

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

108 972

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.08.78 (P. 208991)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1980

Int. Cl².

BO1J 37/10

C10G 25/00

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Lech Kieźel, Marian Rutkowski

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

Sposób wytwarzania katalizatorów do hydroodsiarczania wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów do hydroodsiarczania wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej.

Znane katalizatory do hydroodsiarczania wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej są wytwarzane na nośnikach ze zdyspergowanej odmiany polimorficznej tlenku glinu typu γ . Na nośniki nanoszone są fazy uwodorniające, złożone z siarczków: molibdenu, kobaltu, niklu, i wolframu. Katalizatory z nośnikiem wykonanym na tlenku glinu są mało odporne na zwiększone ilości koksu, wywiązywane w czasie hydroodsiarczania ciężkich frakcji zawierających średnie i duże ilości asfaltenów. Podczas przeróbki tych surowców międzyregeneracyjne okresy pracy i żywotność katalizatorów ulegają zmniejszeniu. Wydzielanie osadów koksowych na katalizatorach staje się jeszcze intensywniejsze w wypadku wytwarzania rafinatów o bardzo małej zawartości siarki, jeżeli utrzymuje się tę samą wydajność instalacji i ciśnienia oraz szybkość przepływu wodoru, co przy wytwarzaniu rafinatów średnio odsiarczonych. W takich warunkach następuje skrócenie żywotności omawianych katalizatorów do kilku miesięcy.

Ponadto, podczas prowadzenia głębokiego odsiarczania w powyższych parametrach neutralizuje się kwasowość nośnika – tlenku glinu, za pomocą związków alkalicznych wprowadzanych do strumienia surowca. Kwasowość nośnika jest czynnikiem zwiększającym szybkość wielu reakcji chemicznych, w tym także szybkość reakcji polimeryzacyjno-kondensacyjnych, które powodują zakoksowywanie katalizatorów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów do hydroodsiarczania wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej, na nośniku porowatym, na którym osadza się metale grup układu okresowego od I do VIII.

Istota wynalazku polega na tym, że jako nośnika porowatego używa się naturalnych krzemionek lub glinokrzemianów lub boksytów lub syntetycznego tlenku glinu, na którym osadza się warstwę węglową przez traktowanie nośnika węglowodorami indywidualnymi bądź ich mieszaniną w temperaturze od 423 K do 1200 K, pod ciśnieniem 0,1 MPa do 30 MPa, po czym osadzoną warstwę węglową traktuje się parą wodną lub parą wodną zmieszaną z gazami, w temperaturze 373 K do 1000 K, w czasie 0,5 do 3 godzin, a dopiero potem osadza się

metale. Jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się powietrze w ilości do 0,5% wagowych masy pary wodnej lub amoniak w ilości do 20% wagowych pary wodnej lub siarkowodor w ilości do 40% wagowych.

Sposób według wynalazku pozwala na wytworzenie katalizatorów o zwiększonej aktywności i żywotności, nadających się do procesów hydrowyafinacji, w których z wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej lub ropy naftowej o pełnym zakresie wrzenia usuwa się siarkę i azot. Katalizatory te mają własności inhibujące wywiązywania osadów koksowych i są odporne na te osady. Charakteryzują się niską wydajnością osadów koksowych co czyni je szczególnie przydatnymi do procesów głębokiego hydrodesiarczania wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej. Niewielkie ilości osadów koksowych tworzone na powierzchni tych katalizatorów powodują małe spadki aktywności, dzięki czemu właśnie zwiększa się ich żywotność.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w trzech przykładach wykonania.

Przykład I. Krzemionkę uformowaną w kształtki cylindryczne o średnicy 2 mm, długości 6 mm i powierzchni właściwej $0,18 \text{ km}^2/\text{kg}$ oraz porowatości $1,2 \text{ dm}^3/\text{kg}$ traktuje się parami benzenu w temperaturze 973 K w ciągu 28,8 ks, przy szybkości podawania benzenu – liczonej w stosunku do masy krzemionki – wynoszącej 3 cg/kg.s . Pary benzenu transportuje się nad katalizatorem za pomocą strumienia azotu, przy czym stosunek objętości parcyjnych azotu do benzenu ustala się w strefie reakcji na 1 do 4. Po traktowaniu benzenem nośnik schładza się w ciągu 7,2 ks o 100 K, równocześnie przedmuchiwać go azotem podawanym z szybkością $2,2 \text{ cm}^3/\text{kg.s}$ w przeliczeniu na warunki normalne i masę nośnika. Następnie nośnik traktuje się parą wodną w temperaturze 873 K, którą się podaje z szybkością $5,56 \text{ cg/kg.s}$ w ciągu 14,4 ks. Z chwilą zakończenia aktywacji parą wodną nośnik schładza się do temperatury pokojowej z szybkością $1,39 \text{ ck/s}$, przedmuchiwać go azotem z szybkością $2,2 \text{ cm}^3/\text{kg.s}$. Na otrzymanym w ten sposób nośniku osadza się molibden przez nasycanie amoniakalnym roztworem kwasu molibdenowego jednowodnego – $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub wodnym roztworem paramolibdenianu amonowego – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w ilości 12% wag. w przeliczeniu na trójtlenek molibdenu i nośnik po karbonizacji. Z kolei katalizator suszy się w temperaturach: 293 K i 313 K w czasie po 36 ks, w 333 K i 353 K w czasie po 18 ks oraz w 373 K i 393 K w czasie po 9 ks. Wyszuszony katalizator poddaje się prażeniu w temperaturze 723 K w ciągu 14,4 ks, przy czym nagrzewa się go i schładza do temperatury pokojowej z szybkością $1,39 \text{ ck/s}$, a podczas prażenia przepuszcza nad katalizatorem azot z szybkością $1,0 \text{ cm}^3/\text{kg.s}$. Następnie nanosi się kobalt za pomocą wodnego roztworu azotanu kobaltowego metodą nasycania, w ilości 6,5% wag. w przeliczeniu na tlenek węgla i masę nawęglonego nośnika. Katalizator z naniesionym kobaltem suszy się w następujących warunkach w temperaturze 293 K pod ciśnieniem 25,8 kPa w czasie 72 ks, w temperaturze 313 K pod ciśnieniem 12,9 kPa w czasie 36 ks, w temperaturze 333 K i 353 K pod ciśnieniem 6,45 kPa w czasie po 18 ks oraz w temperaturach 373 K i 393 K pod ciśnieniem 2,58 kPa w ciągu 9 ks. Po wysuszeniu katalizator praży się w temperaturze 693 K w ciągu 36 ks, przy czym nagrzewanie i schładzanie do temperatury pokojowej prowadzi się z szybkością $8,33 \text{ mK/s}$. W czasie prażenia nad katalizatorem przepuszcza się azot z szybkością $1,0 \text{ cm}^3/\text{kg.s}$.

