



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211488

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 13 11 78
(21) (PV 7375-78)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 21/16
B 01 J 37/08

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 04 84

(75)

Autor vynálezu

CÍR JAROSLAV ing., CÍROVÁ ALENA ing., HAMR u Litvínova,
SCHÖNGUT JIŘÍ ing., LITVÍNŮV

(54) Katalizátor pro hydrogenační demetalizaci těžkých ropných destilátů
nebo/a ropných destilačních zbytků a způsob jeho výroby

Vynález se týká katalyzátoru pro hydrogenační demetalizaci těžkých ropných destilátů nebo/a zbytkových ropných olejů s obsahem těžkých kovů a asfalténů a způsobu jeho přípravy. Katalyzátor na bázi bentonitu s celkovým objemem porů nad 0,10 ml/g a s měrným povrchem nad 50 m²/g, tvářený do tvaru tablet nebo extrudátů, se připraví buď tabletací jemně mletého bentonitu zrnění pod 0,2 mm a následným tepelným zpracováním do 900 °C (od 250 °C), nebo se tvaruje po přidavku 10 až 70 % vody a 2 až 20 % hmot. uhličitane amonného (NH₄)₂CO₃ a peptizací přidavkem 1 až 10 % kyseliny a tepelně zpracuje při stejných teplotách.

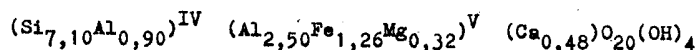
Vynález se týká katalyzátoru pro hydrogenační demetalizaci těžkých ropných destilátů a zbytkových ropných olejů připraveného na bázi přírodního bentonitu.

Je známo, že při katalytickém hydrogenačním zpracování ropných destilačních zbytků dochází v porovnání s podobnými procesy zpracování destilátů k podstatně rychlejší dezaktivaci katalyzátoru. Kromě koksotvorných látek způsobují dezaktivaci katalyzátoru zejména stopové kovy jako V, Ni, Fe, Ca a Na, které jsou v surovinách obsaženy a koncentrují se v nejtěžších podílech ropných zbytků - v jejich nedeštilující asfaltenické části. Jakmile dosáhne kumulace stopových kovů na katalyzátoru určité výše, dojde k trvalé a hluboké ztrátě aktivity a katalyzátor je třeba vyměnit za čerstvý. Proto se často těžké suroviny zpracovávají dvoustupňově, kde se v prvním stupni odstraní část organokovových sloučenin a asfalténů. Z něm. patentu č. 1 770 996 a USA patentu č. 3 180 820 jsou známy postupy dvoustupňové katalytické hydrogenace ropných zbytků, kde se v prvním stupni používá katalyzátor na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, na kterém dochází ke konverzi asfalténů a metaloorganických sloučenin stopových kovů. Demetalizační kontakt na bázi manganových modulů těžných z mořského dna je předmětem německého patentu č. 2 235 954. Jsou popsány demetalizační kontakty na bázi bauxitu - britský patent č. 736 382, přírodních hlinek - něm. patent č. 2 421 478, širokoporézního Al_2O_3 - britský patent č. 1 438 645, případně kysličníku křemičitého - něm. patent č. 2 447 303.

Nevýhodou uvedených postupů je poměrně vysoká cena demetalizačního katalyzátoru a dále skutečnost, že demetalizace probíhá jen částečně. Cílem snah v tomto oboru je nalezení levného demetalizačního kontaktu, který by pracoval s přijatelnou aktivitou, měl dostatečnou životnost při nevysokém stupni hydrokrakování surovin a nevelkou spotřebu vodíku.

Nyní bylo zjištěno, že z řady přírodních materiálů zkoušených jako demetalizační kontakty se ukázal z těchto hledisek nejvýhodnější bentonit.

Bentonity jsou přírodní jílovité zeminy, jejichž hlavní podstatou je minerál montmorillonit. Montmorillonit je hydrosilikát s vrstevnatou strukturou, vysokou sorpční schopností a velkým měrným povrchem. Rozměry krystalů montmorillonitu jsou velmi malé, nebyly přímou metodou změřeny, a proto existuje několik odvozených modelů jeho struktury. Poměr Si:Al se u jednotlivých typů montmorillonitů může měnit od 2:2 do 6:2. Například pro montmorillonit z naleziště Braňany byl výpočtem stanoven následující krystalchemický vzorec:



Rozdílnost jednotlivých druhů bentonitů je dána nejen obsahem montmorillonitu, ale také obsahem a druhem dalších doprovodných látek. Nejčastěji se vyskytuje Ca-bentonit, Mg-bentonit, Na-bentonit, přičemž substituovaný ion má značný vliv na vlastnosti bentonitu. Chemické složení bentonitu ovlivňuje aktivitu a selektivitu katalyzátoru. Použitelnost pro přípravu kontaktu se tím však nemění.

