



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211489

(II) (B1)

(22) Přihlášeno 13 11 78
(21) (PV 7376-78)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 45/04

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 04 84

(75)
Autor vynálezu

CÍR JAROSLAV ing., CÍROVÁ ALENA ing., HAMR, SCHÖNGUT JIŘÍ ing.,
LITVÍNOV

(54) Způsob hydrogenační demetalizace těžkých ropných destilátů
a zbytkových ropných olejů

Vynález se týká způsobu hydrogenační demetalizace těžkých ropných destilátů, zbytkových ropných olejů s obsahem těžkých kovů, zejména vanadu V a niklu Ni nad 100 ppm a asfaltěná nad 3 % hmot. a jim podobných surovin na pevně uloženém katalyzátoru.

V současné době existuje řada technologických postupů, určených pro katalytické hydrogenační zpracování ropných destilačních zbytků. Je známo, že při katalytickém hydrogenačním zpracování ropných destilačních zbytků dochází v porovnání s podobnými procesy při zpracování destilátů k podstatně rychlejší deaktivaci katalyzátoru následkem vylučování kokso-
tvorných látek a zejména stopových kovů jako V, Ni, Fe, Ca, Na, které jsou v surovině obsa-
ženy jako olejorozpustné metaloorganické sloučeniny. Tyto olejorozpustné metaloorganické
sloučeniny se v rozhodující míře koncentrují v nejtěžších podílech ropných zbytků - v je-
jich nedestilující asfaltenické části.

Ve srovnání s uhlíkatými úsadami, které lze z katalyzátoru odstranit při jeho regene-
raci např. parovzdušnou směsí, nelze tímto způsobem odstranit úsady kovů, které způsobují
trvalou ztrátu aktivity katalyzátoru. Jakmile dosáhne kumulace stopových kovů na katalyzá-
toru určité hranice, dochází k hlubší ztrátě aktivity a je třeba katalyzátor vyměnit za
čerstvý. Rychlá deaktivace katalyzátoru má za následek jeho poměrně vysokou specifickou
spotřebu. Obvyklé regenerační postupy jsou málo účinné. Z vanadu usazeného na katalyzátoru
vzniká při regeneraci parovzdušnou směsí V_2O_5 , který katalyzuje oxidaci SO_2 na SO_3 , přičemž
ve vlhkém prostředí způsobuje sulfataci nosiče, což rovněž vede k nevratným škodlivým změnám.

Sloučeniny vanadu způsobují při aplikaci ropných zbytků jako topných olejů také roz-
sáhlé škody následkem koroze spalovacího zařízení.

Snaha omezit příznivý vliv metaloorganických sloučenin na aktivitu a životnost hydro-rafinačních katalyzátorů vede velmi často k volbě dvoustupňového procesu, kde se v prvním stupni odstraní určitá část organokovových sloučenin a asfalténů. Postup podle německého patentu č. 1 770 996 zahrnuje dvoustupňovou katalytickou hydrogenaci ropných zbytků, kde v prvním stupni dochází při použití porézního katalyzátoru na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ke konverzi asfalténů a metaloorganických sloučenin stopových kovů. Podobný postup je předmětem USA patentu č. 3 180 820. V prvním stupni je použit Ni-Mo katalyzátor na nosiči $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Demetalizační kontakt na bázi manganových modulů (těžených z mořského dna) je předmětem německého patentu č. 2 235 954.

Britský patent č. 736 382 chrání demetalizační postup pro ropné zbytky a využívá bauxitu jako demetalizačního kontaktu. Firma Deutsche Texaco doporučuje použití přírodních hliniek jako demetalizačních kontaktů. Předmětem německého patentu č. 2 421 978 je demetalizační kontakt na bázi hlínky Attapulgit.

Jako nosič demetalizačních katalyzátorů je doporučována často širokoporézní alumina. Podle USA patentu č. 3 931 052 se doporučuje použít katalyzátoru obsahujícího kovy VI a VIII skupiny nanesené na alumině s maximálním zastoupením pórů o průměru 1,80 až 30,0 nm. Alumina se středním poloměrem pórů nad 5,0 nm se doporučuje jako nosič demetalizačního katalyzátoru v britském patentu č. 1 438 645. Z jiných nosičů demetalizačních katalyzátorů se doporučuje také SiO_2 . Podle německého patentu č. 2 447 303 je výhodné pro demetalizaci použít katalyzátor obsahující 0,5 % Ni a 2 % V nanesených na SiO_2 .

Společné všem uvedeným postupům je to, že umožňují pouze částečnou demetalizaci, což spolu s poměrně vysokou cenou demetalizačního katalyzátoru činí tyto postupy ne hospodárnými.

Nyní byl nanesen způsob hydrogenační demetalizace těžkých ropných destilátů a zbytkových ropných olejů s obsahem kovů, zejména vanadu V, niklu Ni nad 100 ppm a asfalténů nad 3 % hmot., případně jiných podobných surovin na pevně uloženém nebo pohyblivém katalyzátoru, probíhající při tlaku 4,4 až 34,3 MPa, výhodně při 9,8 až 14,7 MPa, teplotě 350 až 450 °C, výhodně 380 až 430 °C, objemové rychlosti 0,3 až 3, výhodně 0,5 až 1 hod^{-1} , a poměru vodíku k surovině 500 až 1 800, výhodně 500 až 1 000 Nm^3/m^3 , spočívající podle vynálezu v tom, že se surovina spolu s vodíkem přivádí do styku s katalyzátorem s celkovým objemem pórů nad 0,10 ml/g, výhodně nad 0,20 ml/g, a s měrným povrchem nad 50 m^2/g , výhodně nad 100 m^2/g , tvarovaným do tvaru tablet, dutých nebo plných extrudátů o vnějším průměru do 10 mm, výhodně 2 až 5 mm.

Produkt se sníženým obsahem stopových kovů vanadu V, niklu Ni, síry S, asfalténů a s podstatně nižší hodnotou viskozity lze výhodně v dalším stupni hydrogenačně zpracovat při použití komerčně vyráběných katalyzátorů na nízkosírné palivo, případně na motorová paliva, při aplikaci štěpného hydrogenačního procesu.

Jako demetalizační kontakt lze použít přírodní, anebo syntetické hlínky, alumina, aluminosilikáty, deaktivované hydrorafinační katalyzátory apod. Z řady přírodních materiálů zkoušených jako demetalizační kontakty byl vybrán přírodní bentonit.

Bentonity jsou přírodní jílovité zeminy, jejichž hlavní podstatu tvoří minerál montmorillonit. Montmorillonit je hydrosilikát s vrstevnatou strukturou, vysokou sorpční schopností a velkým měrným povrchem. Poměr Si:Al se u jednotlivých typů montmorillonitů může měnit od 2:2 do 6:2. Např. bentonit z naleziště Braňany má toto složení:

Obsah	
SiO_2	41,0 % hmot.
Al_2O_3	17,0 % hmot.
TiO_2	5,3 % hmot.
Fe_2O_3	18,5 % hmot.
Na_2O	0,07 % hmot.
MgO	2,5 % hmot.
CaO	1,6 % hmot.
K_2O	0,2 % hmot.
Ztráta žiháním při 800 °C	13,6 % hmot.

Rozdílnost jednotlivých druhů bentonitů je dána různým obsahem montmorillonitu a obsahem doprovodných látek, který mění vlastnosti bentonitu. Není však ovlivňována použitelnost bentonitu pro přípravu kontaktu a mění se samozřejmě aktivita katalyzátoru.

Bylo zjištěno, že podrobí-li se tento materiál jednoduchému zpracování, při němž se jemně mletá hmota smísí s $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, peptizuje kyselinou, tvaruje např. do výtlačků a tepelně zpracuje při teplotě 450 až 950 °C, získá se kontakt s dobrými demetalizačními vlastnostmi.

Kontakt na bázi bentonitu je v porovnání s komerčně vyráběnými hydrorafinačními katalyzátory podstatně levnější. Po vyčerpání aktivity se doporučuje jeho výměna za čerstvý kontakt. Dezaktivovaný kontakt obsahuje 8 až 12 % V, a je tedy cennou surovinou pro získávání tohoto kovu.

Důležitým znakem je to, že hydrodemetalizace probíhá v reaktoru s pevně uloženým částicovým kontaktem při proudění reagujících komponent zdola nahoru. V porovnání s prouděním vodíku a uhlovodíkové suroviny shora dolů se při proudění zdola nahoru dosahuje značných výhod, zejména se v důsledku rovnoměrnější distribuce stopových kovů podél vrstvy katalyzátoru dosahují delší pracovní periody mezi výměnou - event. regenerací - katalyzátoru. Srovnatelné konverze uhlovodíkové suroviny se dosahuje při nižší počáteční pracovní teplotě a za stejných podmínek se dosahuje hlubší konverze sloučenin stopových kovů a asfalténů.

Následující příklad umožňuje pozorovat výhodnost navrhovaného postupu:

P ř í k l a d 1

Demetalizační aktivita kontaktu na bázi bentonitů byla zkoušena při pokusné hydrogenaci mazutu v zařízení na objem 200 ml katalyzátoru. Testování demetalizačního kontaktu se provádělo za těchto podmínek:

Tlak	14,7 MPa
Teplota	370 až 420 °C
Objemová rychlost	0,5 až 1 hod^{-1}
Poměr H_2/CH	1 000 NL/l

V první části pokusu, který se prováděl při teplotě 400 °C a objemové rychlosti LHSV = 1, se kontakt zapracovával za účelem dosažení určité rovnovážné aktivity. Délka této části pokusu byla 200 hodin. Další část pokusu, ve které se pracovalo při objemové rychlosti LHSV = 0,5 hod⁻¹ a teplotě 370 až 420 °C sloužila pro posouzení teplotní citlivosti aktivity kontaktu. Při každé podmínce se pracovalo 72 hodin.

V pokusech se pracovalo s atmosférickým destilačním zbytkem. Použitá surovina měla následující vlastnosti:

měrná hmotnost h ²⁰	0,951
obsah síry, % hmot.	2,43
obsah dusíku, % hmot.	0,29
Konradsonovo karb. č., % hmot.	8,3
obsah asfalténů ^x), % hmot.	3,2

Stopové kovy:

vanad	ppm	101,3
nikl	ppm	33,3
železo	ppm	16,3
sodík	ppm	12,6

^x) stanoveno pomocí n-heptanu

Použitý katalyzátor má tyto vlastnosti:

T a b u l k a

Označení kontaktu	C
Přídavek (NH ₄) ₂ CO ₃	10 %
Teplota žhání °C	500
sypná hmotnost g/l	800
měrný povrch m ² /g	117,1
objem pórů ml/g	0,23
objem mezopórů ml/g	0,22
objem makropórů ml/g	-
střední poloměr mezopórů nm	1,26
stupeň demetalizace ^x) %	76,2
stupeň desulfurace ^x) %	39,9

^x) stanoveno při teplotě 420 °C a LHSV - 0,5 hod⁻¹

V následující tabulce jsou uvedeny výsledky hydrodemetalizace mazutu při proudění vodíku a suroviny zdola nahoru.

T a b u l k a 1

Reakční teplota °C	400	370	395	420
objemová rychlost LHSV	1,0	0,5	0,5	0,5
Vlastnosti produktu hydrogen.:				
měrná hmotnost h^{20}	0,930	0,942	0,934	0,910
obsah síry % hmot.	1,72	2,17	2,01	1,46
stupeň odsíření %	29,2	10,1	17,3	39,9
Konrads. karb. číslo % hmot.	6,1	6,9	5,2	4,8
viskozita Pa.sec./100 °C	38,2		19,8	6,6
Stopové kovy ppm:				
vanad	60,5	67,4	51,4	20,8
nikl	23,7	29,2	21,9	11,3
železo	10,2	8,8	12,1	8,2
sodík	0,5	0,5	0,4	1,6
stupeň odbourání vanadu %	40,3	33,5	49,3	79,5
stupeň odbourání niklu %	28,8	12,3	34,2	66,1
HDS				
HDMe	0,778	0,379	0,380	0,524
obsah asfalténů	2,8	2,8	1,9	0,5

Z výsledků pokusu plyne, že za podmínek procesu lze s demetalizačním kontaktem na bázi bentonitu dosáhnout v oblasti teplot 400 až 420 °C vysokého stupně demetalizace k odbourání asfalténů.

P ř í k l a d 2

Pro porovnání vlivu vzestupného a sestupného proudění reaktantů v reaktoru byly provedeny dva srovnávací pokusy při použití aktivovaného bentonitu jako katalyzátoru. Pokusy byly provedeny při tlaku 14,7 MPa, objemové rychlosti $0,5 \text{ hod}^{-1}$ a poměru plynu k surovině 1 000 NL/l. V obou pokusech byla reakční teplota udržována na takové výši, aby se dosáhlo 50% demetalizace. Výsledky jsou uspořádány v následujícím přehledu.

Směr proudění reaktantů v reaktoru	sestupný	vzestupný
počáteční teplota °C	408	400
teplota po 500 hod pokusu °C	420	414
rychlost stárnutí kontaktu °C/hod	0,024	0,028

Z uvedeného přehledu plyne, že při pokusném uspořádání se vzestupným prouděním se při prakticky stejné rychlosti stárnutí kontaktu dosahovalo 50% demetalizace suroviny při nižší reakční teplotě, což dává předpoklady pro dosažení delší pracovní periody kontaktu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrogenační demetalizace těžkých ropných destilátů a/nebo zbytkových ropných olejů s obsahem těžkých kovů, zejména vanadu V, niklu Ni nad 100 ppm a asfalténů nad 3 % hmot., případně jiných podobných surovin na pevně uloženém katalyzátoru, probíhající při tlaku 4,4 až 34,3 MPa, výhodně při 9,8 až 14,7 MPa, teplotě 360 až 450 °C, výhodně 380 až 425 °C, objemové rychlosti 0,3 až 3, výhodně 0,5 až 1 hod^{-1} , a poměru vodíku k surovině 500 až 1 800 m^3/m^3 , výhodně 500 až 1 000 $\text{m}_\text{n}/\text{m}^3$, vyznačený tím, že se surovina přivádí do styku s katalyzátorem na bázi aktivovaného bentonitu s celkovým objemem pórů nad 0,10 ml/g, výhodně nad 0,20 ml/g, a s měrným povrchem nad 50 m^2/g , výhodně nad 100 m^2/g , tvarovaným do tvaru tablet, dutých nebo plných extrudátů o vnějším průměru do 10 mm, výhodně 2 až 5 mm.

2. Způsob vynálezu podle bodu 1, vyznačený tím, že se uhlovodíková surovina přivádí do styku s částicovým kontaktem v reaktoru při proudění zdola nahoru.