



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr

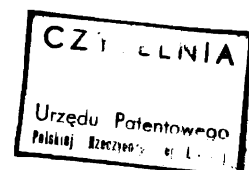
Int. Cl.³ C10G 23/02

Zgłoszono: 10.01.79 (P. 212702)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 11.08.80

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983



Twórcy wynalazku: Leonard Michael Quick, Albert Lloyd Hensley

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

Sposób katalitycznej obróbki wodorem ciężkich węglowodorów

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej obróbki wodorem ciężkich węglowodorów zawierających asfalteny, metale, związki azotowe 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 wytworzone z węgla, zawierają różne związki metaloorganiczne i asfalteny. Metalami najczęściej występującymi w takich węglowodorach są nikiel, wanad i żelazo. Metale te działają wysoce szkodliwie w różnych procesach przeróbki węglowodorów, takich jak hydrokraking, hydroodsiarczanie i krakowanie katalityczne. Metale i asfalteny powodują międzywęzłowe zatykanie złoża katalizatora i skracają okres jego użyteczności. Osady metali na katalizatorze zatrzymują i dezaktywują katalizator, a asfalteny zmniejszają podatność węglowodorów do odsiarczania. Katalizator, np. katalizator odsiarczania lub fluidalny katalizator krakowania, który jest wystawiony na działanie węglowodorów zawierających metale i asfalteny, szybko ulega dezaktywacji i trzeba go przedwcześnie usuwać z reaktora i zastępować świeżym katalizatorem.

Aczkolwiek procesy obróbki wodorem ciężkich węglowodorów, w tym również ciężkich węglowodorów surowych, zredukowanych węglowodorów surowych i pozostałości z ropy naftowej są znane, to jednak procesy przeróbki takich surowców na nieruchomym złożu katalizatora bez znacznego wytrącania asfaltenów i bez zatykania reaktora, a przy skutecznym usuwaniu metali i innych zanieczyszczeń, takich jak związki siarki i związku azotu, nie są rozpowszechnione. Wprawdzie ciężkie frakcje węglowodorów można stosować jako gorszej jakości paliwo lub jako źródło produktów typu asfaltu, to jednak obecne względy gospodarcze powodują konieczność poddawania takich węglowodorów obróbce wodorem, w celu usunięcia zagrożenia środowiska i wytwarzania w większym stosunku produktów dających się dalej wykorzystywać.

Wiadomo, że węglowodory naftowe można poddawać obróbce wodorem, np. odsiarczać, usuwać związek 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. Na przykład, z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 340 180 wiadomo, że ciężkie węglowodory zawierające jako zanieczyszczenia siarkę, produkty asfaltowe i związki metaliczne można poddawać obróbce wodorem w obecności katalizatora zawierającego opisane wyżej kombinacje metali i aktywowanego tlenku glinowego, których pory mają promień 0–30 nm i mniej niż 5% objętości tych porów stanowią pory o promieniu większym niż 10 nm, a pory o promieniu większym niż 8 nm stanowią mniej niż 10% tej objętości.

Z opisu patentowego St.Zjedn.Am nr 4016067 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 wykażać ilości odmiany δ i/ albo θ tego tlenku i przynajmniej 60% objętości porów stanowią pory o średnicy 10–20 nm, a co najmniej 5% tej objętości stanowią pory o średnicy większej niż 50 nm, a powierzchnia właściwa wynosi do około 110 m²/g. Drugi katalizator zawiera podobny składnik uwodorniający oraz ogniotrwały nośnik, korzystnie tlenek glinowy, a co najmniej 50, korzystnie zaś co najmniej 60% objętości porów stanowią pory o średnicy 3–10 nm, zaś powierzchnia właściwa wynosi co najmniej 150 m²/g.

W opisie patentowym St.Zjedn.Am. nr 2890 162 podano, że do odsiarczania, hydrokrakowania, hydroformowania węglowodorów naftenowych, alkilowania, reformowania ciężkich benzyn, izomeryzacji parafin i podobnych węglowodorów, do uwodorniania, odwodorniania i różnego rodzaju obróbki wodorem węglowodorów stanowiących pozostałości oraz innych produktów zawierających asfalt, można stosować katalizatory zawierające czynne składniki osadzone na tlenku glinowym, mające przeważnie średnicę porów 6–40 nm, jak również ewentualnie pory o średnicy powyżej 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 1051 341 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 ml/g do 1,8 ml/g i o powierzchni właściwej 138–200 m²/g, przy czym co najmniej 85% całkowitej porowatości jest wynikiem porów o średnicy 15–55 nm.

Opisy patentowe St.Zjedn.Am. nr nr 3 245 919 i 3 267 025 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 związku takiego metalu lub ich mieszanin, osadzone na γ -tlenku glinowym, wytworzonym przez suszenie i prażenie bemitu i mającym łącznie porowatość co najmniej około 0,5 ml/g, pochodzącą od porów o średnicy większej niż 8 nm.

Z opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 3 630 888 znane już traktowanie pozostałości węglowodorów 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 pochodzi od mikroporów i kanalików. Kanaliki te prowadzą do mikroporów i są rozmieszczone międzywęzłowo w całej strukturze mikroporowatej i część tych kanalików ma średnicę około 10–100 nm i objętość tej części kanalików stanowi 10–40% całkowitej objętości porów, zaś druga część kanalików ma średnicę większą niż 100 nm i objętość tych kanalików stanowi 10–40% 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 3 114 701 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 2 843 552 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 2 577 823 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 6–8.

Opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 3 265 615 ujawnia sposób wytwarzania katalizatora na nośniku o dużej powierzchni właściwej, takim jak tlenek glinowy. Nośnik ten nasycza się molibdenem amonu i następnie zanurza w roztworze siarczanu chromu, po czym suszy w ciągu nocy i redukuje za pomocą wodoru kolejno w

temperaturach: 288°C w ciągu 0,5 godziny i 510°C w ciągu 0,5 godziny. Zredukowany produkt siarczkuje się i stosuje w procesie obróbki ciężkiego oleju gazowego o temperaturze wrzenia 343–499°C.

