



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15. 01. 79 (P. 212811)

Pierwszeństwo: 07. 12. 78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 31. 10. 1983

Int. Cl.³

C10G 13/02

Twórcy wynalazku: Leonard Michael Quick, Albert Lloyd Hensley

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

**Sposób katalitycznej obróbki wodorem i krakowania
ciężkich węglowodorów**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej obróbki wodorem i następnie krakowania ciężkich węglowodorów zawierających metale, asfalteny, związki azotu i związki siarki.

Wiadomo, że surowa ropa naftowa i inne ciężkie oleje naftowe, takie jak pozostałości węglowodorowe z ropy naftowej, węglowodory z piasków bitumicznych i węglowodory otrzymane z węgla, zawierają różne związki metaloorganiczne i asfalteny. Metalami najczęściej występującymi w takich węglowodorach są nikiel, wanad i żelazo. Metale te działają bardzo szkodliwie w wielu procesach przetwarzania węglowodorów, takich jak hydrokraking, hydroodsiarczanie i katalityczne krakowanie. Metale i asfalteny powodują zatykanie międzywęzłów złoża katalizatora i skracają okres jego użyteczności. Osady metali na katalizatorze zatrują i dezaktywują go, a asfalteny zmniejszają podatność węglowodorów do odsiarczania. Katalizatory, np. katalizator odsiarczania lub fluidalny katalizator krakowania, wystawione na działanie węglowodorów zawierających metale i asfalteny, szybko ulegają dezaktywacji i trzeba je przedwcześnie usuwać z reaktora i zastępować świeżymi.

Procesy obróbki wodorem ciężkich węglowodorów, w tym również ciężkich węglowodorów surowych, redukowanych węglowodorów surowych i pozostałości z ropy naftowej, są wprawdzie znane, ale procesy przeróbki takich produktów na nieruchomym złożu katalizatora, z unikaniem znacznego

2

wytrącania asfaltenów i bez zatykania reaktora, a przy skutecznym usuwaniu metali i innych zanieczyszczeń, takich jak związki siarki i związki azotu, nie są rozpowszechnione.

5 Aczkolwiek ciężkie frakcje węglowodorów można stosować jako gorszej jakości paliwo lub jako źródło produktów typu asfaltu, to jednak względy gospodarcze stwarzają konieczność poddawania takich węglowodorów obróbce wodorem, w celu uniknięcia zagrożenia środowiska i umożliwienia użytkowania w większym stosunku produktów dających się dalej wykorzystywać.

10 Wiadomo, że węglowodory naftowe można poddawać obróbce wodorem, np. odsiarczać, usuwać związki azotu i/albo hydrokrakować, w obecności katalizatora zawierającego składnik uwodorniający i odpowiedni nośnik, taki jak tlenek glinowy, tlenek glinowy z krzemionką lub krzemionka z tlenkiem glinowym. Składnik uwodorniający stanowi jeden lub większa liczba metali z grupy VI i/albo z grupy VIII okresowego układu pierwiastków. Stwierdzono, że użyteczne są takie kombinacje metali jak kobalt z molibdenem, nikiel z molibdenem, kobalt z niklem i molibdenem oraz nikiel z wolframem.

25 Na przykład, z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3340180 wiadomo, że ciężkie węglowodory zanieczyszczone siarką, produktami asfaltowymi i związkami metali można poddawać obróbce wodorem w obecności katalizatora zawierającego opi-

sane wyżej kombinacje metali i aktywowany tlenek glinowy, przy czym pory takich katalizatorów mają promień 0–30 nm i mniej niż 5% objętości porów stanowią pory o promieniu większym niż 10 nm, a pory o promieniu większym niż 8 nm stanowią mniej niż 10% całkowitej objętości porów.

Znany jest sposób odmetalizowywania i odsiarczania ciężkich węglowodorów w obecności układu obejmującego dwa katalizatory.

Pierwszy z nich zawiera metal z grupy VI i metal z grupy VIII okresowego układu pierwiastków, korzystnie molibden i kobalt, na nośniku z tlenku glinowego zawierającego dające się wykazać ilości odmiany δ i/ albo Θ tego tlenku i przynajmniej 60% objętości porów stanowią pory o średnicy 10–20 nm, a co najmniej 5% objętości stanowią pory o średnicy większej niż 50 nm i powierzchnia właściwa katalizatora wynosi do około 110 m²/g.

Drugi katalizator w tym układzie zawiera podobny składnik uwodorniający oraz ogniotrwały nośnik, korzystnie tlenek glinowy, a co najmniej 50%, korzystnie zaś co najmniej 60% objętości porów katalizatora stanowią pory o średnicy 3–10 nm i powierzchnia właściwa wynosi przynajmniej 150 m²/g.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2890162 ujawniono, że do odsiarczania, hydrokrakowania, hydroformowania węglowodorów naftenowych, do alkilowania i reformowania ciężkich benzyn, do izomeryzacji parafin i podobnych węglowodorów oraz do uwodorniania, odwodorniania i różnego rodzaju obróbki wodorem węglowodorów stanowiących pozostałości, a także innych produktów zawierających asfalt, nadają się katalizatory zawierające katalitycznie czynne składniki osadzone na tlenku glinowym, mające przeważnie średnicę porów 6–40 nm, jak również ewentualnie pory o średnicy 100 nm.

Jako odpowiednie składniki czynne i promotory wymieniono metale lub katalitycznie działające związki różnych metali, przy czym wśród 35 metali wymieniono molibden i chrom.

Brytyjski opis patentowy nr 1051341 omawia sposób hydroodalkilowywania niektórych związków aromatycznych w obecności katalizatora zawierającego tlenki lub siarczki metali z grupy VI okresowego układu pierwiastków osadzone na tlenku glinowym o porowatości 0,5–1,8 ml/g i o powierzchni właściwej 138–200 m²/g, przy czym co najmniej 85% całkowitej objętości porów stanowią pory o średnicy 15–55 nm.

Opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr 3245919 i 3267025 ujawniają procesy przemiany węglowodorów, takie jak reformowanie, hydrokrakowanie, hydroodsiarczanie, izomeryzacja, uwodornianie i odwodornianie, w których jako katalizatory stosuje się katalityczne ilości metalu z grupy VI lub VIII okresowego układu pierwiastków, takiego jak chrom, molibden, wolfram, żelazo, nikiel, kobalt i metale z grupy platyny, albo związków tych metali lub mieszanin tych składników, osadzone na γ -tlenku glinowym, wytworzonym przez suszenie i prażenie bemitu, przy czym całkowita porowatość tych katalizatorów wynosi co najmniej 0,5 ml/g i jest wynikiem porów o średnicy większej niż 8 nm.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3630888 znane jest traktowanie pozostałości węglowodoro-

wych w obecności katalizatora zawierającego jako promotor pierwiastki z grupy VIB i VIII okresowego układu pierwiastków, tlenki tych pierwiastków lub ich mieszaniny oraz rozdrobnioną substancję, taką jak krzemionka lub tlenek glinowy albo ich kombinacje, o całkowitej objętości porów większej niż 0,40 ml/g, przy czym porowatość ta jest wynikiem mikroporów i kanalików. Kanalki te prowadzą do mikroporów i są rozmieszczone międzywęzłowo w całej strukturze mikroporowatej i część tych kanalików ma średnicę około 10–100 nm, przy czym objętość tej części kanalików stanowi 10–40% całkowitej objętości porów, zaś druga część kanalików ma średnicę większą niż 100 nm i objętość tej części kanalików stanowi 10–40% całkowitej objętości porów. Resztę objętości porów stanowią mikropory o średnicy mniejszej niż 10 nm, przy czym objętość tej reszty stanowi 20–80% całkowitej objętości porów.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3114701 podano, że podczas obróbki wodorem węglowodorów naftowych w obecności różnych katalizatorów, zwykle zawierających tlenki chromu i/ albo molibdenu wraz z tlenkami żelaza, kobaltu i/ albo niklu na porowatym nośniku tlenkowym, takim jak tlenek glinowy albo krzemionka z tlenkiem glinowym, usuwane są związki azotu. Według tego opisu hydrodenitryfikację prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego w dużym stężeniu nikiel i molibden osadzone przede wszystkim na tlenku glinowym, przy czym proces ten prowadzi się z węglowodorami o temperaturze wrzenia 82–566°C.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2843552 wiadomo, że stosując duże ilości tlenku chromu z tlenkiem glinowym otrzymuje się katalizator wysoce odporny na ścieranie i że po osadzeniu tlenku molibdenu na takim katalizatorze można otrzymany katalizator stosować w procesach reformowania, odsiarczania i izomeryzacji.

Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2577823 ujawnia, że hydroodsiarczanie ciężkich frakcji węglowodorów zawierających 1–6,5% siarki w postaci jej organicznych związków, np. zredukowanej frakcji surowej, można prowadzić na katalizatorze z tlenków chromu, molibdenu i glinu, wytworzonym przez równoczesne wytrącanie tlenków chromu i molibdenu na uprzednio przygotowanej zawieszinie tlenku glinowego przy wartości pH wynoszącej 6–8.

Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3265615 ujawnia sposób wytwarzania katalizatora na nośniku o dużej powierzchni właściwej, takim jak tlenek glinowy. Nośnik ten nasycy się molibdenianem amonu i następnie zanurza w roztworze siarczuanu chromu, po czym suszy w ciągu nocy i redukuje za pomocą wodoru kolejno w temperaturach: 288°C w ciągu 0,5 godziny, 399°C w ciągu 0,5 godziny i 510°C w ciągu 0,5 godziny. Zredukowany produkt siarczuje się i stosuje w procesie obróbki ciężkiego oleju gazowego o temperaturze wrzenia 343–499°C.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3956105 znany jest proces obróbki wodorem frakcji ropy naftowej, takich jak asfaltowe oleje opałowe, przy użyciu katalizatora zawierającego metal z grupy VIB (chrom, molibden, wolfram), metal z grupy VIII (nikiel, kobalt) i ogniotrwały tlenek nieorga-

niczny, taki jak tlenek glinu, krzemu, cyrkonu, toru, boru, chromu lub magnezu albo mieszaniny tych tlenków. Katalizator ten wytwarza się przez mieszanie na sucho silnie rozdrobnionego związku metalu z grupy VI B, związku metalu z grupy VIII i ogniotrwałego tlenku nieorganicznego, następnie peptyzowanie mieszaniny, nadawanie jej konsystencji ciasta, wylączanie i prażenie.

Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3640817 ujawnia dwustadiowy proces przeróbki węglowodorów zawierających asfalteny. Oba katalizatory stosowane w tym procesie zawierają jeden lub większą liczbę składników metalicznych, takich jak molibden, wolfram, chrom, żelazo, kobalt, nikiel i platynowce, osadzonych na porowatym nośniku, takim jak tlenek glinu, krzemu, cyrkonu, magnezu lub tytanu albo ich mieszaniny. W pierwszym katalizatorze więcej niż 50% objętości makroporów stanowią pory o średnicy powyżej około 100 nm, a w drugim katalizatorze mniej niż 50% objętości makroporów stanowią pory o średnicy większej niż 100 nm.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3957622 znany jest dwustadiowy proces hydrokonwersji czarnych olejów zawierających asfalteny. Proces odsiarczania zachodzi w pierwszym stadium, na katalizatorze mającym pory o średnicy powyżej około 100 nm.

Przyspieszona konwersja i odsiarczanie części asfaltenowej zachodzi w drugim stadium, na katalizatorze, którego więcej niż 50% objętości makroporów stanowią pory o średnicy większej niż 100 nm. Każdy z tych katalizatorów zawiera jeden lub większą liczbę metalicznych składników, takich jak molibden, wolfram, chrom, żelazo, kobalt, nikiel i platynowce lub ich mieszaniny, osadzonych na nośniku z tlenku glinu, krzemionki, tlenku cyrkonu, magnezji albo z tlenku tytanu, boru, strontu lub hafnu lub z mieszaniny tych tlenków.

Znany jest sposób wytwarzania katalizatora zawierającego tlenki kobaltu, molibdenu i/albo niklu na tlenku glinowym oraz 3–15% wagowych tlenku chromu. Katalizator ten stosuje się do rafinowania węglowodorów, zwłaszcza do hydroodsiarczania olejów opałowych otrzymanych przez destylację próżniową lub prowadzoną pod ciśnieniem atmosferycznym. Nośnik tego katalizatora można wytwarzać przez równoczesne strącanie związków chromu i glinu.

Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3162596 informuje o połączonym procesie, w którym pozostałościowy olej węglowodorowy zawierający zanieczyszczenia metaliczne (nikiel i wanad) najpierw uwodornia się za pomocą rozcieńczalnika będącego donorem wodoru lub nad katalizatorem zawierającym jeden lub większą liczbę metali będących promotorami uwodornienia i osadzonych na stałym nośniku, np. takim jak tlenek glinowy lub krzemionka, a następnie poddaje destylacji próżniowej w celu oddzielenia frakcji ciężkiego oleju gazowego o zmniejszonej zawartości metali od nie destylującej pozostałości o temperaturze wrzenia powyżej 593°C, zawierającej substancje asfaltowe. Frakcje oleju gazowego następnie krakuje się katalitycznie.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr

3180820 ciężkie węglowodorowe frakcje można uszlachetniać w dwustrefowym procesie hydroodsiarczania, w którym w każdej ze stref stosuje się stały katalizator uwodorniania, zawierający jeden lub większą liczbę metali z grup V B, VI B i VIII okresowego układu pierwiastków. Każdy z tych katalizatorów może być na nośniku lub bez nośnika.

Korzystnie, pierwsza strefa zawiera nie osadzoną na nośniku zawieszoną olejową katalizatora, a druga strefa zawiera katalizator na nośniku w złożu nieruchomym, w zawieszynie lub w złożu fluidalnym.

Nośnikiem katalizatora jest porowaty, ognioodporny tlenek nieorganiczny, taki jak np. tlenek glinu, krzemu, cyrkonu, magnezu, tytanu, toru, boru, strontu, hafnu lub kompleksy dwóch lub większej liczby takich tlenków, np. krzemionka z tlenkiem glinu lub z tlenkiem cyrkonu albo magnezu, tlenek glinu z tlenkiem tytanu albo krzemionka z tlenkiem magnezu i z tlenkiem cyrkonu. W opisie tym podano, że katalizator na nośniku odpowiedni do tego procesu ma powierzchnię właściwą około 50–700 m²/g, średnicę porów około 2–60 nm i objętość porów 0,10–20 ml/g.

Znane są procesy hydrokonwersji ciężkich produktów surowych i olejów pozostałościowych, prowadzone na jednym lub dwóch katalizatorach, z których każdy zawiera metal z grupy VI B i/albo z grupy VIII na ognioodpornym tlenku nieorganicznym, takim jak tlenek glinu, krzemu, cyrkonu, magnezu, boru, tytanu, ceru lub toru, albo na fosforanie i może zawierać metal z grupy IV A, taki jak german, przy czym jego powierzchnia właściwa jest bardzo duża i objętość porów bardzo wielka.

W pierwszym katalizatorze co najmniej około 20% jego całkowitej objętości porów stanowią pory o średnicy około 10–20 nm, jeżeli cząstki katalizatora mają średnicę do 0,051 cm, a gdy cząstki te mają średnicę od około 0,051 do około 0,102 cm, wówczas co najmniej około 15% całkowitej objętości porów stanowią pory o średnicy od około 17,5 nm do około 27,5 nm. Powierzchnia właściwa takiego katalizatora wynosi od około 200 m²/g do około 600 m²/g, a objętość porów od około 0,8 ml/g do około 3 ml/g.

W drugim katalizatorze co najmniej około 55% całkowitej objętości porów stanowią pory o średnicy od około 10 nm do około 20 nm, mniej niż 10% objętości porów stanowią pory o średnicy mniejszej niż 5 nm, mniej niż 25% objętości porów stanowią pory o średnicy większej niż 30 nm, a powierzchnia właściwa wynosi od około 200 m²/g do około 600 m²/g i objętość porów od około 0,6 ml/g do około 1,5 ml/g. W opisach tych informuje się, że odcieki z takich procesów mogą być kierowane do katalitycznego krakowania lub do hydrokrakowania.

Znany jest proces odmetalizowywania i odsiarczania pozostałości olejowych przy użyciu 2 katalizatorów w 3 strefach.

W pierwszej strefie olej kontaktuje się z główną częścią pierwszego katalizatora, zawierającego metal z grupy VI B i tlenek metalu z grupy żelaza na nośniku z tlenku glinowego, przy czym co najmniej 60% objętości jego porów stanowią pory o

średnicy 10–20 nm, a przynajmniej 5% objętości porów stanowią pory o średnicy większej niż 50 nm.

W drugiej strefie stosuje się drugi katalizator, zawierający metal z grupy VI B i tlenek metalu z grupy żelaza na nośniku z tlenku glinowego, przy czym drugi katalizator ma powierzchnię właściwą co najmniej 150 m²/g i co najmniej 50% objętości porów stanowią pory o średnicy 3–10 nm. W trzeciej strefie stosuje się resztę pierwszego katalizatora.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3168461 znany jest proces polegający na tym, że przed operacją fluidalnego krakowania kontaktowego ciężki olej węglowodorowy zawierający metal poddaje się w całości lub w części obróbce wodorem, przy czym katalizator krakowania poddaje się procesowi odmetalizowywania. W opisie tym podano, że w operacji obróbki wodorem można stosować znane katalizatory, które zawierają katalitycznie aktywne ilości metalu aktywującego reakcję uwodorniania, takie jak metale o liczbie atomowej 23–28, katalizatory z grupy VIII platyny i żelaza, molibden, wolfram i ich kombinacje, przy czym przeważnie stosuje się te metale jako nieorganiczne składniki, np. tlenki, siarczki lub inne związki, osadzone na stałym nośniku, np. na tlenku glinu lub krzemionce. Odmetalizowywanie katalizatora krakowania obejmuje jego siarczowanie, siarczanowanie i chlorkowanie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki wodorem i krakowania ciężkich węglowodorów, zawierających metale asfalteny, związki azotowe i związki siarki polegający na obróbce tych węglowodorów wodorem w obecności katalizatora mającego szczególne właściwości fizyczne i zawierającego składnik uwodorniający, w którego skład wchodzi molibden i chrom oraz ewentualnie kobalt, po czym co najmniej część produktu otrzymanego w wyniku obróbki wodorem poddaje się katalitycznemu krakowaniu.

