



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

Zgłoszono: 14.06.73 (P. 163349)

Pierwszeństwo: 14.06.72 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.74

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

**MKP C10g 23/02**

Int. Cl.<sup>2</sup>  
**C10G 23/02**

**CZYTELNIJA**

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

**Twórca wynalazku:** \_\_\_\_\_

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

## **Sposób hydroodsiarczania ropy naftowej lub oleju resztkowego**

**1**

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydroodsiarczania ropy naftowej lub oleju resztkowego za pomocą katalizatora z porami o odpowiednich rozmiarach, tak dobranych, aby znaleźć kompromis między aktywnością kontaktu i jego trwałością.

Duża część siarki zawartej w ropie naftowej i olejach resztkowych znajduje się w ciężkich frakcjach, takich jak nierozpuszczalne w propanie frakcje asfaltenowe lub żywiczne, w których znajdują się też zasadniczo wszystkie metale zawarte w ropie. Hydroodsiarczanie sposobem według wynalazku ma na celu usunięcie siarki z tych produktów w obecności katalizatora w postaci metali VI i VIII grupy okresowego układu pierwiastków osadzonych na odpowiednim nośniku, takim jak tlenek glinowy, zawierający poniżej 5% a korzystnie poniżej 1% krzemionki. Ewentualnie można stosować inne porowate nośniki tlenkowe, takie jak tlenek glinowy (tlenek magnezowy, tlenek krzemu) tlenek magnezowy itd. Korzystnie stosuje się katalizatory zawierające nikiel i molibden, kobalt i molibden albo nikiel, kobalt i molibden osadzone na tlenku glinowym. W połączeniach tych zamiast molibdenu można stosować wolfram. Katalizatory impregnowane związkami tych metali charakteryzują się dużą objętością porów, na przykład co najmniej około 0,4; 0,45, bądź też 0,5 cm<sup>3</sup>/g. Większa część tych wolnych przestrzeni kontaktu przypada na pory o dużych rozmiarach, do których łatwo przedostać się mogą stosunkowo

**2**

duże cząsteczki zawierające siarkę. Poniżej wykazano, że otwory prowadzące do tych porów mają ograniczoną wielkość. Są one na tyle duże, aby do porów mogły się przedostać cząsteczki zawierające siarkę i na tyle małe, aby w zasadzie zapobiec przedostawaniu się cząsteczek zawierających metale, będących największymi cząsteczkami w ropie naftowej. Cząsteczki te są większe niż cząsteczki zawierające siarkę i mogą one powodować szybką dezaktywację katalizatora poprzez odkładanie się metali w porach.

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 określaniu rozmiarów porów katalizatora zazwyczaj stosuje się sposób oparty na izotermicznej adsorpcji w temperaturze ciekłego azotu. Polega on na pomiarze ilości azotu zaadsorbowanego (w standardowej temperaturze i ciśnieniu) przez 1 g kontaktu dla różnych ciśnień względnych P/Po. P oznacza ciśnienie, pod którym adsorbowano gaz, a Po 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 wy-

nalazku, dokonywanych drogą adsorpcji i desorpcji, różnią się bardzo znacznie między sobą. Badania adsorpcji wskazują na istnienie równomiernego rozkładu rozmiarów porów w katalizatorze, najczęściej w obszarze dużych średnic. Testy bazujące na desorpcji azotu wskazują na znacznie mniej równomierny rozkład rozmiarów porów ze stosunkowo dużym udziałem dość wąskich porów o rozmiarach zawartych w wąskich granicach.

Przyczyną zasadniczych różnic jest konfiguracja porów. W przypadku porów o średnicy niezmienną się na całej ich długości lub porów o promieniu poniżej 35–40 angstromów oboma sposobami otrzymuje się rezultaty takie same lub podobne. Różnice pojawiają się wówczas jeżeli promień porów przekracza 35–40 angstromów i regularnie cylindryczne pory przybierają kształt kałamarza lub balonu ze zwężającą się szyjką przy powierzchni katalizatora (rozmiary porów są większe). Różnice w pomiarach rozkładu rozmiarów porów drogą desorpcji i adsorpcji są tym większe, im większe są różnice między rozmiarami wnętrza porów i szyjki lub otworu wlotowego do porów.

