

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 89320

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 14.06.73 (P. 163346)

Pierwszeństwo: 14.06.72  
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.74

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP

C10g 23/02

Int. Cl<sup>2</sup>.

C10G 23/02

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Gulf Research and Development Company,  
Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

## Sposób hydroodsiarczania surowej ropy naftowej, oleju resztkowego lub ciężkiego oleju gazowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydroodsiarczania surowej ropy naftowej, oleju resztkowego lub ciężkiego oleju gazowego przy użyciu katalizatora o dużej porowatości, w którym przeważają stosunkowo szerokie pory o rozmiarach zawartych w wąskich granicach. Rozkład rozmiarów porów mierzono drogą izotermicznej desorpcji azotu w temperaturze poniżej temperatury skraplania azotu.

Znane są katalizatory procesów hydroodsiarczania zawierające metale VI i VIII grupy osadzone na porowatym nośniku, posiadające pory o kształcie cylindrycznym.

Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku ma pory stożkowe, przy czym średnica ich na powierzchni katalizatora jest mniejsza od średnicy w głębi masy katalizatora. Fakt ten wykazuje pomiar sorpcji i desorpcji azotu, opisany dalej, przy czym stwierdzono jednocześnie, że znane katalizatory nie posiadają tej cechy.

Jedną z zalet katalizatora, w którym rozmiary porów zawierają się w wąskich granicach, jest zmniejszenie do minimum porowatości kontaktu. Jeżeli porowatość jest za duża, zmniejsza się wytrzymałość mechaniczna katalizatora. Kontakt stosowany w sposobie według wynalazku charakteryzuje się dość dużą porowatością, przy czym rozmiary porów zawarte są w pożądanym, wąskim zakresie. Niewiele w nim jest porów o niepożądanych rozmiarach, wskutek czego kontakt wykazuje dobrą wytrzymałość mechaniczną.

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydroodsiarczania surowej ropy naftowej, oleju resztkowego i ciężkiego oleju gazowego z użyciem katalizatora, zawierającego co najmniej jeden metal z VI i co najmniej jeden metal z VIII grupy okresowego układu pierwiastków, osadzony na tlenku glinu, przy czym stosuje się katalizator o objętości porów co najmniej 0,40 cm<sup>3</sup>/gram o konfiguracji porów katalizatora, określonej drogą pomiaru adsorpcji i desorpcji azotu, przy czym każdy z tych pomiarów wykazuje inny promień porów dla tej konfiguracji, a więc w pierwszym z tych pomiarów określa się średni promień porów w warunkach izotermicznej adsorpcji ciekłego azotu, a w drugim z tych pomiarów określa się średni promień porów w warunkach izotermicznej desorpcji ciekłego azotu, przy czym w pomiarze izotermicznej desorpcji uzyskuje się stosunkowo większą wartość objętości porów dla stosunkowo mniejszego zakresu promieni porów w porównaniu z izotermicznym pomiarem adsorpcji ciekłego azotu.

Zastosowany katalizator ma co najmniej 65% objętości porów w zakresie średnich promieni porów 40 – 150 Å przy izotermicznym pomiarze desorpcji ciekłego azotu, przy czym pomiar ten wskazuje, że krzywa zmiany objętości ciekłego azotu na jednostkową zmianę promienia porów wobec wzrostu promienia porów w zakresie 40 – 150 Å charakteryzuje się co najmniej jednym pikiem, od którego objętość ciekłego azotu zmniejsza się wraz ze wzrostem promieni porów w zakresie 40 – 150 Å oraz zwiększa się znowu do drugiego pika wraz ze wzrostem promieni porów w tym zakresie, przy czym wartość spadku i wzrostu w zakresie 40 – 150 Å wynosi co najmniej 0,001 ml ciekłego azotu na gram i na 1 Å tak, że na izotermie desorpcji w zakresie promieni 40 – 150 Å istnieją co najmniej dwa piki.

Znaczna część siarki w ropie naftowej i oleju resztkowym znajduje się w ciężkich frakcjach, takich jak nierozpuszczalne w propanie frakcje asfaltenowe i żywiczne, oraz – w mniejszym stopniu – we frakcji ciężkiego oleju gazowego, wrzającej w temperaturze powyżej 316 lub 343°C, albo podobnej, a otrzymywanej sposobem innym niż destylacja, jak na przykład ekstrakcja rozpuszczalnikami. Hydroodsiarczanie sposobem według wynalazku ma na celu usunięcie siarki zawartej w wymienionych frakcjach. Prowadzi się je w obecności metali VI i VIII grupy okresowego układu pierwiastków osadzonych na odpowiednim nośniku, takim jak tlenek glinowy, zawierający poniżej 5%, korzystnie poniżej 1% krzemionki.

W razie potrzeby można stosować inne porowate nośniki tlenkowe składające się z jednego lub wielu tlenków, takie jak tlenek glinowy (tlenek magnezowy, tlenek krzemu) tlenek magnezowy itp. Korzystne stosuje się katalizatory niklowo-molibdenowe, kobaltowo-molibdenowe lub niklowo-kobaltowo-molibdenowe osadzone na tlenku glinowym. W kompozycjach tych zamiast molibdenu można stosować wolfram. Porowatość takiego katalizatora w postaci nośnika impregnowanego metalem jest duża, co najmniej 0,4 lub 0,45, bądź nawet 0,5 cm<sup>3</sup>/g. Składają się na to przede wszystkim pory szerokie, szczególnie odpowiednie w przypadku stosunkowo dużych cząsteczek, w których znajduje się siarka, to znaczy cząsteczek z ciężkiego oleju gazowego lub resztkowego. Ponadto, tak można ograniczyć rozmiary otworów do tych porów, aby mogły nimi przedostawać się cząsteczki zawierające siarkę, a nie mogły przechodzić większe cząsteczki zawierające metale. Cząsteczki zawierające metale są większe niż cząsteczki, w których znajduje się siarka i z reguły są największymi cząsteczkami w ropie naftowej. Powodują one szybką dezaktywację katalizatora wskutek osadzania się metali wewnątrz porów, do których cząsteczki się przedostaną.

Bardzo istotny jest sposób pomiaru rozmiarów porów w katalizatorze. Wyniki pomiarów zależą w dużej mierze od temperatury pomiaru, zawartości wody oraz warunków prażenia nośnika i katalizatora. Przy określeniu rozmiarów porów katalizatora zazwyczaj stosuje się sposób oparty na izotermicznej adsorpcji azotu w temperaturze poniżej temperatury skraplania azotu. Polega on na pomiarze ilości azotu zaadsorbowanego (w standardowej temperaturze i ciśnieniu) przez 1 g kontaktu, dla różnych ciśnień względnych P/P<sub>0</sub>. P oznacza ciśnienie, pod którym adsorbowano gaz, a P<sub>0</sub> oznacza równowagową prężność azotu w temperaturze adsorpcji. Tego sposobu pomiaru rozkładu rozmiarów porów nie można jednak stosować do katalizatorów według wynalazku, a zwłaszcza do katalizatorów, których pory mają otwory wlotowe takie, jak opisano uprzednio. Wyniki pomiarów rozkładu rozmiarów porów dla wielu katalizatorów według wynalazku, dokonywanych drogą adsorpcji i desorpcji azotu różnią się bardzo między sobą. Badania adsorpcji wskazują na istnienie równomiernego rozkładu rozmiarów porów, w katalizatorze, najczęściej w obszarze średnic dużych. Testy bazujące na desorpcji azotu wskazują na znacznie mniej równomierny rozkład rozmiarów porów ze stosunkowo dużym udziałem stosunkowo wąskich porów o rozmiarach zawartych w wąskich granicach.

Przyczyną tych zasadniczych różnic jest konfiguracja porów. W przypadku porów o średnicy niezmienniejącej się na całej ich długości lub porów o średnicy poniżej 70 – 80 angstrémów oboma sposobami otrzymuje się rezultaty takie same lub podobne. Różnice pojawiają się wówczas, jeżeli średnica porów przekracza 70 – 80 angstrémów i regularne cylindryczne pory przybierają kształt kałamarza lub balonu ze zwężającą się szyjką przy powierzchni katalizatora (rozmiary wnętrza porów są większe). Różnice w pomiarach rozkładu rozmiarów porów drogą adsorpcji i desorpcji są tym większe, im większe są różnice między rozmiarami wnętrza porów i szyjki lub otworu wlotowego do porów.

Różnice te tłumaczy się faktem, że podczas adsorpcji azot stosunkowo łatwo przedostaje się do porów przy wzroście względnego ciśnienia azotu, aż do nasycenia porów. Podczas zmniejszania względnego ciśnienia azotu zaadsorbowany uprzednio azot nie zawsze tak łatwo wydostaje się z porów, tak że ilość azotu znajdującego się w katalizatorze przy danym względnym ciśnieniu azotu może być większa w przypadku desorpcji niż dla adsorpcji. Pewna część azotu może pozostać w porach katalizatora nawet po zmniejszeniu ciśnienia względnego do zera w temperaturze poniżej temperatury skraplania azotu. Im węższa jest szyjka poru (w stosunku do jego wnętrza), tym trudniejsze jest wydostanie się azotu z poru podczas desorpcji. Jeżeli otwór poru przy powierzchni nie byłby przysłonięty, zaadsorbowany azot mógłby się wydostawać na zewnątrz z taką samą

łatwością, jak wchodził do wnętrza podczas adsorpcji i w warunkach izotermicznych otrzymywano oboma sposobami takie same wyniki pomiarów rozkładu rozmiarów porów.

Wpływ omówionych wyżej czynników uwidaczniają dane przedstawione na rysunkach. Na fig. 1-4 pokazano krzywe adsorpcji i desorpcji dla 4 różnych katalizatorów. Fig. 1A, 1B i 1C odnoszą się do katalizatora pierwszego, fig. 2A, 2B i 2C -- do drugiego, fig. 3A, 3B i 3C -- do trzeciego, a fig. 4A i 4B -- do czwartego.

Na rys. 5 uwidoczniło się względną aktywność pierwszych trzech katalizatorów w usuwaniu siarki z oleju resztkowego drogą hydroodsiarczania.

Na fig. 1 pokazano krzywą rozkładu rozmiarów porów w katalizatorze określoną z pomiarów dokonywanych podczas izotermicznej desorpcji, zaś na fig. 1B -- krzywą rozkładu rozmiarów porów w tym samym katalizatorze, otrzymaną z pomiarów prowadzonych podczas poprzedzającej desorpcji izotermicznej adsorpcji. Dane przedstawione na rysunkach otrzymano stosując urządzenie Aminco Adsorptomat, Model nr 4-4680. Na fig. 1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 3B, 4A, i 4B na osi rzędnych odłożono rozmiary porów, wyrażone w angstrmach, zaś na odciętych przedstawiono wywołane zmianami ciśnienia, zmiany objętości azotu w katalizatorze (ml/g) dla danej średnicy poru w stałej temperaturze,  $dV/dR$ , wyrażonej w ml/g/angstr. Krzywa przyrostu objętości azotu ze zmianą średnicy porów dla każdej średnicy wyznacza objętość zajmowaną przez pory o określonych rozmiarach. Z porównania krzywych na rys. 1A i 1B wynika, że udział porów szerokich wyznaczony z krzywej adsorpcji jest większy niż określony z krzywej desorpcji. Jak już wyjaśniono powyżej, oznacza to, że pory mają kształt typu kałamarna, będący przyczyną trudniejszej ucieczki azotu z porów. Na fig. 1C przedstawiono krzywą objętości azotu znajdującego się w katalizatorze w funkcji rozmiarów porów lub względnego ciśnienia azotu, wyznaczoną dla adsorpcji i desorpcji izotermicznej. Różnice między tymi krzywymi mają kształt histerezy. Miarą wielkości różnicy między przeciętną średnicą szyjki i wnętrza porów jest wielkość różnicy ciśnienia względnego dla krzywych desorpcji i adsorpcji w połowie całkowitej objętości porów, oznaczonej linią M na fig. 10.

Ważną cechą krzywej desorpcji pokazanej na fig. 1A jest jej regularność (symetria) wskazująca na umiejscowienie największej objętości porów. Krzywa ta osiąga maksimum dla porów o promieniu około 57 angstr. Wzrastając równomiernie do tego punktu i równomiernie potem opadając. Pole pod krzywą na fig. 1A jest proporcjonalne do całkowitej objętości porów w katalizatorze. Widać więc, że największy udział w tej objętości mają pory w otoczeniu maksimum występującego dla promienia 57 angstr.

Na fig. 2A, 2B i 2C przedstawiono krzywe rozkładu rozmiarów porów o zupełnie innym charakterze. Na przykład krzywa na fig. 2B wskazuje na znacznie bardziej równomierny rozkład rozmiarów porów wyznaczony z krzywej adsorpcji izotermicznej. Również i w tym przypadku pory mają kształt kałamarna, o czym świadczy większa przeciętna średnica porów wyznaczona z pomiarów podczas adsorpcji izotermicznej (fig. 2B) i desorpcji izotermicznej (fig. 2A).

Krzywa desorpcji ( $dU/dR$  względem  $R$ ) ma dla drugiego katalizatora (fig. 2) zupełnie inny kształt niż dla katalizatora pierwszego (fig. 1). Katalizator drugi stanowi przykład katalizatora według wynalazku, natomiast pierwszy jest katalizatorem znanego typu. Zasadniczą różnicą w krzywych desorpcji dla obu tych katalizatorów (fig. 1A i 2A) jest występowanie wielu maksimum dla katalizatora drugiego (fig. 2A). Oznacza to odwrócenie nachylenia krzywej za pikiem oraz w miejscu tworzenia następnego pik. Różnice między tymi punktami dla różnych promieni porów wynoszą co najmniej 0,001 -- 0,002 ml/g/angstr., a nawet 0,003 -- 0,005 ml/g/angstr. lub więcej, przy czym kolejne różnice mogą być także same, ale zwykle są różne. Z danych na fig. 2B wynika, że zmiany kierunku nachylenia są stosunkowo częste dla krzywej adsorpcji. W przypadku desorpcji (fig. 2A) są one rzadsze, natomiast duże są różnice między punktami, w których nachylenie się zmienia. Pole pod krzywą desorpcji izotermicznej jest znacznie bardziej istotną informacją o użytecznej objętości porów niż pole pod krzywą adsorpcji izotermicznej. Konsekwencją występowania wielu pików jest większa użyteczna objętość porów katalizatora; następuje „rozszerzenie” krzywej, proporcjonalne do całkowitej objętości porów. Ponadto jak to wynika z danych zamieszczonych w tablicy przy wielu pikach w katalizatorze znajdują się pory o większych rozmiarach. Część tych danych uzyskana z pomiarów desorpcji, wskazuje, że udział szerokich porów w katalizatorze drugim jest większy niż w pierwszym. Dodać należy, że katalizator szerokoporowaty jest korzystny do stosowania w sposobie według wynalazku, dotyczącym hydroodsiarczania materiałów zawierających duże cząsteczki związków siarki.

W krzywej desorpcji trzeciego katalizatora (fig. 3A) także występuje wiele pików. Krzywa desorpcji wskazuje na to, że duży jest udział znajdujących się w węższym przedziale porów o rozmiarach mniejszych niż określone z krzywej adsorpcji (fig. 3B).

Na fig. 4A i 4B przedstawiono wykazujące wiele pików krzywe dla innego katalizatora, jednak o charakterze innym niż przedstawione na fig. 1, 2 i 3. Mianowicie, pik w obu krzywych leży prawie przy tych samych promieniach porów. Zgodność ta nie jest zupełna, bowiem krzywa izotermicznej desorpcji wskazuje na niewielką

tylko objętość porów o promieniu powyżej 100 angstromów, podczas gdy krzywa adsorpcji izotermicznej wskazuje na znaczną liczbę takich porów. Ponadto chociaż w obu krzywych piki występują w tych samych prawie pozycjach dla porów o promieniu poniżej około 100 angstromów, to w krzywej adsorpcji maksima powyżej 35–40 angstromów nie są tak wysokie (w porównaniu z innymi na tej krzywej) jak w krzywej desorpcji. Wreszcie krzywa adsorpcji (fig. 4B) wskazuje na bliską zeru początkową zawartość azotu w porach o najmniejszym promieniu, natomiast krzywa desorpcji (fig. 4A) wskazuje na obecność znaczących pozostałości azotu w tych porach, nieusuniętych w temperaturze ciekłego azotu. Wszystko to stanowi dowód istnienia w katalizatorze czwartym, porów o konfiguracji kałamarza, aczkolwiek nie jest ona tak wyraźna, jak dla poprzednich kontaktów. Dlatego też, kształt porów w tym katalizatorze bliższy jest regularnemu cylindrowi niż kałamarzowi, jak to ma miejsce w katalizatorach charakteryzowanych krzywymi przedstawionymi na fig. 1–3. Katalizator czwarty jest szczególnie korzystny do stosowania przy hydroodsiarczaniu ciężkich olejów gazowych, takich jak destylaty lub rafinaty, zasadniczo nie zawierających związków metali. Pierwsze trzy katalizatory mające pory o bardziej wyraźnej konfiguracji kałamarza, to znaczy o bardzo zmniejszonym otworze wlotowym do porów, doskonale nadają się do hydroodsiarczania zawierających metale olejów resztkowych i ropy naftowej, bowiem niewielki otwór wlotowy zapobiega przedostaniu się do porów dużych cząsteczek zawierających metale.

W tablicy przedstawiono szczegółową charakterystykę fizyczną omawianych 4 katalizatorów. Dane te dotyczą katalizatorów świeżych, zawierających takie same ilości niklu, kobaltu i molibdenu naniesionych drogą impregnacji na nośnik z tlenku glinowego o zawartości poniżej 1% krzemionki. W katalizatorach tych znajdowało się 7,5–9,9% wagowych molibdenu, 1,0–1,1% wagowych kobaltu i 0,5–0,6% wagowych niklu. Podobne rezultaty można uzyskać stosując katalizatory o innym składzie ilościowym. Metale można nanosić na nośnik nasycając go przed lub po uformowaniu nośnika otrzymując podobne wyniki.

Dane w tablicy wskazują na istotną różnicę między katalizatorem I, wykazującym pojedynczy pik na krzywej desorpcji, oraz katalizatorami II–IV, na krzywej desorpcji, których znajduje się wiele pików. Dla katalizatora I 82,4% całkowitej objętości porów przypada na pory o rozmiarach 40–70 angstromów. W przeciwieństwie do tego dla kontaktu II 81,2% całkowitej objętości porów przypada na pory o rozmiarach 40–90 angstromów, co wskazuje na przesunięcie w górę, powyżej 40 angstromów, promienia porów, których objętość jest taka sama, jak w przypadku katalizatora I. Wspomniane uprzednio piki (fig. 2) występują właśnie w obszarze 40–90 angstromów. Istotna różnica między występowaniem jednego i wielu pików polega na tym, że w przypadku wielu pików większy jest udział porów o dużych rozmiarach. Dla katalizatora III (fig. 3) 81,5% całkowitej objętości porów przypada na pory o rozmiarach 60–150 angstromów, a zatem następuje dalsze przesunięcie w górę rozmiaru porów, których udział w objętości jest taki sam. Piki na krzywej desorpcji znajdują się w granicach 60–150 angstromów.

Dane dla katalizatora IV (fig. 4) ilustrują istotę informacji o obszarze mieszczącym piki na krzywej desorpcji, występującym w omawianych dotychczas przypadkach przy większych rozmiarach porów. Z rezultatów przedstawionych w tablicy wynika, iż zaledwie 70% całkowitej objętości porów katalizatora IV przypada na pory o rozmiarach 40–90 angstromów. W porównaniu z katalizatorem I, nie będącym kontaktem według wynalazku stanowi to przesunięcie w kierunku porów o większych rozmiarach; kontakt IV stanowi katalizator według wynalazku. Ponieważ na krzywej desorpcji katalizatora IV występuje wiele pików dla porów o rozmiarach poniżej 40 angstromów, przeto duży jest udział wąskich porów, w całkowitej objętości, co jest zjawiskiem niekorzystnym. Świadczy to o dużym udziale porów w całkowitej objętości charakteryzujących się rozmiarami znajdującymi się w obszarze występowania pików bez względu na umiejscowienia tego obszaru.

Z danych przedstawionych w tablicy wynika, że w katalizatorze dla którego w krzywej desorpcji występuje wiele pików, co najmniej 65,70 lub 70% całkowitej objętości porów przypada na wąski obszar znajdujący się przy rozmiarach porów większych niż dla katalizatora z pojedynczym pikiem na krzywej desorpcji. Na przykład, co najmniej 65,70 lub 70% całkowitej objętości porów przypada na wąski obszar, taki jak 40–90 angstromów, lub – w przypadku szerszych porów – na obszar 60–150 angstromów. Ta cecha jest niezależna od wielkości całkowitej objętości porów. Wybierając bowiem katalizator o określonej całkowitej objętości porów. Wybierając bowiem katalizator o określonej całkowitej objętości porów, charakteryzujący się wieloma pikami na krzywej desorpcji ( $dV/dR$  względem  $R$ ), dysponuje się kontaktem, w którym duży udział całkowitej objętości porów przypada na wąski obszar porów o stosunkowo dużych rozmiarach. Ponadto, występowanie wielu pików na krzywej desorpcji poszerza ją, zwiększając jednocześnie pole pod krzywą, proporcjonalnie do całkowitej objętości porów; wskazuje ono zatem na stosunkowo dużą całkowitą objętość porów. Jak już wspomniano uprzednio, objętość porów w katalizatorach według wynalazku wynosi co najmniej  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a najkorzystniej co najmniej  $0,5\text{--}0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



Ponieważ w katalizatorach według wynalazku, charakteryzujących się wieloma pikami na krzywej desorpcji, znajdują się stosunkowo szerokie pory, większe niż dla katalizatora z jednym pikiem, o objętości wynoszącej co najmniej 65% całkowitej objętości porów, a których rozmiary zawarte są w wąskim obszarze, przeto są one szczególnie odpowiednie do obróbki surowców węglowodorowych zawierających stosunkowo duże cząsteczki, takich jak ropa naftowa lub olej resztkowy, w którym znajdują się nierozpuszczalne w propanie żywice i asfalteny, bądź też ciężkie oleje gazowe, jak na przykład destylowane lub rafinowane oleje gazowe, których większa część wrze w temperaturze powyżej 316 lub 343°C.

Na fig. 5 przedstawiono wyniki przyspieszonych badań nad dezaktywacją katalizatorów I – III (fig. 1–3) podczas hydroodsiarczania oleju resztkowego wrzącego w temperaturze powyżej 343°C, podawanego do reaktora z szybkością 4,0 LHSV; zawartość siarki zmniejszono z około 4% wagowych do około 2,4% wagowego. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem 143,5 kg/cm<sup>2</sup>g, zaś temperaturę zmieniano w celu uzyskania produktu o stałej zawartości siarki. Niezbędny przyrost temperatury, będący miarą starzenia się katalizatora, przedstawiono na fig. 5 jako funkcję czasu.

Wykresy zamieszczone na fig. 5 wskazują, że katalizatory II i III o dużym udziale porów o rozmiarach większych niż dla katalizatora I, pozostają aktywne dłużej niż katalizator I. Na przykład, podczas gdy w przypadku katalizatora I temperaturę odpowiadającą jego dezaktywacji osiągnięto po upływie około 100 dni, to czas ten dla katalizatorów II i III wyniósł, odpowiednio, około 120 i 128 dni.

Hydroodsiarczanie ropy naftowej lub olejów resztkowych sposobem według wynalazku prowadzi się w zwykłych stosowanych warunkach, to znaczy pod ciśnieniem wodoru 52,5–350 KG/cm<sup>2</sup>, korzystnie 70–120 kG/cm<sup>2</sup>, a najkorzystniej 105–175 kG/cm<sup>2</sup>. Stopień cyrkulacji gazu może wynosić około 35,6–356 Nm<sup>3</sup>, korzystnie około 53,4–178 Nm<sup>3</sup> na 100 litrów surowca, przy czym korzystnie jest stosować gaz zawierający co najmniej 85% wodoru. Stosunek molowy wodoru do węglowodorów może wynosić od około 8:1 do 80:1. W reaktorze można utrzymywać temperaturę około 343–482°C, korzystnie około 360–427°C; temperatura ta jest na tyle niska, że nie więcej niż około 10, 15 lub 20% oleju resztkowego ulega krakingowi do oleju opałowego lub lżejszych olejów. Szybkość zasilania może wynosić około 0,2–10 LHSV, korzystnie około 0,2–1,25 LHSV, a najkorzystniej około 0,4–1,0 LHSV.

Wynalazek niniejszy przeznaczony jest zwłaszcza do hydroodsiarczania ropy naftowej lub oleju resztkowego zawierającego zasadniczo całą asfaltenową frakcję ropy, w której znajduje się 95–99% wagowych (lub więcej) niklu i wanadu obecnego w ropy. Zawartość niklu, wanadu i siarki w surowcu może zmieniać się w szerokim zakresie. Na przykład, zawartość niklu i wanadu może wynosić 15–1000 części na milion, a zwykle 20–300 części na milion, zaś zawartość siarki może wahać się od około 1–2% do 6–8% wagowych lub więcej. Przy obróbce destylatu lub rafinatu zawierającego mniejsze ilości niklu, wanadu i siarki, takiego jak ciężki olej gazowy, hydroodsiarczanie można prowadzić w łagodniejszych warunkach. W takim przypadku stosuje się ciśnienie 56–105 kg/cm<sup>2</sup>, temperaturę 343–421°C oraz niższy stopień cyrkulacji gazu o mniejszej zawartości wodoru, usuwając co najmniej 50, 75 lub nawet 90% (i więcej) siarki.

Katalizator o właściwościach fizycznych odpowiednich do stosowania go w sposobie według wynalazku można otrzymać z wybranych porcji przygotowanych drogą reakcji kryształów alunu glinowo-amonowego ze stężonym wodnym roztworem amoniaku (w celu przeprowadzenia go w tlenek glinowy). Powstający w reakcji siarczan amonowy usuwa się przez przemywanie wodą a tlenek glinowy odzyskuje się drogą sączenia. Można też strącić wodorotlenek glinowy z wodnych roztworów siarczanu glinowego, chlorku glinowego lub azotanu glinowego drogą reakcji z odpowiednią zasadą. Wodorotlenek można również otrzymać traktując glinian sodowy kwasem mineralnym, takim jak kwas siarkowy, kwas chlorowodorowy lub kwas azotowy. Mokry osad pofiltracyjny suszy się do uzyskania właściwej konsystencji, bądź też suszy rozpryskowo, następnie rozrabia wodą do wymaganej konsystencji, po czym wytłacza się w ziarna. Tak otrzymany tlenek glinowy ma postać krystaliczną (bemit ewentualnie z dodatkiem bajeryfu); może on także zawierać nieco materiału amorficznego. Ziarna suszy się w temperaturze około 121°C, a następnie praży w temperaturze od 371 do 704 lub 816°C w ciągu 1–24 godzin w celu przygotowania ich do impregnacji. Im wyższą utrzymuje się temperaturę podczas obróbki cieplnej, tym krótszy jest wymagany czas obróbki. Wyprażony tak tlenek glinowy charakteryzuje się właściwościami fizycznymi pożądanymi do wytworzenia katalizatora. Nie ulegają one zmianie podczas impregnacji metodami z VI i VIII grupy okresowego układu pierwiastków.

Nikiel, kobalt i molibden można dogodnie nanosić na tlenek glinowy w dwóch etapach. W pierwszym nasycy się ziarna tlenku glinowego roztworem molibdenianu amonowego i suszy w piecu, zaś w drugim ziarna nasycy się roztworem azotanu niklowego i azotanu kobaltowego, a następnie suszy się w piecu i praży.

Roztwór jednomolibdenianu amonowego przyrządza się przez rozpuszczenie paramolibdenianu amonowego  $/(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O/$  w wodzie destylowanej z dodatkiem amoniaku i rozcieńczenie wodą destylowaną.

Przy wykonywaniu pierwszego nasycania roztwór jednomolibdenianu amonowego można dodać, mieszając, do naczynia zawierającego ziarna tlenku glinowego, uprzednio suszone w ciągu 6 godzin w temperaturze do 538°C, w której utrzymywano je następnie jeszcze 10 godzin. Wilgotny materiał suszy się, mieszając, w temperaturze około 121°C w ciągu 24 godzin. Po pierwszym nasycaniu materiał zawiera około 8,2% molibdenu.

Roztwór azotanu niklowego i azotanu kobaltowego przyrządza się rozpuszczając azotan niklowy  $/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/$  i azotan kobaltowy  $/\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/$  w wodzie destylowanej. Drugie nasycanie prowadzi się podobnie do pierwszego. Mokry materiał suszy się w temperaturze około 121°C w ciągu 24 godzin, a następnie praży się ogrzewając do temperatury 538°C w ciągu 6 godzin w atmosferze powietrza w elektrycznym piecu muflowym i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu dalszych 10 godzin. Końcowy produkt zawiera około 3% molibdenu, 1% kobaltu i 0,5% niklu. Katalizator można poddać wstępnej obróbce siarkowodorem, bądź też obróbka ta nastąpi podczas hydroodsiarczania. Można również nasycać nośnik osobno roztworami soli niklu, kobaltu i molibdenu.

Składniki katalizujące reakcję uwodorniania można wprawdzie stosować w dowolnych wzajemnych proporcjach, jednak kontakt szczególnie skutecznie działający w sposobie według wynalazku zawiera około 2–40%, korzystnie 4–16% wagowych siarczków i tlenków molibdenu i jednego z dwóch wymienionych żelazowców w ilości 0,2–10% wagowych, albo też zawiera około 5–40%, korzystnie 10–25% wagowych siarczków i tlenków niklu i wolframu.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydroodsiarczania surowej ropy naftowej, oleju resztkowego i ciężkiego oleju gazowego zawierających związki z siarką i metalami, w którym surowce te oraz wodór przepuszcza się nad katalizatorem zawierającym co najmniej jeden metal z VI-tej grupy oraz co najmniej jeden metal z grupy VIII-iej okresowego układu pierwiastków, osadzone są na tlenku glinowym, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator o objętości porów co najmniej 0,40 cm<sup>3</sup>/gram o konfiguracji porów katalizatora określonej drogą pomiaru adsorpcji i desorpcji azotu, przy czym każdy z tych pomiarów wykazuje inny promień porów dla tej konfiguracji, a więc w pierwszym z tych pomiarów określa się średni promień porów w warunkach izotermicznej adsorpcji ciekłego azotu, a w drugim z tych pomiarów określa się średni promień porów w warunkach izotermicznej desorpcji ciekłego azotu, przy czym w pomiarze izotermicznej desorpcji ciekłego azotu uzyskuje się stosunkowo większą wartość objętości porów katalizatora dla stosunkowo mniejszego zakresu promieni porów w porównaniu z izotermicznym pomiarem adsorpcji ciekłego azotu, a katalizator ma co najmniej 65% objętości porów w zakresie średnich promieni porów 40–150 Å przy izotermicznym pomiarze desorpcji ciekłego azotu, przy czym ten pomiar desorpcji wskazuje, że krzywe zmiany objętości ciekłego azotu na jednostkową zmianę promienia porów wobec wzrostu promieni porów w zakresie 40–150 Å charakteryzuje się co najmniej jednym pikiem od którego objętość ciekłego azotu zmniejsza się wraz ze wzrostem promieni porów w zakresie 40–150 Å oraz zwiększa się znowu do drugiego pika wraz ze wzrostem promieni porów w tym zakresie, przy czym wartość spadku i wzrostu w zakresie 40–150 Å wynosi co najmniej 0,001 ml ciekłego azotu na gram katalizatora na Å tak, że na izotermie desorpcji w zakresie, promieni porów 40–150 Å istnieją co najmniej dwa piki.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator, w którym co najmniej 70% objętości porów odpowiada promieniom porów w zakresie 40–150 Å przy pomiarze desorpcji.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator w którym objętość porów wynosi co najmniej 0,50 cm<sup>3</sup>/g.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator, w którym wartość zmniejszenia i zwiększenia promieni porów odpowiada zmianie objętości ciekłego azotu wynoszącego co najmniej 0,003 ml/gÅ.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator, w którym wartość zmniejszenia i zwiększenia promieni porów odpowiada zmianie objętości ciekłego azotu wynoszącej co najmniej 0,005 ml/gÅ.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator, zawierający kobalt i molibden.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator, zawierający nikiel i molibden.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator zawierający nikiel, kobalt i molibden osadzony na tlenku glinu.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako surowiec stosuje się ropę naftową lub olej resztkowy.

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako surowiec stosuje się ciężki olej gazowy.

FIG. 1A

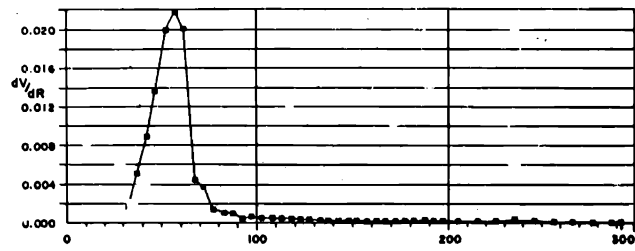


FIG. 1B

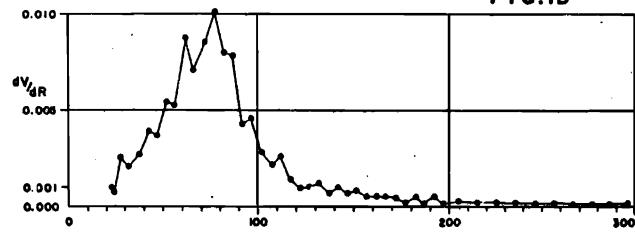


FIG. 1C

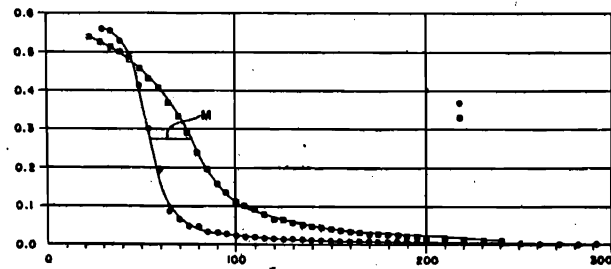


FIG. 2A

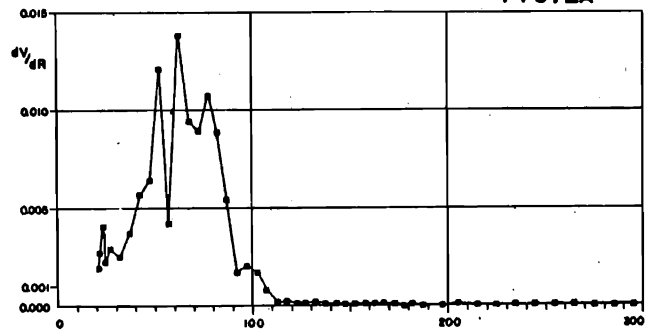


FIG. 2B



FIG. 2C

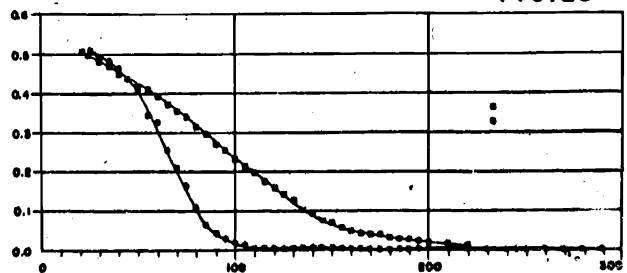


FIG. 3A

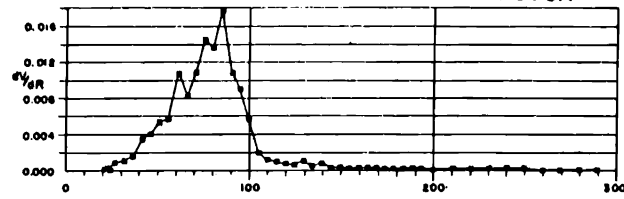


FIG. 3B

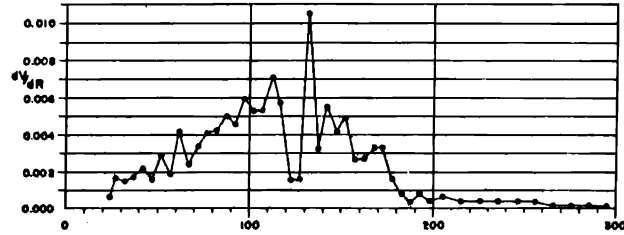


FIG. 3C

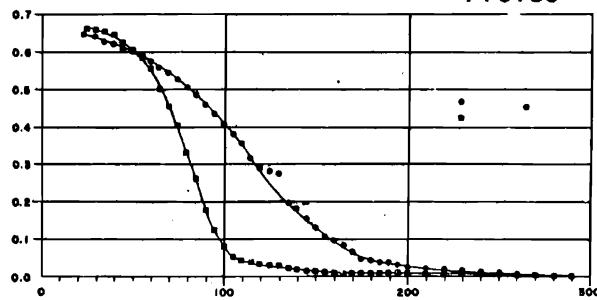


FIG. 4A

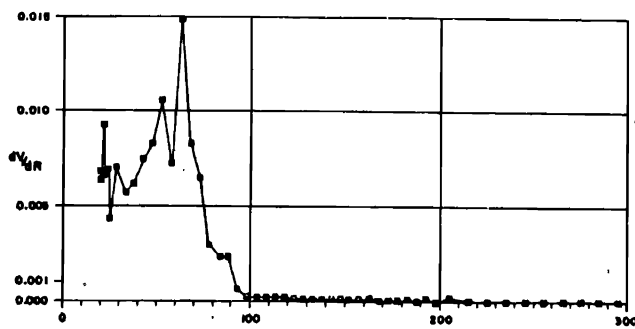


FIG. 4B

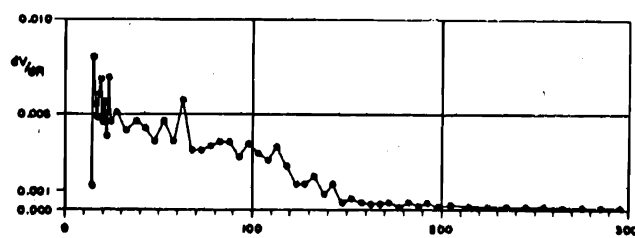


FIG.5

