

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89516

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.11.73 (P. 166396)

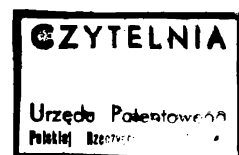
Pierwszeństwo: 09.11.72 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1977

MKP C10g 23/02

Int. Cl.²
C10G 23/02



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”, Leuna
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania olejów opałowych ubogich w siarkę

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania ubogich w siarkę olejów opałowych oraz benzyn i średnich destylatów z pozostałości z destylacji ropy naftowej o wysokiej zawartości metali i asfaltu. Przy atmosferycznej destylacji ropy naftowej otrzymuje się pozostałość o stosunkowo dużej zawartości związków metali i asfaltów. Asfalty stanowią niedestylujące i nierozpuszczalne w olejach pozostałości ropy, które mogą zawierać w postaci związanej siarkę, azot, tlen i rozmaite metale. Na ogół występują one w surowym oleju w rozproszeniu koloidalnym i przy ogrzewaniu skłaniają się do koagulacji i do polimeryzacji. W pozostałościach otrzymanych w warunkach atmosferycznych i pod zmniejszonym ciśnieniem, nawet w temperaturze normalnej, spolimeryzowane asfalty występują dlatego w postaci materiału powstałego.

Zanieczyszczenia zawierające metale składają się w szczególności ze związków wanadu i niklu, zawierają jednak także często inne metale, jak żelazo, miedź, ołów, albo cynk. Mogą one występować w postaci tlenków albo siarczków metali w stanie silnie rozdrobnionym albo w postaci soli rozpuszczalnych w olejach. Na ogół jednak znajduje się je w postaci związków metaloorganicznych o stosunkowo wysokim ciężarze cząsteczkowym, jak metaloporfiryna lub jej pochodne.

Odsiarczanie olejów opałowych otrzymanych jako pozostałość stanowi dlatego uciążliwy problem,

2

ponieważ wymienione zanieczyszczenia powodują szybką dezaktywację katalizatora. W warunkach hydrowy rafinacji następuje dalsze wytrącanie asfaltu i rozkład związków metaloorganicznych. Asfalty i metale osadzają się na katalizatorze i blokują jego właściwości katalityczne. Wskutek osadzania się metali stosowane zwykle w procesach rafinacji dla frakcji destylatu utleniające sposoby regeneracji dają tylko niewielkie rezultaty, tak że dezaktywowane katalizatory muszą być na ogół wymieniane.

Możliwie długie utrzymywanie wysokiej reaktywności katalizatora oraz zmniejszenie osadów asfaltu i metali na katalizatorze stanowią decydujące warunki skutecznego przeprowadzenia odsiarczania oleju otrzymanego jako pozostałość. Można wprowadzić przez dobór warunków roboczych, katalizatora i odpowiedniego nośnika dla składników aktywnych katalizatora wpływać na czas pracy w pewnych granicach, jest on jednakże pomimo wszystko w szczególności przy wyższych zawartościach metali np. zawartości wanadu powyżej 100 ppm, tak krótki, że procesy te pod względem ekonomicznym są prawie nie do przyjęcia.

W celu wytworzenia ubogich w siarkę olejów opałowych z pozostałości po destylacji ropy naftowej znanych jest już kilka sposobów, które jednakże przeważnie wymagają bardzo dużych nakładów pod względem technologicznym albo ze względu na częstą wymianę katalizatora pozwalają

tylko na krótkie czasy pracy i oprócz tego tylko niewystarczający stopień odsiarczenia.

Znany jest zatem sposób wytwarzania częściowo odsiarczonego oleju opałowego otrzymanego z pozostałości przez destylację próżniową atmosferycznych olejów otrzymanych z pozostałości, hydrorefinację otrzymanego przy tym destylatu próżniowego na umieszczonych w sposób stały katalizatorach i ponowne zmieszanie rafinowanego, uwolnionego od składników lotnych destylatu próżniowego z pozostałością po destylacji próżniowej (R. Kubicka i inni, Brennstoffchemie 49, 9, 268—270 (1968)). Według tego sposobu postępowania można jednak uzyskać tylko stopień odsiarczenia około 30—35%. Przy ustaleniu pożądanej zawartości siarki można dlatego poddać przeróbce tylko ilościowo ograniczoną część nieodsiarczonej pozostałości po destylacji próżniowej. Reszta musi być nieuchronnie przeznaczona do innych zastosowań.