Z opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 3956 105 znany jest proces obróbki wodorem frakcji ropy naftowej, takich jak asfaltowe oleje opałowe, przy użyciu katalizatora zawierającego metal z grupy VIB (chrom, molibden wolfram) metale z grupy VIII (nikiel, kobalt) i ogniotrwały tlenek nieorganiczny, taki jak tlenek glinu, krzemu, cyrkonu, toru, boru, chromu lub magnezu albo ich mieszaniny. Katalizator ten wytwarza się przez mieszanie na sucho silnie rozdrobnionego związku metalu z grupy VIB, związku metalu z grupy VIII i ogniotrwałego tlenku nieorganicznego, następnie peptyzowanie mieszaniny, nadawanie jej konsystencji ciasta, wytłaczanie i prażenie.

Opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 3640 817 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 3957 622 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 albo z mieszaniny tych tlenków.

Francuski opis patentowy nr 2 281 972 ujawnia przygotowanie katalizatora zawierającego tlenki kobaltu, molibdenu i/albo niklu na tlenku glinowym oraz 3–15% wagowych tlenku chromu. Katalizator ten stosuje się do rafinowania frakcji węglowodorów, zwłaszcza do hydroodsiarczania olejów opałowych otrzymanych przez próżniową destylację lub olejów pozostałościowych otrzymanych przez destylację pod ciśnieniem atmosferycznym. Nośnik katalizatora można wytwarzać przez równoczesne strącanie chromu i glinu.

Opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 3 162 596 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. Frakcję oleju gazowego następnie krakuje się katalitycznie.

Opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 3 180 820 ujawnia, że ciężkie węglowodorowe produkty wyjściowe 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 VB, VIB i VIII okresowego układu pierwiastków. Każdy z tych katalizatorów może być na nośniku lub bez nośnika. Korzystnie, pierwsza strefa zawiera nie osadzoną na nośniku zawieszinę olejową katalizatora, a druga strefa zawiera katalizator na nośniku w złożu nieruchomym, w zawieszinie lub w złożu fluidalnym. Nośnikiem katalizatora jest porowaty, ognioodporny, nieorganiczny tlenek, 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, krzemionka z tlenkiem cyrkonu, krzemionka z tlenkiem magnezu, tlenek glinu z tlenkiem tytanu i 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.

W opisach patentowych St.Zjedn.Am. nr nr 3 977 961 i 3 985 684 omówiono procesy hydrokonwersji ciężkich produktów surowych i olejów pozostałościowych, w których stosuje się jeden lub dwa katalizatory, z których każdy zawiera metal z grupy VIB 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 IVA, taki jak german, przy czym jego powierzchnia właściwa jest bardzo duża i bardzo wielka objętość porów. 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 15 nm, do około 25 nm. Jeżeli zaś przeciętna wielkość

cząstek katalizatora wynosi od około 0,102 cm do około 0,32 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 stanowią pory o średnicy od około 10 nm do około 20 nm, mniej niż 10% objętości porów stanowią pory o średnicy poniżej 5 nm, mniej niż około 25% objętości porów stanowią pory o średnicy powyżej 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.

Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 4 054 508 ujawnia proces odmetalizowywania i odsiarczania pozostałościowych frakcji olejowych przy użyciu 2 katalizatorów w 3 strefach. W pierwszej strefie olej kontaktuje się z główną częścią pierwszego katalizatora zawierającego metal z grupy VIB 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 co najmniej 5% objętości porów stanowią pory o średnicy większej niż 50 nm. W drugiej strefie stosuje się drugi katalizator, zawierający metal z grupy VIB 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% jego objętości porów stanowią pory o średnicy 3–10 nm. W trzeciej strefie stosuje się resztę pierwszego katalizatora.

Wynalazek umożliwia obróbkę wodorem ciężkich węglowodorów zawierających metale, asfalteny, związki azotu i związki siarki, przy czym zgodnie z wynalazkiem stosuje się katalizator o specyficznych właściwościach fizycznych, którego składnik uwodorniający zawiera molibden i chrom oraz ewentualnie kobalt.

Proces według wynalazku polega na tym, że wyjściowy produkt kontaktuje się w odpowiednich warunkach i w obecności wodoru z katalizatorem zawierającym składnik uwodorniający, w którego skład wchodzi molibden i chrom, tlenki lub siarczki tych metali albo mieszaniny tych składników, przy czym składnik ten jest osadzony na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach. W stosunku do całkowitej masy katalizatora zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO₃ wynosi od około 5% do około 15% wagowych, a zawartość chromu w przeliczeniu na Cr₂O₃ wynosi od około 5% do około 20% wagowych. Objętość porów katalizatora wynosi od około 0,4 ml/g do około 0,8 ml/g, jego powierzchnia właściwa wynosi od około 150 m²/g do około 300 m²/g, a przeciętna średnica porów od około 10 nm do około 20 nm. Katalizator ten może też zawierać kobalt i/albo tlenek i/albo siarczek kobaltu, przy czym zawartość kobaltu w przeliczeniu na CoO wynosi wówczas od około 0,1% do około 5% w stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora.

Katalizator stosowany w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można wytwarzać przez wyprażenie tlenku glinowego (pseudo-bemit) w powietrzu w temperaturze od około 427°C do około 760°C w ciągu około 0,5–2 godzin, w celu wytworzenia γ-tlenku glinowego, który następnie nasycy się jednym lub większą liczbą roztworów zawierających sole molibdenu i chromu rozkładające się pod wpływem ciepła.