Rozbieżności 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 ciekłego azotu.

Im większe są szyjki porów (w stosunku do ich wnętrza), tym trudniejsze jest wydostanie się azotu z porów podczas desorpcji. Jeżeli otwory porów przy powierzchni nie byłyby przysłonięte, to zaadsorbowany azot mógłby się wydostawać na zewnątrz z taką samą łatwością, jak wchodził do wnętrza podczas adsorpcji, i w warunkach izotermicznych otrzymywanoby oboma sposobami takie same wyniki pomiaru rozkładu rozmiarów porów.

W tablicy 1 przedstawiono fizyczną charakterystykę 5 świeżych katalizatorów zawierających takie same ilości niklu, kobaltu i molibdenu naniesionych drogą nasycania, na nośnik z tlenku glinowego zawierającego poniżej 1% krzemionki. Metale można nanosić na nośnik nasycając go przed lub po uformowaniu nośnika otrzymując podobne wyniki. Podane w tablicy dane dotyczące adsorpcji i desorpcji otrzymano przy użyciu urządzenia Aminco Adsorptomat, model nr 4-4680.

Tablica 1

Wyniki badania świeżych katalizatorów hydroodsiarczania olejów resztkowych drogą adsorpcji-desorpcji

| Ciężar nasypowy<br>g/cm <sup>3</sup>                                                                 | Katalizator 1<br>0,728      |                             | Katalizator 2<br>0,736      |                             | Katalizator 3<br>0,658      |                             | Katalizator 4<br>0,792      |                             | Katalizator 5<br>0,620      |                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                                                      | adsorpcja<br>N <sub>2</sub> | desorpcja<br>N <sub>2</sub> | adsorpcja<br>N <sub>2</sub> | desorpcja<br>N <sub>2</sub> | adsorpcja<br>N <sub>2</sub> | desorpcja<br>N <sub>2</sub> | adsorpcja<br>N <sub>2</sub> | desorpcja<br>N <sub>2</sub> | adsorpcja<br>N <sub>2</sub> | desorpcja<br>N <sub>2</sub> |
| 1                                                                                                    | 2                           | 3                           | 4                           | 5                           | 6                           | 7                           | 8                           | 9                           | 10                          | 11                          |
| Powierzchnia właściwa:<br>m <sup>2</sup> /g                                                          | 165,2                       | 160,7                       | 146,7                       | 144,3                       | 151,1                       | 149,2                       | 214,6                       | 210,3                       | 153,8                       | 151,3                       |
| Objętość porów: cm <sup>3</sup> /g                                                                   | 0,54                        | 0,56                        | 0,51                        | 0,52                        | 0,65                        | 0,66                        | 0,48                        | 0,5                         | 0,591                       | 0,585                       |
| Średni promień porów<br>angstremy                                                                    |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |                             |
| Promień porów, przy<br>którym połowa całkowitej<br>objętości porów wypełniona jest<br>ciekłym azotem | 76,8                        | 56,4                        | 96,0                        | 64,7                        | 114,6                       | 80,3                        | 65,9                        | 53,7                        | 101,1                       | 77,3                        |
| Objętość porów /powierzchnia<br>właściwa × 20 000                                                    | 65,3                        | 69,6                        | 69,3                        | 72,5                        | 85,5                        | 89,0                        | 45,0                        | 43,9                        | 76,8                        | 77,3                        |
| Rozkład rozmiarów porów,<br>% objętości porów<br>250–300 promień angstremy                           | 1,3                         | 0,3                         | 1,0                         | 0,2                         | 1,3                         | 0,4                         | 1,1                         | 0,2                         | 2,0                         | 0,7                         |