Znany jest również sposób poddawania pozostałości po destylacji próżniowej, otrzymanej przy destylacji próżniowej atmosferycznych pozostałości, procesowi odasfaltowania rozpuszczalnikowego, przy czym znaczna część asfaltów i związków metaloorganicznych zostaje usunięta, produkt odasfaltowania i destylat z destylacji próżniowej poddaje się oddzielnie hydroodsiarczaniu nad umieszczonymi w sposób stały katalizatorami i następnie można je zużytkować jako ubogi w siarkę olej opałowy albo mieszane składniki do ubogiego w siarkę oleju opałowego (R. Kubicka i inni, Brennstoffchemie 49, 9, 308—312 (1968), R.A. Flinn i inni, Petrol. Refiner 40, 4, 139—144). Produkt asfaltowy można ponownie domieszać do odsiarczonych części pozostałości albo dodaje się do bitumów do budowy dróg.

Opisany proces zapewnia na ogół wystarczający stopień odsiarczenia użytego oleju otrzymanego z pozostałości, jednakże ze względu na liczne etapy procesu, technologicznie różniące się od siebie całkowicie, wymaga wyjątkowo dużych nakładów.

Znany jest również sposób przeprowadzania hydrorefinacji i hydroszczepiania składników ropy naftowej wrzących w temperaturze powyżej 200°C albo pozostałości po destylacji rozcieńczonych za pomocą 25% oleju do silników wysokoprężnych w dwóch katalitycznych etapach procesu (R. BIRTHLER i inni, Erdöl und Kohle 16, 4, 281—284 (1963)).

Obok problematycznego wykorzystania otrzymanej po pierwszym etapie procesu katalitycznego pozostałości z rozdzielacza pracującego w wysokiej temperaturze (R. BIRTHLER, Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften Leipzig, math.-nat. Klasse, tom 51, 1, 129—140 (1971)) jako wadę należy traktować konieczność zastosowania rozcieńczonych pozostałości albo tak zwanych długich, wrzących w temperaturze powyżej 200°C pozostałości.

Znane są również jednostopniowe procesy ze złożem ruchomym do odsiarczania w znacznym stopniu olejów opałowych. W porównaniu z procesami z zastosowaniem złoża nieruchomego powodują one jednak większą erozję oraz większe straty katalizatora, wywołane przez wzmocnione ścieranie i wynoszenie katalizatora z produktami reakcji z

reaktora. Dalsze wady tego procesu stanowi odzyskiwanie katalizatora z nieprzereagowanych olejów otrzymanych z pozostałości i jego ponowne użycie, które ze względu na konieczność zastosowania wysokowartościowych katalizatorów określa opłacalność procesu.

Celem wynalazku jest wytworzenie ubogiego w siarkę oleju opałowego za pomocą ekonomicznie korzystnego i technologicznie prostego procesu o długich czasach pracy z pozostałości po destylacji ropy naftowej obok benzyny i średnich destylatów, który odpowiada całkowicie wymaganiom ochrony środowiska.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu rozszczepiania i hydrowydestylacji pozostałości z destylacji ropy naftowej o wysokiej zawartości metali i asfaltu, który pozwala na ciągłe prowadzenie procesu w ciągu dłuższego okresu czasu przy niewielkim nakładzie technicznym.

Zadanie to rozwiązano według wynalazku w ten sposób, że pozostałości po destylacji razem z wodorem lub gazami zawierającymi wodór poddaje się obróbce termicznej w temperaturze 450—500°C pod ciśnieniem 150—250 at w obecności zawiesziny katalizatorów uwodornienia i/albo substancji stałych o dużej powierzchni, w szczególności opartych na wysokotemperaturowym koksie z węgla brunatnego, produkty rozdziela się w rozdzielaczu ciśnieniowym na pozostałość zawierającą w zasadzie asfalty, związki metali i katalizator albo substancję stałą i na wolną w zasadzie od tych substancji frakcję resztkową, następnie tą frakcję resztkową w całości albo składnik wrzący po częściowej kondensacji i/albo destylacji w temperaturze powyżej 340°C doprowadza się do stopnia hydrowydestylacji, w którym w obecności gazu uwodorniającego na umieszczonym w sposób stały katalizatorze, którego nośnik składa się ze stabilizowanej za pomocą naturalnego, mało kwaśnego glinokrzemianu kombinacji tlenku glinu o małych i dużych porach i w którym część małych por, których promień por ma 20—100Å, wynosi 40—70% ogólnej objętości por, część dużych por o promieniu por 500—5000Å wynosi co najmniej 20 % a najwyżej 60% ogólnej objętości por i część średnich por o promieniu por 100—500Å wynosi mniej niż 15% ogólnej objętości por, pod ciśnieniem 50—350 at, korzystnie 150—250 at, przy obciążeniu 1—10 v/vh, korzystnie 2—6 v/vh, i w temperaturze 300—450°C, korzystnie 360—420°C, usuwa się w przeważającej mierze związki siarki.