Katalizator stosowany zgodnie z wynalazkiem ma 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 nm do około 10 nm, od około 10% do około 50% objętości porów w postaci porów o średnicy od około 10 nm do około 15 nm i do około 10% objętości porów w postaci porów o średnicy większej niż 15 nm.

Proces według wynalazku prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru wynoszącym od około 6,9 MPa do około 20,7 MPa, temperatura złoża katalizatora wynosi średnio od około 371°C do około 438°C, prędkość przepływu cieczy wynosi około 0,1–3 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i na 1 godzinę, a na 1 m³ węglowodoru zawraca się lub dodaje od około 356 m³ do około 2672 m³ wodoru.

Na rysunku przedstawiono schemat urządzenia do prowadzenia procesu według wynalazku.

Zgodnie z wynalazkiem przeróbce poddaje się ciężkie węglowodory zawierające asfalteny, metale, związki azotu i związki siarki. Zawartość niklu i wanadu może być niewielka, np. może wynosić mniej niż 40 ppm (części na milion), ale może też być większa nawet niż 1000 ppm niklu i wanadu razem, a zawartość asfaltenów może wynosić do około 25% wagowych. Jeżeli surowiec zawiera nikiel i wanad łącznie w ilości zbyt dużej, albo jeżeli zawartość asfaltenów jest zbyt wysoka, to można go poddawać wstępnej obróbce, w celu zmniejszenia ilości danych zanieczyszczeń. Taka 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, dalszą przeróbkę zgodnie z wynalazkiem.

Surowce przerabiane korzystnie sposobem według wynalazku często zawierają znaczne ilości składników o temperaturze wrzenia powyżej 538°C. Przykładami takich surowców są oleje surowe, oleje surowe

pozbawione lżejszych 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.

Nikiel występuje w postaci rozpuszczalnych związków metaloorganicznych w większości surowych olejów i frakcjach pozostałościowych. Obecność kompleksów niklu z porfiryną lub 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 wodorem lub proces hydrokrakowania, gdyż katalizator ulega dezaktywacji i zaklejaniu, a osadzanie się niklu w międzyczłonach 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 wyjściowych 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 produktu surowego odpędza się frakcje o temperaturze wrzenia niższej od około 232–316°C. Jeżeli taką pozostałość poddaje się dalszym procesom, to metale te działają szkodliwie na katalizator, wobec którego procesy te są prowadzone. Należy zaznaczyć, że związki zawierające nikiel działają na katalizatory szkodliwie w stopniu silniejszym 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 lub siarczków, albo w postaci soli rozpuszczalnych, lub też wielkocząsteczkowych związków metaloorganicznych, w tym również naftenianów i związków porfiryńowych lub ich pochodnych. Jeżeli zawartość niklu i wanadu jest zbyt wysoka, to surowiec taki zawsze można odmetalizowywać w pewnym stopniu przed poddaniem go procesowi według wynalazku.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że obróbkę wodorem ciężkiego węglowodoru zawierającego metale, asfalteny, związki azotu i związki siarki, mającą na celu zmniejszenie zawartości tych zanieczyszczeń, prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego składnik uwodorniający, który zawiera metaliczny molibden i chrom, tlenki lub siarczki tych metali albo mieszaniny tych składników, osadzone na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach, przy czym w stosunku do całkowitej masy katalizatora zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO_3 wynosi od około 5% do około 15% wagowych, zawartość chromu w przeliczeniu na Cr_2O_3 wynosi od około 5% do około 20% wagowych, objętość porów katalizatora wynosi od około 0,4 do około 0,8 ml/g, jego powierzchnia właściwa wynosi od około 150 do około 300 m^2/g , a przeciętna średnica porów wynosi od około 10 nm, do około 20 nm.

Katalizator stosowany zgodnie z wynalazkiem może także zawierać składnik uwodorniający, w którego skład wchodzi również metaliczny kobalt, tlenek lub siarczek kobaltu, albo mieszaniny tych składników, przy czym zawartość kobaltu w przeliczeniu na CoO wynosi od około 0,1 do około 5% wagowych w stosunku do całkowitej masy katalizatora.

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:

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

w którym:

APD oznacza przeciętną średnicę porów w Å,

PV oznacza objętość porów w ml/g i

SA oznacza powierzchnię właściwą w m^2/g .

Rozkład wielkości porów jest rozkładem oznaczonym za pomocą przyrządu Digisorb 2500, przy użyciu metody desorpcji azotu.

W procesie według wynalazku katalizator przejawia dobrą aktywność w odniesieniu do demetalizowania i umiarkowaną w odniesieniu do odsiarczania, a stosowany w wysokiej temperaturze i/ albo pod niezbyt wysokim ciśnieniem, np. około 8,37 MPa, jest odporny na dezaktywację.

Składnikiem uwodorniającym katalizatora stosowanego zgodnie z wynalazkiem jest szczególnie składnik zawierający molibden i chrom, ale zgodnie z wynalazkiem można też prowadzić proces w obecności katalizatora, który jako składnik uwodorniający zawiera również i kobalt. Korzystnie stosuje się katalizator, w którym w stosunku do jego całkowitej masy zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO_3 wynosi od około 7% do około 13% wagowych, zawartość chromu w przeliczeniu na Cr_2O_3 wynosi od około 6% do około 15% wagowych, a zawartość kobaltu, jeżeli jest on obecny, wynosi w przeliczeniu na CoO od około 1% do około 3% wagowych.

Katalizator stosowany w procesie według wynalazku zawiera katalitycznie aktywny tlenek glinowy o dużych porach. Jego objętość porów powinna być większa niż $0,4 \text{ ml/g}$, powierzchnia właściwa większa niż $150 \text{ m}^2/\text{g}$, a przeciętna średnica porów większa niż 10 nm . Przykładem takiego tlenku glinowego jest tlenek glinowy wytwarzany przez firmę American Cyanamid Company pod nazwą Aero-100.