W pierwszej fazie procesu prowadzonego sposobem według wynalazku ciężkie węglowodory zawierające podane wyżej zanieczyszczenia kontaktuje się w strefie obróbki wodorem w odpowiednich warunkach i w obecności wodoru z katalizatorem procesu obróbki wodorem, zawierającym składnik uwodorniający zawierający co najmniej molibden i chrom jako metale powodujące uwodornianie, przy czym metale te mogą występować jako pierwiastki, jako tlenki i siarczki albo ich mieszaniny i są osadzone na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach.

Katalizator ten ma objętość porów od około 0,4 do około 0,8 ml/g, powierzchnię właściwą od około 150 do około 300 m²/g i przeciętną średnicę porów od około 10 do około 20 nm. W wyniku tej obróbki wodorem zmniejsza się zawartość metali w przetwarzanych węglowodorach, a asfalteny, związki azotu i związki siarki ulegają przemianom.

Otrzymany produkt, a co najmniej jego część, poddaje się następnie zgodnie z wynalazkiem katalitycznemu krakowaniu w odpowiednich warunkach w strefie krakowania, w obecności katalizatora krakowania, otrzymując ze zwiększoną wydajnością benzynę i inne destylaty.

Produkt otrzymany w wyniku obróbki wodorem w pierwszej fazie procesu według wynalazku można przed skierowaniem go do strefy krakowania mieszać w całości lub częściowo z olejem gazowym i krakować otrzymaną mieszaninę.

Katalizator stosowany zgodnie z wynalazkiem do obróbki wodorem może także zawierać jako metal uwodorniający małą ilość kobaltu. Katalizator ten może mieć do około 10% całkowitej objętości porów w postaci porów o średnicy mniejszej niż 5 nm, od około 30 do około 80% objętości porów w postaci porów o średnicy od około 5 do około 10 nm, od około 10 do około 50% objętości porów w postaci porów o średnicy od około 10 do około 15 nm i do około 10% objętości porów w postaci porów o średnicy większej niż 15 nm.

Na rysunku przedstawiono schemat urządzenia do prowadzenia procesu sposobem według wynalazku.

Zgodnie z wynalazkiem można korzystnie krakować ciężkie węglowodory zawierające asfalteny, metale, związki azotu i związki siarki. Zawartość niklu i wanadu może być niewielka, np. mniejsza niż 40 ppm (część na milion) ale może też być większa niż 1000 ppm niklu łącznie z wanadem, a zawartość asfaltenów może wynosić do około 25% wagowych.

Jeżeli surowiec zawiera nikiel i wanad łącznie w ilości zbyt dużej, albo zawartość asfaltenów jest zbyt wysoka, to można go poddawać wstępnemu traktowaniu, w celu zmniejszenia ilości tych zanieczyszczeń. Ta wstępna obróbka polega na odpowiednim uwodornianiu, przy użyciu stosunkowo niekosztownego katalizatora. Przez tę wstępną obróbkę zmniejsza się zawartość zanieczyszczeń do takiego poziomu, przy którym nie wpływają one szkodliwie na właściwą przeróbkę zgodnie z wynalazkiem.

Surowce, które można korzystnie przerabiać sposobem według wynalazku, często zawierają znaczne ilości składników o temperaturze wrzenia powyżej 538°C. Przykładami takich surowców są oleje surowe, oleje surowe pozbawione cięższych składników, pozostałości po przeróbce ropy naftowej prowadzonej pod ciśnieniem atmosferycznym lub niższym od atmosferycznego, oleje z piasków bitumicznych i pozostałości po przeróbce takich olejów, jak również węglowodory otrzymane z węgla. Wszystkie te surowce węglowodorowe zawierają zanieczyszczenia metaloorganiczne, które oddziałują szkodliwie w różnych procesach rafinacji, prowadzonych w obecności katalizatorów stosowanych przy konwersji węglowodorów. Zanieczyszczenia metaliczne obejmują żelazo, wanad i nikiel, ale mogą też występować i inne metale.

W większości olejów surowych i w frakcjach pozostałościowych nikiel występuje w postaci rozpuszczalnych związków metaloorganicznych. Obecność kompleksów niklu z porfiryną albo innych metaloorganicznych kompleksów niklu powoduje bardzo duże trudności przy rafinowaniu i wykorzystywaniu ciężkich frakcji węglowodorów, nawet jeżeli zawartość tych kompleksów jest stosunkowo mała.

Wiadomo, że katalizator procesu krakowania psuje się szybko i przestaje działać selektywnie w obecności metaloorganicznych związków niklu. Związki te wpływają szkodliwie na proces obróbki węglowodorów.

wodorów wodorem lub proces krakowania, gdyż katalizator ulega dezaktywacji i zaklejaniu, a osadzanie się niklu w międzywęzłach pomiędzy cząstkami katalizatora powoduje spadek ciśnienia w reaktorze z nieruchomym złożem.

Związki zawierające żelazo i związki zawierające wanad znajdują się praktycznie biorąc we wszystkich olejach surowych pochodzących z surowych produktów o wysokiej liczbie Conradson'a, to jest o dużej zawartości frakcji asfaltowej i/albo asfaltenowej. Oczywiście, metale te gromadzą się w dennych pozostałościach, gdy z surowego produktu odpędza się frakcje o temperaturze wrzenia 232—316°C. Gdy taką pozostałość poddaje się dalszym procesom, to metale te działają szkodliwie na katalizator stosowany w tych procesach.

Należy zaznaczyć, że związki zawierające nikiel działają na katalizatory bardziej szkodliwie niż związki zawierające żelazo.

Jeżeli olej zawierający te metale stosuje się jako paliwo, wówczas paliwo takie nie jest odpowiednie dla pieców przemysłowych, gdyż metale te powodują korozję metalicznych powierzchni pieca.

Jak wyżej wspomniano, oprócz wanadu, niklu i żelaza różne frakcje węglowodorowe mogą też zawierać i inne metale. Metale te występują w postaci ich tlenków albo siarczków, lub też wielkocząsteczkowych związków metaloorganicznych, w tym także naftenianów metali i metaloporfiryn.

Jeżeli stosując proces według wynalazku poddaje się wyjściowy produkt wstępnemu procesowi demetalizacji, to demetalizację tę można prowadzić stosując dowolny katalizator demetalizujący, w którym składnik uwodorniający zawiera metal z grupy VI B i/albo metal z grupy VIII okresowego układu pierwiastków, osadzony na porowatym, ogniotrwałym tlenku nieorganicznym, takim jak tlenek glinowy lub krzemionka o dużych porach. Katalizator ten powinien mieć objętość porów od około 0,5 do około 3,0 ml/g, powierzchnię właściwą od około 500 m²/g i przeciętną średnicę porów od około 10 do około 20 nm.

Podawane w opisie i zastrzeżeniach wartości powierzchni właściwej są wartościami określonymi metodą adsorpcji azotu, zwaną metodą BET i wartości objętości porów są również wartościami określonymi metodą adsorpcji azotu, zaś wartości przeciętnej średnicy porów są wartościami obliczonymi z wzoru:

$$APD = \frac{4 \times PV \times 10^4}{SA}$$

w którym

APD oznacza przeciętną średnicę porów w Å.

PV oznacza objętość porów w ml/g i

SA oznacza powierzchnię właściwą w m²/g.

Rozkład czyli rozdział wielkości porów jest wyrażony wartością oznaczoną za pomocą przyrządu Digisorb 2500, przy użyciu metody desorpcji azotu.

W zabiegu katalitycznej obróbki wodorem w procesie według wynalazku stosuje się katalizator o dużej zdolności usuwania metali, odsiarczania i dobrej zdolności powodowania przemiany asfaltenów oraz frakcji o temperaturze wrzenia powyżej 538°C na frakcje o niższej temperaturze wrzenia.

Jak wyżej wspomniano, katalizator ten zawiera

molibden i chrom oraz ewentualnie małą ilość kobaltu. Metale te znajdują się w postaci elementarnej lub jako tlenki albo siarczki, albo też ich mieszaniny. W stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ wynosi od około 5 do około 15% i zawartość chromu w przeliczeniu na Cr₂O₃ wynosi od około 5 do około 20%, a jeżeli katalizator zawiera również i kobalt, to zawartość tego metalu w przeliczeniu na CoO wynosi od około 0,1 do około 15%, a korzystnie od około 1 do około 3%.