W celu zapewnienia dobrej trwałości produktów rozszczepiania obróbka termiczna pozostałości z destylacji ropy naftowej powinna być przeprowadzona razem z gazami zawierającymi więcej niż 50% objętościowych, korzystnie więcej niż 65% objętościowych wodoru w stosunku objętościowym 1:50 do 1:200, korzystnie 1:500 do 1:1000, pod ciśnieniem 150—250 at i w temperaturze 450—500°C.

W celu utrwalenia cząstek asfaltu i związków metali korzystne jest przeprowadzenie obróbki termicznej w obecności zawiesziny substancji stałych opartych na koksie wysokotemperaturowym z węgla brunatnego o powierzchni 75—250 m²/g. Zanim produkty reakcji zostaną poddane procesom

hydrokatalitycznym na katalizatorach umieszczonych w sposób stały, usuwa się z układu substancje stałe razem z asfaltami i związkami metali za pomocą rozdzielacza ciśnieniowego jako ciężką pozostałość.

Struktura por i powierzchnia pyłowych składników otrzymanych przy koksowaniu węgla brunatnego w temperaturze 1000—1200°C są szczególnie odpowiednie do pobierania ciał asfaltowych. Stosunkowo mniejsza ilość popiołu z pyłu koksu wysokotemperaturowego z węgla brunatnego w porównaniu z aktywowanymi tlenkami glinowymi o dużej powierzchni albo naturalnymi krzemianami stanowi zaletę zarówno pod względem zachowania erozyjnego zawierającej substancję stałą pozostałości jak też jego kalorycznego wykorzystania, ewentualnie po ponownym zmieszaniu z ubogim w siarkę olejem opałowym.

Korzystne jest również, jeśli pozostałości z destylacji razem z gazami uwodorniającymi poddaje się obróbce pod ciśnieniem 150—250 at w obecności zawiesiny substancji stałych o dużej powierzchni opartych na koksie wysokotemperaturowym z węgla brunatnego, które zawierają 2—15% wagowych, korzystnie 4—7% wagowych żelaza, w temperaturze 460—490°C, następnie otrzymane produkty reakcji rozdziela się w ciśnieniowym rozdzielaczu na frakcję wrzącą w temperaturze poniżej 500°C, w zasadzie wolną od asfaltów, związków metali i katalizatora, i na wrzącą w temperaturze powyżej 500°C pozostałość zawierającą asfalty, związki metali i katalizator. Frakcję wrzącą w temperaturze poniżej 500°C poddaje się dalszemu oczyszczaniu, pozostałość wrzącą w temperaturze powyżej 500°C zwraca się częściowo do procesu. W ten sposób otrzymuje się przy obróbce termicznej produkty częściowo oczyszczone i jeszcze dodatkowo stabilizowane. Ponadto przez częściowy uwodorniający rozkład asfaltów możliwe jest w znacznym stopniu przeprowadzenie pozostałości z destylacji w składniki wrzące w temperaturze poniżej 500°C.

Z punktu widzenia ciągłej, dogodnej energetycznej metody pracy celowe jest przeprowadzenie odsiarczania frakcji wrzącej w temperaturze poniżej 500°C z obróbki termicznej bez kondensacji pośredniej w obecności gazów uwodorniających przez hydrorafinację na umieszczonym w sposób stały katalizatorze hydrorafinacji i następnie oddzielenie przez częściową kondensację i/ albo destylację wrzącego w temperaturze powyżej 340°C uboższego w siarkę przemysłowego oleju opałowego albo mieszanego składnika oleju opałowego.

Jako katalizator hydrorafinacji stosuje się według wynalazku katalizator, który zawiera składniki aktywne nikiel i molibden albo kobalt i molibden w postaci tlenkowej równomiernie rozdzielone na nośniku, który składa się z kombinacji tlenku glinu o małych i dużych porach, która jest stabilizowana za pomocą naturalnego słabo kwaśnego glinokrzemianu. Jako taki słabo kwaśny glinokrzemian stosuje się korzystnie kaolin.

