



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

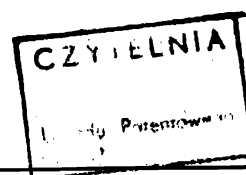
Zgłoszono: 25.07.79 (P. 217385)

Pierwszeństwo: 26.07.78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.80

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1984

Int. Cl.⁸
C10G 23/02



Twórcy wynalazku: Albert Lloyd Hensley, Leonard Michael Quick

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

Sposób hydrometalizacji i hydroodsiarczania węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób demetalizacji i odsiarczania węglowodorów w katalitycznym procesie hydroobróbki węglowodorów ciężkich zawierających asfaltany i związki siarki. Bardziej szczegółowo, wynalazek dotyczy wieloetapowego procesu katalitycznej hydroobróbki z zastosowaniem katalizatora o ulepszonej skuteczności, zachowującego aktywność przy odsiarczaniu surowców węglowodorowych zawierających metal.

W miarę jak rafinerie zwiększają przerób surowców zawierających cięższe, o niższej jakości oleje surowe, zwiększa się zapotrzebowanie na sposoby obróbki frakcji zawierających większe ilości metali, asfaltenów i siarki.

Wiadomo, że w surowej ropie naftowej i innych ciężkich węglowodorach o charakterze ropy naftowej, takich jak węglowodorowe pozostałości po ropie naftowej, surowce węglowodorowe pochodzące z piasków bitumicznych i surowce węglowodorowe pochodzące z węgla, obecne są różne związki metaloorganiczne oraz asfaltany. W surowcach takich najpowszechniej występuje nikiel, wanad i żelazo. Metale te są bardzo szkodliwe w różnych operacjach rafinowania ropy naftowej, takich jak hydrokraking, hydroodsiarczanie i kraking katalityczny. Metale i asfaltany powodują przerywające proces zatykanie złoża katalizatora oraz skracają okres życia katalizatora. Różne osady metalowe

2

na katalizatorze wykazują tendencję do zatrucia lub dezaktywowania katalizatora.

Ponadto asfaltany obniżają podatność węglowodorów na odsiarczanie. Jeśli katalizator taki jak katalizator odsiarczania lub katalizator krakowania w złożu fluidalnym wystawi się na działanie frakcji węglowodorowej, która zawiera metale i asfaltany to katalizator szybko przestaje być aktywny i będzie musiał być przedwcześnie wymieniony.

Mimo, że znane są procesy hydroobróbki strumieni węglowodorów ciężkich włączając w to surowe frakcje ciężkie, surowe frakcje zredukowane i pozostałości ropy naftowej, nie jest jednakże powszechne stosowanie procesów z katalizatorami w złożu stałym do przekształcenia takich surowców bez znacznego wytrącania asfaltenów i zatykania reaktora oraz efektywnego usuwania metali i innych zanieczyszczeń takich jak związki siarki i związki azotu, ponieważ stosowane katalizatory na ogół nie były zdolne do zachowania aktywności przebiegu procesu.

Generalną przeszkodą w zastosowaniach przemysłowych znanych wieloetapowych procesów katalitycznych, w których najpierw przeprowadza się hydrometalizację i następnie odsiarczanie węglowodorów ciężkich o dużej zawartości metali ciężkich, jest w dalszym ciągu dezaktywacja katalizatora. Szczególne trudności wskutek dezaktywacji katali-

zatora polegają przede wszystkim na tym, że tradycyjne katalizatory odsiarczania zawierające metal grupy VIII układu okresowego pierwiastków, zwłaszcza kobalt, w rezultacie mają niedostateczny okres życia katalizatora, jeśli metale w surowcu węglowodorowym powodują pogorszenie aktywności katalizatora przy odsiarczaniu. Przykłady wieloetapowych procesów katalitycznych hydroobróbki strumieni węglowodorów ciężkich zawierających metale ujawniono w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 3 180 820, 3 730 879, 3 977 961, 3 985 684.

Katalizatory ujawnione w tych opisach zawierają składnik uwodorniający złożony z jednego lub większej liczby metali grupy VIb i/lub VIII układu okresowego pierwiastków, na nośniku o dużej powierzchni właściwej, takim jak tlenek glinu. Przydatne są takie kombinacje metali jak kobalt i molibden, nikiel i molibden, nikiel i wolfram oraz kobalt, nikiel i molibden. Na ogół korzystnymi metalami w ujawnionych katalizatorach do hydroobróbki strumieni ciężkich węglowodorów, zarówno w pierwszym etapie obróbki katalitycznej wstępnego usuwania głównych zanieczyszczeń metalem i w drugim etapie obróbki katalitycznej głównie odsiarczania, są kobalt i molibden. Żaden z tych opisów nie ujawnia procesu, w którym stosuje się katalizator zawierający jedynie metal VIb grupy układu okresowego pierwiastków jako katalizator drugiego etapu i żaden z powyższych opisów nawet nie sugeruje, że aktywność odsiarczania może być utrzymane i okres życia katalizatora odsiarczania może być przedłużony jeśli katalizator zawiera jedynie metal grupy VIb układu okresowego pierwiastków.

Znany proces hydrometalizowania strumieni węglowodorów zawierających asfalteny i zasadnicze ilości metali, który obejmuje kontaktowanie strumienia węglowodoru z katalizatorem składającym się zasadniczo z małej ilości pojedynczego metalu uwodorniającego z grupy VIb lub grupy VIII układu okresowego pierwiastków, osadzonego na tlenku glinu o dużych porach. Przykładami odpowiednich metalu uwodorniających są nikiel molibden. Katalizator charakteryzuje się powierzchnią właściwą co najmniej 120 m²/g, objętością porów co najmniej 0,7 cm³/g i przeciętną średnicą pora co najmniej o 12,5 nm.

W opisie tym podano, że podczas gdy poprawiono hydrometalizowanie strumieni węglowodorów ciężkich przez zastosowanie katalizatora składającego się zasadniczo z pojedynczego metalu uwodorniającego grupy VIb lub grupy VIII układu okresowego pierwiastków, zasadniczo odmetalizowany odciek nie był dostatecznie odsiarczany dla dalszych procesów rafinacyjnych. W konsekwencji dalej istniało wielkie zapotrzebowanie na trwały, skutecznie działający katalizator odsiarczania przy przebiegu zasadniczo odmetalizowanych strumieni.

Celem niniejszego wynalazku było opracowanie ulepszonego sposobu hydrometalizacji i hydroodsiarczania strumieni węglowodorów ciężkich zawierających metale, poprawienie utrzymywania się aktywności katalizatora stosowanego w etapie hy-

droodsiarczania procesu hydrometalizacji-hydroodsiarczania strumieni węglowodorów ciężkich zawierających metale.

Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć w procesie kolejno następujących po sobie dwóch etapów hydroobróbki surowca obejmującego węglowodory ciężkie zawierające metal, w którym katalizator demetalizacji stosowany w etapie pierwszym zapewnia odciek pozbawiony metali, który w drugim etapie kontaktuje się z katalizatorem odsiarczania zawierającym co najmniej jeden metal pochodzący z grupy VIb układu okresowego pierwiastków, osadzony na nośniku z tlenku glinu. Stwierdzono na przykład, że zawartość zaledwie 2,2% wagowych tlenku kobaltu powoduje szybką dezaktywację katalizatora drugiego etapu służącego do usuwania siarki. Na skutek pominięcia w katalizatorze drugiego etapu odsiarczania tradycyjnego składnika należącego do grupy VIII układu okresowego pierwiastków został wyeliminowany efekt dezaktywujący metalu grupy VIII układu okresowego pierwiastków, zwłaszcza kobaltu.

W procesie według wynalazku osiąga się znacznie poprawione łączne hydrometalizowanie oraz hydroodsiarczanie strumieni węglowodorów ciężkich zawierających metal, przy znacznie przedłużonym okresie życia katalizatora drugiego etapu tj. etapu odsiarczania, nawet w surowych warunkach pracy. Połączony efekt w zasadzie odmetalizowanego surowca ze skutecznym katalizatorem w etapie pierwszym, łącznie z wyeliminowaniem dezaktywującego wpływu metalu grupy VIII układu okresowego pierwiastków w katalizatorze drugiego etapu szczególnie skutecznie poprawia zachowanie aktywności odsiarczania katalizatora drugiego etapu i przedłuża okres jego eksploatacji.

Według wynalazku sposób hydrometalizacji i hydroodsiarczania surowca węglowodorowego zawierającego asfalteny i znaczne ilości metali, takiego jak co najmniej jeden surowiec z grupy obejmującej surowy olej, surowy olej pozbawiony frakcji górnych, węglowodorowe pozostałości ropy naftowej, oleje otrzymane z piasków bitumicznych, pozostałości olejów smołowych, strumienie węglowodorowe pochodzące z węgla, polega na tym, że surowiec kontaktuje się w pierwszej strefie reakcji z wodorem i katalizatorem pierwszego etapu zawierającym składnik uwodornienia będący metalem grupy VIb lub metalem grupy VIII lub mieszaniną grupy VIb i VIII układu okresowego pierwiastków oraz porowaty nośnik z tlenku nieorganicznego, przy czym metal o własności uwodornienia występuje w postaci pierwiastkowej, tlenku lub siarczku a katalizator ma powierzchnię właściwą około 120 m²/g do około 400 m²/g, objętość porów około 0,7 cm³/g do około 1,5 cm³/g i średnią średnicę porów około 12,5 nm do około 35 nm a następnie odciek z pierwszej strefy reakcji kontaktuje się w drugiej strefie reakcji z katalizatorem drugiego etapu składającym się zasadniczo z co najmniej jednego aktywnego wyjściowego metalu o własnościach uwodornienia będącego metalem z grupy VIb układu okresowego pierwiastków, co najmniej z jednej z postaci takich jak pierwiastkowa, tlenek lub siareczek, przy czym katalizator ten

ma powierzchnię właściwą około 150 m²/g do około 300 m²/g, średnią średnicę porów około 9 nm do około 16 nm i objętość porów około 0,4 cm³/g do około 0,9 cm³/g.

Tak więc, wynalazek obejmuje dwuetapowy proces hydrometalizacji i hydroodsiarczania surowca węglowodorowego zawierającego asfalteny i pewną ilość metali.

W pierwszym etapie procesu kontaktuje się surowiec w pierwszej strefie reakcji z wodorem i katalizatorem deatalizacji zazwyczaj zawierającym metal uwodorniający z grupy VIb i/lub VIII osadzony na nośniku z tlenku nieorganicznego o dużych porach i dużej powierzchni właściwej, dogodnie tlenku glinu, krzemionki, tlenku magnezu, tlenku cyrkonu lub materiałów podobnych;

Drugi etap tego procesu obejmuje kontaktowanie odcieku z pierwszej strefy reakcji z katalizatorem składającym się zasadniczo z co najmniej jednego aktywnego wyjściowego metalu uwodornienia z grupy VIb układu okresowego pierwiastków osadzonego na katalitycznie aktywnym nośniku o mniejszych porach, zawierającym tlenek glinu, przy czym metal ten występuje w co najmniej jednej formie takiej jak postać pierwiastkowa, tlenek lub siarczki.

Katalizator drugiego etapu ma powierzchnię właściwą w zakresie około 150 m²/g do około 300 m²/g, przeciętną średnicę porów w zakresie około 9 nm do około 16 nm i objętość porów w zakresie około 0,4 cm³/g do około 0,9 cm³/g.

Korzystny rozkład objętości porów katalizatora drugiego etapu sumuje się następująco:

Średnica porów nm	% objętości porów
5,0 — 8,0	<40
8,0 — 10,0	15 — 65
10,0 — 13,0	10 — 50
13,0+	<15

Stwierdzono, że nieoczekiwanie ważny dla prowadzenia odsiarczania z katalizatorem drugiego etapu według wynalazku jest fakt, że maksymalna powierzchnia właściwa istnieje, jak przedstawia fig. 5, w porach katalizatora mających średnicę w zakresie około 9-13 nm; korzystnie katalizator drugiego etapu ma powierzchnię właściwą około 90 do około 180 m²/g w 8-13 nm porach a korzystniej pory takie zawierają około 115-180 m²/g.

Określenie „aktywny wyjściowy metal uwodorniania” oznacza tutaj jedynie metal uwodorniania, który zostaje wbudowany do katalizatora w czasie jego sporządzania ale nie dotyczy żadnego z tych metali, które osadzają się na katalizatorze w czasie użytkowania katalizatora w procesie. Molibden, który aktywnością przy demetalizacji i odsiarczaniu na ogół przewyższa chrom i wolfram jest korzystnym metalem grupy VIb stanowiącym składnik w katalizatorze zarówno pierwszego etapu jak i katalizatorze drugiego etapu. Podczas gdy na ogół metal grupy VIb zapewnia lepszą aktywność demetalizowania w porównaniu z metalem grupy VIII, korzystnym składnikiem katalizatora pierwszego etapu i katalizatora drugiego etapu według wynalazku korzystnie jest nikiel.

Nośnikiem obu katalizatorów, katalizatora pierwszego etapu i katalizatora drugiego etapu, ko-

rzystnie jest tlenek glinu, jednakże nośnik może zawierać krzemionkę, fosforan lub inne porowate ognioodporne tlenki nieorganiczne, korzystnie w ilości poniżej około 5% wagowych nośnika.

W obu etapach lub strefach reakcji, katalizatory mogą być stosowane w postaci złoża stałego lub złoża wrzących cząsteczek. W przypadku złoża stałego, rozdrobniony materiał katalizatora powinien mieć wielkość cząstek co najmniej 0,8 mm średnicy średniej.

Sposobem według wynalazku procesowi hydroobróbki poddaje się surowiec złożony z węglowodorów ciężkich. Surowiec taki będzie zawierał asfalteny, metale, związki azotowe i związki siarki. Należy rozumieć, że surowce do przerobu sposobem według wynalazku będą zawierały od małej ilości niklu i wanadu, np. około 40 ppm (części na milion) do więcej niż 1000 ppm razem całkowitej ilości niklu i wanadu i aż do około 25% wagowych asfaltenów. Proces ten jest szczególnie użyteczny w traktowaniu surowca ze znaczną ilością metali, zawierającego 150 ppm lub więcej niklu i wanadu, przy zawartości siarki w zakresie około 1—10% wagowych.

Typowy surowiec, który może być zadawalająco przerabiany sposobem według wynalazku będzie również zawierał znaczną ilość składników, które mają temperaturę wrzenia dostrzegalnie wyższą od 540°C.

Przykładami typowych surowców są surowe oleje, surowe oleje pozbawione górnych frakcji, pozostałości ropy naftowej, pozostałości zarówno po destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym jak i pod próżnią, oleje otrzymane z piasków bitumicznych i pozostałości pochodzące od olejów z piasków bitumicznych oraz strumienie węglowodorów pochodzące od węgla. Takie surowce węglowodorowe zawierają zanieczyszczenia metaloorganiczne, które wywołują szkodliwe skutki w różnych procesach rafineryjnych w których stosuje się katalizatory do konwersji poszczególnych, poddawanych obróbce strumieni węglowodorów. Jako metaliczne zanieczyszczenia w takich surowcach znajdują się, chociaż nie wyłącznie, żelazo, wanad i nikiel.

Nikiel występuje w większości surowych olejów i frakcji pozostałościowych w postaci rozpuszczalnych związków metaloorganicznych. Obecność kompleksów niklowo porfiryńowych i innych kompleksów niklowo metaloorganicznych powoduje poważne trudności w rafinowaniu i wykorzystaniu frakcji ciężkich węglowodorów, nawet gdy stężenie takich kompleksów jest stosunkowo małe. Wiadomo, że katalizator krakingu szybko ulega uszkodzeniu i zmniejsza się jego selektywność w obecności znacznej ilości metaloorganicznych związków niklu.

Znaczna ilość takich metaloorganicznych związków niklu w surowcach, które są poddawane hydroobróbce lub hydrokrakingowi, wpływa szkodliwie na proces. Katalizator staje się nieaktywny i zatyka złożo lub zwiększa różnicę ciśnień w reaktorach ze złożem stałym co wynika z osadzania się związków niklu w szczelinach między cząsteczkami katalizatora.

Związki zawierające żelazo i związki zawiera-

jące wanad są obecnie praktycznie we wszystkich olejach surowych, które związane są z węglowo-asfaltową i/lub asfaltową częścią surowego oleju o wysokiej liczbie Conrandsona. Oczywiście metale takie są zateżone w pozostałościach dennych, jeśli surowy olej był poddawany odpędzaniu górnych składników w celu usunięcia tych frakcji, które mają temperaturę wrzenia poniżej około 230°C do 315°C. Jeśli pozostałość poddaje się obróbce w procesie dodatkowym, obecność takich metali wpływa szkodliwie na katalizator w procesie.

Należy podkreślić, że związki zawierające nikiel wpływają bardziej szkodliwie na katalizator krakingu niż związki zawierające żelazo. Jeśli olej zawierający takie metale zostanie użyty jako paliwo, metale te spowodują złe warunki eksploatacyjne przy spalaniu takich paliw w piecach przemysłowych, ponieważ skorodują powierzchnie metalowe pieców.

Podczas gdy zanieczyszczenia metaliczne takie jak wanad, nikiel i żelazo są często obecne w różnych surowcach węglowodorowych, inne metale są również obecne w poszczególnych strumieniach węglowodorów. Metale takie istnieją w postaci tlenków lub siarczków poszczególnych metali lub są one obecne jako sole rozpuszczalne poszczególnych metali, ewentualnie są one obecne w postaci związków metaloorganicznych o wysokim ciężarze cząsteczkowym, łącznie z naftenianami metali i porfirynami metali lub ich pochodnymi.

Sekwencyjna hydroobrobka surowca złożonego z węglowodorów ciężkich, z katalizatorem etapu pierwszego według wynalazku, po którym stosuje się katalizator drugiego etapu, pozwoli na hydrometalizację i hydroodsiarczanie przy znacznie przedłużonym okresie życia katalizatora w surowych warunkach.

Proces zostanie bliżej zilustrowany w nawiązaniu do załączonych rysunków na których fig. 1 przedstawia uproszczony schemat korzystnego wykonania wynalazku, fig. 2 przedstawia porównanie przeprowadzonych odsiarczeń z różnymi katalizatorami drugiego etapu, fig. 3 podkreśla efekt dezaktywujący wynikający z dodania składnika kobaltowego do katalizatora drugiego etapu, fig. 4 przedstawia szczególnie efektywne utrzymanie aktywności katalizatora korzystnego wykonania dwuetapowego procesu według wynalazku, fig. 5 obrazuje zależność między przeprowadzonym odsiarczaniem w dwuetapowym procesie a ilością obszaru powierzchni w 8–15 nm ϕ porach katalizatora drugiego etapu.

Katalizator pierwszego etapu i katalizator drugiego etapu mogą być zastosowane w pojedynczym reaktorze w postaci podwójnego złoża lub oba te katalizatory mogą być stosowane oddzielnie w kolejnych reaktorach. Ponadto możliwe są różne kombinacje tych podstawowych schematów układów w celu osiągnięcia elastyczności działania i poprawienia jakości produktu. Przy pracy na skalę przemysłową każdy z powyższych podstawowych schematów reaktorów może zawierać wiele równoległych złożeń katalizatora. W każdym układzie reaktorów zastosowanym w sposobie według wynalazku stosunek objętościowy katalizatora pierw-

szego etapu do katalizatora drugiego etapu będzie miał szeroki zakres korzystania około 5:1 około 1:10 a korzystniej około 2:1 do około 1:5.

Katalizator demetalizacji pierwszego etapu według wynalazku zawiera składnik uwodornienia i nośnik o dużych porach, o wysokiej powierzchni właściwej z tlenku nieorganicznego. Odpowiednie katalizatory demetalizacji zawierają ilości katalityczne składnika uwodorniającego zazwyczaj metalu grupy VIb, metalu grupy VIII lub mieszaninę metalu grupy VIb i grupy VIII osadzone na porowatym nośniku nieorganicznym takim jak tlenek glinu. Dogodnie, w składzie katalizatora demetalizacji jest około 0,5 do około 30% wagowych metalu grupy VIb w przeliczeniu na tlenek i/lub od około 0,5 do około 12% wagowych metalu grupy VIII w przeliczeniu na tlenek i w przeliczeniu na całą ilość węglową kompozycji katalizatora.

Klasyfikację metali grupy VIb i VIII układu okresowego pierwiastków można znaleźć na str. 628 VEBSTERS SEVENTH NEW COLLEGIATE DICTIONARY, G.C. Merriam Company, Springfield, Massachusetts, St. Zjedn. Am. (1965). Mimo przeliczenia na tlenek składnik katalizatora stanowiący metal uwodornienia może być obecny w postaci pierwiastka, jako jego tlenek, jako jego siarczek lub ich mieszanin. Gdy katalizator pierwszego etapu sporządza się z obu metalami grupy VIb i VIII, metal grupy VIII powinien być ograniczony do zawartości poniżej około 3% wagowych w przeliczeniu na tlenek metalu grupy VIII 1/w w przeliczeniu na całkowity ciężar sporządzonego katalizatora, aby ograniczyć wpływ metalu VIII grupy zwłaszcza składnika kobaltowego na dezaktywację katalizatora w przypadku stosowania katalizatora do hydroobrobki asfaltowych węglowodorów ciężkich zawierających znaczne ilości metali. Korzystnie, metal uwodornienia stanowiący składnik katalizatora etapu pierwszego zawiera tylko pojedynczy aktywny wyjściowy metal uwodornienia z grupy VIb i VIII.

Korzystnym składnikiem metalicznym grupy VIb jest molibden, który przewyższa aktywnością demetalizacji i odsiarczania chrom i wanad zarówno w katalizatorze etapu pierwszego jak i katalizatorze etapu drugiego. Podczas gdy na ogół, metal grupy VIb zapewnia lepszą aktywność demetalizacji w porównaniu z metalem grupy VIII, korzystnym składnikiem katalizatora pierwszego etapu z grupy VIII jest nikiel. Korzystnie, metal grupy VIb zwłaszcza molibden lub grupy VIII obecny jest w ilości około 0,5% do około 3% wagowych a najkorzystniej w ilości około 1–2% wagowych co obniża do minimum zapotrzebowanie na metal, podczas gdy zapewnia dostateczną aktywność demetalizacji w katalizatorze pierwszego etapu.

Katalizator pierwszego etapu stosowany w sposobie według wynalazku można sporządzić za pomocą typowych metod przemysłowych impregnowania nośnika z tlenku nieorganicznego o dużych porach i wysokiej powierzchni właściwej. Odpowiedni dostępny w handlu tlenek glinu, korzystnie kalcynowany w temperaturze około 426,6–872°C przez około 0,5 do około 10 godzin, może być im-

pregnowany dając odpowiedni katalizator mający przeciętną średnicę porów około 12,5 nm do około 35 nm, powierzchnię właściwą w zakresie od około 120 m²/g do około 400 m²/g i objętość porów w zakresie około 0,7 cm³/g do około 1,5 cm³/g. Tlenek glinu może być impregnowany roztworem, zazwyczaj wodnym, zawierającym ulegający rozkładowi pod wpływem ciepła związek metalu który ma być umieszczony w katalizatorze, po czym przeprowadza się suszenie i kalcynowanie impregnowanego materiału. Suszenie może być przeprowadzone w powietrzu w temperaturze około 65°C do około 204°C przez okres 1—18 godzin. Zazwyczaj kalcynowanie przeprowadza się w temperaturze około 426°C do około 648°C przez okres od 0,5 do 8 godzin.

Katalizator stosowany w drugim etapie procesu według wynalazku korzystnie sporządza się najpierw przez kalcynowanie pseudo-bemitu w nieruchomej atmosferze powietrza w temperaturze około 426°C do około 759°C przez okres czasu od około 1/2 godziny do około 2 godzin w celu wytworzenia gamma tlenku glinu. Utworzony gamma tlenek glinu następnie impregnuje się zazwyczaj wodnym roztworem lub roztworami zawierającymi ulegające rozkładowi pod wpływem ciepła sole metalu grupy VIb.

Korzystnym metalem grupy VIb jest molibden który na ogół przewyższa chrom i wolfram aktywnością odsiarczania. Można również stosować kombinacje metali grupy VIb. Metal uwodorniania może być stosowany w katalizatorze w ilości w zakresie około 3% wagowych do około 25% lub więcej w przeliczeniu na tlenek odpowiedniego metalu i w przeliczeniu na całkowity ciężar katalizatora. Korzystnie metal zwłaszcza molibden obecny jest w ilości około 5% wagowych do około 15% wagowych a najkorzystniej około 8—12% wagowych molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ na cały ciężar katalizatora co stwierdzono jako optimum aktywności odsiarczania przy minimalnym zapotrzebowaniu na metal.

Wykończony katalizator drugiego etapu stosowany w sposobie według wynalazku ma średnicę porów w zakresie około 0,4 cm³/g do około 0,9 cm³/g, powierzchnię właściwą około 150 m²/g do około 300 m²/g i przeciętną średnicę porów w zakresie około 9 nm do około 16 nm. Korzystnie katalizator ma objętość porów w zakresie około 0,5 cm³/g do około 0,7 cm³/g, powierzchnię właściwą w zakresie około 150 m²/g do około 250 m²/g i przeciętną średnicę porów w zakresie około 11 nm do około 14 nm.

Aby zwiększyć do maksimum aktywność odsiarczania katalizator drugiego etapu powinien mieć mniej niż 40% objętości porów w porach o średnicy w zakresie około 5 nm do około 8 nm, około 45% do około 90% ich objętości porów w porach o średnicach w zakresie około 8 nm do około 13 nm i mniej niż 15% objętości porów w porach o średnicy większej od 13 nm. Korzystnie katalizator drugiego etapu ma rozkład objętości porów zsumowany jak następuje:

Średnica porów nm	% objętości porów
5,0 — 8,0	<40

8,0 — 10,0	25 — 65
10,0 — 13,0	10 — 50
13,0	<5

Pory katalizatora o średnicy 8—13 nm powinny obejmować od około 90—180 m²/g i więcej korzystnie 120—180 m²/g obszaru powierzchni ażeby zachować maksimum aktywności odsiarczania.

Zarówno w pierwszej strefie reakcji jak i w drugiej strefie reakcji warunki robocze hydroobróbki strumieni węglowodorów ciężkich takich jak pozostałości po ropie naftowej i podobne, obejmują ciśnienie w zakresie około 6,890 MPa do około 20,670 MPa, przeciętną temperaturę złoża katalizatora około 371°C do około 454°C, szybkość przestrzenna na godzinę cieczy w zakresie około 0,1 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora do 5 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora i szybkość zawracania wodoru lub szybkość dodawania wodoru w zakresie około 356 m³/m³ do około 2671 m³/m³. Korzystnie warunki robocze obejmują całkowite ciśnienie w zakresie około 8,207 MPa — 13,786 MPa, przeciętną temperaturę złoża katalizatora w zakresie około 387°C. Korzystnie 393°C do około 437°C szybkość przestrzenną cieczy na godzinę w zakresie około 0,3 do około 4 i szybkość zawracania wodoru lub szybkość dodawania wodoru w zakresie około 890 m³/m³ do około 1781 m³/m³.

Jeśli sposób według wynalazku stosuje się do obróbki destylatów węglowodorowych warunki robocze winny obejmować ciśnienie parcjale wodoru w zakresie około 1,317 MPa, przeciętną temperaturę katalizatora w zakresie 315°C do około 425°C, szybkość przestrzenną cieczy na godzinę w zakresie około 0,4 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora do około 6 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora oraz szybkość zawracania wodoru lub szybkość dodawania wodoru w zakresie około 178 m³/m³ do około 1381 m³/m³.

Korzystne warunki robocze hydroobróbki destylatów węglowodorowych obejmują ciśnienie parcjale wodoru w zakresie około 1,317 MPa do około 8,211 MPa, przeciętną temperaturę złoża katalizatora w zakresie około 315°C do około 398°C, przestrzenną szybkość cieczy na godzinę w zakresie około 0,5 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora do około 4 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora i szybkość zawracania wodoru lub szybkość dodawania wodoru w zakresie około 178 m³/m³ do około 1068 m³/m³.

W drugiej strefie reakcji temperaturę złoża utrzymuje się korzystnie w zakresie od około 371,1—454,4°C, a szybkość przestrzenną cieczy w zakresie od około 0,2 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora do około 4 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora przy ciśnieniu w zakresie od około 3,448 do około 34,483 MPa.

Bardziej korzystnie w drugiej strefie reakcji temperaturę złoża utrzymuje się w zakresie od około 393,3 do około 437,7°C, a szybkość przestrzenną cieczy w zakresie od około 0,3 objętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora do około 2 ob-

jętości węglowodoru na godzinę na objętość katalizatora, przy ciśnieniu w zakresie od około 6,897 MPa do około 20,691 MPa.

Wykonanie procesu według wynalazku przedstawione jest na załączonym rysunku fig. 1 który stanowi uproszczony schemat i nie pokazuje elementów wyposażenia pomocniczego, takich jak pompy, sprężarki, wymienniki ciepła i zawory. Ponieważ fachowiec będzie wiedział, gdzie umiejscowić odpowiednie elementy wyposażenia pomocniczego ominięcie ich znacznie upraszcza rysunek. Schemat procesu przedstawiony jest tylko w celu zilustrowania wynalazku i nie ogranicza jego zakresu.

Nawiązując do figury 1 pozostałość po destylacji próżniowej odciąga się ze źródła 10 przewodem 11 za pomocą pompy 12 przez którą jest ona pompowana przewodem 13. Strumień gazu obiegowego zawierającego wodór, omówiony poniżej, doprowadza się przewodem 14 do przewodu 13 do zmieszania ze strumieniem zasilającym węglowodorem do utworzenia mieszanego strumienia wodór-węglowodór. Mieszany strumień wodór-węglowodór przeprowadza się następnie przewodem 13 do pieca 15 gdzie jest on podgrzewany do temperatury w zakresie około 393°C do około 415°C. Ogrzany strumień przeprowadza się następnie przewodem 16 do pierwszej strefy 17 reakcji.

Strefy reakcji 17 i 18 obejmują jeden lub większą liczbę reaktorów z których każdy zawiera jedno lub większą liczbę stałych złoża katalizatora.

Odciek ze strefy 17 reakcji pierwszego etapu przeprowadza się do strefy 18 reakcji drugiego etapu, gdy jest to pożądane odciek ze strefy reakcji 17 może być doprowadzony ponownie do odpowiedniego ciśnienia za pomocą znanych środków, nie pokazanych, przed wprowadzeniem do strefy reakcji 18.

Odciek ze strefy reakcji 18 drugiego etapu przeprowadza się do wysoko temperaturowego, wysokociśnieniowego separatora 19 gaz-ciecz, który pracuje pod ciśnieniem i w temperaturze reaktora w zakresie około 404°C do około 437°C. W separatorze 19 gaz zawierający wodór oddzielany jest od reszty odcieku. Gaz zawierający wodór odprowadza się z separatora 19 przewodem 20, następnie chłodzi się go i przesyła do separatora 21 węglowodorów lekkich, gdzie oddziela się skropione węglowodory lekkie od gazu zawierającego wodór i odciąga przewodem 22. Gaz zawierający wodór usuwa się przewodem 23 i przepuszcza przez skrubler 24, w którym usuwa się lub wymywa z gazu siarkowodór. Siarkowodór, usuwa się z układu za pomocą przewodu 25. Odmyty gaz zawierający wodór odprowadza się następnie przewodem 14, gdzie jeśli zachodzi potrzeba łączy się go z uzupełniającym wodorem doprowadzanym przewodem 26. Strumień gazu zawierającego wodór dodaje się do strumienia surowca węglowodorowego w przewodzie 13 jak opisano powyżej.

Ciekła część odcieku przeprowadzana jest z wysokotemperaturowego, wysokociśnieniowego separatoru gaz-ciecz 19 przewodem 27 do wysokotemperaturowego bębna 28 płuczącego. W bębnie 28 płuczącym ciśnienie jest redukowane do atmosferycznego przy temperaturze materiału w zakresie

około 371°C do około 426°C. W bębnie 28 płuczącym węglowodory lekkie zawierające nie tylko benzynę ciężką ale również te z destylatów, które mają temperaturę wrzenia do około 287°C do 313°C, takie jak olej opałowy, splukuje się od reszty produktu i usuwa z układu przewodem 29. Takie węglowodory lekkie mogą być rozdzielone na ich różne składniki i przesłane do magazynu lub do innych jednostek przerobu.

Materiał cięższy, który jest oddzielony od węglowodorów lekkich, to jest materiał, który wrze w temperaturze powyżej około 315°C usuwa się z bębna 28 płuczącego przewodem 30 do użytku jako surowiec do innych procesów lub jako przemysłowe paliwo ciężkie o niskiej zawartości siarki. Materiał wrzący powyżej 315°C który został usunięty z bębna 28 płuczącego może być przesłany przewodem 37 do jednostki krakingu katalitycznego pozostałości (nie pokazanej).

Poniższe przykłady przedstawiono dla ułatwienia zrozumienia wynalazku i są one przedstawione jedynie w celach ilustracyjnych a nie ograniczających wynalazek.

Przykład I. Przeprowadzono próby wykonania wynalazku stosując katalizator A₁ jako katalizator pierwszego etapu i katalizator B jako katalizator drugiego etapu.

Katalizator A₁ w przybliżeniu zawierał 2% wagowych No_3 na nośniku z tlenku glinu o dużych porach, o właściwościach katalitycznych określonych pełnej w tablicy 1. Katalizator B zawierał około 10% wagowych MoO_3 na nośniku z tlenku glinu o mniejszych porach, o właściwościach katalitycznych pełniej wyszczególnionych w tablicy 2.

Przed użyciem każdy katalizator był kalcynowany w nieruchomej atmosferze powietrza w temperaturze około 537°C przez 1 godzinę i ochłodzony w eksykatorze. Surowcem dla tego przykładu procesy była frakcja pozostałości próżniowej po przerobie surowej ropy naftowej Ardeshir o właściwościach przedstawionych w tablicy 4. Szarzę prowadzono w kierunku z prądem, katalizator A₁ pierwszego etapu umieszczono na górze sekcji o złożu stałym a katalizator B drugiego etapu umieszczono na dole sekcji stałego złoża w przybliżeniu o stosunku objętościowym 1:1 obu tych katalizatorów.

Szarzę prowadzono w skali 1/4 technicznej z automatyczną regulacją ciśnienia, przepływu reagentów i temperatury. Reaktor był wykonany z grubościenniej rury o średnicy wewnętrznej 0,95 cm ze stali kwasoodpornej. Ze środka reaktora wystawała osłona czujnika temperatury o średnicy zewnętrznej 0,32 cm. Reaktor ogrzewano za pomocą stalowego bloku ogrzewanego elektrycznie. Surowiec węglowodorowy wprowadzano do jednostki za pomocą pompy Ruska, pompy wyporowej. Materiał katalityczny o uziarnieniu 14—20 mesh osadzony był na cząstkach alundu o uziarnieniu 8—10 mesh. Katalizatory stosowano w podwójnym złożu o objętości 13—18 cm³ przy stosunku objętościowym katalizatorów 1:1. Ta ilość katalizatora zapewniała długość złoża katalizatora około 25,4 cm—33 cm. Nad złożem katalizatora w

reaktorze umieszczono 25,4 cm warstwę cząstek alundu o uziarnieniu 8–10 mesh. Katalizatory umieszczono w pierścieniowej przestrzeni między osłoną czujnika temperatury z wewnętrzną ścianką reaktora o średnicy wewnętrznej 0,93 cm.

Wybrane próby z szarży były pobierane z odbieralnika produktu i analizowane w celu uzyskania informacji. Dane otrzymane z analizy próbek pobranych w ciągu dziewięciodniowej pracy prowadzonej przy szybkości przestrzennej cieczy na godzinę 0,7 objętości węgłowodoru na godzinę na objętość katalizatora, temperatura 415°C i ciśnieniu 12,361 MPa atm przedstawiono poniżej dla szarży 1 w tablicy 6 i na fig. 2.

Przykład II. W celach porównawczych katalizator kobaltowo-molibdenowy oznaczony katalizator C stosowano jako katalizator dla drugiego etapu z katalizatorem A₁ pierwszego etapu w wyposażeniu o takiej samej skali 1/4 technicznej i warunkach jak opisane w przykładzie I. Katalizator C sporządzono przez ponowne zaimpregnowanie katalizatora B wodnym roztworem Co(NO₃)₂·6H₂O. Wykończony przez rekalcynację katalizator C miał własności pełniej przedstawione w tablicy 2. Przed ustaleniem przepływu węgłowodoru połączony katalizator A₁ i katalizator C poddano tradycyjnej obróbce wstępnego siarczowania za pomocą gazu zawierającego 8% molowych siarkowodoru w wodrze pod ciśnieniem 3,4443 MPa przy powolnym podnoszeniu temperatury od 148°C do około 371°C. Wyniki szarży z surowcem stanowiącym pozostałość próżniową ropy Ardeshir przedstawiono poniżej w tablicy 6 dla szarży 2 oraz na fig. 2.

Przykład III–IX. Jako katalizatory drugiego etapu zastosowano katalizatory D, E, F, G, H, I i J o własnościach w pełni wyszczególnionych w tablicach 2 i 3. W tym wykonaniu procesu według wynalazku warunki zarówno z katalizatorem A₁ jak i katalizatorem A₂ w etapie pierwszego podobne do podanych w przykładzie I. Jak wykazało katalizatory A₁ i A₂ miały prawie równoważne osiągi przy demetalizacji i odsiarczaniu, jak przedstawiono w tablicy 5, przy hydroobróbie frakcji pozostałości po destylacji atmosferycznej surowej ropy naftowej Jobo o własnościach przedstawionych w tablicy 4. Wyniki tych przykładów przedstawiono jako szarże 3–9 w tablicy 6 i 7 oraz na fig. 2.

Przykład X. Ponownie w celach porównawczych zastosowano jako katalizator drugiego etapu katalizator kobalt-molibden oznaczony jako katalizator D₁ z katalizatorem pierwszego etapu A₁ w takim samym wyposażeniu 1/4 technicznym i warunkach jak opisane w przykładzie I. Katalizator D₁ sporządzono przez reimpregnację katalizatora D za pomocą wodnego roztworu Co(NO₃)₂·6H₂O. Wykończony przez rekalcynację katalizator miał własności przedstawione pełniej w tablicy 2. Przed ustaleniem przepływu węgłowodoru katalizatory A₁ i D₁ poddano wstępnemu siarczowaniu jak opisano w przykładzie II.

Wyniki szarży przeprowadzonej z pozostałością próżniową po ropie Ardeshir przedstawiono na fig. 3 która przedstawia w porównaniu zachowanie wy-

Tablica 1

Własności katalizatora pierwszego etapu

Katalizator	A ₁	A ₂	A ₃
Metal uwodorniania % wagowy MoO ₃	2,0	1,0	1,0
Własności fizyczne			
powierzchnia właściwa m ² (BET)	179	186	136
objętość porów cm ³ /g	0,886	0,87	0,809
przeciętna średnica pora, nm 4V/A	15,81	18,7	23,7
Objętości w porach:			
pory 0–5 nm	1,5	2,7	0,2
pory 5–8 nm	7,2	9,5	1,4
pory 8–13 nm	31,8	35,7	9,5
pory 13–20 nm	33,5	29,4	46,1
pory 20 nm	26,0	24,6	42,7

ższej aktywności odsiarczania katalizatora D nie mającego składnika kobaltowego.

Tablica 5 wykazuje prawie równoważne osiągi katalizatorów A₁ i A₂. W każdej szarży surowiec Jobo przerabiano bez katalizatora drugiego etapu.

Tablice 6 i 7 przedstawiają wyniki szarży z surowcem przy użyciu wskazanych katalizatorów pierwszego etapu i drugiego etapu.

Katalizatory A₁, A₂ i A₃ pochodziły z zakupu z firmy American Cyanamid Company. Mogą one być sporządzone przy użyciu wodnego roztworu molibdenianu amonu do impregnowania kalcynowego nośnika z tlenku glinu o dużych porach i dużej powierzchni właściwej, na przykład tlenku glinu KSA Light z firmy Kaiser Chemicals, a Division of Kaiser Aluminium and Chemicals Corporation. Katalizator A₁ był reimpregnowany wodnym roztworem molibdenu amonu i ponownie kalcynowany jak wykazuje jego nieco wyższa zawartość MoO₃, która nie zmienia efektywności jego osiągnięć w porównaniu z katalizatorem A₂.

Korzystny katalizator drugiego etapu reprezentowany przez katalizator B zawierający w przybliżeniu 10% wagowych MoO₃ sporządzono przez impregnowanie wodnym roztworem molibdenianu amonu nośnika z gamma tlenku glinu o mniejszych porach, który był tlenkiem glinu Aero-100 z firmy American Cyanamid Company o powierzchni właściwej około 222 m²/g, przeciętnej średnicy porów około 151 Å i objętości porów około 0,75 cm³/g, w którym objętość porów zawarta była w następującym przykładzie rozkładu wielkości:

Średnica porów mm	% objętości porów
0–5	2,5
5–8	24,9
8–13	66,5
13–20	2,8
20	3,3

Zaimpregnowany materiał wysuszone pod lampą promienikową i kalcynowaną w temperaturze 537°C przez okres 2 godzin.

Jak wykazuje tablica 6 i figura 2 katalizatory B i F, gdy są stosowane jako katalizatory drugiego etapu w sposobie według wynalazku, zapewnia-

Tablica 2

Własności katalizatora drugiego etapu

Katalizator ^a	B	C	D	D ₁	E
% wagowy katalizatora uwodorniania CoO	—	2,2	—	2,56	—
MoO ₃	9,0	8,8	9,9	9,6	9,3
Właściwości fizyczne powierzchni właściwa m ² /g (BET)	201	217	204	194	232
objętość porów cm ³ /g	0,655	0,637	0,816	0,798	0,534
Przeciętna średnica pora (nm 4V/A)	13,0	11,0	16,0	16,4	9,2
Objętości w porach:					
pory 0—5	1,7	6,9	2,9	2,7	25,0
pory 5—8	28,6	37,3	10,9	11,0	53,9
pory 8—10	40,8	38,4	14,2	13,2	16,4
pory 10—13	27,0	16,4	28,0	26,6	3,1
pory 13—20	1,1	0,6	41,9	42,1	0,6
pory 20	0,7	0,8	2,0	4,4	1,0
m ² /g obszar powierzchni					
w porach Å 0—5 nm	13,5	30,8	18,2	16,2	88,0
porach Å 5—8 nm	66,8	37,2	35,9	34,8	114,0
porach Å do 15 nm	119,0	93,3	88,0	80,8	29,4
porach Å 13—20 nm	1,3	0,6	60,3	49,8	0,4
porach 20 nm	0,4	0,4	1,8	59,0	0,3

Tablica 3

Własności katalizatora drugiego etapu

katalizator	F	G	H	I	J
% wagowy metalu uwodorniania	—	—	—	—	—
CoO					
MoO ₃	10	10	10	10	10
Własności fizyczne					
powierzchnia właściwa m ² /g (BET)	237	201	210	223	201
objętość porów w cm ³ /g	0,732	0,694	0,620	0,643	0,692
przeciętna średnica pora nm 4V/A	12,4	13,8	11,8	11,5	13,7
% objętości porów w:					
porach 0—5 nm	12,8	2,3	7,2	9,6	2,4
porach 5—8 nm	22,1	26,4	44,0	46,6	26,3
porach 8—10 nm	17,5	45,1	33,8	26,3	44,7
porach 10—13 nm	35,1	25,2	13,1	10,4	23,9
porach 13—20 nm	11,8	0,6	0,8	2,9	1,8
porach 20 nm	0,7	0,4	1,0	4,0	0,9
m ² /g Obszar powierzchni w:					
porach 0—5 nm	65,7	9,3	28,8	41,8	10,0
porach 5—8 nm	63,2	64,9	02,2	113,0	65,0
porach 8—13 nm	92,0	126,0	78,1	64,3	124
porach 13—20 nm	15,8	0,7	0,8	3,1	2,0
porach 20 nm	0,4	0,2	0,4	1,6	0,5

Tablica 4

Własności surowca

Surowiec	Jobo pozostałości powyżej 204°C	Ardeshir pozostałości próżniowa
Ciężar właściwy API	9,4	5,0
węgiel % wagowy	84,66	83,83
wodór % wagowy	10,38	10,15
siarka % wagowy	3,70	5,0—5,16
azot % wagowy	0,62	0,50
ciężar właściwy API	9,4	5,0
Pozostałości węglowe % wa- gowy	13,4	21,0
Ni, ppm	100	59
V, ppm	461	212
538°C, % wagowy	40,5	3,7
asfalteny, % wagowy	7,9	11,2

Tablica 5

	katalizator	A ₁	A ₂
5 Surowiec		Jobo	Jobo
Temperatura		415°C	415°C
szybkość			
przestrzenna cieczy na		1,0	1,0
godzinę			
10 ciśnienie		12,766 MPa	12,766 MPa
dni w próbach			
z olejem		6	9
% usuniętej siarki		42	43
% usuniętego Ni		54	59
15 % usuniętego V		75	76

ją nieoczekiwanie wysokie osiągi odsiarczania w porównaniu z katalizatorem drugiego etapu C. Zaledwie 2,2% wagowo zawartość tlenu kobaltu w katalizatorze C drugiego etapu jest szczególnie szkodząca zachowaniu aktywności odsiarczania katalizatora drugiego etapu. Katalizator C wykazuje

Tablica 6

szarża nr	1	2	3	3	4
Katalizatory	A ₁ +B	A ₁ +C	A ₁ +D	A ₁ +D ¹	A ₁ +E
Temperatura C°	415	415	415	415	415
ciśnienie	12,766 MPa	12,766 MPa	12,766 MPa	12,766 MPa	12,766 MPa
szybkość przestrzen- na cieczy na godzinę	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
szybkość wodoru w m ³ /m ³	1440	1440	1440	1440	1440
% usuniętej siarki	76,6	69,5	63,2	54,0	58,0
% usuniętego niklu	66,1	65,0	62,7	55,6	53,9
% usuniętego wana- du	85,8	80,6	85,4	78,4	72,0
Dni w próbach z olejem	9	9	9	9	7
Ciężar właściwy pro- duktu API	16,3	15,3	15,3	14,9	14,7

Tablica 7

szarża nr	5	6	7	8	9
Katalizatory	A ₂ +F	A ₂ +G	A ₂ +H	A ₂ +I	A ₂ +J
Temperatura C°	415	415	415	415	415
ciśnienie	12,766 MPa	12,766 MPa	12,766 MPa	12,766 MPa	12,766 MPa
szybkość przestrzen- na cieczy na godzinę	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
szybkość wodoru w m ³ /m ³	1440	1440	1440	1440	1440
dni w próbach z olejem	9	6	5	6	6
% usuniętej siarki	72,0	72,0	66,8	63,0	75,9
% usuniętego niklu	70,0	65,0	65,0	58,3	70,0
% usuniętego wana- du	91,5	78,8	77,8	74,0	84,9
Ciężar właściwy pro- duktu API	16,7	17,0	16,3	14,7	17,2

szybką dezaktywację przy usuwaniu siarki w porównaniu z doskonałym zachowaniem aktywności katalizatorów B i F jak również katalizatorów D, E, G, H, I i J.

Ponadto tablica 6 i figura 2 wykazują, że katalizator D drugiego etapu mający większą procentowo objętość swoich porów w porach o średnicy w zakresie między 13,0–20 nm nie może dorównać osiągom odsiarczania katalizatorów B i F drugiego etapu. Katalizator E, zawierający niedostateczną objętość porów w porach o średnicy w zakresie między 8–13 nm jest stosunkowo gorszy przy początkowych osiągnięciach odsiarczania.

Figura 3 przedstawia dezaktywujący wpływ dodania składnika kobaltowego do katalizatora D jak opisano w przykładzie X.

Figura 5 obrazuje obecne ważne odkrycie, że wzrost obszaru powierzchni porów w zakresie średnicy porów 80–130 Å katalizatora drugiego etapu bezpośrednio poprawia poziom odsiarczania podany w tablicach 6 i 7, osiągany przy hydroobróbce surowca o dużej zawartości metali. Widać jasno, że odsiarczanie jest szczególnie efektywne gdy zastosuje się katalizator drugiego etapu o powierzchni właściwej większej od 115 m²/g w porach 8–13 nm.

Reasumując, katalizator pierwszego etapu i katalizator drugiego etapu stosowany w procesie według wynalazku, reprezentowany przez katalizator A₁ i katalizator B odpowiednio, umożliwiają zasadniczo ulepszone odsiarczanie bez osłabienia demetalizacji w hydroobróbce węglowodorów ciężkich zawierających zasadnicze ilości metali.

Figura 4 przedstawia osiągi układu katalizatora mającego zwiększoną ilość katalizatora etapu drugiego w celu dalszego polepszenia produktu z hydroobróbki stosując surowiec z tablicy 2. Fig. 4 przedstawia szczególnie skuteczne zachowanie aktywności i osiągnięć dwuetapowego procesu według wynalazku. Układ złożony z katalizatora A₁ i katalizatora B w stosunku objętościowym około 1:4 w postaci złoża podwójnego w próbach w skali 1/4 technicznej opisano uprzednio. Szarżę przedstawioną na fig. 4 przeprowadzono w temperaturze 415°C pod ciśnieniem 12,361 MPa. Ogólna szybkość przestrzenna cieczy na godzinę w tej przedłużonej szarży wynosiła 0,30 w przeliczeniu na połączoną objętość katalizatora A₁ i katalizatora B. Zgodnie z tym szybkość przestrzenna katalizatora A₁ jako katalizatora pierwszego etapu wynosiła 1,4 a szybkość przestrzenna katalizatora B jako katalizatora drugiego etapu wynosiła 0,38. Po 39 dniach całkowita szybkość przestrzenna cieczy na godzinę została zredukowana do 0,25 na okres 7 dni po których szybkość przestrzenna powróciła do 0,3. Od dni 4 do 39 poziom siarki był zredukowany do około 0,5% między dniem 29 a 39 określony układ osiągnął około 90% odsiarczania i około 90% demetalizacji przy użyciu wodoru około 180 Nm³/m³ do około 200 Nm³/m³ a wytworzona ilość gazu C₁₋₄ wynosiła 2,2% wagowych surowca. Jak można zauważyć aktywność odsiarczania nie zmieniała się przez okres pracy prowadzonej w temperaturze około 415°C.

Obniżenie całkowitej szybkości przestrzennej do

Tablica 8
Własności produktu i surowca

	Surowiec Pozostałość prężniowa	Produkt uwodorniony
siarka % wagowa	5,0	0,5 (90% usunięcia)
pozostałość węglowa % wagowa	21,0	6,7
Ni, ppm	59	10
V, ppm	212	92,3% usunięcia (11)
% wagowe	3,7	58,9
asfalteny % wagowe	11,2	2,1
zużycie wodoru	—	184,5 Nm ³ /m ³
538°+, konwersja %	—	56,8

0,25 zwiększyło odsiarczanie do ponad 91% a demetalizację do około 95,4%. Po powrocie do szybkości przestrzennej cieczy na godzinę równej 0,3 osiągi wróciły do tego samego poziomu co przy poprzedniej szybkości przestrzennej wynoszącej 0,3. Tablica 8 przedstawia porównanie surowca i zakreślonego produktu wytworzonego przy szybkości przestrzennej cieczy w 29 dniach w przeliczeniu na olej.

Stosując proces według wynalazku stosunek katalizatorów winien być dopasowany tak, aby sprostać zmianom we własnościach surowca i poprawie pożądanych produktów hydroobróbki. Na ogół produkt odpowiedni jako surowiec dla katalizacyjnego krakingu pozostałości powinien zawierać mniej niż około 20 ppm całkowitej ilości niklu i wanadu oraz mniej niż około 0,6% wagowych siarki a pozostałości węglowych mniej niż około 8% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydrodemetalizacji i hydroodsiarczania surowca węglowodorowego zawierającego asfalteny i znaczne ilości metali, takiego jak co najmniej jeden surowiec z grupy obejmującej surowy olej, surowy olej pozbawiony frakcji górnych, węglowodorowe pozostałości ropy naftowej, oleje otrzymane z piasków bitumicznych, pozostałości olejów smołowych, strumienie węglowodorowe pochodzące z węgla, **znamienny tym**, że surowiec kontaktuje się w pierwszej strefie reakcji z wodorem i katalizatorem pierwszego etapu zawierającym składnik uwodornienia będący metalem grupy VIb lub metalem grupy VIII lub mieszaniną metalu grupy VIb i VIII układu okresowego pierwiastków oraz porowaty nośnik z tlenku nieorganicznego, przy czym metal o własności uwodornienia występuje w postaci pierwiastkowej, tlenku siarczku a katalizator ma powierzchnię właściwą około 120 m²/g do około 400 m²/g, objętość porów około 0,7 cm³/g do około 1,5 cm³/g i średnią średnicę porów około 12,5 nm do około 35 nm a następnie odciek z pierwszej strefy reakcji kontaktuje się w drugiej strefie reakcji z katalizatorem drugiego etapu składającym się zasadniczo z co najmniej jednego akty-

wnego wyjściowego metalu o własnościach uwodornienia będącego metalem z grupy VIb układu okresowego pierwiastków, co najmniej z jednej z postaci pierwiastkowej, tlenku lub siarczku, przy czym katalizator ten ma powierzchnię właściwą około 150 m²/g do około 300 m²/g, średnią średnicę pora około 9 nm do około 16 nm i objętość porów około 0,4 cm³/g do około 0,9 cm³/g.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator drugiego etapu stosuje się katalizator, który ma objętość porów w zakresie około 0,5 cm³/g do około 0,7 cm³/g, powierzchnię właściwą w zakresie około 150 m²/g do około 250 m²/g i średnią średnicę pora w zakresie około 11 nm do około 14 nm.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator drugiego etapu, który ma następujący rozkład objętości porów: pory o średnicy 5–8 nm poniżej 40%, pory o średnicy 8–10 nm 15–65%, pory o średnicy 10–13 nm 10–50% i pory o średnicy powyżej 13 nm poniżej 15%.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator drugiego etapu o efektywnej średnicy cząstek wynoszącej co najmniej 0,08 cm i więcej.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako drugi katalizator stosuje się katalizator którego pory o średnicy 8–13 nm zawierają około 90 do około 180 m²/g obszaru powierzchni.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator drugiego etapu, który ma następujący rozkład objętości porów: pory o średnicy 5–8 nm poniżej 40%, pory o średnicy 8–10 nm 25–65%, pory o średnicy 10–13 nm 10–50% i pory o średnicy powyżej 13 nm poniżej 5%.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator drugiego etapu którego pory o średnicy 8–13 nm zawierają około 120 do 180 m²/g obszaru powierzchni.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator drugiego etapu, który jako metal grupy VIb zawiera molibden.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator drugiego etapu o zawartości około 8 do około 12% wagowych molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ na cały ciężar katalizatora.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

stosuje się katalizator drugiego etapu na nośniku z tlenku glinu.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator pierwszego etapu stosuje się katalizator złożony zasadniczo z pojedynczego aktywnego wyjściowego metalu o własnościach uwodornienia z grupy VIb i grupy VIII układu okresowego pierwiastków osadzony na nośniku składającym się z tlenku glinu.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator pierwszego etapu, który jako metal uwodornienia zawiera metal z grupy VIb.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator pierwszego etapu, który jako metal grupy VIb zawiera molibden.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator pierwszego etapu zawierający molibden w ilości około 0,5 do około 3% wagowych w przeliczeniu na całą ilość wagową katalizatora.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator pierwszego etapu zawierający metal grupy VIb i mniej niż około 3% wagowych metalu grupy VIII w przeliczeniu na tlenek i w przeliczeniu na cały ciężar katalizatora.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugiej strefie reakcji temperaturę złoża utrzymuje się w zakresie od około 371°C do około 454°C, szybkość przestrzenną cieczy na godzinę w zakresie 0,2 objętości węgłowodoru na godzinę na objętość katalizatora dookoła 4 objętości węgłowodoru na godzinę na objętość katalizatora i ciśnienia w zakresie około 3,448–34,483 MPa.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że w drugiej strefie reakcji otrzymuje się przeciętną temperaturę złoża w zakresie 393–437°C przestrzenną szybkość cieczy na godzinę w zakresie około 0,3–2 objętości węgłowodoru na godzinę na objętość katalizatora i ciśnienie w zakresie 6,897–20,691 MPa.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator pierwszego etapu i katalizator drugiego etapu w stosunku objętościowym 5:1–1:10.

19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że katalizatory stosuje się w stosunku objętościowym 2:1–1:5.

FIG. 1

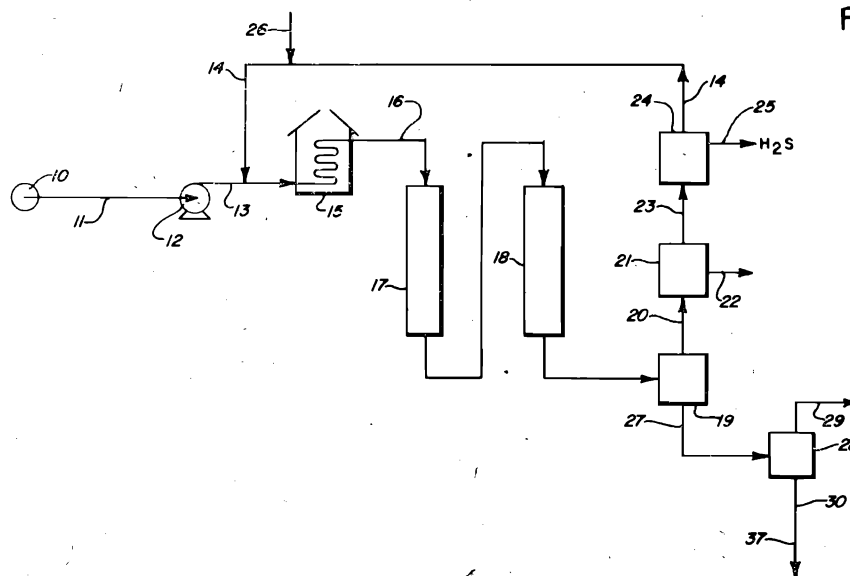


FIG. 2

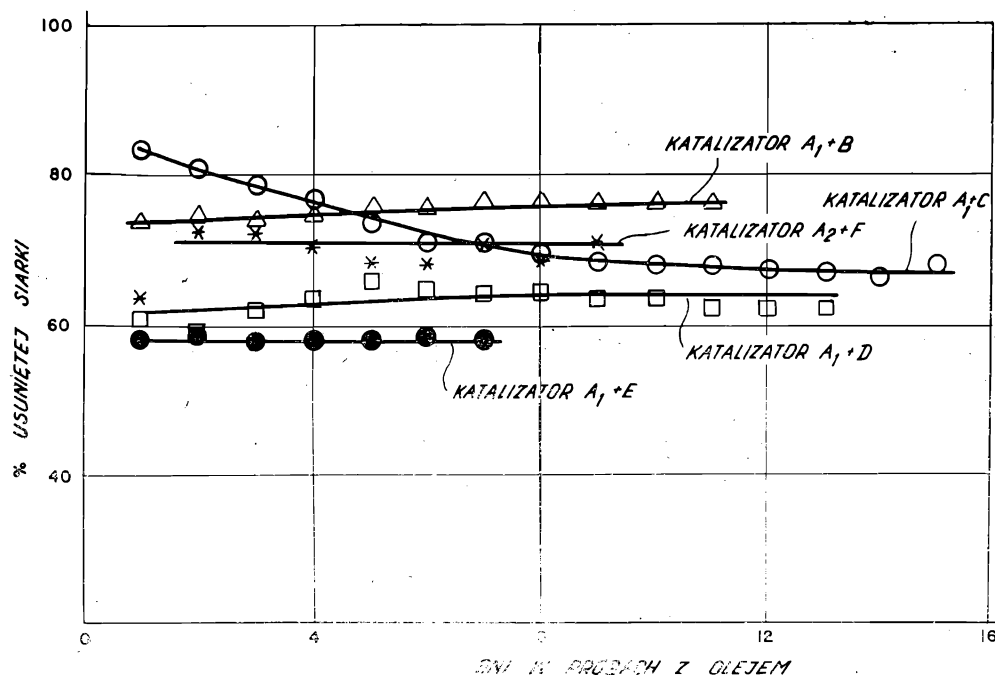


FIG. 3

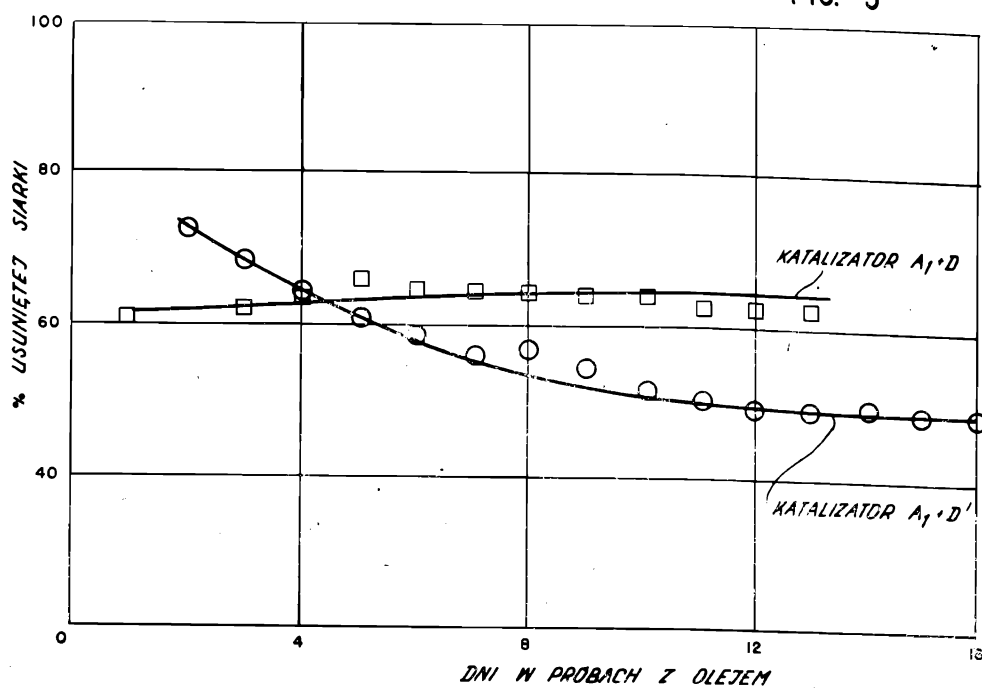


FIG. 4

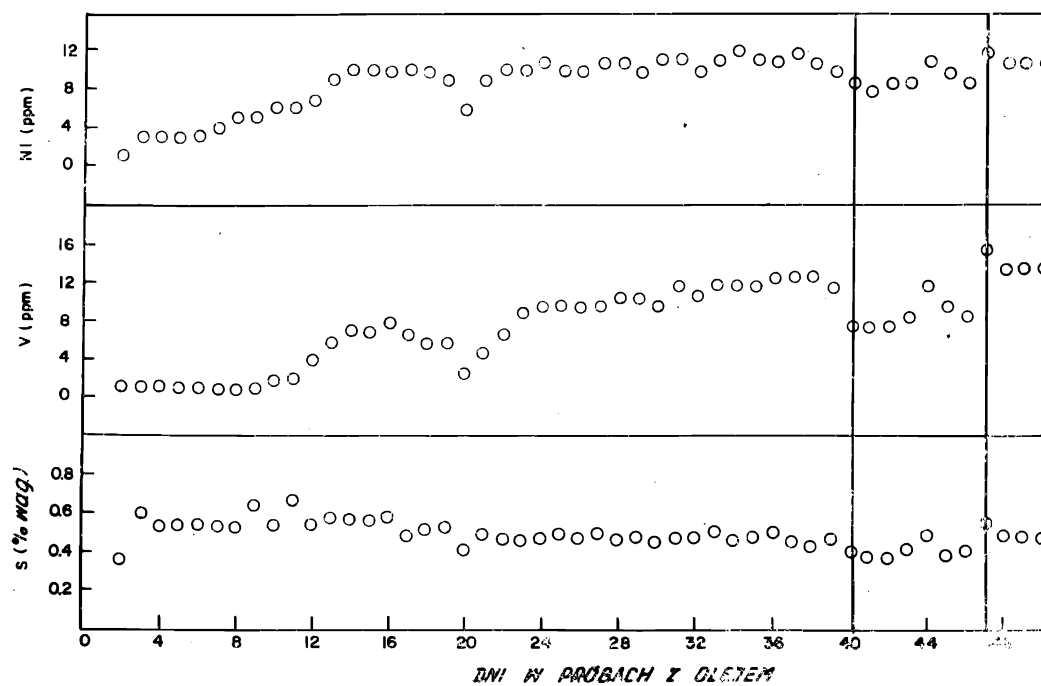


FIG. 5