Korzystnie katalizator zawiera molibden w ilości od około 7 do około 13% w przeliczeniu na MoO₃ i chrom w ilości od około 6 do około 15% w przeliczeniu na Cr₂O₃.

Do wytwarzania katalizatora stosuje się katalitycznie aktywny tlenek glinowy o dużych porach. Objętość jego porów powinna być większa niż 0,4 ml/g, powierzchnia właściwa większa niż 150 m²/g i przeciętna średnica porów większa niż 10 nm. Przykładem takiego tlenku glinowego jest tlenek glinowy wytwarzany przez firmę American Cyanamid Company pod nazwą tlenku glinowego Aero-100.

Katalizator stosowany w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można wytwarzać przez nasycanie metalami odpowiedniego, katalitycznie aktywnego tlenku glinowego o dużych porach.

Do nasycania stosuje się jeden lub większą liczbę roztworów takich związków odpowiednich metali, które rozkładają się pod wpływem ciepła. Można nasycać stosując jeden tylko roztwór tych związków albo kolejno roztwory zawierające poszczególne związki. Nasycony nośnik suszy się w temperaturze wynoszącej co najmniej 121°C w ciągu przynajmniej 1 godziny, po czym wypraża w powietrzu w temperaturze co najmniej 538°C w ciągu przynajmniej 2 godzin.

Korzystnie postępuje się w ten sposób, że najpierw wypraża się pseudo-bemit w statycznym powietrzu w temperaturze około 427—760°C w ciągu około 0,5—2 godzin, wytwarzając γ-tlenek glinowy, który następnie nasycy się wodnymi roztworami soli molibdenu, chromu i ewentualnie kobaltu.

Jak wyżej wspomniano, gotowy katalizator stosowany zgodnie z wynalazkiem ma objętość porów od około 0,4 do około 0,8 ml/g, powierzchnię właściwą od około 150 do około 300 m²/g i przeciętną średnicę porów od około 10 do około 20 nm.

Korzystnie stosuje się katalizator, którego objętość porów wynosi od około 0,5 do około 0,7 ml/g, powierzchnia właściwa od około 150 do około 250 m²/g i przeciętna średnica porów od około 11 do około 15 nm. Do około 10% objętości porów katalizatora powinny stanowić pory o średnicy mniejszej niż 5 nm, od około 30% do około 80% objętości porów powinny stanowić pory o średnicy od około 5 do około 10 nm, od około 10% do około 50% objętości porów powinny stanowić pory o średnicy od około 10 do około 15 nm i do około 10% objętości — pory o średnicy większej niż 15 nm.

Sposób według wynalazku jest szczególnie użyteczny przy krakowaniu ciężkich węglowodorów, takich jak pozostałości ropy naftowej poddawanej przerobowi pod ciśnieniem atmosferycznym lub niż-

szym, oleje z piasków bitumicznych i pozostałości po przerobie takich olejów oraz ciekłe produkty otrzymane z węgla.

Jeżeli zawartość niklu i wanału albo asfaltenów jest zbyt duża, to zgodnie z wynalazkiem przed procesem obróbki wodorem surowiec poddaje się zabiegowi odmetalizowania przy użyciu katalizatora odpowiedniego do takiego zabiegu.

Przerabiając zgodnie z wynalazkiem ciężkie węglowodory, np. pozostałości z ropy naftowej, zabieg obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru wynoszącym od około 6,9 MPa do około 20,7 MPa, przy przeciętnej temperaturze złoża katalizatora od około 371°C do około 438°C, przy prędkości przepływu ciekłego węglowodoru od około 0,1 do około 3 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, a wódór zawraca się lub dodaje w ilości od około 356 m³ do około 2672 m³ na 1 m³ węglowodoru.

Korzystnie zaś stosuje się cząstkowe ciśnienie wodoru od około 8,3 MPa do około 13,8 MPa, przeciętnej temperaturze złoża katalizatora od około 388°C do około 432°C i prędkości przepływu wynoszącej od około 0,4 do około 1 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, a wódór zawraca się lub dodaje w ilości od około 891 m³ do około 1781 m³ na 1 m³ węglowodoru.

Zgodnie z wynalazkiem, co najmniej część produktu otrzymanego w wyniku obróbki wodorem poddaje się katalitycznemu krakowaniu. Proces krakowania prowadzi się korzystnie w zwykłym urządzeniu do krakowania lub w urządzeniu do katalitycznego krakowania węglowodorów pozostałościowych. Można w tym celu stosować np. urządzenie do katalitycznego krakowania zawierające złoża fluidalne.

W strefie krakowania zgodnie z wynalazkiem można stosować dowolny katalizator krakowania, np. katalizatory złożone z krzemionki i tlenku magnezu lub z krzemionki i tlenku glinowego. W tych ostatnich zawartość tlenku glinowego wynosi od 10 do około 60% wagowych. Katalizator taki może też zawierać silnie rozdrobniony, krystaliczny glinokrzemian w postaci zawiesiny w osnowie z produktu bezpostaciowego, np. krzemionki z tlenkiem glinowym. Można w tym celu stosować zarówno naturalne jak i syntetyczne, krystaliczne glinokrzemiany, np. fozazyt lub krystaliczny i o dużych porach glinokrzemian typu X lub Y. Glinokrzemiany te mają pory o średnicy od około 0,8 nm do około 1,5 nm.

W niektórych przypadkach takie krystaliczne glinokrzemiany o dużych porach mają kationy wymienione na jeden lub większą liczbę metali, takich jak metale ziem rzadkich lub metale wielowartościowe.

Katalityczne krakowanie zwykle prowadzi się w temperaturze od około 399°C do około 566°C, pod ciśnieniem od około atmosferycznego do około 172 kPa i przy stosunku katalizatora do oleju wynoszącym od około 3 do około 20. Katalizator może znajdować się w złożu fluidalnym lub ruchomym. Podczas krakowania na katalizatorze gromadzi się szybko koks, toteż część katalizatora trzeba stale wycofywać ze strefy reakcji i kierować do strefy re-

generacji, w której kontaktuje się go z gazem zawierającym tlen i spala osady węglowe, po czym zawraca się katalizator do strefy krakowania.

W urządzeniu do regeneracji utrzymuje się zwykle temperaturę od około 510°C do około 816°C i ciśnienie od około atmosferycznego do około 214 kPa a jako gaz zawierający tlen stosuje się powietrze lub mieszaninę gazu obojętnego np. gazów szlaku lub azotu, zawierającą na 1 objętość gazu regeneracyjnego około 2—5 objętości tlenu.

Zregenerowany katalizator wycofuje się sposobem ciągłym ze strefy regeneracji i zawraca do strefy krakowania. Zwykle regenerację prowadzi się tak, aby zregenerowany katalizator zawierał w stosunku wagowym mniej niż 0,5%, a korzystnie mniej niż 0,1% węgla.

Na rysunku przedstawiono schemat przykładu urządzenia do prowadzenia procesu według wynalazku, przy czym dla uproszczenia nie uwidoczniło niektórych urządzeń pomocniczych, takich jak pompy, sprężarki, wymienniki ciepła i zawory.

Pozostałość po destylacji arabskiej ropy naftowej pod zmniejszonym ciśnieniem, zawierającą około 4% wagowe siarki, mniej niż 0,5% wagowych azotu i mniej niż 100 ppm niklu i wanału prowadzi się ze zbiornika 10 przewodem 11 i przez pompę 12 kieruje do przewodu 13, do którego przewodem 14 wprowadza się równocześnie opisany niżej strumień gazu zawracanego, zawierającego wódór. Mieszaninę gazów z przewodu 13 wprowadza się do pieca 15, w którym ogrzewa się ją do temperatury wynoszącej od około 404°C do około 416°C i następnie przewodem 16 wprowadza się do strefy reakcyjnej 17.

Strefa reakcyjna obejmuje jeden lub większą liczbę reaktorów, z których każdy zawiera jedno nieruchome złożo katalizatora lub większą liczbę takich złoż. Katalizator zawiera składnik uwodorniania, w którego skład w stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora wchodzi molibden w ilości 10% w przeliczeniu na Cr₂O₃ i chrom w ilości 10% w przeliczeniu na Cr₂O₃, przy czym składnik ten jest osadzony na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach. Molibden i chrom są obecne w postaci pierwiastkowej lub jako tlenki albo siarczki lub też w postaci mieszanin tych składników.

Katalizator ma objętość porów od około 0,4 do około 0,8 ml/g, powierzchnię właściwą od około 150 do około 300 m²/g, przeciętną średnicę porów od około 10 do około 20 nm, przy czym do około 10% całkowitej objętości porów stanowią pory o średnicy mniejszej niż 5 nm, od około 30% do około 80% objętości porów stanowią pory o średnicy od około 5 do około 10 nm, około 10% do około 50% objętości porów stanowią pory o średnicy od około 10 do około 15 nm i do około 10% objętości porów stanowią pory o średnicy większej niż 15 nm.

