

394789

Pat. Cl⁶

公告本

申請日期	85.2.13
案號	85101764
類別	C10G45/02, 45/04

A4
C4

394789

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	殘留油中除去金屬的方法
	英 文	Process for the demetallation of residual oils
二、發明 創作人	姓 名	傑斯柏巴索狄
	國 籍	丹 麥
	住、居所	丹麥, DK-2700; 布洛恩梭, 迪布朗斯文根 15 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	哈爾德杜薩公司
	國 籍	丹 麥
	住、居所 (事務所)	丹麥, 寧格拜 DK-2800, 尼摩爾伊維傑 55 號
	代 表 人 姓 名	喬治. 吉羅拉

裝

訂

線

394789

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

丹麥 國(地區) 申請專利，申請日期：1995.2.24. 案號：0200/95 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明詳述：

本發明係有關於除去原油中金屬的方法，特別是具沸石性載體與鎳、鉬或鈷鉬合金之觸媒，藉接觸而移除油中之金屬物。

原油中已知含有數百萬分之一的金屬，如鎳、鈳、鐵、鈷等。大體而言，此類金屬成份大都存於殘油中最重的部份，亦即是殘油中沸點最高的部份。這代表此類金屬成份濃縮於底部之特稱為常壓或真空殘油中。

金屬化合物的存在對許多後續性常用以在精煉廠轉化或處理常壓或真空殘油之精煉步驟（例如脫硫、殘油氫化裂解或殘油 FCC 等）具有毒性。

含有金屬化合物之重油部份具有攝氏 350 度以上之常壓沸點。此重油部份通常含有百萬分之 50 至 500 主要為鎳及鈳之金屬。此痕跡量之金屬通常藉由一固定座式觸媒程序移除，其中殘油在通常為攝氏 300 至 450 度之高溫以及高氫氣壓力下（例如 20 至 200 巴）以 0.25 至 4 小時分之一（ h^{-1} ）之空間速度與脫金屬觸媒接觸。當此油料與脫金屬接觸，油料內所含之金屬將產生反應而累積於觸媒表面。

為了能有效率地處理殘油，將殘油中之金屬化合物移除是非常重要的。傳統性之脫金屬觸媒乃以礬土上附鎳以及鉬或鈷鉬合金。至今發現當使用沸石性載體之脫金屬觸媒，則在原油脫金屬程序中對金屬的移除具有高效率。

五、發明說明(2)

據此本發明提出一種利用原油以及氫氣與至少含一種屬於元素週期表中第八族或第六族之金屬或化合物為活性物質並附於載體上之觸媒接觸之原油脫金屬程序，其中觸媒之載體包含二氧化矽與三氧化二鋁，比值至少為5且單位細胞大小為介於24.30及24.60埃間之沸石。建議使用於本程序中之金屬為鎳、鉬、鈷鉬合金或其混合物。

更進一步建議使用之觸媒載體材值為包含百分之30至70重量百分率之上述沸石材料以及百分之30至70重量百分率之礬土。

觸媒可由任何傳統性製作法製作，其中包括以一種或多種活性金屬之鹽類水溶液使鍛燒過之載體呈飽和，再使此浸透之載體變乾，最後鍛燒此載體以獲得活性觸媒。

在本發明之操作程序中，觸媒係以固定座之型式安置於一脫金屬反應器中，而原油與氫則通常以200-2000Nl/l之比例通過此觸媒座。在脫金屬過程中，觸媒座則保持在攝氏350度至450度與120至170大氣壓之高溫高壓下。

原油在通過觸媒座後，其金屬含量將下降至數百萬分之一。

例一：

以70克之乾燥CBV 500 HY Zeolite (P.Q. Zeolites 出品)，其中單位細胞大小為24.53埃同時二氧化矽與三氧化二鋁之比例為5.4，混以29克之Catapal (Vista

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

Corporation出品)與18克百分之65之硝酸以及78克水而成之凝膠以製作觸媒座。在一Z型揉合器中將上述成份與11克之Catapal充份混合直至形成麵糰狀物為止。再將此麵糰狀物擠壓通過一三十二分之一英吋之擠壓機。完成擠壓程序後，將此擠出物在室溫下乾燥16小時。然後在實驗室爐中將乾燥後之擠出物以攝氏550度鍛燒兩小時。