Skład nośnika jest następujący: 49—90% wagowych hydrargilitu, 5—49% wagowych bemitu i 2—10% wagowych kaolinu. Dane te odnoszą się

każdorazowo do ogólnej masy katalizatora. Korzystny stosunek atomowy między zawartymi jako składniki aktywne w katalizatorze pierwiastkami ósmej i szóstej podgrupy układu okresowego wynosi 1:10 do 1:2.

Skład katalizatora może mieć następujące wartości: NiO albo CoO 1,5—5% wagowych, MoO₃ 10—20% wagowych, SiO₂ 0,5—3% wagowych Al₂O₃ do 100% wagowych.

Tlenek krzemu pochodzi z naturalnego glinokrzemianu. Powierzchnia katalizatorów wynosi 130—250 m²/g. Rozdział por dla por małych mieści się korzystnie w zakresie wielkości promienia por 20—100 Å. Udział małych por w zakresie do 100 Å powinien według wynalazku wynosić 40—70% ogólnej objętości por, udział por dużych w zakresie 500—5000 Å co najmniej 20%, korzystnie 20—60%. Udział objętości por w zakresie 100—500 Å jest niewielki i wynosi maksymalnie 15%.

Pomimo niewielkiej kwasowości, która pozwala na rozszczepianie wiązań C—N i C—C tylko w skromnym rozmiarze, przez co zostaje zminimalizowane zużycie wodoru, katalizator ma jeszcze doskonałą aktywność przy hydroodsiarczaniu ciężkich węglowodorów.

Katalizator łączy zalety tlenku glinu o małych porach, które polegają na tym, że osadzanie koksu i metali ciężkich nie zachodzi w małych porach reakcyjnych w zakresie 20—70 Å, z zaletami tlenku glinu o dużych porach, które polegają na tym, że transport cząsteczek węglowodorów do por reakcyjnych nie jest utrudniony i że mogą się w nich wydzielać pewne ilości koksu i metali ciężkich, bez spowodowania w istotny sposób zmniejszenia dostępu do małych por.

Wynalazek wyjaśniają bliżej następujące przykłady wykonania.

Przykład I. Koks wysokotemperaturowy z węgla brunatnego, frakcję sitową 0—3 mm o powierzchni 83 m²/g miesza się z atmosferyczną pozostałością z ropy naftowej i z papką zawierającą około 40% wagowych substancji stałej i rozdrabnia przy tym jednocześnie przez mielenie na mokrą do powyżej 95 % na ziarno o wielkości poniżej 0,063 mm. Zacier ogrzewa się razem z 4 częściami objętościowymi pozostałości ropy naftowej i 700 częściami objętościowymi gazu uwodorniającego, w odniesieniu do ogólnego wsadu ciekłego produktu, który zawiera około 75% objętościowych wodoru, pod ciśnieniem 230 at w temperaturze 480°C i przeprowadza od dołu do góry przez jeden lub kilka reaktorów. Z mieszaniny reakcyjnej oddziela się w rozdzielaczu ciśnieniowym substancję stałą, asfalty i związki metali razem z nieprzereagowanymi, wrzącymi w temperaturze powyżej 500°C składnikami ropy naftowej. Składniki wrzące w temperaturze poniżej 500°C, włącznie z gazem uwodorniającym, oziębia się przez wymianę ciepła do temperatury 370°C i poddaje odsiarczaniu na umieszczonym w sposób stały katalizatorze hydrorafinacji o niżej opisanym składzie przy obciążeniu 4 v/vh.

Maksymalna temperatura reakcji ograniczona jest przez dopływ zimnego gazu do 410°C. Po dalszej wymianie ciepła, chłodzeniu i oddzieleniu pro-

wadzonego w obiegu gazu uwodorniającego otrzymuje się z produktu reakcji ubogi w siarkę przemysłowy olej opałowy albo mieszany składnik oleju opałowego jako błoto polestylacyjne. Specyfikacja produktu jest podana w tablicy 1. Skład i charakterystyka użytego według wynalazku katalizatora hydorafinacji: 2,3% wagowych NiO, 12,0% wagowych MoO₃, 1,0% wagowych SiO₂, do 100% wagowych Al₂O₃. Objętość por o promieniu do 100 Å = 0,27 cm³/g, o promieniu 100—500 Å = 0,1 cm³/g, o promieniu 500—5000 Å = 0,17 cm³/g. Całkowita objętość por = 0,45 cm³/g. Powierzchnia = 180 m²/g.

