vakuového zbytku lehké arabské uhlovodíkové suroviny, popsané v předchozí tabulce II.

Každá z těchto zkoušek se provede postupem, popsaným v příkladu 5.

Výsledky těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce V, kde jsou rovněž uvedeny výsledky zkoušky s násadami č. 1, 2 a 3, popsanými v tabulce III.

Tabulka V

Výsledky zkoušek

Násada č.	7	8
katalyzátor	H	I
provozní podmínky		
teplota, °C	427	427
přetlak, MPa	8,37	8,37
hodinová objemová rychlost, obj./obj./h	0,59	0,59
vzorek ze dne	9	9
% odstranění síry	75	83
% odstranění niklu	79	73
% odstranění vanadu	93	86
% přeměny asfaltenů	79	75
% přeměny složek o teplotě varu nad 538 °C ve složky o teplotě varu pod 538 °C	66	50
hustota kapalných podílů, °API	20,9	20,7
hustota při 15 °C, g/cm ³	0,9280	0,9292

Pokračování tabulky V

Násada č.	1	2	3
katalyzátor	A	B	C
provozní podmínky			
teplota, °C	427	427	416
přetlak, MPa	8,37	8,37	8,37
hodinová objemová rychlost (obj./obj./h)	0,59	0,59	0,59
vzorek ze dne	6	7	7—18*)
% odstranění síry	65	77	85
% odstranění niklu	85	43	48
% odstranění vanadu	93	95	57
% přeměny asfaltenů	70	69	54
% přeměny složek o teplotě varu nad 538 °C ve složky o teplotě varu pod 538 °C	59	47	40
hustota kapalných podílů, °API	20,1	19,9	20,4
hustota při 15 °C, g/cm ³	0,9328	0,9341	0,9310

*) spojený vzorek z materiálu, získaného od 7. do 18. dne

Z těchto výsledků vyplývá, že postupem při zpracování násady č. 7, představujícím výhodné provedení způsobu podle vynálezu za použití výhodné podoby katalyzátoru používaného při způsobu podle vynálezu, se vždy dosáhne lepších výsledků ve srovnání s ostatními zkoušenými násadami. Dosáhne se jím dobrého odsíření, dobrého odstranění niklu, dobrého odstranění vanadu, vyšší přeměny asfaltenů a vyšší přeměny složek, vroucích při teplotě nad 538 °C ve složky o teplotě varu pod 538 °C.

Při zpracování násady č. 8 dalším provedením způsobu podle vynálezu se použije katalyzátoru, který obsahuje větší množství kobaltu (3,1 hmotnostního % CoO) než katalyzátor H (1,1 hmotnostního % CoO) avšak toto množství stále ještě spadá do širokého rozsahu 0,1 hmotnostního % až 5 hmotnostních % kysličníku kobaltnatého, jak je výše uváděn pro katalyzátor, používaný při způsobu podle vynálezu. Zvýšené množství kobaltu zlepšuje desulfurační účinnost, snižuje poněkud množství odstraněných kovů, přeměnu asfaltenů a přeměnu složek o teplotě varu nad 538 °C ve složky o teplotě varu pod 538 °C.

Při zpracování násady č. 1 se použije ka-

talyzátoru, který ve své hydrogenační složce obsahuje chrom a molybden, nikoliv však kobalt. Nepřítomnost kobaltu vede k nižšímu odsíření, k mírně zlepšenému odstranění kovů, k nižší přeměně asfaltenů a k nižší přeměně složek o teplotě varu nad 538 °C ve složky o teplotě varu pod 538 °C.

Zpracování násad č. 2 a č. 3 představuje srovnávací pokusy, při nichž se použije katalyzátorů známých z dosavadního stavu techniky. Při zpracování těchto násad se dosáhne v podstatě téhož stupně odsíření jako při způsobu podle vynálezu, avšak nižšího odstranění kovů, nižší přeměny asfaltenů a nižší přeměny složek o teplotě varu nad 538 °C ve složky, vroucí při teplotě pod 538 °C.

Se zřetelem k výše uvedenému představuje způsob podle vynálezu nový způsob hydrogenačního zpracování proudů těžkých uhlovodíků. Použití menšího množství kobaltu v katalyzátoru spolu s kovy skupiny VIB periodické soustavy prvků, tj. s chromem a molybdenem, má neočekávaně za následek, že tento způsob používající takového katalyzátoru se stává velmi účinným postupem pro zpracování takových těžkých uhlovodíků.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrogenačního zpracování frakce těžkých uhlovodíků obsahující kovy, asfalteny, sloučeniny dusíku a sloučeniny síry, pro snížení obsahu kovů, asfaltenů, sloučenin dusíku a sloučenin síry v této frakci, za vzniku hydrogenačně zpracovaného produktu vhodného například k následujícímu krakování k získání benzinu a destilátů, při němž se tato frakce uvede ve styk s hydrogenačním katalyzátorem v pří-

tomnosti vodíku a za podmínek, zahrnujících parciální tlak vodíku v rozmezí 6,9 MPa až 20,7 MPa, průměrnou teplotu katalyzátorového lože v rozmezí 371 °C až 438 stupňů C, prosazení v rozmezí 0,1 objemu až 3 objemy uhlovodíkové frakce, vztaženo na 1 hodinu a 1 objem katalyzátoru, a množství recyklovaného nebo přidaného vodíku v množství 356 m³/m³ až 2672 m³/m³, vyznačující se tím, že se použije hydroge-

načního katalyzátoru obsahujícího hydrogennační složku, která zahrnuje kovový molybden a chrom, jejich kysličníky, jejich sirníky nebo směs těchto látek na velkopórovitém, katalyticky účinném kysličníku hlinítem, přičemž molybden je přítomen v hmotnostním množství 5 až 15 %, počítáno jako kysličník molybdenový MoO_3 a vztaženo na hmotnostní množství hydrogennačního katalyzátoru, a chrom je přítomen v hmotnostním množství 5 až 20 %, počítáno jako kysličník chromitý Cr_2O_3 a vztaženo na hmotnostní množství katalyzátoru, a přičemž hydrogennační katalyzátor má objem pórů v rozmezí $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ až $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$, specifický povrch v rozmezí $150 \text{ m}^2/\text{g}$ až $300 \text{ m}^2/\text{g}$, střední průměr pórů v rozmezí 10 nm až 20 nm, a až 10 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru menším než 5 nm, od 30 % do 80 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru 5 nm až 10 nm, od 10 % do 50 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru 10 nm až 15 nm a

až 10 % objemu jeho pórů je tvořeno póry o průměru větším než 15 nm.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se nadto tím, že se použije hydrogennačního katalyzátoru, jehož hydrogennační složka obsahuje též kovový kobalt nebo jeho kysličník, jeho sirník nebo směs těchto látek, přičemž kobalt je přítomen v hmotnostním množství 0,1 % až 5 %, počítáno jako kysličník kobaltnatý CoO a vztaženo na hmotnostní množství hydrogennačního katalyzátoru.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, při němž uvedená frakce těžkých uhlovodíků obsahuje kovy v množství, které by škodlivě ovlivnilo působení hydrogennačního katalyzátoru, vyznačující se tím, že se uvedená frakce těžkých uhlovodíků uvede nejprve ve styk s demetalačním katalyzátorem za demetalačních podmínek pro snížení obsahu kovů na výši, která neohrozí působení hydrogennačního katalyzátoru.

1 list výkresů