Jednoduchým zpracováním a úpravou porézní struktury podle vynálezu se podařilo z bentonitu připravit vhodný kontakt s dobrými demetalizačními vlastnostmi.

Katalyzátor pro hydrogenační demetalizaci těžkých ropných destilátů nebo/a zbytkových ropných olejů, které jsou charakterizovány obsahem těžkých kovů, zejména vanadu V a niklu Ni nad 100 ppm a asfalténů nad 3,0 % hmot., případně jiných jim podobných surovin, je podle vynálezu tvořen aktivovaným bentonitem s celkovým objemem pórů nad 0,10 ml/g, výhodně 0,20 ml/g a s měrným povrchem nad 50 m²/g, výhodně 100 m²/g, tvářeným do tvaru tablet, dutých nebo plných extrudátů o vnějším průměru 1 až 10 mm, výhodně 2 až 5 mm.

Uvedený katalyzátor pro hydrogenační demetalizaci těžkých ropných destilátů nebo/a zbytkových ropných olejů se vyrábí, buď že se jemně mletý přírodní bentonit, zrnění pod

0,2 mm, s přidavkem 10 až 70 % hmot. vody, výhodně 30 až 50 % hmot. vody a 0 až 20 % hmot. výhodně 5 až 12 % hmot. uhličitanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, peptizuje kyselinou dusičnou nebo jinou minerální nebo jinou organickou kyselinou, která se v průběhu termického zpracování katalyzátoru beze zbytku rozloží, v množství 1 až 10 %, výhodně 2 až 5 % a tvaruje, nebo že se jemně mletý přírodní bentonit, zrnění pod 0,2 mm, smísí s grafitem - obvykle s 2 % - nebo stearinem a tvaruje se na tablety, načež se tvarované částice tepelně zpracují při teplotě 250 až 900 °C, výhodně 400 až 600 °C, za přítomnosti vzduchu 2 až 10 hodin, výhodně 3 až 6 hodin.

Použití takto připraveného kontaktu je doloženo následujícími příklady. Byl použit bentonit z naleziště Braňany, který měl toto složení:

SiO_2	41,0 % hmot.
Al_2O_3	17,0 % hmot.
TiO_2	5,3 % hmot.
Fe_2O_3	18,5 % hmot.
Na_2O	0,07 % hmot.
MgO	2,5 % hmot.
CaO	1,6 % hmot.
K_2O	0,2 % hmot.

Příklad 1 - srovnávací

Jemně mletý bentonit (zrnění pod 0,2 mm) byl smísen s 2 % grafitu, který je přidáván při tabletaci pro zvýšení pojivosti, a tvarován na tablety velikosti 8 x 8 mm. Ztabletovaný materiál byl tepelně zpracován za přístupu vzduchu následujícím způsobem:

V průběhu 2 hodin bylo povolna dosaženo teploty 400 °C, po níž následovala prodleva 30 minut, během dalších 75 minut byla teplota zvýšena na 800 °C a od tohoto okamžiku byla teplota zvyšována v průběhu 55 minut na 950 °C. Ztráta žíháním při teplotě 950 °C činila 19,5 %. Získaný kontakt označený A, měl tyto vlastnosti:

sypaná hmotnost g/l	1 012
měrný povrch m^2/g	25,8
objem pórů ml/g	0,15
objem mezopórů ml/g	0,09
objem makropórů ml/g	0,05
střední poloměr pórů nm	1,26

Katalyzátor tedy nevyhovuje definici předmětu vynálezu a uvádí se pro srovnání na dokreslení vlivu porézní struktury katalyzátoru na jeho aktivitu a selektivitu. Teplota žíhání 950 °C byla zvolena proto, že při ní dochází ke změně krystalografické struktury bentonitu.

Kontakt A byl v zrnění 2 až 3 mm podroben testu hydrodemetalizace 45 % destilačního zbytku z atmosférické destilace ropy o obsahu 3,2 % hmot. asfalténů. Výsledky testování shrnuje tabulka 1.