Składnik uwodorniający katalizatora może także zawierać kobalt w ilości od około 0,1 do około 5%, a korzystnie od około 1 do około 3% wagowych w przeliczeniu na CoO i w stosunku do całkowitej masy katalizatora.

W strefie reakcyjnej 17 utrzymuje się cząstkowe ciśnienie wodoru od około 8,3 do około 11,0 MPa, przeciętną temperaturę katalizatora od około 404°C

do około 416°C, węglowodory wprowadza się z prędkością wynoszącą od około 0,4 do około 0,8 objętości na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, a wodór zawraca się w ilości od około 891 do około 1425 m³ na 1 m³ węglowodoru.

Ze strefy 17 produkty odprowadza się przewodem 18 do pracującego w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem rozdzielacza 19, w którym w temperaturze od około 404°C do około 416°C gaz zawierający wodór oddziela się od cieczy. Gaz ten odprowadza się przewodem 20 i po ochłodzeniu kieruje do rozdzielacza 21, w którym od gazu zawierającego wodór oddziela się lekkie węglowodory i odprowadza je z układu przewodem 22, zaś gaz zawierający wodór prowadzi się przewodem 23 do płuczki 24, w której wymywa się z gazu siarkowodór i odprowadza go przewodem 25, zaś wypłukany gaz zawierający wodór wprowadza się do przewodu 14, ewentualnie uzupełnia świeżym gazem zawierającym wodór i kieruje do przewodu 13, jak opisano wyżej.

Ciekłą część produktu prowadzi się z rozdzielacza 19 przewodem 27 do bębna 28 do rzutowego odparowywania, w którym ciśnienie tej cieczy redukuje się do atmosferycznego, w temperaturze od około 371°C do około 427°C. W tych warunkach w bębnie 28 odparowują lekkie węglowodory, zawierające nie tylko ciężką benzynę, ale i destylaty o temperaturze wrzenia około 288–316°C, takie jak oleje opałowe.

Destylaty te, odprowadzane przewodem 29, zawierają około 2–5% wagowych ciężkiej benzyny o 5 atomach węgla i o temperaturze wrzenia do 182°C oraz około 10–15% wagowych w stosunku do masy wprowadzonego produktu wyjściowego węglowodorów o temperaturze wrzenia 182–343°C.

Destylaty te można rozdzielać na różne składniki i kierować do magazynu lub do innych procesów. Cięższe frakcje oddzielone od lżejszych węglowodorów, to jest frakcje o temperaturze wrzenia powyżej około 316°C, których ilość stanowi około 60–90% wagowych w stosunku do ilości surowca wprowadzonego do procesu, odprowadza się z bębna 25 przewodem 30 i co najmniej część ich kieruje się tej części urządzenia, w którym zgodnie z wynalazkiem prowadzi się krakowanie na fluidalnym katalizatorze.

Ciecz wprowadzana do urządzenia krakingowego zawiera od około 0,6 do około 1,2% wagowych siarki, od około 1,0 do około 3,0% wagowych asfaltarów i około 5–15 ppm niklu i wanadu, przy czym ponad 50% węglowodorów, które pierwotnie miały temperaturę wrzenia powyżej 538°C, występuje w tej cieczy w postaci produktów o temperaturze wrzenia niższej niż 538°C.

Ciecz do krakowania prowadzi się przewodem 30 do przewodu 32, w którym miesza się ją z gazowym olejem doprowadzonym przewodem 32 i otrzymaną mieszaninę, zawierającą około 70% oleju gazowego i około 30% ciekłego produktu, pochodzącego z procesu obróbki wodorem, wprowadza się do strefy krakowania 33, stanowiącej znane urządzenie do krakowania na fluidalnym katalizatorze. Ze strefy krakowania 33 odprowadza się przewodem 34 50–70% objętościowego produktu o tempe-

raturze wrzenia benzyny, przewodem 35 odprowadza się 20–40% objętościowych nieco cięższego destylatu, a przewodem 36 odprowadza się 0–20% objętościowych ciężkich destylatów.

Wynalazek zilustrowano w następujących przykładach, przy czym w przykładzie I omówimy katalizatory, które stosuje się w próbach opisanych w dalszych przykładach II, III i IV.

Przykład I. Pierwszy z katalizatorów, nazywany dalej katalizatorem A, jest znanym katalizatorem zawierającym około 1% wagowy NiO na ognioodpornym tlenku o dużych porach, mającym objętość porów 0,99 ml/g, powierzchnię właściwą 243 m²/g i przeciętną średnicę porów 16,2 nm. Katalizator ten stosowano jako katalizator demetalizacji.

Drugi katalizator, nazywany dalej katalizatorem B, przygotowano tak, aby w stosunku do jego całkowitej masy zawierał 1,1% wagowych CoO, 8,2% wagowych MoO₃ i 8,2% wagowych Cr₂O₃ na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach. 63,8 g tlenku glinowego Aero-100 produkcji firmy American Cyanamid Company, o rozdrobnieniu 1,17–0,83 mm, prażonego uprzednio w powietrzu w temperaturze 649°C w ciągu 2 godzin, nasycono roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 10,6 g dwuchromianu amonowego i 8,3 g molibdenianu amonowego w 80 ml destylowanej wody. Tlenek glinowy zmieszano z tym roztworem i nazajutrz nasycony tlenek suszono w statycznym powietrzu ogrzewając za pomocą lampy, po czym prażono w statycznym powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 2 godzin.

Półowę otrzymanego produktu zmieszano z roztworem 1,2 g Co(NO₃)₂·6H₂O w 40 ml destylowanej wody, pozostawiono na noc, po czym wysuszono przez ogrzewanie lampą w nieruchomym powietrzu i następnie wyprażono w nieruchomym powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 2 godzin. Katalizator ten nadaje się szczególnie dobrze do stosowania w procesie według wynalazku, a jego właściwości podano w tabeli 1.

Tabela 1
Właściwości katalizatora B

Składnik uwodorniający zawiera w % wagowych:	
CoO	1,1
Cr ₂ O ₃	8,2
MoO ₃	8,2
Właściwości fizyczne:	
Powierzchnia właściwa, m ² /g	176
Objętość porów, ml/g	0,55
Przeciętna średnica porów, nm	12,5
% całkowitej objętości porów w postaci porów o średnicy:	
0–5 nm	3,9
5–10 nm	66,3
10–15 nm	28,9
15–20 nm	0,3
20–30 nm	0,3
30–40 nm	0,1
40–60 nm	0,2
Ciepota nasypowy, g/ml	0,83

Przykład II. Katalizatory A i B stosowano przy przerobieniu pozostałości ropy naftowej Gach Saran po destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Właściwości tej pozostałości, określanej dalej jako wyjściowy produkt A, podano w tabeli 2, w której podano również właściwości produktów wyjściowych B i C stosowanych w dalszych próbach.

Tabela 2
Właściwości produktów wyjściowych

Produkt wyjściowy	A	B	C
Zawartość węgla, % wagowe	85,48	84,91	82,16
Zawartość wodoru, % wagowe	11,44	10,61	9,50
Stosunek atomowy H : C		1,499	
Zawartość azotu, % wagowe	0,46	0,34	0,70
Zawartość siarki, % wagowe	2,41	4,07	6,91
Zawartość niklu, ppm	60	17,5	152
Zawartość wanadu, ppm	159	51,1	407
Fracja wrząca w temperaturze niższej od 538°C		13,6	0
Zawartość węgla w osadzie dennym, % wagowe		15,2	20,0
Gęstość, °API	17,0	8,8	1,5
Zawartość asfaltów, % wagowe		8,0	19,0
Zawartość olejów, % wagowe		39,2	
Zawartość żywic, % wagowe		52,8	
Stosunek zawartości żywic do asfaltów		6,6	
Pozostałość węgla	9,0		
Temperatura płynności, °C	27		
Lepkość, Cs w temperaturze 150°C	133,2		
w temperaturze 210°C	32,1		

Próbie 1 prowadzono z produktem wyjściowym A w urządzeniu zamontowanym na roboczym stole i wyposażonym w przyrządy do samoczynnej regulacji ciśnienia, przepływu składników reakcji i temperatury. Reaktor był wykonany w postaci walcowanej rury z nierdzewnej stali o grubych ściankach, o wewnętrznej średnicy 0,95 cm. W środkowej części reaktora znajdował się element grzejny o zewnętrznej średnicy 0,32 cm i reaktor ogrzewano za pomocą stalowego bloku ogrzewanego elektrycznie. Produkt wyjściowy poddawany przeróbce doprowadzano do urządzenia za pomocą pompy wyporowej typu Ruska.

