

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100790

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.06.75 (P. 181468)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1979

Int. Cl.² C10G 29/22

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Andrzej Bukowski, Elżbieta Gurdzińska, Maciej Gardziński,
Kazimierz Wawszczak

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób usuwania metali ciężkich z frakcji ropy naftowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania metali ciężkich z frakcji ropy naftowej.

Surową ropę naftową poddaje się najpierw destylacji atmosferycznej, w wyniku której otrzymuje się frakcje lekkie i mazut zwany inaczej pozostałością wrzącą powyżej 250°C, którą następnie rozdestylowuje się w kolumnie próżniowej. W wyniku destylacji próżniowej pozostałość atmosferyczną rozdziela się na frakcje, z których frakcja olejowa wrząca w temperaturze 350–490°C jest wsadem na kraking katalityczny.

Śladowe ilości metali ciężkich takich jak wanad, nikiel, żelazo zawartych zwłaszcza w surowcu dla krakingu katalitycznego są powodem zatrucia katalizatora w trakcie tego procesu. Metale te występują w postaci związków metaloorganicznych głównie jako kompleksy porfiryne lub jako sole kwasów naftenowych i koncentrują się w wyżej wrzących frakcjach ropy naftowej. Mogą też pochodzić z erozji aparatury i pod wpływem siarki stają się aktywne przyspieszając zatrucie katalizatora. Szczególnie dotyczy to żelaza.

Znanych jest wiele sposobów obniżenia zawartości metali ciężkich w surowcu stanowiącym wsad na kraking katalityczny. Częściowe poprawienie własności surowca na kraking można uzyskać przez modyfikację pozostałości atmosferycznej polegającą na jej utlenianiu tlenem z powietrza. W wyniku procesu utleniania pozostałości atmosferycznej, przez analogię do procesu utleniania pozostałości próżniowej wzrasta ciężar cząsteczkowy związków, a więc wzrasta ilość asfaltenów, w których zawarte są metale.

Według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3245902, 3203892 sposób usuwania metali ciężkich z wysokowrzących frakcji ropy naftowej polega na kontaktowaniu tych frakcji z około 90%-wym roztworem wodnym kwasu fluorowodorowego. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3095368 podano technologię selektywnego usuwania żelaza, niklu i wanadu z oleju naftowego wrzącego powyżej 510°C. Technologia procesu polega na deasfaltyzacji oleju, a następnie kontaktowaniu go z 3–37% roztworem wodnym kwasu chlorowodorowego w celu skoagulowania związków porfiryne. Po procesie koagulacji olej węglowodorowy oddziela się od kwasu i skoagulowanych porfiryne. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3436339 przedstawiono sposób usuwania żelaza z olejów naftowych przez kontaktowanie ich z 0,1–5% roztworem wodnym kwasu siarkowego. Dalszy etap procesu podobnie jak w wyżej

wymienionych opisach patentowych polega na oddzieleniu olejów naftowych o zredukowanej zawartości żelaza od uwodnionej fazy kwaśnej.

Metale ciężkie można usuwać z olejowych frakcji naftowych stosując sposób rozpuszczalnikowy. Sposób taki podany jest w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3468790. Opisano tam proces demetalizacji pozostałości atmosferycznej otrzymanej z ropy naftowej. Proces prowadzi się w fazie ciekłej i polega on na kontaktowaniu pozostałości atmosferycznej z układem rozpuszczalnik – antyrozpuszczalnik. Rozpuszczalnikiem jest eter, a antyrozpuszczalnikiem mieszanina wody, alkoholu jednowodorotlenowego i alkoholu wielowodorotlenowego. Układem może być dwufunkcyjny związek organiczny zawierający w cząsteczce przynajmniej jedną grupę eterową i alkoholową. Innym przykładem procesu rozpuszczalnikowej demetalizacji frakcji olejowej, omówionym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3434963 jest kontaktowanie tej frakcji z odpowiednimi objętościami rozpuszczalników: parafinowego zawierającego węglowodory parafinowe o 3–10 atomach węgla, aromatycznego zawierającego węglowodory aromatyczne o 6–10 atomach węgla oraz kwasu solnego, fluorowodorowego lub siarkowego.

W znanych sposobach metale ciężkie zawarte w wysokowrzących frakcjach ropy naftowej usuwa się też w procesie kontaktowania różnych frakcji ropy naftowej z odpowiednim katalizatorem, na którym absorbuje się te metale.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3098816 podano sposób usuwania metali ciężkich z frakcji ropy naftowej wrzającej powyżej 250°C polegający na bezpośrednim kontaktowaniu surowca olejowego z aktywnym niklem Raney'a i aktywnym kobaltem Raney'a. Frakcja olejowa po takim procesie charakteryzuje się zredukowaną zawartością metali ciężkich. Proces odmetalizowania ciężkich olejów naftowych według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3154480 polega na absorpcji tych metali na katalizatorze glinowo-krzemianowym. Oprócz redukcji metali w oleju węglowodorowym wzrasta zawartość niższych wrzących produktów węglowodorowych.

Znanych jest jeszcze wiele sposobów usuwania metali ciężkich z olejów naftowych, w których stosuje się katalizatory. Sposoby te są podane np. w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3553106, 3377268.

Omówione sposoby powodują obniżenie zawartości metali ciężkich 80–97% wartości początkowej.

Okazało się, że można znacznie obniżyć zawartość metali ciężkich, zwłaszcza we frakcji przeznaczonej na kraking katalityczny i zapobiec zatrutowaniu katalizatora w operacji krakingu katalitycznego dzięki procesom chemicznym zachodzącym w wyniku wprowadzenia do frakcji ropy naftowej stanowiącej pozostałość atmosferyczną wodoronadtlenku organicznego.