T a b u l k a 1

Reakční teplota °C	Surovina	370	395	420
Objemová rychlost LHSV	-	0,5	0,5	0,5
Vlastnosti produktu hydrog.				
měrná hmotnost h ²⁰	0,959	0,943	0,936	0,926
obsah síry % hmot.	2,43	2,40	2,22	2,06
stupeň odsíření %	-	1,2	8,6	15,3
Konradsonovo karb. číslo				
% hmot.	8,3	7,9	8,1	6,4
obsah asfalténu ^{xx}) % hmot.	3,2			
Obsah stopových kovů ppm:				
vanad	101,3	73,2	58,0	38,5
nikl	33,3	27,6	23,0	17,1
železo	16,3	7,8	7,0	6,3
sodík	12,6	3,3	1,3	1,6
odbourání vanadu %	-	28,8	43,7	62,0
odbourání niklu %	-	27,2	31,0	48,6
<u>HDS^x)</u>				
HDMe	-	0,05	0,219	0,261

x) Poměr stupně odsíření/stupeň odbourání vanadu + niklu, charakterizuje demetalizační aktivitu katalyzátoru. HDMe se vypočte jako

$$\frac{(V_s - V_p) + (Ni_s - Ni_p)}{V_s + Ni_s} \cdot 100$$

xx) stanoveno pomocí n-heptanu

P ř í k l a d 2

Kontakt B byl připraven stejným postupem jako kontakt A s tím rozdílem, že tepelné zpracování kontaktu B bylo provedeno při teplotě 500 °C. Vyhřívání na uvedenou teplotu se provádělo 2 hodiny, prodleva po dosažení teploty byla 4 hodiny. Získaný kontakt podle vynálezu označený B měl tyto vlastnosti:

sypná hmotnost g/l	980
měrný povrch m ² /g	56,8
objem pórů ml/g	0,18
objem mezopórů ml/g	0,13
objem makropórů ml/g	0,04
střední poloměr pórů nm	1,58

Vyžíhaný kontakt byl pro zkoušky hydrogenací demetalizace použit ve tvaru dílky o velikosti 2 až 3 mm. Výsledky testování jsou obsaženy v tabulce 2. Použita stejná surovina.

T a b u l k a 2

Reakční teplota °C	370	395	420
Objemová rychlost LHSV	0,5	0,5	0,5
Vlastnosti produktu hydrogen.:			
m. hmotnosti při 20 °C	0,943	0,940	0,916
obsah síry % hmot.	2,28	2,11	1,81
stupeň odsíření %	6,2	13,2	25,6
Konradsonovo karb. číslo % hmot.	7,1	6,8	5,1
Stopové kovy ppm:			
vanad	64,1	52,1	20,4
nikl	23,7	22,2	11,3
železo	6,6	7,3	8,5
sodík	1,2	1,1	4,2
odbourání vanadu %	36,7	48,6	79,9
odbourání niklu %	28,8	33,3	66,1
<u>HDS</u>			
HDMe	0,178	0,295	0,335

P ř í k l a d 3

Jemně mletý bentonit (zrnění pod 0,2 mm) byl v nerezovém hnětacím přístroji smíchán s 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a se 2 % (30 %) HNO_3 za přídavku 50 % hmot. vody. Po jednohodinovém hnětení byla směs tvarována do extrudátů o průměru 2 mm. Extrudovaný kontakt (C) byl sušen 5 hodin při teplotě 120 °C a žihán za přítomnosti vzduchu při teplotě 500 °C 2 + 4 hod. Získaný kontakt podle vynálezu označený C měl tyto vlastnosti:

sypná hmotnost g/l	800
měrný povrch m^2/g	117,1
objem pórů ml/g	0,23
objem mezopórů ml/g	0,22
objem makropórů ml/g	-
střední poloměr pórů nm	1,99

Výsledky testování demetalizační aktivity kontaktu C jsou obsaženy v tabulce 3. Surovina jako v příkladu 1.