Katalizatory wprowadzono do reaktora w ten sposób, że najpierw utworzono w reaktorze warstwę o grubości 25,4 cm z alundu o wielkości cząstek 2,38—2,00 mm i na tej warstwie umieszczono 9,5 g (11,5 ml) katalizatora B i na nim 4,0 g (11,5 ml) katalizatora A. Złoża tych katalizatorów miały łącznie długość 30,5 cm. Na złożu katalizatora A umieszczono warstwę o grubości 15,2 cm z alundu o wielkości cząstek 2,38—2,00 mm. Katalizatory te umieszczono w pierścieniowej przestrzeni pomiędzy zewnętrzną ścianą elementu grzejnego i wewnętrzną ścianką reaktora.

Przed włożeniem do reaktora katalizatory prażono w nieruchomym powietrzu w temperaturze około 538°C w ciągu 1 godziny i następnie chłodzono w ekzykatorze. Po umieszczeniu w reaktorze katalizatory poddawano wstępnej obróbce, a mianowicie ogrzano reaktor do temperatury 149°C i nad katalizatorem przepuszczano z prędkością 28,3 litra/godzinę, pod ciśnieniem 3,5 MPa i w temperaturze około 149°C gazową mieszaninę zawierającą 8% molowych siarkowodoru w wodorze. Po upływie 10—15 minut podwyższono temperaturę reaktora do 204°C i przepuszczano dalej gazową mieszaninę w ciągu około 1 godziny i gdy przez reaktor przepłynęło co najmniej 28,3 litra mieszaniny podwyższono temperaturę reaktora do 371°C i w ciągu co najmniej 1 godziny przepuszczano dalej gazową mieszaninę w ilości co najmniej 28,3 litra.

Następnie przerywano dopływ gazowej mieszaniny i do reaktora wprowadzano wodór pod ciśnieniem 3,4 MPa z prędkością około 17 litrów/godzinę i reaktor ogrzano tak, aby temperatura złoża katalizatora wynosiła średnio 404°C.

Następnie dopiero rozpoczęto doprowadzanie węglowodorów poddawanych przeróbce, z prędkością 0,4 objętości węglowodorów na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę. Odciek ze strefy reakcji zbierano w odbieralniku cieczy, a wodór i wytworzone gazy prowadzono przez regulator ciśnienia i przez mokry miernik do odpowiedniego przewodu odlotowego. Po upływie 2 dni podwyższono średnią temperaturę złoża katalizatora do 416°C i po ustaleniu się warunków procesu sporządzano bilans materiałowy w okresie 16—18 godzin, przy czym w tym czasie lekkie węglowodory oddzielano od odlotowego gazu w zimnych łapaczach.

Następnie zebrane węglowodory lekkie rozprężano, zmieszano ich objętość i analizowano metodą chromatografii gazowej. Ciekłe produkty zważono, oznaczono w nich zawartość węgla, wodoru, siarki, azotu, niklu, wanadu i pozostałość węgla oraz temperatury wrzenia poszczególnych frakcji. Zużycie wodoru obliczono na podstawie ilości doprowadzonego produktu wyjściowego i węgla w produkcie.

W tej próbie 1 produkt wyjściowy doprowadzano w ilości 9,3 ml/godzinę, co odpowiada dla każdego katalizatora prędkości przepływu wynoszącej 0,8 objętości na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę oraz ogólnie 0,4 objętości węglowodorów na 1 jednostkę objętości obu katalizatorów i 1 godzinę. Reaktor pracował izotermicznie i w złożach obu katalizatorów średnia temperatura wynosiła 416°C. Całkowite ciśnienie wodoru wynosiło 8,3 MPa, a wodór przepływał w ilości około 1425 m³ na 1 m³ oleju.

Właściwości oleju otrzymanego jako produkt w piątym dniu pracy podano w tabeli 3. Jakość produktu była taka, że jego frakcję o temperaturze wrzenia powyżej 316°C można było stosować jako produkt wyjściowy do katalitycznego krakowania.

Tabela 3
Właściwości produktu otrzymanego w próbie 1

Gęstość, °API	25,3
Cieężar właściwy w 15°C, g/ml.	0,9019
Zawartość węgla, % wagowe	86,87
Zawartość wodoru, % wagowe	12,13
Zawartość siarki, % wagowe	0,43
Zawartość azotu, % wagowe	
Pozostałość węgla, % wagowe	3,46
Zawartość niklu, ppm	7
Zawartość wanadu, ppm	2
Wydajność produktów C ₄ , % wagowe	2,07
Uporozowana destylacja ciekłego produktu	
frakcja o temperaturze wrzenia do 182°C, % wagowe	5,0
frakcja o temperaturze wrzenia 182—343°C, % wagowe	24,0
frakcja o temperaturze wrzenia 343—538°C, % wagowe	49,5
frakcja o temp. wrzenia powyżej 538°C, % wagowe	21,5
Zużycie wodoru:	
na produkty ciekłe	57
na C ₁ —C ₄	22
na H ₂ S i NH ₃	15
razem	94
Wydajność w % wagowych	101,3

Przykład III. W próbie 2 przerabiano pozostałość po destylacji arabskiej ropy naftowej pod zmniejszonym ciśnieniem, o właściwościach podanych wyżej w tabeli 2 dla produktu wyjściowego B. W próbie tej stosowano katalizator B i prowadzono próbę w urządzeniu podobnym do opisanego w przykładzie II i w sposób analogiczny do podanego w przykładzie II.

W reaktorze umieszczono warstwę grubości 25,4 cm z alundu o wielkości cząstek 2,38—2,00 mm. Na tej warstwie umieszczono katalizator B w ilości 14,9 g (grubość warstwy 27,9 cm). Cząstki tego katalizatora miały wielkość 1,17—0,83 mm.

Następnie wytworzono warstwę o grubości 17,8 cm z alundu o cząstkach 2,38—2,00 mm. Próbę prowadzono pod ciśnieniem 8,4 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora 427°C i przy prędkości przepływu wynoszącej 0,59 objętości węglowodorów na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę. W ciągu pierwszych 3 dni pracy utrzymywano średnią temperaturę złoża katalizatora około 404°C, a następnie do siódmego dnia temperaturę 416°C. Po upływie 7 dni podwyższono średnią temperaturę złoża katalizatora do 427°C i w tej temperaturze prowadzono właściwą próbę, po czym w ciągu dziewiątego dnia pobrano próbki i wykonano obliczenia. Wyniki podano w tabeli 4.

W tabeli tej podano również właściwości mieszanki, zawierającej 28% produktu otrzymanego w tej

próbie 2 i 72% lekkiego arabskiego oleju gazowego, otrzymanego z tej ropy naftowej, której pozostałość przerabiano w próbie 2, przy czym procentowy skład tej mieszaniny odpowiadał stosunkowi pozostałości do ilości oleju gazowego zawartego w surowej ropy naftowej. W tabeli 4 podano również wyniki uzyskane w próbie 3, opisane niżej w przykładzie IV.

Wyniki podane w tabeli 4 świadczą o tym, że produkt poddany obróbce według wynalazku, tak jak olej gazowy otrzymany z surowej ropy naftowej mają jakość pozwalającą na ich katalityczne krakowanie. Zawartość siarki w mieszaninie jest mniejsza niż w oleju gazowym, ale zawartość azotu większa. Większa zawartość asfaltenów i niewielka zmiana ciężkości API mają nikły wpływ na podatność do krakingu. Mieszanka ma wyższą temperaturę wrzenia i pozostałość węgla. Ilość koksu osadzającego się na katalizatorze krakowania może wzrosnąć nawet do 2% wagowych, ale przy zastosowaniu modyfikacji ułatwiających spalanie koksu można stosować poddaną przeróbce według wynalazku pozostałość procesowi krakowania zaprojektowanemu dla krakowania gazowych olejów.

Przykład IV. W próbie 3 obróbce wodorem poddawano również produkt wyjściowy B w obecności katalizatora B, ale proces prowadzono pod ciśnieniem 11,1 MPa i prędkości przeprowadzania cieczy zmieniano od 0,25 do 0,5 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę.

Próbę prowadzono w urządzeniu podobnym do opisanego w przykładzie II, ale stosowano dwa reaktory o wielkości jak w przykładach II i III. W pierwszym reaktorze umieszczono 14,8 g (20 ml) katalizatora o wielkości cząstek 1,17—0,83 mm na warstwie alundu o grubości 25,4 cm i wielkości cząstek 2,38—2,00 mm i na katalizatorze umieszczono warstwę alundu o grubości 20,8 cm i wielkości cząstek 2,38—2,00 mm.

W drugim reaktorze 14,9 g (20 ml) katalizatora o wielkości cząstek 1,17—0,83 mm umieszczono na warstwie alundu o grubości 25,4 cm i grubości cząstek 2,38—2,00 mm, a na katalizatorze umieszczono warstwę alundu o grubości 20,3 cm i wielkości cząstek 2,38—2,00 mm. W obu reaktorach złoża katalizatora miało długość około 25,4 cm.

Wstępną obróbkę katalizatora i wstępną fazę procesu prowadzono podobnie jak w przykładzie II, ale podczas procesu stosowano ciśnienie 11,1 MPa.