Przykład II. Koks wysokotemperaturowy frakcji sitowej 0—0,25 mm o powierzchni 192 m²/g nasycy się 36%-wym roztworem NaOH i 27%-wym roztworem FeSO₄ w mieszarce ślimakowej, tak że zostaje naniesione 5% wagowych Fe w odniesieniu do suchego pyłu. NaOH służy do zobojętnienia roztworu FeSO₄ i ma obok wytrącenia żelaza zapobiegać zjawiskom korozji w urządzeniach przesyłowych.

Nasycony pył koksu wysokotemperaturowego z węgla brunatnego suszy się w suszarce bębnowej w temperaturze 125°C aż do zawartości wody poniżej 3% wagowych i następnie miesza się z atmosferyczną pozostałością ropy naftowej i z papką zawierającą 38—40% wagowych substancji stałej.

W związku z procesem zacierania doprowadza się przez mielenie na mokro wielkość ziarna zawartości do 95% substancji stałej poniżej 0,063 mm.

Papkę katalizatora, razem z częścią zawracaną z procesu, ogrzewa się razem z 5 częściami pozostałości ropy naftowej i 700 Nm³/m³ gazu uwodorniającego o zawartości wodoru większej od 75% objętościowych pod ciśnieniem 200 at w temperaturze 470°C i przeprowadza od dołu ku górze przez jeden lub kilka reaktorów. Z mieszaniny reakcyjnej oddziela się w rozdzielaczu ciśnieniowym katalizator, asfalty i związki metali razem z nieprzereagowanymi, wrzącymi w temperaturze powyżej 500°C składnikami ropy naftowej i do około 90% zawraca do procesu. Resztę, ewentual-

nie po ponownym zmieszaniu z ubogim w siarkę olejem opałowym, spala się w kotłowni.

Wrzące w temperaturze poniżej 500°C składniki mieszaniny reakcyjnej za pomocą odpowiedniego układu do rozdzielania na gorąco albo przez destylację rozkłada się na wrzącą w temperaturze poniżej 340°C frakcję szczytową i błoto wrzące w temperaturze powyżej 340°C, które pod ciśnieniem 200 at, w temperaturze 330°C, przy obciążeniu 2 v/vh i stosunku gazu uwodorniającego i produktu wynoszącym 500:1 na katalizatorze, który zawiera 1,65% wagowych CoO, 11,5% wagowych SiO₂ i resztę Al₂O₃, rafinuje się z utworzeniem uboższego w siarkę przemysłowego oleju opałowego lub mieszanego składnika oleju opałowego. Frakcję szczytową w całości, albo zależnie od celu zastosowania po dalszym rozdzielaniu na poszczególne frakcje, poddaje się dalszej obróbce hydrokatalitycznej.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki opisanego procesu.

Tabela 1

	Produkt wsadowy	Produkt <500°C z obróbki termicznej
Ciężar właściwy (50°C)	0,949	0,862(20°C)
Conradson — C, % wagowy	11,0	0,3
Asfalty, % wagowy	3,8	0,05
Siarka, % wagowy	2,7	1,7
Wanad ppm	150	0,4
nikiel ppm	28	0,6
Liczba bromowa g Br/100g	4,5	23
<350°C %	4,7	54
<500°C %	46,5	97
Lepkość, cSt w tempe- raturze 50°C	335	—

Hydorafinat

	<500°C	>350°C	180—350°C	<180°C
Ciężar właściwy (50°C)	0,850 (20°C)	904	0,858 (20°C)	0,730 (20°C)
Conradson — C, % wagowy	—	0,25	—	—
Asfalty, % wagowy	—	0,06	—	—
Siarka, % wagowy	0,18	0,42	0,062	0,003
wanad ppm	—	—	—	—
nikiel ppm	—	—	—	—
liczba bromowa g Br/100g	2,0	4,0	1,1	0,8
<350°C %	58	3,3	—	—
<500°C %	98	93	—	—
lepkość, cSt w temperaturze 50°C	—	35,2	4,8 (20°C)	—