T a b u l k a 3

Reakční teplota °C	370	395	420
Objemová rychlost LHSV	0,5	0,5	0,5
Vlastnosti produktu hydrog.:			
m. hmotnost h^{20}	0,942	0,934	0,910
obsah síry % hmot.	2,17	2,01	1,46
stupeň odsíření %	10,7	17,3	39,9
Konradsonovo karbon. číslo % hmot.	6,9	5,2	4,8
viskozita cSt/100 °C	-	19,8	6,6

pokračování tabulky 3

Reakční teplota °C	370	395	420
Objemová rychlost LHSV	0,5	0,5	0,5
Stopové kovy ppm:			
vanad	67,4	51,4	20,8
nikl	29,2	21,9	11,3
železo	8,8	12,1	8,2
sodík	0,5	0,4	1,6
stupeň odbourání vanadu %	33,5	49,3	79,5
stupeň odbourání niklu %	12,3	34,2	66,1
<u>HDS</u>			
HDMe	0,379	0,380	0,524

Z výsledků testování kontaktů B, C ve srovnání s kontaktem A při hydrogenační demetalizaci mazutu plynem vyplývá, že tyto kontakty se vyznačují poměrně vysokou demetalizační selektivitou. S růstem hydrogenační teploty stupeň odbourání stopových kovů rychle stoupá.

Demetalizační aktivita kontaktů na bázi bentonitu závisí na texturních vlastnostech, které lze ovlivnit v procesu přípravy těchto kontaktů. Vyplývá to z porovnání texturních vlastností kontaktů A, B a C uvedených v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Označení kontaktu	A	B	C
Přídavek $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0	0	10
Teplota žíhání °C	950	500	500
sypná hmotnost g/l	1 012	980	800
měrný povrch m^2/g	25,8	56,8	117,1
objem pórů ml/g	0,15	0,18	0,23
stupeň demetalizace HDMe ^x) %	58,7	76,4	76,2
stupeň desulfurace HDS ^x) %	15,3	25,4	39,2
HDS/HDMe ^x)	0,261	0,335	0,524

^x) stanoveno při teplotě 420 °C a LHSV = 0,5 hod^{-1}

Z výsledků uvedených v tabulce 4 plyne, že speciálním zpracováním bentonitu oproti prostému tabletování lze významně zvýšit hodnotu měrného povrchu a objemu pórů a tím také hydrodemetalizační a hydrodesulfurační aktivitu (HDS/HDMe) při zpracování ropných zbytků. Dále lze také měnit selektivitu katalyzátoru.

Životnost katalyzátoru je dána obsahem těžkých kovů a asfalténů ve zpracovávané surovině. Spotřeba katalyzátoru je dále závislá na reakčních podmínkách a pohybuje se v rozmezí 0,2 až 0,5 kg demetalizačního katalyzátoru na t vstupní suroviny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro hydrogenační demetalizaci těžkých ropných destilátů nebo/a zbytkových ropných olejů s obsahem těžkých kovů, zejména vanadu V, niklu Ni nad 100 ppm a asfalténů nad 3,0 % hmot., případně jiných jim podobných surovin, vyznačený tím, že je tvořen aktivovaným bentonitem s celkovým objemem pórů nad 0,10 ml/g, výhodně nad 0,20 ml/g a s měrným povrchem nad 50 m²/g, výhodně nad 100 m²/g, tvářeným do tvaru tablet, dutých nebo plných extrudátů o vnějším průměru 1 až 10 mm, výhodně 2 až 5 mm.

2. Způsob přípravy katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že jemně mletý přírodní bentonit zrnění pod 0,2 mm s přídavkem 10 až 70 % hmot. vody, výhodně 30 až 50 % hmot. vody a 2 až 20 % hmot., výhodně 5 až 12 % hmot. uhličitanu amonného (NH₄)₂CO₃, se peptizuje kyselinou dusičnou nebo jinou minerální nebo organickou kyselinou v množství 1 až 10 %, výhodně 2 až 5 % a tvaruje, načež se tvarované částice tepelně zpracují při teplotě 250 až 900 °C, výhodně 400 až 600 °C, za přítomnosti vzduchu 2 až 10 hodin, výhodně 3 až 6 hod.

3. Způsob přípravy katalyzátoru podle bodu 1, při němž se jemně mletý přírodní bentonit zrnění pod 0,2 mm s přídavkem grafitu nebo stearinu tabletuje a tepelně zpracuje, vyznačený tím, že tepelné zpracování probíhá při teplotě 250 až 900 °C, výhodně 400 až 600 °C, za přítomnosti vzduchu 2 až 10 hodin, výhodně 3 až 6 hodin.