



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.XII.1968 (P 130 774)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5. V. 1972

Kl. 12g, 11/46

MKP B01j 11/46

UKD

Współtwórcy wynalazku: Alojzy Rutkowski, Marian Rutkowski, Zdzisław
Tomasik

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób katalitycznego uwodornienia pozostałości ropnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego uwodornienia pozostałości ropnych, znajdujący zastosowanie podczas rafineryjnej przeróbki ropy naftowej.

Dotychczas znane sposoby katalitycznego uwodornienia pozostałości ropnych, jak np. hydrokrakingu Izomax, H-Oil i inne, opierają się na zastosowaniu katalizatorów osadzonych na nośnikach sporządzonych z tlenku glinowego, glinokrzemianów amorficznych i glinokrzemianów szklistowych. W sposobach tych, do reaktora, w którym znajduje się stacjonarna lub fluidalna warstwa katalizatora, wprowadza się w podwyższonej temperaturze pozostałość ropną oraz wodór korzystnie w temperaturze 380—450°C i pod ciśnieniem, korzystnie 50—250 atn.

Produkty reakcji opuszczające reaktor po ochłodzeniu rozdziela się drogą destylacji na poszczególne frakcje stanowiące produkty końcowe procesu. Stopień konwersji pozostałości ropnej w procesie katalitycznego uwodornienia dotychczas znanymi sposobami wynosi 20—80 procent w zależności od rodzaju surowca i warunków reakcji.

Znany sposób katalitycznego uwodornienia pozostałości ropnych ma przykładowo następujący przebieg. Pozostałość ropna o ciężarze właściwym 0,9652 g/cm³, zawartości siarki 3,12 procent wagowych i zawartości 56,9 procent wagowych ciężkiej pozostałości wrzącej w temperaturze powyżej 520°C, poddaje się hydrokrakingowi w obecności katali-

2

zatora o następującym składzie, a mianowicie 4 procent wagowych kobaltu, 6,6 procent wagowych molibdenu oraz 89,4 procent wagowych tlenku glinowego, w temperaturze 430°C, przy ciśnieniu 150 atn, szybkości objętościowej surowca 0,9 m³/m³·h, i stosunku wodoru do surowca 2000 Nm³/m³.

W wyniku reakcji uzyskuje się produkt ciekły o ciężarze właściwym 0,8838 g/cm³ i zawartości siarki 0,52 procent wagowych. Skład produktów hydrokrakingu stanowią gazowe węglowodory C₁—C₃ w ilości 2,07 procent wagowych, frakcja wrząca do 200°C w ilości 9,55 procent wagowych, frakcja wrząca w przedziale 200—330°C w ilości 28,8 procent wagowych, frakcja wrząca w przedziale 330—520°C w ilości 42,29 procent wagowych, oraz pozostałość pohydrogenizacyjna wrząca powyżej 520°C w ilości 23,31 procent wagowych. Stopień konwersji ciężkiej pozostałości zawartej w surowcu wynosi 60 procent wagowych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu katalitycznego uwodornienia pozostałości ropnych charakteryzującego się wyższym stopniem prze-reagowania surowca w porównaniu z dotychczas stosowanymi sposobami.

Cel ten został osiągnięty przez zastosowanie w procesie uwodornienia pozostałości ropnych katalizatora opartego na nośniku sporządzonym z technicznej ultramaryny, aktywowanej uprzednio kwasem mineralnym.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu katalitycznego uwodornienia według wynalazku jest to, że zastosowanie katalizatora o wysokiej aktywności i żywotności umożliwia osiągnięcie wyższego stopnia przereagowania surowca w porównaniu z osiąganym stopniem przereagowania surowca w dotychczas znanych sposobach uwodornienia pozostałości ropnych. Przykładowo prowadząc uwodornienie pozostałości ropnych sposobem według wynalazku w podwyższonej temperaturze, 380—450°C pod zwiększonym ciśnieniem, 50—200 atm przy szybkości objętościowej surowca 0,5—2,5 l/l·h i stosunku wodoru w obiegu do surowca 1000—5000 Nm³/m³ uzyskuje się 40—90 procentowe przereagowanie ciężkiego surowca w postaci pozostałości ropnych w kierunku niżej wrzących frakcji.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania. Uprzednio sporządza się katalizator dla katalitycznego uwodornienia pozostałości ropnych w następujący sposób. 1 część wagową technicznej ultramaryny aktywuje się 2,5 częściami wagowymi 20 procentowego kwasu solnego w temperaturze 80—100°C przez okres 3 godzin. Po tym czasie aktywowaną ultramarynę odsącza się i przemywa wodą destylowaną aż do zaniku jonów chlorkowych. Otrzymaną aktywowaną ultramarynę suszy się, a następnie nasycy się roztworami soli niklu, kobaltu i molibdenu w takim stosunku wagowym, aby po wysuszeniu uzyskać katalizator o składzie 15 procent NiO, 2,5 procent CoO i 5 procent MoO₃. Tak otrzymany katalizator formuje się i wprowadza do reaktora.

Przed podaniem surowca katalizator w reaktorze redukuje się w strumieniu wodoru w temperaturze 400°C w ciągu 8 godzin, a następnie nasiera się siarkowodorem w strumieniu wodoru przy stosunku siarkowodoru do wodoru jak 1:3, w tem-

peraturze 420°C, aż do momentu przebicia się siarkowodoru przez warstwę katalizatora w reaktorze. Na tak przygotowany katalizator wprowadza się mieszaninę wodoru i pozostałości ropnej o następującej charakterystyce, a mianowicie ciężar właściwy 0,920 g/cm³, destylacja próżniowa: do 280°C destyluje 5,0 procent wagowych, w granicach 280—360°C destyluje 10,3 procent wagowych, w granicach 360—445°C destyluje 26,3 procent wagowych, pozostałość wrząca powyżej 445°C stanowi 57,8 procent wagowych. Reakcję uwodornienia surowca o podanej wyżej charakterystyce prowadzi się w temperaturze 420°C pod ciśnieniem 200 atm, przy szybkości objętościowej surowca 1,0 m³/m³·h i stosunku wodoru w obiegu do surowca 4000 Nm³/m³.

Reakcja przebiega z wysokim stopniem przereagowania, blisko 90 procentowym, najcięższych węglowodorów wrzących powyżej 445°C zawartych w surowcu w kierunku niżej wrzących frakcji paliwowych. Uzyskany produkt końcowy posiada następującą charakterystykę, a mianowicie ciężar właściwy 0,851 g/cm³, destylacja próżniowa: do 280°C destyluje 18,0 procent wagowych, w granicach 280—360°C destyluje 27,7 procent wagowych, w granicach 360—445°C destyluje 46,0 procent wagowych, pozostałość wrząca powyżej 445°C stanowi 7,3 procent wagowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego uwodornienia pozostałości ropnych, prowadzony w podwyższonej temperaturze, pod ciśnieniem, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się ultramarynę aktywowaną kwasami mineralnymi z osadzonymi tlenkami metali, a mianowicie tlenkiem niklu, kobaltu i molibdenu, jako czynnikami katalitycznymi.