Proces rozpoczęto przy średniej temperaturze złoża katalizatora 404°C, pod całkowitym ciśnieniem 11,1 MPa i przy prędkości przepływu 0,5 jednostek objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę. Po pracy w ciągu 2 dni podwyższono temperaturę złoża katalizatora do 416°C, a po upływie 7 dni zmniejszono prędkość przepływu do 0,25 jednostki objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę i wreszcie po 29 dniach pracy urządzenia zwiększono ponownie prędkość przepływu do 0,50 jednostki objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę. Po upływie 34 dni przerwano dopływ produktu wyjściowego B i rozpoczęto doprowadzanie produktu wyjściowego C, to jest odmetalizowanej pozostałości z przerobu piasków bitumicznych o właściwościach podanych w

Tabela 4
Właściwości ciekłych produktów

Numer próby	—	2	—	2	3	3
Ciecz	Pozostałość po przerobieniu — produkt wyjściowy B	Produkt poddany obróbce wodorem — produkt P	Lekki gazowy olej arabski GO	Mieszaneczka P+GO	Produkt poddany obróbce wodorem produkt P ₁	Mieszaneczka P ₁ +GO
Zawartość asfaltenów, % wagowe	8	1,7	0,0	0,5	0,9	0,25
Zawartość frakcji o temperaturze wrzenia poniżej 538°C, % wagowe	13,6	70,2	88,5	83,4	63,8	81,6
Przemiana frakcji o temperaturze wrzenia powyżej 538°C, % wagowe	—	65,5	—	—	—	—
Zawartość węgla w osadzie dennym, % wagowe	15,2	8,4	0,38	2,6	5,6	1,8
Zawartość niklu, ppm	17,5	3,6	1	1,8	2,5	1,4
Zawartość wanadu, ppm	51,1	3,6	1	1,8	0,8	0,9
Zawartość siarki, % wagowe	4,1	0,76	2,5	2,1	0,32	1,9
Zawartość azotu, % wagowe	0,34	0,2	0,07	0,11	0,2	0,11
Gęstość °API	8,8	20,9	23,2	22,5	22,0	22,6
Ciepota właściwa w temperaturze 15°C, g/ml	1,0080	0,9280	0,9142	0,9183	0,9213	0,9177

tabeli 2. Po upływie 45 dni przerwano dopływ produktu wyjściowego C i ponownie rozpoczęto doprowadzanie produktu wyjściowego B.

Wyniki prób podano w tabeli 5, a zestawienie wyników próby 3 podano w tabeli 6. Poza tym niektóre wyniki dotyczące produktu otrzymanego w próbie 3 oraz jego mieszanek z olejem gazowym podano wyżej w tabeli 4.

W próbie 3 po 7 dniach trwania procesu 42% frakcji o temperaturze wrzenia powyżej 538°C uległo przemianom, stopień przemiany asfaltenów wyniósł 80%, stopień odsiarczania 90% i nikiel oraz wanad usunięto w 80%, względnie w 91%.

Po 27 dniach pracy i zmniejszeniu prędkości przepływu cieczy a zwiększeniu prędkości przepływu gazu stopień konwersji frakcji o wysokiej temperaturze wrzenia wzrósł do 53, a stopień przemiany asfaltenów i stopień odsiarczania odpowiednio do 83% i 93%.

Po 29 dniach pracy, gdy zwiększono prędkość przepływu cieczy do 0,50 jednostek objętości węglowodoru na 1 jednostkę objętości katalizatora i 1 godzinę, stopień przemiany frakcji ciężkiej wyniósł 41%, stopień przemiany asfaltenów był 79%, a stopień odsiarczania 81%, a więc były to wartości podobne do uzyskanych po 7 dniach pracy.

Po 38 dniach, po zmianie produktu wyjściowego, stopień przemiany ciężkiej frakcji wyniósł 35%, sto-

pień przemiany asfaltenów 80%, stopień odsiarczania 83%, a stopień usunięcia niklu wyniósł 74%, zaś wanadu 97%.

Gdy po upływie 45 dni zamiast produktu wyjściowego C ponownie rozpoczęto na okres 5 dni doprowadzanie produktu wyjściowego B, wówczas wartości dotyczące odsiarczania i ciężkości były nieco gorsze niż przy przerobieniu tego samego produktu wyjściowego B przed włączeniem do przerobu produktu wyjściowego C, zawierającego więcej metali. Również i stopień przemiany asfaltenów zmniejszył się z około 79% do około 71%, gdyż zawartość asfaltenów w produkcie zwiększyła się z 1,65% do około 2,3% w stosunku wagowym. Stwierdzono również, że po zakończeniu próby 3 katalizator zawierał 17,3 wagowych węgla.

Dane zamieszczone w tabeli 5 wykazują, że w próbie 3 zużycie wodoru było małe, przy czym w przypadku odmetalizowanego produktu wyjściowego C było ono mniejsze o około 12,5 m³ na 1 m³ węglowodoru.

Wyniki podane w tabeli 4 świadczą o tym, że mieszaneczka z produktu wyjściowego poddanego obróbce wodorem sposobem według wynalazku z olejem gazowym nadaje się do procesu krakowania.

Wyniki podane w tabeli 6 wykazują oczywiście, że produkt poddany obróbce wodorem może być korzystnie poddawany krakowaniu.

Tabela 5

Próba 3. Bilans ilościowy i zużycie wodoru

Liczba dni prowadzenia próby	7	14	38
Produkt wyjściowy kierowany do przerobu	B	B	C
Średnia temperatura złoża katalizatora, °C	416	416	416
Ciśnienie w reaktorze, MPa	11,1	11,1	11,1
Prędkość przepływu cieczy w jednostkach objętości węglowodoru na 1 jednostkę objętości katalizatora i 1 godzinę	0,50	0,25	0,50
Prędkość przepływu gazu, m ³ na 1 m ³ węglowodoru	1015	1852	1443
Ilość doprowadzonej cieczy, g	264,9	177,1	163,5
Zużycie wodoru, g	2,7	1,9	1,5
Razem doprowadzono (ciecz i wódór), g	267,6	179,0	165,0
Ilość otrzymanego ciekłego produktu, g	252,6	167,5	159,6
Ilość otrzymanych gazowych węglowodorów, g	0,4	0,2	0,5
Ilość otrzymanego NH ₃ +H ₂ S, g	10,7	7,7	3,6
Łączna ilość produktów, g	263,7	175,4	163,7
Strata materiałow, %	1,5	2,0	0,8
Zawartość w ciekłym produkcie			
% C	87,53	87,54	86,84
% H	11,68	11,70	11,41
% N	0,23	0,20	0,45
% S	0,45	0,24	0,46
Razem %	99,89	99,68	99,16
Ilość poszczególnych produktów w % wagowych w przeliczeniu na całość produktu			
H ₂ S+NH ₃	4,05	4,37	2,20
C ₁ -C ₄ (węglowodory gazowe)	0,41	0,67	0,47
ciecz o temperaturze wrzenia poniżej 232°C	5,74	7,03	10,80
ciecz o temperaturze wrzenia 232—343°C	8,31	20,14	17,81
ciecz o temperaturze wrzenia 343—538°C	33,21	34,94	40,88

cd. tabeli 5

5	ciecz o temperaturze wrzenia powyżej 538°C	48,25	32,85	27,84
10	Zużycie wodoru w m ³ na 1 m ³ produktów:			
	na ciekły produkt	85	87,3	83,2
	na gazowe węglowodory	3,9	6,4	3,9
	na H ₂ S	26,9	28,5	14,3
	na NH ₃	2,3	2,9	4,5
15	zużycie razem	118,3	125,0	105,9

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej obróbki wodorem i krakowania ciężkich węglowodorów zawierających metale, asfalteny, związki azotu i związki siarki, **znamienny tym**, że węglowodory te w strefie obróbki wodorem i w warunkach odpowiednich dla tej obróbki i w obecności wodoru kontaktuje się z katalizatorem procesu obróbki wodorem zawierającym składnik uwodorniający, który zawiera molibden i chrom w postaci elementarnej lub w postaci tlenków albo siarczków tych metali lub ich mieszanin, osadzonym na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach i mającym objętość porów około 0,4—0,8 ml/g, powierzchnię właściwą około 150—300 m²/g i przeciętną średnicę porów około 10—20 nm, po czym co najmniej część otrzymanego produktu, w którym zawartość metali uległa zmniejszeniu, a asfalteny, związki azotu i związki siarki uległy przemianie, poddaje się katalitycznemu krakowaniu w strefie katalitycznego krakowania, w warunkach odpowiednich dla krakowania i w obecności katalizatora procesu krakowania.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część produktu otrzymanego po obróbce wodorem, przeznaczoną do krakowania, miesza się przed skierowaniem jej do krakowania z olejem gazowym.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się w obecności katalizatora, w którym w stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ wynosi około 5—15%, a zawartość chromu w przeliczeniu na Cr₂O₃ wynosi około 5—20%.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się w obecności katalizatora, w którym do około 10% całkowitej objętości porów stanowią pory o średnicy mniejszej niż 5 nm, około 30—80% objętości porów stanowią pory o średnicy około 5—10 nm, około 10—50% objętości porów stanowią pory o średnicy około 10—15 nm i do około 10% objętości porów stanowią pory o średnicy większej niż 15 nm.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się wobec katalizatora, który zawiera również kobalt.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed kontaktowaniem węglowodorów z katalizatorem procesu obróbki wodorem węglowodory kon-