Katalizator stosowany zgodnie z wynalazkiem można wytwarzać przez nasycanie metalami odpowiedniego, katalitycznie aktywnego tlenku glinowego o dużych porach. Do nasycania można stosować jeden lub większą liczbę roztworów takich związków odpowiednich metali, które rozkładają się pod wpływem ciepła. Nasycać można stosując jeden tylko roztwór tych związków, albo kolejno roztwory zawierające te związki. Nasycony nośnik suszy się w temperaturze wynoszącej co najmniej 121°C w ciągu co najmniej 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 $427\text{--}760^\circ\text{C}$ 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 ma objętość porów od około 0,4 do około $0,8 \text{ ml/g}$, powierzchnię właściwą od około 150 do około $300 \text{ m}^2/\text{g}$ i przeciętną średnicę porów od około 10 nm do około 20 nm . Korzystnie objętość porów katalizatora wynosi od około 0,5 do około $0,7 \text{ ml/g}$, powierzchnia właściwa od około 150 do $250 \text{ m}^2/\text{g}$ i przeciętna średnica porów od około 11 nm 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 nm do około 10 nm , od około 10% do około 50% objętości porów powinny stanowić pory o średnicy od około 10 nm do około 15 nm i do około 10% objętości porów powinny stanowić pory o średnicy większej niż 15 nm .

Sposób według wynalazku jest szczególnie użyteczny do obróbki wodorem ciężkich węglowodorów, takich jak pozostałości ropy naftowej poddawanej przeróbce pod ciśnieniem atmosferycznym lub zmniejszonym, oleje z piasków bitumicznych i pozostałości po przeróbce takich olejów oraz ciekłe produkty wytwarzane z węgla. Poza tym można tym sposobem poddawać korzystnie obróbce wodorem produkty destylacji ropy naftowej, takie jak oleje gazowe, produkty pierścieniowe i oleje opałowe. Jeżeli zawartość niklu i wanadu w tych surowcach jest zbyt duża, albo zawartość asfaltenów nadmierna, to można te produkty wyjściowe poddawać obróbce wstępnej, jak opisano wyżej.

Proces według wynalazku przy obróbce wodorem ciężkich węglowodorów, np. pozostałości ropy naftowej, prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem wodoru od około $6,9 \text{ MPa}$ do około $20,7 \text{ MPa}$, w temperaturze złoża wynoszącej średnio od około 371°C do około 438°C , przy prędkości przepływu ciekłego węglowodoru wynoszącej od około 0,1 do około 3 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, a wodór zawraca się lub dodaje w ilości od około 356 m^3 do około 2672 m^3 na 1 m^3 węglowodoru. Korzystnie stosuje się cząstkowe ciśnienie wodoru od około $8,27 \text{ MPa}$ do około $13,8 \text{ MPa}$, średnią temperaturę złoża katalizatora od około 388°C do około 432°C i prędkość przepływu ciekłego węglowodoru wynoszącą od około 0,4 do około 1 objętości na 1 objętość katalizatora i godzinę, a wodór zawraca się lub dodaje w ilości od około 890 m^3 do około 1780 m^3 na 1 m^3 węglowodoru.

Gdy sposobem według wynalazku przerabia się produkty destylacji węglowodorów, to stosuje się cząstkowe ciśnienie wodoru od około $1,4 \text{ MPa}$ do około $20,7 \text{ MPa}$, średnią temperaturę złoża katalizatora od około 316°C do około 427°C , prędkość przepływu cieczy wynoszącą od około 0,4 do około 6 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, a wodór zawraca się lub dodaje w ilości od około 178 m^3 do około 1780 m^3 na 1 m^3 węglowodoru. Produkty destylacji węglowodorów korzystnie poddaje się procesowi według wynalazku przy cząstkowym ciśnieniu wodoru od około $1,4 \text{ MPa}$ do około $8,27 \text{ MPa}$, utrzymując średnią temperaturę złoża od około 316°C do około 399°C , stosując prędkość przepływu węglowodoru wynoszącą od około 0,5 do około 4 objętości węglowodoru na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, a wodór zawraca się lub dodaje w ilości od około 178 m^3 do około 1069 m^3 na 1 m^3 węglowodoru.

Sposób według wynalazku opisano poniżej w odniesieniu do rysunku, przedstawiającego przykład schematu urządzenia do prowadzenia procesu według wynalazku. Na rysunku tym pominięto urządzenia i przyrządy pomocnicze, takie jak pompy, sprężarki, wymienniki ciepła, zawory itp.

Pozostałość po destylacji arabskiej ropy naftowej pod zmniejszonym ciśnieniem, zawierającą 4% wagowe siarki, mniej niż 0,5% wagowe azotu i mniej niż 100 ppm niklu i wanadu prowadzi się ze zbiornika 10

przewodem 11, przez pompę 12 do przewodu 13. Strumień zawracanego gazu zawierającego wodór i omówionego poniżej kieruje się przewodem 14 do przewodu 13, w którym miesza się ze strumieniem węglowodorów. Zmieszany strumień węglowodorów z wodorem wprowadza się do pieca 15, w którym ogrzewa się go do temperatury od około 404°C do około 416°C, a następnie prowadzi przewodem 16 do strefy reakcyjnej 17.

Reakcyjna strefa 17 obejmuje jeden lub większą liczbę reaktorów, z których każdy zawiera jedno złożo lub większą liczbę złożów katalizatora. W skład katalizatora wchodzi składnik uwodorniający, zawierający w stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora od około 5% do około 15% molibdenu w przeliczeniu na MoO_3 i od około 5% do około 20% chromu w przeliczeniu na Cr_2O_3 . Molibden i chrom są osadzone na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach i występują w postaci metali lub też ich tlenki albo siarczki lub mieszaniny tych składników. Objętość porów katalizatora wynosi od około 0,4 do około 0,8 ml/g, jego powierzchnia właściwa wynosi od około 150 do około 300 m^2/g , przeciętna średnica porów wynosi od około 10 nm do około 20 nm, przy czym do około 10% objętości całkowitej porów stanowią pory o średnicy od 0 nm do około 5 nm, od około 30% do około 80% objętości porów stanowią pory o średnicy od około 5 nm do około 10 nm, od około 10% do około 50% objętości porów stanowią pory o średnicy od około 10 nm do około 15 nm i do około 10% objętości porów stanowią pory o średnicy większej niż 15 nm.