ciąg dalszy tablicy 1

| 1       | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 200—250 | 2,4  | 0,6  | 3,7  | 0,4  | 3,3  | 0,7  | 2,3  | 0,4  | 4,7  | 1,8  |
| 150—200 | 4,0  | 1,0  | 10,0 | 0,7  | 16,2 | 1,1  | 3,8  | 0,6  | 10,5 | 3,1  |
| 100—150 | 13,5 | 2,6  | 31,9 | 3,3  | 42,5 | 10,1 | 19,3 | 1,3  | 33,9 | 12,4 |
| 90—100  | 8,3  | 1,0  | 7,3  | 3,6  | 8,1  | 14,8 | 6,5  | 0,9  | 9,2  | 8,2  |
| 80—90   | 14,6 | 1,5  | 8,8  | 13,6 | 7,2  | 23,5 | 7,4  | 4,6  | 10,5 | 14,7 |
| 70—80   | 17,2 | 4,7  | 7,7  | 18,7 | 5,8  | 19,0 | 6,8  | 9,3  | 8,4  | 18,4 |
| 60—70   | 14,7 | 23,6 | 7,2  | 22,0 | 5,1  | 14,1 | 9,3  | 22,8 | 7,0  | 18,8 |
| 50—60   | 9,8  | 38,6 | 5,9  | 15,4 | 3,7  | 8,1  | 8,6  | 17,6 | 4,5  | 14,4 |
| 45—50   | 3,5  | 12,3 | 3,3  | 6,1  | 1,3  | 3,0  | 3,7  | 8,1  | 2,3  | 5,2  |
| 40—45   | 3,6  | 7,9  | 2,6  | 5,4  | 1,7  | 2,6  | 4,5  | 7,4  | 1,7  | 2,4  |
| 35—40   | 2,5  | 4,5  | 3,1  | 3,4  | 1,3  | 1,1  | 4,8  | 6,1  | 2,0  | 0,0  |
| 30—35   | 2,0  | 1,4  | 2,3  | 2,4  | 1,2  | 0,8  | 4,4  | 5,7  | 1,1  | 0,0  |
| 25—30   | 2,3  | 0,0  | 2,9  | 2,8  | 1,2  | 0,6  | 5,4  | 6,9  | 1,7  | 0,0  |
| 20—25   | 0,3  | 0,0  | 2,2  | 2,1  | 0,1  | 0,0  | 5,4  | 6,7  | 0,6  | 0,0  |
| 15—20   | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 6,5  | 1,4  | 0,0  | 0,0  |
| 10—15   | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,2  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |
| 7—10    | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  |

Z danych tych wynika, że dla każdego katalizatora występują różnice w średnich rozmiarach porów, wyznaczonych z krzywych adsorpcji i desorpcji. Sposób pomiaru jest dlatego tak bardzo istotny, ponieważ różnica ta pojawia się przy określaniu średniego rozmiaru porów zdefiniowanego jako rozmiar, przy którym połowa całkowitej objętości porów wypełniona jest ciekłym azotem. Różnic takich nie ma, jeżeli porównuje się stosunki objętości porów do powierzchni właściwej, mierzonych oboma sposobami.

Stwierdzono, że względne rozmiary szyjek porów mają bardzo duży wpływ na aktywność i trwałość katalizatora przy hydroodsiarczaniu, sposobem według wynalazku, olejów resztkowych, w których znajdują się cząsteczki zawierające atomy metali, a szczególnie wanadu i niklu, będące składnikami asfaltenowych i żywicznych frakcji ropy naftowej o najwyższych temperaturach wrzenia. Średni promień porów wyznaczony z krzywej desorpcji zbliżony jest do rozmiarów szyjek lub otworów wlotowych, natomiast średni promień porów określony z krzywej adsorpcji reprezentuje raczej rozmiary we wnętrzu porów. Ponieważ cząsteczki zawierające atomy metali są największymi cząsteczkami w ropy naftowej, przeto otwory o niewielkich rozmiarach stanowią barierę lub sito zapobiegające przedostaniu się ich do wnętrza porów katalizatora. Przy hydroodsiarcza-

niu większość reakcji zachodzi wewnątrz porów kontaktu. Jeżeli więc cząsteczkom zawierającym atomy metali pozwoli się łatwo przedostać do wnętrza porów, wówczas na ściankach porów odkładać się będą zanieczyszczenia wanadowe i niklowe, powodując dezaktywację katalizatora. Jeżeli jednak otwory porów są niewielkie i mogą działać jako membrana lub sito, nie dopuszczając cząsteczek zawierających atomy metali do wnętrza porów katalizatora, wówczas powierzchnia porów zachowuje wysoką aktywność w procesie hydroodsiarczania w dłuższym okresie czasu.