Sposób według wynalazku usuwania metali ciężkich z frakcji ropy naftowej polega więc na tym, że do frakcji wrzającej powyżej 250°C otrzymanej w procesie destylacji pozostałości atmosferycznej ropy naftowej wprowadza się w temperaturze 80–250°C wodoronadtlenek kumenu w ilości 0,5–3% wagowych. Wodoronadtlenek można wprowadzić bezpośrednio do kolumny próżniowej, w której rozdestylowuje się pozostałość atmosferyczną, albo do reaktora zlokalizowanego przed kolumną próżniową, do którego jednocześnie w przeciwnym kierunku wprowadza się pozostałość atmosferyczną.

W podwyższonej temperaturze na skutek procesów polimeryzacji, polikondensacji i utleniania zachodzących w wyniku wprowadzenia do frakcji ropy naftowej wodoronadtlenku kumenu wzrasta ilość asfaltenów, w których zawarte są metale ciężkie. W procesie destylacji próżniowej asfalteny koncentrują się głównie w wysokowrzących frakcjach ropy naftowej uwalniając tym samym od metali ciężkich frakcję stanowiącą wsad na kraking katalityczny.

Sposobem według wynalazku można obniżyć zawartość metali ciężkich we frakcji przeznaczonej na kraking katalityczny średnio o 93–99% wartości początkowej.

Dodatkowym efektem sposobu według wynalazku jest obniżenie ilości koksu oraz zwiększenie uzysku benzyn o mniejszej zawartości związków aromatycznych, dzięki zmniejszeniu możliwości zatrutowania katalizatora. Oprócz tego zastosowanie rozwiązania według wynalazku na skalę techniczną nie wymaga specjalnej aparatury.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. W zestawie destylacyjnym złożonym z kolby destylacyjnej o pojemności 2000 ml, kolumny destylacyjnej o długości 1000 mm i średnicy 25 mm wypełnionej szklanymi pierścieniami i zaopatrzonej w głowicę destylacyjną umieszcza się produkt zaciemniony, który jest frakcją o zakresie temperatur wrzenia 450–540°C otrzymaną z destylacji pozostałości atmosferycznej ropy naftowej. Do produktu zaciemnionego dodaje się 0,5% wagowych wodoronadtlenku kumenu w przeliczeniu na wsad i poddaje się procesowi destylacji próżniowej. Proces prowadzi się pod ciśnieniem 18–27 mm Hg. Otrzymaną w destylacji próżniowej frakcję

stanowiącą wsad ma kraking katalityczny poddaje się analizie na zawartość metali ciężkich. Spadek zawartości metali ciężkich wynosi 93% ich wartości początkowej.

Przykład II. W zestawie destylacyjnym złożonym z kolby destylacyjnej o pojemności 2000 ml, kolumny destylacyjnej o długości 1000 mm i średnicy 25 mm, wypełnionej szklanymi pierścieniami i zaopatrzonej w głowicę destylacyjną umieszcza się pozostałość atmosferyczną o temperaturze wrzenia powyżej 250°C z destylacji ropy naftowej z dodatkiem 1% wagowych wodoronadtlenku kumenu w przeliczeniu na wsad i poddaje się procesowi destylacji próżniowej. Proces prowadzi się pod ciśnieniem 18–27 mm Hg. Frakcję stanowiącą wsad na kraking katalityczny poddaje się analizie na zawartość metali ciężkich. Spadek zawartości metali ciężkich wynosi 98,8% ich wartości początkowej.

Przykład III. W kolbie laboratoryjnej o pojemności 2000 ml umieszcza się pozostałość atmosferyczną o temperaturze wrzenia powyżej 250°C z procesu destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej i ogrzewa do 50°C. Po osiągnięciu tej temperatury wprowadza się 3% wagowych wodoronadtlenku kumenu w stosunku do wsadu. Zawartość kolby miesza się i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C i przy ciśnieniu atmosferycznym. Po zakończeniu ogrzewania i ochłodzeniu zawartość kolby pobiera się próbki, które poddaje się destylacji próżniowej. Proces destylacji prowadzi się pod ciśnieniem 4 mm Hg. Otrzymuje się trzy frakcje, z których wrząca w zakresie 350–490°C stanowi wsad na kraking katalityczny. Właściwości tej frakcji w porównaniu z analogiczną frakcją otrzymaną w procesie destylacji pozostałości atmosferycznej bez dodatku wodoronadtlenku kumenu przedstawia poniższa tablica.

Tablica

| Właściwości | Frakcja 350–490°C otrzymana bez dodatku wodoronadtlenku kumenu | Frakcja 350–490°C uzyskana sposobem według wynalazku |
|-----------------------------------|--|--|
| Zawartość metali [ppm] | | |
| Fe | 0,17 | 0,01 |
| V | 1,4 | 0,1 |
| Ni | 0,4 | 0,09 |
| Liczba Conradsona [% wag] | 0,045 | 0,027 |
| Gęstość [g/cm ³] | 0,920 | 0,914 |
| Lepkość w 50°C [Cst] | – | 22,7 |
| Temperatura krzep- nięcia [°C] | – | 26,0 |
| Zawartość siarki [% wag] | 1,90 | 1,6 |

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania metali ciężkich z frakcji pochodzących z destylacji pozostałości atmosferycznej ropy naftowej, z n a m i e n n y t y m , że do frakcji ropy naftowej wrzącej powyżej 250°C dodaje się w temperaturze 80° do 250°C przed procesem destylacji próżniowej lub w trakcie tego procesu wodoronadtlenek kumenu w ilości 0,5–3,0% wagowych i odbiera frakcję pozbawioną metali ciężkich.