Tabela 6
Dodatkowe dane uzyskane w próbie 3

	2	5	7	14	27	29	38	44	45	47	49
Liczba dni prowadzenia próby	B	B	B	B	B	B	C	C	B	B	B
Produkt wyjściowy	1015	1015	1015	1852	1852	1443	1443	1443	1443	1443	1443
Zużycie wodoru m ³ na 1 m ³											
Prędkość przepływu cieczy w jednostkach objętości katalizatora i 1 godzinę	0,50	0,50	0,50	0,25	0,25	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Temperatura: reaktor 1, °C	404	416	416	416	416	416	416	416	—	416	416
Temperatura: reaktor 2, °C	404	416	416	416	416	—	—	—	—	—	—
Właściwości produktu											
Zawartość siarki, % wagowe	0,40	0,39	0,45	0,24	0,30	0,72	0,38	0,38	0,90	0,92	0,92
Gęstość, °API	20,1	20,5	20,5	21,6	21,6	19,9	20,9	20,9	18,2	—	18,6
Ciepła właściwy w temp. 15°C, g/ml	0,9308	0,9304	0,9304	0,9237	0,9237	0,9341	0,9280	0,9280	0,9447	—	0,9422
Zawartość frakcji o temperaturze wrzenia poniżej 538°C, % wagowe	44,4	54,0	49,5	65,4	59,2	48,8	71,4				
Stopień przemiany frakcji o temperaturze wrzenia powyżej 538°C, % wagowe	35,6	46,8	41,7	60,0	52,8	40,7	66,9				
Zawartość niklu, ppm		3,1	3,5	0,90	2,9		15,1				
Zawartość wanadu, ppm		4,4	4,6	1,9	0,75		2,5				
Zawartość asfaltenów, % wagowe		1,5	1,60	1,10	1,37	1,69	1,28	1,40	2,10	2,25	2,32
Zawartość węgla w osadzie, % wagowe											
Zawartość C, % wagowe		6,43	6,43	6,43			6,6				
Zawartość H, % wagowe		87,52	87,52	87,54			86,84				
Stosunek H : C		11,68	11,68	11,70			11,40				
Zawartość N, % wagowe		1,60	1,60	1,60			1,58				
							0,45				

taktuje się z katalizatorem procesu odmetalizowania w strefie demetalizacji, w warunkach odpowiednich dla demetalizacji i w obecności wodoru.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 6,9–20,7 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora około 371–438°C, przy prędkości cieczy wynoszącej około 0,1–3 objętości węgłowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę i zawracając lub dodając wodór w ilości około 356–2672 m³ na 1 m³ węgłowodoru.

8. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 6,9–20,7 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora około 371–438°C, przy prędkości cieczy wynoszącej około 0,1–3 objętości węgłowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę i zawracając lub dodając wodór w ilości około 356–2672 m³ na 1 m³ węgłowodoru.

9. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem, przeznaczony do krakowania miesza się z olejem gazowym.

10. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że przed kontaktowaniem węgłowodorów z katalizatorem procesu obróbki wodorem węgłowodory kontaktuje się z katalizatorem procesu odmetalizowania w strefie demetalizacji, w warunkach odpowiednich dla demetalizacji i w obecności wodoru.

11. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 6,9–20,7 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora około 371–438°C, przy prędkości cieczy wynoszącej około 0,1–3 objętości węgłowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę i zawracając lub dodając wodór w ilości około 356–2672 m³ na 1 m³ węgłowodoru.

12. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się w obecności katalizatora, w którym w stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ wynosi około 5–15%, a zawartość chromu w przeliczeniu na Cr₂O₃ wynosi około 5–20%.

13. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że przed kontaktowaniem węgłowodorów z katalizatorem procesu obróbki wodorem węgłowodory kontaktuje się z katalizatorem procesu odmetalizowania w strefie demetalizacji, w warunkach odpowiednich dla demetalizacji i w obecności wodoru.

14. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem miesza się z olejem gazowym.

15. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się w obecności katalizatora, w którym w stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora zawartość kobaltu w przeliczeniu na CoO wynosi około 0,1–5%, zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ wynosi około 5–15% wagowych i zawartość chromu w przeliczeniu na Cr₂O₃ wynosi około 5–20%.

16. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się w obecności katalizatora, w którym do około 10% całkowitej objętości porów stanowią pory o średnicy mniejszej niż 5 nm, około 30–80% objętości porów stanowią pory o średnicy około 5–10 nm, około 10–50% objętości porów stanowią pory o średnicy około 10–15 nm i do około 10% objętości porów stanowią pory o średnicy większej niż 15 nm.

17. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 6,9–20,7 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora około 371–438°C, przy prędkości przepływu cieczy wynoszącej około 0,1–3 objętości węgłowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę i zawracając lub dodając wodór w ilości około 356–2672 m³ na 1 m³ węgłowodoru.

18. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 6,9–20,7 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora około 371–438°C, przy prędkości przepływu cieczy wynoszącej około 0,1–3 objętości węgłowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę i zawracając lub dodając wodór w ilości około 356–2672 m³ na 1 m³ węgłowodoru.

19. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do procesu krakowania część produktu otrzymanego po obróbce wodorem, przeznaczoną do krakowania, miesza się z olejem gazowym.

20. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do procesu krakowania część produktu otrzymanego po obróbce wodorem, przeznaczoną do krakowania, miesza się z olejem gazowym.

21. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że przed kontaktowaniem węgłowodorów z katalizatorem procesu obróbki wodorem węgłowodory kontaktuje się z katalizatorem procesu odmetalizowania w strefie demetalizacji, w warunkach odpowiednich dla demetalizacji i w obecności wodoru.

22. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem, przeznaczoną do krakowania, miesza się z olejem gazowym.

23. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem, przeznaczoną do krakowania, miesza się z olejem gazowym.

24. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że przed kontaktowaniem węgłowodorów z katalizatorem procesu obróbki wodorem węgłowodory kontaktuje się z katalizatorem procesu odmetalizowania w strefie demetalizacji, w warunkach odpowiednich dla demetalizacji i w obecności wodoru.

25. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 6,9–20,7 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora około 371–438°C, przy prędkości przepływu cieczy wynoszącej około 0,1–3 objętości węgłowodoru na 1

objętość katalizatora i 1 godzinę i zawracając lub dodając wodór w ilości około 356—2672 m³ na 1 m³ węglowodoru.

26. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się w obecności katalizatora, w którym w stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora zawartość kobaltu w przeliczeniu na CoO wynosi około 0,1—5%, zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ wynosi około 5—15% i zawartość chromu w przeliczeniu na Cr₂O₃ wynosi około 5—20%.

27. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że przed kontaktowaniem węglowodorów z katalizatorem procesu obróbki wodorem węglowodory kontaktuje się z katalizatorem procesu odmetalizowania w strefie demetalizacji, w warunkach odpowiednich dla demetalizacji i w obecności wodoru.

28. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem, przeznaczoną do krakowania, miesza się z olejem gazowym.

29. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem, przeznaczoną do krakowania, miesza się z olejem gazowym.

30. Sposób według zastrz. 26, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem, przeznaczoną do krakowania, miesza się z olejem gazowym.

31. Sposób według zastrz. 26, **znamienny tym**, że

przed kontaktowaniem węglowodorów z katalizatorem procesu obróbki wodorem węglowodory kontaktuje się z katalizatorem procesu odmetalizowania w strefie demetalizacji, w warunkach odpowiednich dla demetalizacji i w obecności wodoru.

32. Sposób według zastrz. 26, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 6,9—20,7 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora około 371—438°C, przy prędkości przepływu cieczy wynoszącej około 0,1—3 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, zawracając lub dodając wodór w ilości około 356—2672 m³ na 1 m³ węglowodoru.

33. Sposób według zastrz. 27, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania przeznaczoną do krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem miesza się z olejem gazowym.

34. Sposób według zastrz. 30, **znamienny tym**, że proces obróbki wodorem prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru około 6,9—20,7 MPa, przy średniej temperaturze złoża katalizatora około 371—438°C, przy prędkości przepływu cieczy wynoszącej około 0,1—3 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, zawracając lub dodając wodór w ilości około 356—2672 m³ na 1 m³ węglowodoru.

35. Sposób według zastrz. 31, **znamienny tym**, że przed skierowaniem do strefy krakowania przeznaczoną do krakowania część produktu otrzymanego w procesie obróbki wodorem miesza się z olejem gazowym.