Tabela 2

	Produkt wsadowy	Produkt z obróbki termicznej				Hydrrafinat frakcja. >350°C
		<500°C	>350°C	180—350°C	<180°	
Ciężar właściwy (50°C)	0,937	0,856(20°C)	0,927	0,860(20°C)	0,751(20°C)	0,904
Conradson-C % wago- wy	8,7	0,2	1,0	—	—	0,2
Asfalty, % wagowy	3,6	0,02	0,18	—	—	0,005
Siarka, % wagowy	2,72	1,4	1,90	1,2	0,13	0,35
wanad ppm	112	0,1	—	—	—	—
nikiel ppm	44	0,3	—	—	—	—
liczba bromowa g Br/100g	4,5	18,0	13,5	15,5	34	4,0
<350°C %	4,2	57	3,5	—	—	7,0
<500/C %	52,1	97	92	—	—	94,0
lepkość, cSt w tempe- raturze 50°C	223	—	29	4,3 (20°C)	—	26,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ubogich w siarkę olejów opałowych, benzyn i średnich destylatów z pozostałości z destylacji ropy naftowej zawierających metale i asfalt, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności wodoru albo zawierających go gazów, w dwóch katalitycznych stopniach procesu, przy czym w pierwszym stopniu stosuje się zawieszinę katalizatora uwodornienia a w drugim stopniu katalizator hydrrafinacji, który zawiera pierwiastki szóstej i/albo ósmej podgrupy układu okresowego na nośniku składającym się głównie z Al_2O_3 , **znamienny tym**, że pozostałość z destylacji poddaje się obróbce termicznej w temperaturze 450—500°C pod ciśnieniem 150—250 at w obecności zawiesziny katalizatorów uwodornienia i/albo substancji stałych o dużej powierzchni, produkty rozdziela się w rozdzielaczu ciśnieniowym na pozostałość zawierającą w zasadzie asfalty, związki metali i katalizator albo substancję stałą i na wolną w zasadzie od tych substancji frakcję resztkową, następnie tę frakcję resztkową w całości albo składnik wrzący po częściowej kondensacji i/albo destylacji w temperaturze powyżej 340°C doprowadza się do stopnia hydrrafinacji, w którym w obecności gazu uwodorniającego na umieszczonym w sposób stały katalizatorze, którego nośnik składa się ze stabilizowanej za pomocą naturalnego, mało kwaśnego glinokrzemianu, kombinacji tlenku glinu o małych i dużych porach i w którym część małych por, których promień por ma 20—100 Å, wynosi 40—70% ogólnej objętości por, część dużych por o promieniu por 500—5000 Å wynosi co najmniej 20% a najwyżej 60% ogólnej objętości por i część średnich por, których promień ma 100—500 Å, wynosi mniej niż 15% ogólnej objętości por, pod ciśnieniem 50—350 at, korzystnie 150—250 at, przy obciążeniu 1—10 v/vh korzystnie 2—6 v/vh, i w tem-

peraturze 300—450°, korzystnie 350—420°C, usuwa się w przeważającej mierze związki siarki.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że pozostałości z destylacji razem z więcej niż 50% objętościowych korzystnie więcej niż 65% objętościowych zawierających wodor gazów w stosunku objętościowym 1:50 do 1:2000, korzystnie 1:500 do 1:1000, poddaje się obróbce termicznej w temperaturze 450—500°C pod ciśnieniem 150—250 at w obecności zawiesziny substancji stałych i następnie substancje stałe razem z asfaltami i związkami metali oddziela się w rozdzielaczu ciśnieniowym przed obróbką hydrokatalityczną.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako substancję stałą o dużej powierzchni stosuje się koks wysokotemperaturowy z węgla brunatnego o powierzchni 75—250 m²/g, który zawiera 2—15% wagowych, korzystnie 4—7% wagowych żelaza.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nośnik katalizatora hydrrafinacji składający się z mieszaniny 49—90% wagowych hydrargilitu, 5—49% wagowych bemitu i 2—10% wagowych kaolinu, każdorazowo w odniesieniu do całkowitej masy katalizatora.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator hydrrafinacji zawierający tlenek niklu i kobaltu w ilościach 1,5—5% wagowych i/albo tlenek molibdenu w ilości 10—20% wagowych.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator hydrrafinacji, w którym stężenie silnych i słabych środków kwaśnych, mierzone przez adsorpcję amoniaku po aktywowaniu katalizatora w temperaturze 350°C i pomiar w temperaturze 300°C, wynosi $0,5-3,0 \times 10^{-5}$ mola NH_3 /g i stężenie samych silnych środków kwaśnych, mierzone przez adsorpcję amoniaku po aktywowaniu katalizatora w temperaturze 550°C i pomiar w temperaturze 500°C, wynosi maksymalnie $0,5 \times 10^{-5}$ mola NH_3 /g.

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej