



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

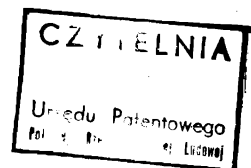
Int. Cl.² C10G 27/04

Zgłoszono 02.04.79 (P. 214630)

Pierwszeństwo

Zgłoszenie ogłoszono 08.04.80

Opis patentowy opublikowano 30.04.1982



Twórcy wynalazku: Marian Rutkowski, Jadwiga Więckowska, Tadeusz Lisik

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

**Sposób usuwania metali ciężkich
z ropy naftowej, jej frakcji
i pozostałości podestylacyjnych**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania metali ciężkich z ropy naftowej, jej frakcji i pozostałości podestylacyjnych, znajdujący zastosowanie w przemyśle rafinacyjnym, najczęściej jako proces wstępny przed hydroodsiarczaniem.

Znane sposoby usuwania metali ciężkich z ropy naftowej, jej frakcji i pozostałości podestylacyjnych, są najczęściej procesami, w których jednocześnie usuwa się związki o wysokiej masie molowej. Sposoby te polegają na kontaktowaniu oczyszczanego produktu z katalizatorem, w podwyższonej temperaturze i w obecności wodoru pod zwiększonym ciśnieniem. W sposobie według opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 3576737, pozostałość ropną kontaktuje się z katalizatorem zawierającym wanad, w temperaturze 588—750 K, pod ciśnieniem parcyjnym wodoru 0,7—20 MPa, natomiast w sposobie według opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 3227645, metale ciężkie usuwa się poprzez kontaktowanie pozostałości ropnej z wodorem, w temperaturze 450—700 K, pod ciśnieniem 1,4—200 MPa, w obecności katalizatora zawierającego tlenki lub siarczki pierwiastków z grupy VI lub VIII układu okresowego, naniesione na nośnik. Substancje żywiczno-asfaltenowe, wraz z zawartymi w nich metalami, są przeprowadzane w koks, który usuwa się razem z katalizatorem użytym w procesie.

Ponadto z opisów patentowych St. Zjedn.Am. nr nr 2934497 i 2976233, znany jest sposób usuwania metali ciężkich, polegający na dodawaniu do oczyszczanej ropy

2

związków utleniających, takich jak CrO_3 i ozon, i ogrzewaniu w podwyższonej temperaturze. W sposobie według opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 2924497, do pozostałości ropnej dodaje się lodowaty kwas octowy, miesza do uzyskania jednorodnego roztworu, a następnie utrzymuje się w temperaturze 311 K i dodaje ozon, po czym przedmuchiwa azotem w temperaturze 422 K, w celu usunięcia kwasu octowego. W sposobie według opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 2976233, do rozcieńczonego n-heksanem oleju próżniowego dodaje się CrO_3 i ogrzewa w temperaturze 379—473 K, przez czas $2,3 \cdot 10^4$ — $5,4 \cdot 10^4$ s, a następnie oziębia i przemywa mieszaniną wody i alkoholu, albo rozdestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Obniżenie zawartości metali ciężkich w wysokowrzących frakcjach ropy naftowej podczas ich utleniania jest spowodowane rozkładem kompleksów metaloorganicznych, z utworzeniem tlenków metali, które są związkami bardzo trwałymi, gromadzącymi się w najcięższej frakcji w czasie destylacji.

Zasadniczą niedogodnością techniczną znanych sposobów usuwania metali ciężkich z ropy naftowej, opartych na procesie katalitycznym jest szybka dezaktywacja katalizatorów i niemożliwość ich skutecznej regeneracji. W sposobach, w których wykorzystuje się związki utleniające, istnieje możliwość zwiększenia ilości koksu w produkcie, z uwagi na nieselektywność utleniania, na przykład przy stosowaniu ozonu, natomiast w przypadkach gdy związki utleniające zawierają metale, produkt

po oczyszczeniu też je zawiera, w związku z czym ma on inne własności fizyko-chemiczne niż produkt przed oczyszczaniem.

Istota wynalazku polega na tym, że mieszanie ropy naftowej lub jej frakcji albo pozostałości podestylacyjnej z czynnikiem utleniającym nie zawierającym metali, takim jak na przykład perhydrol, octan amonowy, nadchloran amonowy, tlen, przepuszcza się przez ogrzany do temperatury 523—673 K katalizator żelazowy i doprowadza się gazowy dwutlenek węgla pod ciśnieniem 0,196 MPa—4,9 MPa. Katalizator żelazowy zawiera żelazo w postaci $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, w ilości 10—30% wagowych, fluorek amonowy w ilości 2—8% wagowych i tlenek ołowiu w ilości 0,4—5% wagowych. Czas kontaktu mieszaniny z katalizatorem wynosi $1,8 \cdot 10^3$ — $3,6 \cdot 10^3$ s. Korzystne jest stosowanie czynnika utleniającego w ilości 1—10 części wagowych na 90—99 części wagowych oczyszczanego surowca.

W sposób według wynalazku stopień odmetalizowania surowca wyjściowego wynosi od 45% do około 70%, przy czym własności fizyko-chemiczne oczyszczanego surowca praktycznie nie ulegają zmianie. Czynniki utleniające rozkłada się w temperaturze reakcji i wydziela w postaci gazu, który jest odprowadzany na zewnątrz.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach usuwania wanadu, żelaza i niklu z ciężkiego destylatu ropy naftowej, z pozostałości podestylacyjnej ropy naftowej i z naftenowo-parafinowej ropy naftowej.

Przykład I. 90 kg ciężkiego destylatu ropy naftowej, o łącznej zawartości wanadu, żelaza i niklu 125,6 ppm, oznaczonej metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, miesza się intensywnie z 10 kg perhydrolu, do wytworzenia emulsji olejowo-perhydrolowej. Emulsję wprowadza się do reaktora, w którym umieszczone jest złożo z 45 kg katalizatora żelazowego, ogrzane do temperatury 550 K. Katalizator żelazowy zawiera 20% wagowych Fe_2O_3 , przy czym 15% wagowych stanowi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 3% fluorku amonowego i 1% tlenku ołowiu. Namagnesowanie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w temperaturze 293 K wynosi około $8,5 \cdot 10^{-7} \text{ Tm}^3/\text{kg}$. Ponadto do reaktora doprowadza się gazowy dwutlenek węgla pod ciśnieniem 0,98 MPa. Czas kontaktu emulsji ze złożem katalizatora wynosi $1,8 \cdot 10^3$ s. Perhydrol ulega rozkładowi, a wydzielający się tlen atomowy, wchodzi w reakcję z destylatem, natomiast nadmiar tlenu wraz z parą wodną i dwutlenkiem węgla jest odprowadzany z gazami odlotowymi. Destylat odprowadzany z reaktora zawiera wanad, żelazo i nikiel w łącznej ilości 43 ppm, co stanowi 60% odmetalizowania surowca wyjściowego. W przeliczeniu na wanad i nikiel stopień odmetalizowania destylatu wynosi 72%.

Przykład II. Stosując 90 kg ciężkiego destylatu ropy naftowej, 10 kg perhydrolu i katalizator żelazowy, identycznych jak opisano w przykładzie pierwszym, postępuje się analogicznie jak opisano w tym przykładzie, z tą różnicą że temperatura katalizatora wynosi 623 K, ciśnienie dwutlenku węgla 4,41 MPa. Stopień odmetalizowania wynosi 60%.

Przykład III. Do 97 kg ciężkiego destylatu ropy naftowej jak w przykładzie pierwszym, dodaje się 3 kg octanu amonowego rozpuszczonego w metanolu. Następnie proces prowadzi się analogicznie jak opisano w przykładzie pierwszym, stosując katalizator żelazowy zawierający 10% wagowych $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2,0% wagowych fluorku amonowego i 0,4% wagowego tlenku ołowiu. Temperatura katalizatora wynosi 623 K, ciśnienie dwutlenku węgla 0,78 MPa, a czas kontaktu $1,8 \cdot 10^3$ s. Stopień odmetalizowania destylatu wynosi 65%.

Przykład IV. Stosując 99 kg destylatu ropy naftowej, 1 kg perhydrolu i 45 kg katalizatora, identycznych jak w przykładzie pierwszym, postępuje się analogicznie jak opisano w przykładzie pierwszym, przy czym temperatura katalizatora wynosi 570 K, ciśnienie dwutlenku węgla 0,196 MPa, a czas kontaktu $1,8 \cdot 10^3$ s. Stopień odmetalizowania wynosi 45%.

Przykład V. Do 99 kg pozostałości podestylacyjnej ropy naftowej, o łącznej zawartości wanadu, żelaza i niklu 200 ppm, dodaje się 1 kg nadchloranu amonowego. Mieszanie tę przepuszcza się przez złożo katalizatora żelazowego ogrzanego do temperatury 523 K i doprowadza się gazowy dwutlenek węgla pod ciśnieniem 4,5 MPa. Katalizator żelazowy zawiera 40% wagowych Fe_2O_3 , przy czym 30% wagowych stanowi $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 8% wagowych fluorku amonowego i 5% wagowych tlenku ołowiu. Czas kontaktu wynosi $3,6 \cdot 10^3$ s. Stopień odmetalizowania wynosi 45%.

Przykład VI. 100 kg naftenowo-parafinowej ropy naftowej, o łącznej zawartości wanadu, żelaza i niklu 100 ppm, przepuszcza się przez złożo katalizatora żelazowego, zawierającego 10% wagowych $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2% wagowe fluorku amonowego i 0,4% wagowego tlenku ołowiu. Temperatura katalizatora wynosi 600 K. Do reaktora doprowadza się jednocześnie gazowy tlen w ilości 10 l/kg, oraz gazowy dwutlenek węgla pod ciśnieniem 0,196 MPa. Czas kontaktu wynosi $1,8 \cdot 10^3$ s, a stopień odmetalizowania około 60%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania metali ciężkich z ropy naftowej, jej frakcji i pozostałości podestylacyjnych, **znamienny tym**, że mieszanie oczyszczanego surowca z czynnikiem utleniającym nie zawierającym metali, takim jak na przykład perhydrol, octan amonowy, nadchloran amonowy, tlen, przepuszcza się przez ogrzany do temperatury 523 K—673 K katalizator żelazowy, zawierający 10—30% wagowych $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2—8% wagowych fluorku amonowego i 0,4—5% wagowych tlenku ołowiu i doprowadza się gazowy dwutlenek węgla pod ciśnieniem 0,196 MPa—4,9 MPa, przy czym czas kontaktu mieszaniny z katalizatorem wynosi $1,8 \cdot 10^3$ — $3,6 \cdot 10^3$ s.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czynniki utleniające w ilości 1—10 części wagowych na 90—99 części wagowych oczyszczanego surowca.