Otwory małe winny zatem pozwalać na utrzymanie wysokiej aktywności wewnętrznej powierzchni katalizatora zapobiegając przedostawianiu się do wnętrza dużych cząsteczek zawierających atomy metali. Istnieje jednak czynnik, który może spowodować spadek aktywności katalizatora, którego pory mają niewielkie otwory wlotowe. Jeżeli bowiem cząsteczki zawierające atomy metali, nie dopuszczalne do wnętrza porów, reagują na zewnętrznej powierzchni katalizatora w pobliżu otworów powodując odkładanie się tam metali, wówczas następuje raptowne zablokowanie otworów. Zasadniczo oznacza to koniec pracy katalizatora, ponieważ mniejsze cząsteczki zawierające siarkę nie mogą się przedostawać do wnętrza porów, których powierzchnia może być nadal bardzo aktywna.

Tablica 2

Wyniki analizy świeżych i po użyciu  
katalizatorów ze środka warstwy kontaktu.

| Zawartość w katalizatorze świeżym<br>% wagowe                                       | Katalizator 1 | Katalizator 2 | Katalizator 3 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Nikiel                                                                              | 0,5           | 0,6           | 0,6           |
| Kobalt                                                                              | 1,0           | 1,1           | 1,1           |
| Molibden                                                                            | 8,0           | 9,9           | 7,5           |
| Krzem                                                                               | —             | 0,13          | —             |
| Siarkapoużyciu                                                                      | —             | 0,67          | —             |
| Zawartość w katalizatorze pobranym ze środka warstwy % wagowe                       |               |               |               |
| Nikiel                                                                              | 3,0           | 3,8           | 4,1           |
| Kobalt                                                                              | 0,58          | 0,47          | 0,35          |
| Molibden                                                                            | 5,7           | 4,6           | 3,6           |
| Wanad                                                                               | 11,7          | 17,3          | 18,6          |
| Węgiel                                                                              | 3,74          | 5,78          | 5,16          |
| Siarka                                                                              | 17,3          | 20,9          | 23,0          |
| Wagowy stosunek równoważnych ilości katalizatora po użyciu do katalizatora świeżego | 1,577         | 1,893         | 2,024         |

5

Dane zamieszczone w tablicy 2 wskazują, że podczas hydroodsiarczania oleju resztkowego w obecności katalizatora 1, 2 i 3 (por. tabl. 1) na katalizatorze osadzają się znaczne ilości metali, zwłaszcza wanadu, ale także i niklu.

W tablicy 3 podano średnie promienie porów i ich objętość dla katalizatorów 1, 2 i 3 po pracy.

Porównując średni promień i objętość porów katalizatorów po użyciu w procesie hydroodsiarczania (tablicy 3) i katalizatorów świeżych (tablicy 1) widać, że podczas hydroodsiarczania olejów resztkowych następuje zmniejszenie objętości i średniego promienia porów, wywołane odkładaniem na powierzchni takich metali, jak wanad i nikiel. Wprawdzie dane z tablicy 2 wskazują na równoczesne osadzanie również innych materiałów, takich jak węgiel i siarka, jednak można je łatwo usunąć z katalizatora drogą regeneracji, podczas gdy metale nie dają się usunąć znanymi sposobami regeneracji. Przy zbyt dużych ilościach tych metali osadzonych na powierzchni katalizatora dezaktywuje się on trwale i należy go wymienić.

Fig. 1A, 1B i 2 ilustrują znaczenie kałamarzowej konfiguracji porów w katalizatorach 1, 2 i 3 przy obróbce ropy naftowej i olejów resztkowych. Na rysunkach tych przedstawiono wyniki badań nad hydroodsiarczaniem oleju resztkowego, wrzącego w temperaturze 343°C, przepuszczanego, z góry na dół, przez warstwę katalizatora NiCoMo

Tablica 3

Katalizatory hydroodsiarczania olejów resztkowych dane z adsorpcji — desorpcji dla katalizatorów po użyciu

|                                                                                             | Katalizator 1               |                             | Katalizator 2               |                             | Katalizator 3               |                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                                                                             | adsorpcja<br>N <sub>2</sub> | desorpcja<br>N <sub>2</sub> | adsorpcja<br>N <sub>2</sub> | desorpcja<br>N <sub>2</sub> | adsorpcja<br>N <sub>2</sub> | desorpcja<br>N <sub>2</sub> |
| Powierzchnia właściwa m <sup>2</sup> /g                                                     | 100,9<br>(64,0)*            | 88,3<br>(56,0)*             | 81,0<br>(42,8)*             | 78,7<br>(41,6)*             | 76,8<br>(38,0)*             | 74,5<br>(36,8)*             |
| Objętość porów, cm <sup>3</sup> /g                                                          | 0,27<br>(0,17)**            | 0,29<br>(0,19)**            | 0,20<br>(0,11)**            | 0,19<br>(0,10)**            | 0,22<br>(0,11)**            | 0,22<br>(0,11)**            |
| Średni promień porów Å                                                                      |                             |                             |                             |                             |                             |                             |
| Promień porów, przy którym połowa całkowitej objętości porów wypełniona jest ciekłym azotem | 64,7                        | 43,5                        | 66,3                        | 49,1                        | 72,0                        | 52,0                        |
| Objętość porów /powierzchnia właściwa × 20 000                                              | 53,4                        | 66,3                        | 49,4                        | 49,4                        | 56,9                        | 60,2                        |
| Rozkład rozmiarów porów, % objętości porów                                                  |                             |                             |                             |                             |                             |                             |
| 200—300 promień Å                                                                           | 5,9                         | 1,2                         | 2,3                         | 1,8                         | 3,2                         | 1,1                         |
| 100—200                                                                                     | 17,6                        | 4,0                         | 15,8                        | 2,2                         | 19,6                        | 4,4                         |
| 80—100                                                                                      | 11,3                        | 3,5                         | 16,4                        | 1,2                         | 17,6                        | 3,0                         |
| 50—80                                                                                       | 34,1                        | 22,2                        | 36,0                        | 42,7                        | 34,9                        | 46,0                        |
| Całkowita 50—300 promień Å                                                                  | 68,9                        | 34,3                        | 70,5                        | 47,9                        | 75,3                        | 54,5                        |
| 80—300                                                                                      | 34,8                        | 8,7                         | 34,5                        | 5,2                         | 40,4                        | 8,5                         |

\* Dane w stosunku do katalizatora świeżego.

\*\* Dane na 1 g katalizatora po użyciu.

na tlenku glinowym, zawartość siarki zmniejszono z około 4% wagowych w surowcu do około 2,4% wagowych w produkcie. Hydroodsiarczanie prowadzono pod ciśnieniem 143,5 kG/cm<sup>2</sup> utrzymując temperaturę wymaganą do uzyskania stałej zawartości siarki w produkcie.

Na fig. 1A, 1B i 2 przedstawiono wpływ rozmiarów otworów wlotowych na przebieg hydroodsiarczania. Z fig. 1A wynika, że katalizator 1 o najmniejszym średnim promieniu porów, wyznaczonym z krzywej desorpcji izotermicznej, usuwa najmniejszą ilość wanadu z ropy, katalizator 2 o średnim przeciętnym promieniu porów usuwa pośrednią ilość wanadu, zaś katalizator 3 o największym średnim promieniu porów usuwa największą ilość wanadu z ropy w każdym okresie pracy katalizatorów. Ilość wielkocząsteczkowego materiału zawierającego metale, przedostającego się do wnętrza porów katalizatora jest więc wprost proporcjonalna do rozmiarów otworów wlotowych, określanych z krzywej izotermicznej desorpcji azotu. Podobne rezultaty uzyskano dla stopnia usunięcia niklu z ropy przy czym katalizator 1 o najmniejszych porach usuwa najmniej niklu dla każdego okresu pracy kontaktu.

Na fig. 2 przedstawiono wyniki tych samych badań, wskazujących na zależność stopnia usunięcia metali z surowca od rozmiarów otworu wlotowego do porów, w postaci zależności aktywności w procesie odsiarczania od czasu. W celu otrzymania produktu o stałej zawartości siarki zmieniono temperaturę w reaktorze na ogół podnoszoną w miarę starzenia katalizatora.

Z danych tych wynika, że katalizator 1, charakteryzujący się otworami wlotowymi o najmniejszych rozmiarach (miarą rozmiarów otworów wlotowych jest promień porów, przy którym połowa objętości porów, mierzona podczas desorpcji izotermicznej wypełniona jest ciekłym azotem, zaś miarą rozmiarów wnętrza porów jest promień, przy którym połowa objętości porów mierzona podczas adsorpcji izotermicznej, wypełniona jest ciekłym azotem) jest początkowo najbardziej aktywny, na co wskazuje najniższa temperatura jego pracy, niezbędna do otrzymania produktu zawierającego 2,4% siarki. W miarę upływu czasu katalizator ten traci aktywność, szybciej niż inne katalizatory, bowiem niewielkie otwory do porów są blokowane wskutek reakcji dużych cząsteczek zawierających metale, zachodzącej na powierzchni zewnętrznej kontaktu. Katalizator 2 o pośrednich rozmiarach otworów wyznaczonych z krzywej izotermicznej desorpcji azotu charakteryzuje się również pośrednią aktywnością i szybkością dezaktywacji. Do wnętrza katalizatora 3, mającego największe otwory do porów, przedostają się największe ilości cząsteczek zawierających metale, wskutek czego następuje dezaktywacja porów. Dlatego też początkowo wykazuje on najmniejszą aktywność wymagając najwyższej temperatury do otrzymania produktu zawierającego 2,4% węgla siarki. Ze względu jednak na największe otwory jest on najtrwalszy i wykazuje najwolniejszy spadek aktywności. Duża trwałość wynika z posiadania otworów dostatecznie dużych, aby

nie zatkały się gwałtownie odkładającymi się metalami. Z tych przyczyn katalizator 3 pracował około 8 dni dłużej niż katalizator 2 i około 28 dni dłużej niż katalizator 1 zanim temperatura niezbędna do odpowiedniego odsiarczenia osiągnęła wartość graniczną.

Jak zaznaczono uprzednio, niezwykle istotny jest sposób pomiaru promienia porów i rozmiarów otworów porów w katalizatorze według wynalazku. Zgodnie z przyjętą definicją rozmiary otworów porów równe są promieniowi porów, przy którym połowa objętości porów, mierzona podczas izotermicznej desorpcji azotu, wypełniona jest ciekłym azotem, a rozmiary wnętrza porów są równe promieniowi porów, przy którym połowa ich objętości, mierzona podczas izotermicznej adsorpcji azotu, wypełniona jest ciekłym azotem. Otwory do porów, w katalizatorach 1, 2, 3 i 5 (poniżej wykazano, że katalizator 4 nie jest użyteczny przy obróbce ropy naftowej lub oleju resztkowego) są 20—34 angstremy mniejsze niż wnętrza porów jeżeli rozmiary określa się zgodnie z powyższymi definicjami. Z danych zamieszczonych w tablicy 1 wynika ponadto, iż wartości średnich promieni porów katalizatorów 1, 2, 3 i 5, zdefiniowanych jako stosunek objętości porów do powierzchni właściwej pomnożony przez 20 000, nie wskazują na istnienie jakiegokolwiek zwężenia porów przy powierzchni kontaktu, bowiem są one prawie takie same przy określaniu ich tak z krzywej adsorpcji jak i z krzywej desorpcji. Przy sposobie pomiaru zaproponowanym w niniejszym opisie wartości średniego promienia porów silnie zależą od tego, czy korzysta się z krzywej adsorpcji, czy też z krzywej desorpcji, a zwłaszcza w przypadku porów o promieniu powyżej 35 angstromów. Przy porach mniejszych oba sposoby pomiaru (adsorpcja i desorpcja) prowadzą do prawie takich samych wyników.

Z wykresów na fig. 2 wynika, że w przypadku katalizatora 1 o małych otworach do porów (promień 56,4 angstrema) szybko zachodzi całkowita dezaktywacja od początkowo dużej aktywności, spowodowana zatykaniem otworów metalami w nich się odkładającymi. Kiedy tylko stopień dezaktywacji osiągnie dość dużą wartość, szybkość dezaktywacji dąży do nieskończoności. Gwałtowny spadek aktywności katalizatora 1 zaczyna się w 85 dniu pracy, do którego obróbce poddano łącznie 9995 litrów surowca/kg katalizatora, to znaczy 7260 kilolitrów surowca na m<sup>3</sup> katalizatora. W 100 dniu pracy szybkość dezaktywacji dąży do nieskończoności; w okresie tym obróbce poddano łącznie około 11 918 litrów surowca/kg, to znaczy 8703 kilolitrów/m<sup>3</sup>. Katalizator 2 o nieco mniejszych otworach porów (64,7 angstrema) starzeje się znacznie łagodniej. Katalizator 3 o znacznie większych otworach (80,3 angstrema) nie różni się zasadniczo na korzyść w tym względzie od katalizatora 2. Promień otworów porów w katalizatorze 1 (56,4 angstrema) stanowi zatem wartość graniczną przy hydroodsiarczaniu ropy naftowej lub oleju resztkowego w dłuższym okresie czasu, odpowiadającą całkowitej przerobowości około 9815 lub korzystniej, 11 918 litrów/kg katali-

lizatora. Przerobowość tę można znacznie zwiększyć nieznacznie tylko zwiększając rozmiary otworów do porów, to znaczy do około 58–60 angstromów. Wnioski powyższe potwierdzone są faktem, że katalizator 4 mający otwory o rozmiarach 53,7 angstroma nie jest użyteczny jako katalizator hydroodsiarczania ropy naftowej i olejów resztkowych zawierających metale, prowadzącego w warunkach stosowanych w przypadku pozostałych katalizatorów, będąc użytecznym przy obróbce zasadniczo nie zawierającego metali, ciężkiego oleju gazowego i innych destylatów. Dlatego też na fig. 2 brak jest krzywej dla katalizatora 4. Szybkość starzenia się katalizatora nieznacznie się tylko zmniejsza przy zwiększaniu otworów porów do 75 lub 80 angstromów. Otwory te nie powinny być większe niż 75–80 angstromów, ponieważ polepszona charakterystyka starzenia równoważy się zmniejszoną początkową aktywnością kontaktu. Z danych zamieszczonych w tablicy 1 wynika, że — bez względu na rozmiary otworów do porów, promień wnętrza porów winien być co najmniej o 15, 20 lub 30 angstromów większy niż promień otworów, jeżeli chce się uzyskać katalizator o dużej aktywności, wynikającej z istnienia porów o konfiguracji kałamarza.

W razie potrzeby użycia kontaktu o dużej aktywności w procesie hydroodsiarczania, w którym obróbce poddaje się niewielkie ilości surowca, na przykład poniżej 9815 lub 11 918 litrów ropy lub oleju resztkowego na 1 kg katalizatora, trwałość jest problemem do pominięcia. Można stosować katalizatory o średnich rozmiarach otworów poniżej 58 lub 60 angstromów, jednak powyżej około 40 lub 50 angstromów, których wnętrze porów jest większe co najmniej o 15, 20 lub 30 angstromów. W takich przypadkach można wykorzystywać katalizator 1 o dużej aktywności, który musiałby być odrzucony, jeżeli konieczne byłoby stosowanie katalizatorów o otworach 58–60 angstromów, takich jak katalizatory 2, 3 lub 5.

Katalizator 5 (patrz fig. 2) stanowi ilustrację, jak ważna jest różnica między rozmiarami wnętrza i otworów porów. Rozmiary otworów w katalizatorze 5 (77,3 angstroma) są prawie takie same jak w przypadku katalizatora 3 (80,3 angstroma). Rozmiary wnętrza porów katalizatora 5 są jednak znacznie mniejsze (101,1 angstroma) niż dla katalizatora 3 (114,6 angstroma). Katalizator 5 wykazuje też znacznie mniejszą aktywność niż katalizator 3. Z porównania krzywych dla katalizatorów 3 i 5 (fig. 2) wynika, że biorąc pod uwagę aktywność kontaktu, znacznie korzystniejszy jest katalizator, dla którego różnica między rozmiarami otworów i wnętrza porów wynosi powyżej 30 angstromów niż katalizator charakteryzowany różnicą 20 angstromów przy tych samych rozmiarach otworów porów.

Hydroodsiarczanie ropy naftowej lub olejów resztkowych sposobem według wynalazku prowadzi się w zwykle 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 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 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 ropie. 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.

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 przemycanie 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 wytlacza się w ziarna. Tak otrzymany tlenek glinowy ma postać krystaliczną (bemit, ewentualnie z dodatkiem bajerytu); 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 wytwarzania katalizatora. Nie ulegają one zmianie podczas impregnacji metalami z VI i VIII grupy okresowego układu pierwiastków.

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

Roztwór jednomolibdenianu amonowego przyrządza się drogą rozpuszczenia paramolibdenianu amonowego  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  w wodzie destylowanej z dodatkiem amoniaku i rozcieńczenia wodą destylowaną. Przy wykonywaniu pierwszego nasycenia roztwór jednomolibdenianu amonowego można dodać, mieszając, do naczynia zawierającego ziarna tlenku glinowego, uprzednio suszone w ciągu 6 godzin w temperaturze do  $538^\circ\text{C}$ , w której utrzymywano je następnie jeszcze 10 godzin. Wilgotny materiał suszy się, mieszając w temperaturze około  $121^\circ\text{C}$  w ciągu 24 godzin. Po pierwszym nasycaniu materiał zawiera około 3,2% molibdenu.

Roztwór azotanu niklowego i azotanu kobaltowego przyrządza się, rozpuszczając azotan nikłowy  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  i azotan kobaltowy  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  w wodzie destylowanej. Drugie nasycanie prowadzi się podobnie do pierwszego. Mokry materiał suszy się w temperaturze około  $121^\circ\text{C}$  w ciągu 24 godzin, a następnie praży, ogrzewając do temperatury  $538^\circ\text{C}$  w ciągu 6 godzin w atmosferze powietrza w elektrycznym piecu mufowym i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu dalszych 10 godzin. Końcowy produkt zawiera około 8% 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 wyżej 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 ropy naftowej lub oleju resztkowego, zawierających frakcję asfaltową, **znamienny tym**, że w celu zmniejszenia za-

wartości siarki surowiec wraz z wodorem przepuszcza się nad katalizatorem zawierającym metale VI i VIII grupy okresowego układu pierwiastków osadzone na nośniku, przy czym ilość odsiarczanego surowca nie przekracza 11 918 litrów/1 kg katalizatora, w którym objętość porów wynosi co najmniej  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , pierwszy promień porów, przy którym mierzona podczas izotermicznej desorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu połowa objętości porów wypełniona jest ciekłym azotem, wynosi powyżej 40, a poniżej 58 angstrémów, zaś drugi promień porów, przy którym mierzona podczas izotermicznej adsorpcji azotu, połowa objętości porów jest wypełniona azotem, jest co najmniej o 15 angstrémów większy od promienia pierwszego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym drugi promień porów jest co najmniej o 20 angstrémów większy od promienia pierwszego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym drugi promień porów jest co najmniej o 30 angstrémów większy od promienia pierwszego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się surowiec w takiej ilości, że ilość odsiarczanego surowca nie przekracza 9995 litrów/kg katalizatora.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym objętość porów katalizatora wynosi co najmniej  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się materiał zawierający tlenek glinowy.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kontakt zawierający kobalt i molibden.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się kontakt zawierający nikiel i molibden.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się związki niklu, kobaltu i molibdenu naniesione na tlenek glinowy.

FIG. 1A

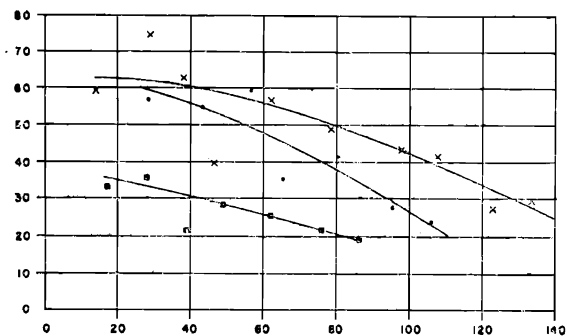


FIG. 1B

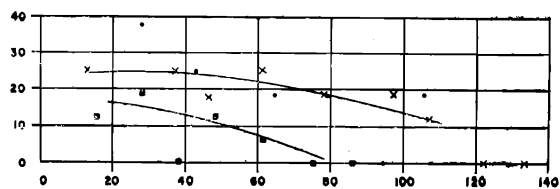


FIG. 2