Proces prowadzi się przy cząstkowym ciśnieniu wodoru wynoszącym od około 8,27 MPa, temperatura złoża katalizatora wynosi średnio od około 404°C do około 416°C, węglowódor przepływa z prędkością wynoszącą od około 0,4 do około 0,8 objętości na 1 objętość katalizatora i godzinę, a wodór zawraca się w ilości od około 890 m^3 do około 1425 m^3 na 1 m^3 węglowodoru.

Odpyływ ze strefy 17 kieruje się przewodem 18 do rozdzielacza 19, w którym gaz oddziela się od cieczy w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem, takimi jak panujące w strefie reakcji. W rozdzielaczu 19 gaz zawierający wodór oddziela się od reszty odcieku i przewodem 20 gaz ten wprowadza się po ochłodzeniu do rozdzielacza 21, w którym skroplone lekkie węglowodory oddziela się od gazu zawierającego wodór i odprowadza z urządzenia przewodem 22. Gaz zawierający wodór kieruje się przewodem 23 do płuczki 24, z której przewodem 25 odprowadza się siarkowódor. Wyplukany gaz zawierający wodór odprowadza się z płuczki przewodem 14, w którym w razie potrzeby uzupełnia się go świeżym wodorem, doprowadzanym przewodem 26, a następnie wprowadza do przewodu 13, jak opisano wyżej.

Ciecz oddzieloną w rozdzielaczu 19 prowadzi się przewodem 27 do bębna 28 do rzutowego odparowywania, pracującego w wysokiej temperaturze. W bębnie tym ciśnienie cieczy redukuje się do atmosferycznego, utrzymując temperaturę od około 371°C do około 427°C. W tych warunkach w bębnie 28 odparowują rzutowo lekkie węglowodory, zawierające nie tylko naftę, ale i destylaty o temperaturze wrzenia od około 288°C do około 316°C, takie jak oleje opałowe. Destylaty te odprowadza się z układu przewodem 29. W stosunku wagowym do masy surowca wprowadzonego do przerobu te lekkie węglowodory stanowią od około 1% do około 4% węglowodorów o 4 atomach węgla, od około 2% do około 5% ciężkiej benzyny (węglowodory o 5 atomach węgla i o temperaturze wrzenia do 182°C) oraz od około 10% do około 15% węglowodorów o temperaturze wrzenia 182–343°C. Destylaty te kieruje się do magazynu lub do innego przerobu.

Cieęższe węglowodory oddzielone od lżejszych, to jest mające temperaturę wrzenia powyżej około 316°C, stanowiące od około 60% do około 90% wagowych surowca wprowadzonego do przerobu, odprowadza się z bębna 28 przewodem 30 i kieruje do innego przerobu lub stosuje jako ciężkie paliwo przemysłowe o małej zawartości siarki. Ten ciekły produkt zawiera od około 0,6% do około 1,2% wagowych siarki, od około 1,0% do około 3,0% wagowych asfaltenów i od około 5 ppm do około 15 ppm niklu i wanadu. Poza tym, ponad 50% surowca o temperaturze wrzenia wyższej niż 538°C ulega w opisany wyżej sposób przemianie w produkt o temperaturze wrzenia niższej niż 538°C. Ciecz tę kieruje się przewodem 31 do pieca 32 lub innego urządzenia do ogrzewania, w którym ogrzewa się ją do temperatury 427°C i przewodem 33 kieruje do wieży 34 pracującej pod zmniejszonym ciśnieniem. W wieży 34 próżniowy olej gazowy oddziela się od pozostałości stanowiącej paliwo o małej zawartości siarki i kieruje przewodem 35 do magazynu lub do nie uwidocznionego na rysunku urządzenia do krakowania znanymi metodami. Pozostałe paliwo o małej zawartości siarki odprowadza się przewodem 36 do magazynu lub do innych procesów, w których może być stosowane jako źródło energii.

Można też prowadzić proces w ten sposób, że odprowadzone z bębna 28 przewodem 30 produkty o temperaturze wrzenia powyżej 316°C kieruje się przewodem 37 do nie uwidocznionego na rysunku urządzenia do katalitycznego krakowania.

Wynalazek zilustrowano w niżej podanych przykładach.

Przykład I. Przygotowuje się katalizator, zwany dalej katalizatorem A, zawierający w stosunku wagowym do jego całkowitej masy 8,3% MoO_3 i 8,3% Cr_2O_3 , osadzony na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach. W tym celu, 40,8 g tlenku glinowego Aero-100 o wielkości cząstek 1,17–0,83 mm,

wyprażonego w powietrzu w temperaturze około 649° w ciągu 2 godzin, nasycy się roztworem dwuchromianu amonowego i molibdenianu amonowego. Roztwór ten przygotowuje się przez rozpuszczenie 6,8 g dwuchromianu amonowego i 5,3 g molibdenianu amonowego w 40 ml destylowanej wody. Nasycony tlenek glinowy suszy się pod lampą grzejącą w statycznym powietrzu w ciągu nocy, usuwając nadmiar wody, po czym wypraża się w statycznym powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 2 godzin. Otrzymany katalizator A stosuje się w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku.

Przykład II. W celach porównawczych, jako katalizator stosuje się produkt firmy American Company znany pod nazwą HDS-2A, zawierający 3% wagowe CoO i 13% wagowych MoO₃ na nośniku z tlenku glinowego. Katalizator ten oznacza się dalej jako katalizator B.