將此鍛燒過之載體以大量填充溶液施以毛細浸漬。此浸漬液包含18.3克之六水合亞硝酸鈷以及15克之二鉬酸鉍，再以蒸餾水加至82毫升。在完成浸漬程序後，再將此觸媒在室溫下乾燥16小時。最後將此浸漬且乾燥後之觸媒在攝氏500度下鍛燒2小時。以上述程序製作之觸媒稱作觸媒A。

例二：

以類似例一中之程序製作觸媒，其中觸媒載體係以30克之乾燥HY Zeolite CBV 500混以62克之Versal 300礬土以及126克之礬土膠而成。再以例一中所述相同條件下之乾燥、鍛燒、浸漬以及分解程序處理觸媒載體。以此法所製作之觸媒稱作觸媒B。

例三：

以例二中所述程序製作觸媒，其中原本使用之CBV500沸石成份則以單位細胞大小為24.34埃且二氧化矽與三氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(ψ)

化二鋁之比為5.4之CBV 500 (P.Q. Zeolites 出品) , 以此法製作之觸媒稱作觸媒C。

例四：

使用市售三氯化二鋁為基礎之觸媒為對照組以評量例一至三中所製作之觸媒。這些觸媒為Haldor Topsoe A/S 公司出品，其商品名稱為TK-711/TK-751以及TK-771。

上述諸觸媒移除殘油中金屬之能力乃於一固定座式中間工廠從事測試。測試中採用中東原油之殘油。測試油料之諸特性詳見表一。

表 一

油料性質

比重	0.9513
硫，重量百分率	2.964
氮，百萬分之	1850
鎳與鈳，百萬分之	38
CCR，重量百分率	8.15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (5)

瀝青，重量百分率	2.0
碳，重量百分率	11.60
氫，重量百分率	84.8
GC 蒸餾	
IBP 至攝氏 190度，重量百分率	2.1
IBP 至攝氏 190度，重量百分率	7.3
IBP 至攝氏 190度，重量百分率	27.6
IBP 至攝氏 190度，重量百分率	60.6

測試所使用的條件列於表二中。由表二可清楚看出測試乃於攝氏 385度至 405度不同溫度下完成。為使觸媒達到穩定活性位準，每一測試溫度位準乃維持一個星期之久。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(6)

表 二

程序條件

LHSV	0.26小時分之一
氫油比	500
壓力	150大氣壓
溫度	攝氏 385/400/405/385度

為了控制本發明中使用觸媒上之金屬沈積量，例一至三中所製作之觸媒乃於一固定座上與商品化之脫金屬媒所形成之小保護層實施測試。測試中所用觸媒之佈置狀況概述於表三。

表 三

觸媒座佈置狀況

體積百分	1) 負載物一	負載物二	負載物三	負載物四
------	------------	------	------	------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

10	TK-711 1/32" C			
25	TK-711 1/32" C			
60	觸媒 A	觸媒 B	觸媒 C	對照用 Cat. TK-771

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

1)

總負載物中所佔之體積百分率。

圖一至圖三顯示觸媒負載物一至三與傳統性以三氧化二鋁為基底者之觸媒活性比較。

圖一至三為 Arrhenius 圖，其中顯示脫金屬之一次速率常數。而此一次速率常數仍係依據下列方程式(1)計算之。

$$K1 = LHSV * \ln(MeF / MeP) \quad (1)$$

其中：

K1 : 脫金屬一次速率常數

LHSV : 空間速度，為油料流速(毫升每小時)與觸媒體積(毫升)之比

MeF, MeP: 進料與成品之金屬含量，以百萬分之一為單位

五、發明說明(8)

圖一至三中傳統性觸媒之表現以實線表示。圖一至三中之資料同時顯示本發明使用之觸媒明顯改良脫金屬之能力。與已知觸媒比較，此改良度為百分之20至百分之40。在即定之測試油料及測試條件下，此脫金屬能力之改良可獲致相當完全之脫金屬碳氫化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

殘留油中除去金屬的方法

一種利用原油以及氫氣與至少含一種屬於元素週期表中第八族或第六族之金屬或化合物為活性物質並附於載體上觸媒接觸之原油脫金屬程序，其觸媒之載體包含二氧化矽與三氧化二鋁比值至少為5且單位細胞大小為介於24.30至24.60埃間之沸石。

英文發明摘要(發明之名稱:)

Process for the demetallation of residual oils

Process for the demetallation of petroleum crude oil by contacting the oil together with hydrogen with a catalyst having at least one metal or compound thereof of Group VIII and/or Group VI of the Periodic Table as its active material supported on a carrier comprising a zeolite with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of at least 5 and a unit cell size of between 24.30 and 24.60.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

394789

A8
B8
C8
D8

申請專利範圍
公告本

修正
年月日
86.11.13 補充

1. 一種用於石油原油中脫金屬之方法，其係藉由原油以及氫氣與一具有至少一週期表第Ⅷ族及／或第Ⅵ族之金屬或化合物為活性物質且附於載體上之觸媒接觸，其中該載體包含沸石與二氧化矽／三氧化二鋁比值至少為5且單位體積大小為24.30至24.60埃之間。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中載體包含30—70重量百分率之沸石及30—70重量百分率之氧化鋁。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中第Ⅷ族金屬包含鎳及第Ⅵ族金屬包含鉬，及／或鈷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

394789

A8
B8
C8
D8

申請專利範圍
公告本

修正
年月日
86.11.13 補充

1. 一種用於石油原油中脫金屬之方法，其係藉由原油以及氫氣與一具有至少一週期表第Ⅷ族及／或第Ⅵ族之金屬或化合物為活性物質且附於載體上之觸媒接觸，其中該載體包含沸石與二氧化矽／三氧化二鋁比值至少為5且單位體積大小為24.30至24.60埃之間。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中載體包含30—70重量百分率之沸石及30—70重量百分率之氧化鋁。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中第Ⅷ族金屬包含鎳及第Ⅵ族金屬包含鉬，及／或鈷。

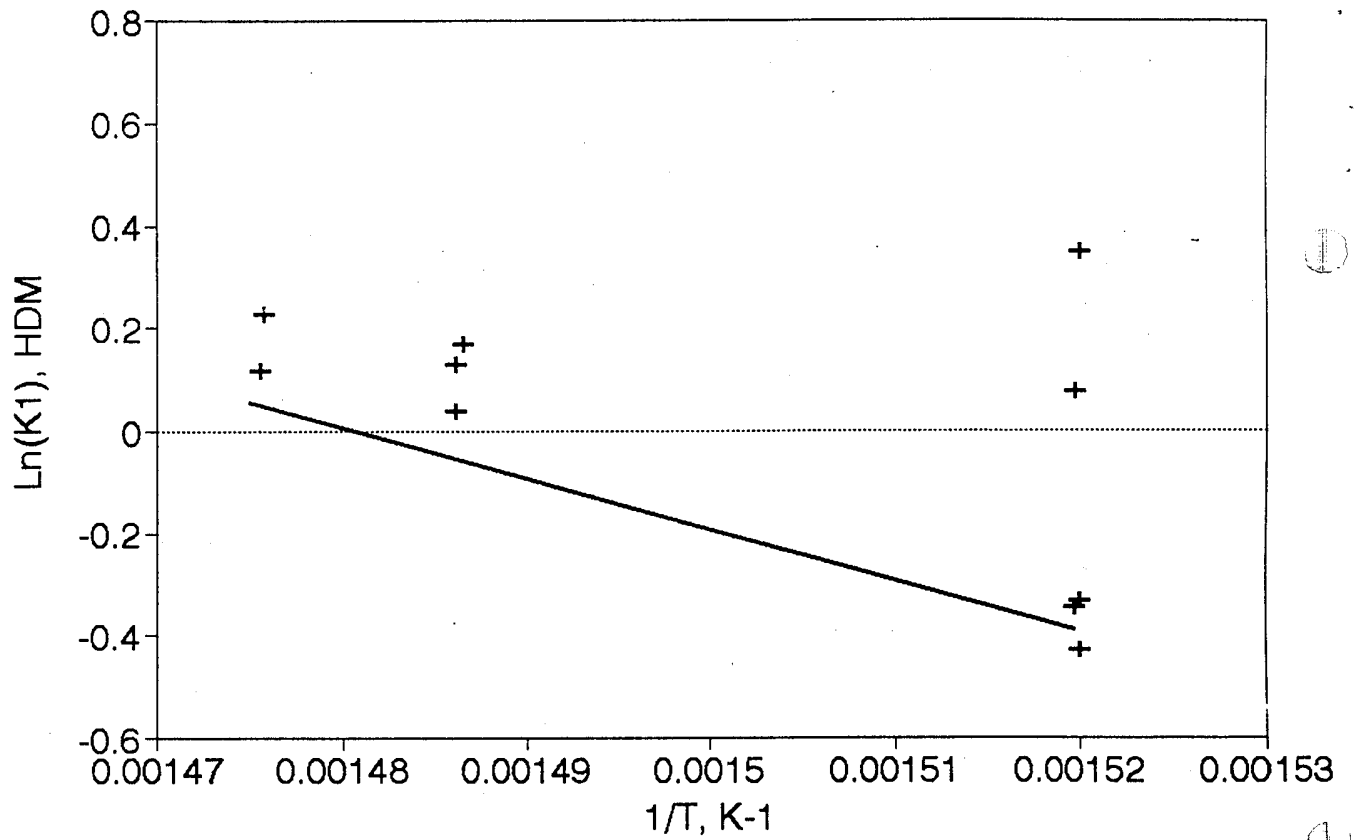
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

85101764

394789

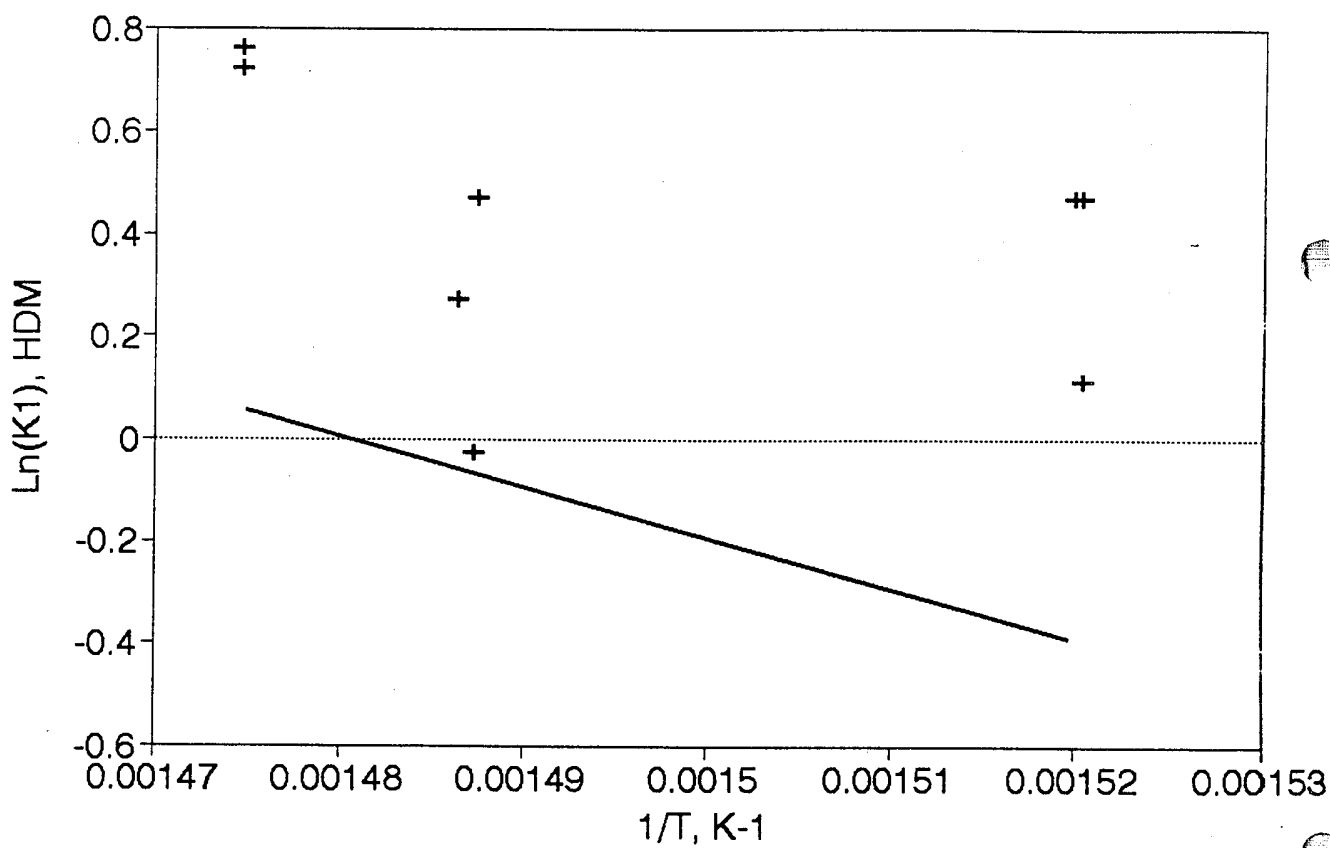
公告本



— Ref, ex. 4 + cat. A, ex. 1

第一圖

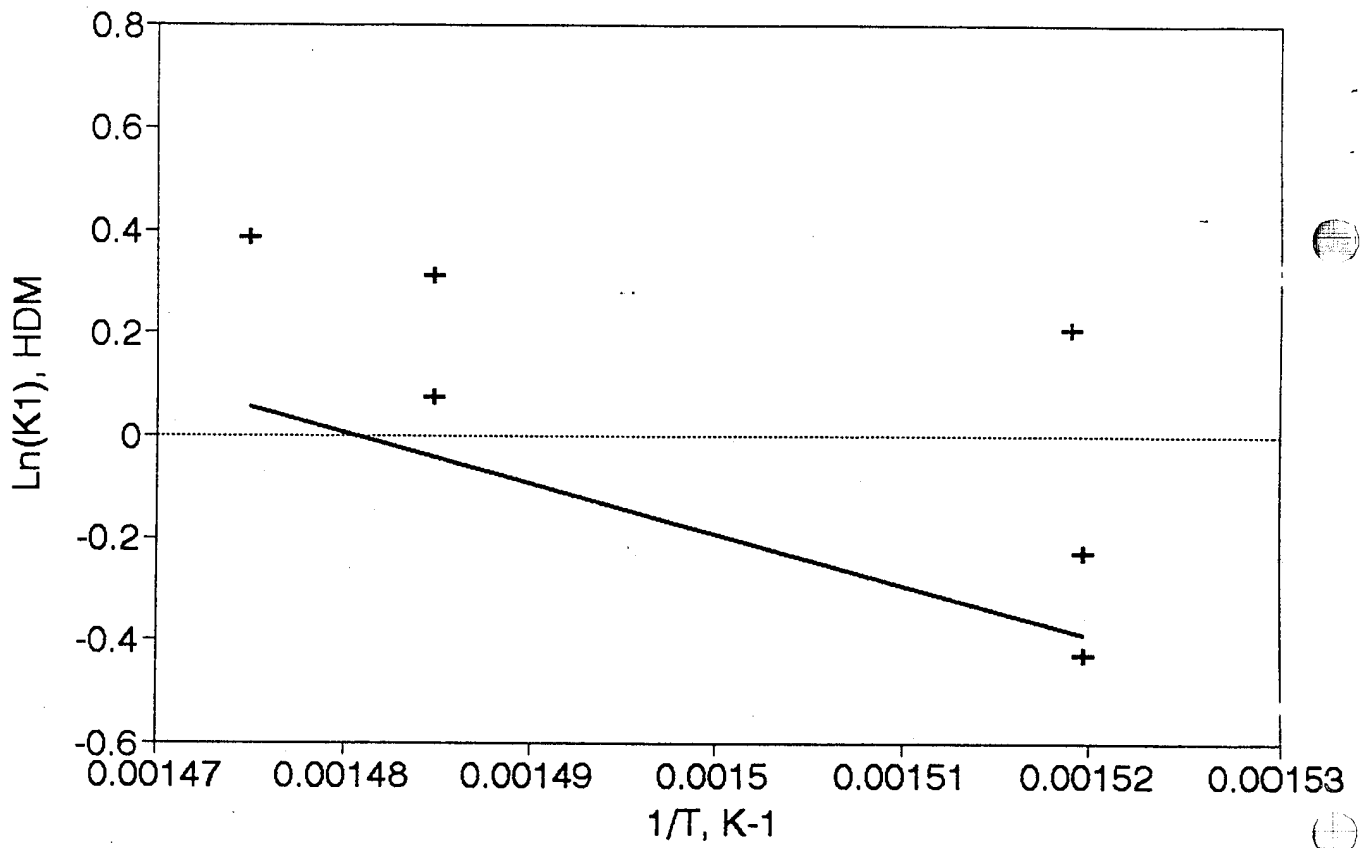
394789



— Ref, ex. 4 + cat. B, ex. 2

第二圖

394789



— Ref, ex. 4 + cat. C, ex. 3

第三圖