Przykład III. Jako drugi katalizator stosuje się w celach porównawczych katalizator produkcji firmy Nalco Chemical Company, zawierający około 3% wagowe CoO i 13% wagowych MoO₃ na nośniku z tlenku glinowego. Katalizator ten oznacza się dalej jako katalizator C. W tablicy 1 zestawiono właściwości katalizatorów A, B i C oraz opisanych niżej katalizatorów D, E, F, i G.

W tablicy 1 jako katalizator D zamieszczono tlenek glinowy stosowany jako nośnik w katalizatorze A. Jak widać z tablicy, wprowadzenie metali do tlenku glinowego nie wpłynęło wyraźnie na rozkład wielkości porów, na objętość całkowitą porów, ani na przeciętną średnicę porów tlenku glinowego.

Przykład IV. W celu wykazania wpływu, jaki różne zawartości tlenku chromu wywierają na właściwości katalizatora zawierającego około 9% wagowych tlenku molibdenu na nośniku z tlenku glinowego Aero-100, wytwarza się 3 katalizatory E, F i G. Katalizatory te wytwarza się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, ale stosując ilości metali podane w tablicy 1. Dane zamieszczone w tej tablicy świadczą o tym, że osadzenie różnych ilości metali na tlenku glinowym nie wpływa w znacznym stopniu na fizyczne właściwości katalizatorów.

Przykład V. Opisane wyżej katalizatory stosowano przy przerobieniu pozostałości po destylacji arabskiej ropy naftowej pod zmniejszonym ciśnieniem, mającej skład podany w tablicy 2.

Wszystkie próby prowadzono w urządzeniu zmontowanym na stole roboczym, 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 średnicy wewnętrznej 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. Węglowodorowy surowiec doprowadzano do urządzenia za pomocą pompy waporowej typu Ruska. Katalizator o wielkości cząstek 1,17–0,83 mm osadzony był na cząstkach alundu o wielkości 2,38–2,00 mm i w każdej próbie stosowano około 20 ml złoża katalizatora, co stanowiło złożo o długości około 25,4–30,5 cm. W każdej z prób na złożu katalizatora umieszczono warstwę alundu o cząstkach wielkości 2,38–2,00 mm. Katalizator umieszczono w pierścieniowej przestrzeni pomiędzy elementem grzejnym i wewnętrzną ścianką reaktora. Przed umieszczeniem w reaktorze katalizator prażono w nieruchomym powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 1 godziny, po czym chłodzono go w ekzykatorze i następnie wkładano do reaktora.

Katalizator poddawano w reaktorze wstępnej obróbce, a mianowicie utrzymywano reaktor w temperaturze 149°C i prowadzono przez katalizator gazową mieszaninę zawierającą 8% molowych siarkowodoru w wodorze. Mieszaninę tę prowadzono z prędkością 28,3 litra/godzinę, pod ciśnieniem 3,5 MPa i w temperaturze około 149°C. Po upływie 10–15 minut podwyższano temperaturę do 204°C i po upływie dalszej godziny, gdy przez układ przeprowadzono co najmniej 28,3 litra gazowej mieszaniny, podwyższano temperaturę do 371°C i w tej temperaturze prowadzono dalej gazową mieszaninę w ciągu 1 godziny, przeprowadzając co najmniej 28,3 litra mieszaniny. Następnie przerwano doprowadzanie gazowej mieszaniny i rozpoczęto wprowadzanie wodoru pod ciśnieniem 8,37 MPa, z prędkością około 17 litrów/godzinę, przy czym utrzymywano średnią temperaturę złoża katalizatora 404°C. Następnie rozpoczęto wprowadzanie węglowodoru w ilości 0,59 objętości na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę. Odciek z reaktora gromadzono w odbieralniku ciekłego produktu, a produkty gazowe przepuszczano przez odbieralnik i przez zawór regulujący ciśnienie, a następnie przez miernik mokry do odpowiedniego przewodu odprowadzającego. Po upływie 1–3 dni średnią temperaturę katalizatora podwyższano do 416°C, a po upływie dalszych 3–5 dni do około 427°C.

Próbki produktu z odbieralnika poddawano analizie i wyniki analiz podano w tablicy 3. Próbki te pobierano z odbieralnika w okresie 5–9 dni od rozpoczęcia właściwego procesu, prowadzonego, o ile nie zaznaczono inaczej, przy prędkości przepływu węglowodoru wynoszącej 0,59 objętości na 1 objętość katalizatora i 1 godzinę, przy temperaturze katalizatora 427°C i pod ciśnieniem 837 MPa.

Wyniki podane w tablicy 3 świadczą o tym, że w próbie prowadzonej przy użyciu katalizatora A, to jest zgodnie z wynalazkiem, świadczą o wyższości tego procesu nad dwoma pozostałymi, prowadzonymi z użyciem innych katalizatorów. Mianowicie, postępując zgodnie z wynalazkiem usuwa się nikiel lepiej, usuwanie wanadu jest takie same, stopień przemiany asfaltenu jest wyższy i lepsza przemiana surowca o temperaturze wrzenia powyżej 538°C, natomiast usuwanie siarki jest gorsze niż przy użyciu znanych

katalizatorów. Dane uzyskane w próbach 1, 4, 5 i 6 wykazuje, że obecność Cr_2O_3 w katalizatorze powoduje lepsze usuwanie metali i siarki oraz sprzyja przemianie asfaltenu i przemianie frakcji o temperaturze wrzenia wyższej od 538°C na produkt o niższej temperaturze wrzenia.

Przykład VI. Wytwarza się katalizator oznaczony dalej jako katalizator H, zawierający w stosunku wagowym 1,1% CoO , 8,2% MoO_3 , 8,2% Cr_2O_3 , osadzony na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach. W tym celu, 63,8 g tlenku glinowego Aero-100 wyprażonego w powietrzu w temperaturze 649°C w ciągu 2 godzin, o wielkości cząstek 1,17–0,83 mm, nasycy się roztworem zawierającym dwuchromian amonowy i molibdenian amonowy. Rozwór ten przygotowuje się rozpuszczając 10,6 g dwuchromianu amonowego i 8,3 g molibdenianu amonowego w 80 ml destylowanej wody. Tlenek glinu dodaje się do tego roztworu i mieszanie pozostawia na noc, po czym nasycony tlenek glinowy się przez nagrzewanie lampą w nieruchomym powietrzu w ciągu do około 2 godzin i następnie wypraża w nieruchomym powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 2 godzin. Połowę otrzymanego katalizatora nasycy się przez zanurzenie na okres nocy w roztworze zawierającym 1,2 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 40 ml destylowanej wody. Następnie suszy się produkt z pomocą lampy w nieruchomym powietrzu w ciągu około 2 godzin i wypraża w nieruchomym powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 2 godzin, otrzymując katalizator, który korzystnie stosuje się w procesie według wynalazku. Właściwości tego katalizatora podano w tablicy 4.

Przykład VII. Wytwarza się katalizator określany dalej jako katalizator I, zawierający w stosunku wagowym 3,1% CoO , 8,1% MoO_3 i 8,1% Cr_2O_3 . Katalizator ten wytwarza się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie VI, ale stosując odpowiednie ilości metali. Katalizator I, którego właściwości podano w tablicy 4, jest katalizatorem korzystnie stosowanym w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku.

Przykład VIII. Katalizatory H i I próbowano prowadząc w ich obecności przerób pozostałości po destylacji arabskiej ropy naftowej pod zmniejszonym ciśnieniem o składzie podanym w tablicy 2. Próby prowadzono w sposób opisany w przykładzie V, a wyniki podano w tablicy 5, w której w celach porównawczych zamieszczono również wyniki prób 1, 2 i 3 podane wyżej w tablicy 3.

Liczby podane w tablicy 5 świadczą o tym, że próba nr 7, prowadzona zgodnie z korzystnym wariantem sposobu według wynalazku, daje rezultaty lepsze od uzyskiwanych we wszystkich innych próbach, a mianowicie dobre odsiarczenie, dobre usuwanie niklu, lepsze usuwanie wanadu, wyższy stopień przemiany asfaltenu i wyższy stopień o niższej temperaturze wrzenia.

W próbie nr 8, prowadzonej również zgodnie z wynalazkiem, stosuje się katalizator zawierający więcej kobaltu (3,1% wagowo CoO) niż katalizator A (1,1% CoO), ale i ta większa zawartość mieści się w podanych wyżej granicach zawartości CoO w katalizatorze stosowanym zgodnie z wynalazkiem (0,1–5% CoO w stosunku wagowym). Zwiększona zawartość kobaltu poprawia zdolność katalizatora do odsiarczania, ale nieco obniża zdolność usuwania metali, stopień przemiany asfaltenu i stopień przemiany frakcji o temperaturze wrzenia powyżej 538°C na frakcje o niższej temperaturze wrzenia.

W próbie nr 1 stosuje się katalizator zawierający chrom i molibden, ale nie zawierający kobaltu. Brak kobaltu powoduje niższy stopień odsiarczania, przemiany asfaltenu i frakcji wrzącej w temperaturze powyżej 538°C , ale nieco lepsze usuwanie metali.

W próbach 2 i 3 stosuje się znane katalizatory, uzyskując zasadniczo takie same odsiarczenie jak w procesie według wynalazku, ale gorsze usuwanie metali, niższy stopień przemiany asfaltenu i niższy stopień przemiany frakcji o temperaturze wrzenia powyżej 538°C w frakcje o niższej temperaturze wrzenia.

Świadczy to o tym, że sposób obróbki wodorem ciężkich węglowodorów według wynalazku daje znaczne korzyści w porównaniu ze znanymi sposobami i że stosując zgodnie z wynalazkiem katalizator, który oprócz dwóch metali z grupy VIB okresowego układu pierwiastków, mianowicie chromu i molibdenu, zawiera również i dodatek niewielkiej ilości kobaltu, umożliwia się nieoczekiwanie skuteczne przerabianie ciężkich węglowodorów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej obróbki wodorem ciężkich węglowodorów zawierających metale, asfaltyny, związki azotu i związki siarki, w celu zmniejszenia zawartości tych zanieczyszczeń, polegający na kontaktowaniu tych węglowodorów z katalizatorem w obecności wodoru i w odpowiednich warunkach, **znamienny** tym, że ciężkie węglowodory kontaktuje się z katalizatorem zawierającym składnik uwodorniający, w którego skład wchodzi molibden i chrom, tlenki lub siarczki tych metali albo mieszaniny tych składników, przy czym składnik uwodorniający jest osadzony na katalitycznie aktywnym tlenku glinowym o dużych porach i w stosunku wagowym do całkowitej masy katalizatora zawartość molibdenu w przeliczeniu na MoO_3 wynosi 5–15%, a zawartość chromu w przeliczeniu na Cr_2O_3 wynosi 5–20% i całkowita objętość porów katalizatora wynosi 0,4–0,8 ml/g, jego powierzchnia właściwa wynosi 150–300 m^2/g i przeciętna średnica porów wynosi 10–20 nm.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony przez prażenie pseudo-bemitu w nieruchomym powietrzu w temperaturze 427–760°C w ciągu 0,5–2 godzin i następnie nasycanie otrzymanego γ -tlenku glinowego jednym lub większą liczbą wodnych roztworów soli molibdenu i chromu rozkładających się pod wpływem ciepła.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym do około 10% jego 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.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym do około 10% jego 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 stanowią pory o średnicy około 10–15 nm i do około 10% objętości stanowią pory o średnicy większej niż 15 nm.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator zawierający składnik uwodorniający, w którego skład wchodzi również kobalt, tlenek lub siarczek kobaltu albo mieszanina tych składników w ilości wynoszącej w stosunku wagowym do masy katalizatora 0,1–5% wagowym w przeliczeniu na CoO.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony przez prażenie pseudo-bemitu w nieruchomym powietrzu w temperaturze 427–760°C w ciągu 0,5–2 godzin i następnie nasycenie otrzymanego γ -tlenku glinowego jednym lub większą liczbą wodnych roztworów soli molibdenu, chromu i kobaltu ulegających rozkładowi pod wpływem ciepła.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym do około 10% jego całkowitej objętości 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.

8. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym do około 10% jego 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.

Tablica 1

Katalizator	A	B	C	D	E	F	G
Składnik uwodorniający zawiera w							
% wagowych:							
CoO	—	3	3	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	8,3	—	—	—	—	5,2	15,4
MoO ₃	8,3	13	13	—	9	8,6	7,7
Właściwości fizyczne:							
Powierzchnia właściwa m ² /g	208	330	284	222	201	197	198
Objętość porów ml/g	0,60	0,61	0,61	0,73	0,66	0,60	0,59
Przeciętna średnica porów nm	11,6	7,3	8,6	13,1	13,0	12,2	11,9
% całkowitej objętości porów w po-							
staci porów o średnicy:							
–5 nm	6,3	26,7	14,2	1,4	3,1	2,2	2,7
5–10 nm	69,5	58,8	76,3	56,7	68,0	64,8	65,8
10–15 nm	23,1	4,3	2,1	36,6	27,8	30,6	30,2
15–20 nm	0,4	1,6	0,7	1,6	0,2	0,8	0,2
20–30 nm	0,3	2,1	1,1	1,4	0,3	0,7	0,3
30–40 nm	0,1	0,8	0,8	0,4	0,1	0,2	0,1
powyżej 40 nm	0,3	5,7	4,8	1,9	0,5	0,6	0,5

Tablica 2

Zawartość węgla, % wagowe	84,91
Zawartość wodoru, % wagowe	10,61
Stosunek atomowy H7C	1,499
Zawartość azotu, % wagowe	0,34
Zawartość siarki, % wagowe	4,07
Zawartość niklu, ppm	17,5
Zawartość wanadu, ppm	51,1
Fracja o temperaturze wrzenia poniżej 538°C	13,6
Zawartość węgla w osadzie dennym, % wagowe	15,2
Ciężkość, °API	8,8
Ciężar właściwy, g/m w temperaturze 15°C	1,0080
Zawartość asfaltenów, % wagowe	8,0
Zawartość olejów, % wagowe	39,2
Zawartość żywic, % wagowe	52,8
Stosunek zawartości żywic do asfaltenów	6,6

Tablica 3

Numer próby	1	2	3	4	4	5	6
Katalizator	A	B	C	E	E	F	G
Temperatura, °C	427	427	416	416	427	427	427
Ciśnienie, MPa	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37
Prędkość przepływu, jednostki objętości węglowodoru na 1 jednostkę objętości katalizatora i 1 godzinę	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
% usuniętej siarki	65,4	77,4	85	59	60,5	60	69,6
% usuniętego niklu	85	43	48	40	64	64	78
% usuniętego wanadu	92,5	94,9	57	79	81	87	90,6
% przemiany asfaltenu	70	68,8	54	67,5	66	70	71
Ciężkość cieczy, °API	20,1	19,9	20,4	17,5	19,3	17,6	21,1
Ciężar właściwy, g/ml w temperaturze 15°C	0,9328	0,9341	0,9310	0,9491	0,9378	0,9485	0,9267
% przemiany surowca o temperaturze wrzenia powyżej 538°C	59,1	47,3	40	—	53	60,6	58,6
Liczba dni od rozpoczęcia procesu	6	7	7–18 ¹⁾	5	9	10	7

¹⁾ oznacza próbkę złożoną z produktów uzyskanych w dniach pracy 7–18.

Katalizator	H	I
Składnik uwodniający zawiera w % wagowych:		
CoO	1,1	3,1
Cr ₂ O ₃	8,2	8,1
MoO ₃	8,2	8,1
Właściwości fizyczne		
Powierzchnia właściwa, m ² /g	176	186
Objętość porów, ml/g	0,55	0,56
Przeciętna średnica porów, nm	12,5	12,0
% całkowitej objętości porów w postaci porów o średnicy:		
0- 5 nm	3,9	4,7
5-10 nm	66,3	65,4
10-15 nm	28,9	29,1
15-20 nm	0,3	0,3
20-30 nm	0,3	0,3
30-40 nm	0,1	0,1
40-60 nm	0,2	0,1

Tablica 5

Numer próby	7	8	1	2	3
Katalizator	H	I	A	B	C
Warunki procesu:					
temperatura, °C	427	427	427	427	416
ciśnienie, MPa	8,37	8,37	8,37	8,37	8,37
Prędkość przepływu w jednostkach objętości wę- głowodoru na 1 jednostkę objętości katalizatora i 1 godzinę	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
Dzień pobrania próby	9	9	6	7	7-18 ¹⁾
% usuniętej siarki	75	83	65	77	85
% usuniętego niklu	79	73	85	43	48
% usuniętego wanadu	93	86	93	95	57
% przemiany asfaltenu	79	75	70	69	54
% przemiany surowca o temperaturze wrzenia po- wyżej 538°C	66	50	59	47	40
Ciężkość cieczy, °API	20,9	20,7	20,1	19,9	20,4
Ciężar właściwy, g/ml w temperaturze 15°C	0,9280	0,9292	0,9328	0,9341	0,9310

¹⁾ średnia z próbek pobranych w dniach 7-18.