Przykład II. Krzemionkę uformowaną w kształtki cylindryczne o średnicy 2 mm, długości 6 mm i powierzchni właściwej $0,15 \text{ km}^2/\text{kg}$ oraz porowatości $1,6 \text{ dm}^3/\text{kg}$ traktuje się parami naftalenu w temperaturze 973 K w ciągu 18 ks, przy szybkości podawania 4 cg/kg.s w stosunku do masy krzemionki. Pary naftalenu transportuje się przez złożę krzemionki za pomocą azotu, przy stosunku objętości parcyjnych azotu do naftalenu w strefie reakcji jak 1 do 5. Następnie nośnik przedmuchiwać się azotem o prędkości przepływu $1,4 \text{ cm}^3/\text{kgs}$ w przeliczeniu na warunki normalne i masę nośnika, równocześnie obniżając temperaturę nośnika o 100 K, w czasie 7,2 ks. Z kolei nośnik aktywuje się parą wodną w temperaturze 873, K, którą podaje się z prędkością $1,11 \text{ g/kgs}$ w ciągu 18 ks. Aktywowany nośnik schładza się do temperatury pokojowej z szybkością $1,39 \text{ cK/s}$, przedmuchiwać go azotem przepływającym z prędkością $1,4 \text{ cm}^3/\text{kgs}$. Na tak przygotowanym nośniku osadza się molibden przez nasycanie amoniakalnym roztworem jednowodnego kwasu molibdenowego, lub wodnym roztworem parainolibdenianu amonowego, w ilości 14% wag. w przeliczeniu na trójtlenek molibdenu i masę krzemionki po nawęgleniu. Katalizator z naniesionym molibdenem poddaje się suszeniu w temperaturach 293 K i 313 K w czasie po 72 ks, w 333 K i 353 K w czasie po 36 ks oraz w 373 K i 393 K w czasie po 18 ks. Wyszuszony katalizator praży się w temperaturze 723 K w ciągu 14,4 ks, przy czym nagrzewanie i chłodzenie przeprowadza się z prędkością $5,56 \text{ cK/s}$. W czasie prażenia nad katalizatorem przepuszcza się azot z szybkością $1,0 \text{ cm}^3/\text{kgs}$. Następnie na katalizator nanosi się kobalt metodą nasycania roztworem azotanu kobaltowego, w ilości 7,6% wag. w przeliczeniu na tlenek węgla i nośnik z naniesioną matrycą węglową. Suszenie przeprowadza się przy obniżonym ciśnieniu stosując coraz to wyższe temperatury w granicach 293 K do 393 K, niższe ciśnienia od 25,8 kPa, do 6,45 kPa i krótsze czasy suszenia od 72 ks do 9ks. Wyszuszony katalizator praży się w temperaturze 693 K w ciągu 36 ks, przy czym nagrzewanie i chłodzenie do temperatury pokojowej po prażeniu prowadzi się z szybkością $8,33 \text{ mk/s}$, przepuszczając przez złożę katalizatora azot z szybkością $1,0 \text{ cm}^3/\text{kgs}$.

Przykład III. Glinokrzemian naturalny uformowany w cylinderki o średnicy 2 mm, długości 6 mm i powierzchni właściwej $0,20 \text{ km}^2/\text{kg}$ oraz objętości porów $0,84 \text{ dm}^3/\text{kg}$ traktuje się parami lekkiego oleju mineralnego o gęstości 830 kg/m^3 , mającego zakres temperatury wrzenia od 573 K do 623 K. Traktowanie parami olejowymi przeprowadza się w temperaturze 773 K, w ciągu 18 ks. Pary oleju transportuje się przez złożę glinokrzemianu za pomocą azotu przy stosunku objętościowym azotu do par oleju w strefie reakcji 1 do 3 i prędkości podawania oleju liczonej w stosunku do masy glinokrzemianu wynoszącej 3 cg/kgs. Po zakończeniu tej operacji atmosferę nad glinokrzemianem przedmucha się azotem w czasie 10,8 ks, podając go z prędkością $2 \text{ cm}^3/\text{kg}$ w przeliczeniu na warunki normalne i masę nośnika przed karbonizacją. Otrzymany nośnik aktywuje się parą wodną doprowadzaną w ilości 25 kg/kg w ciągu 18 ks. Następnie nośnik schładza się do temperatury pokojowej z szybkością 1,39 $^\circ\text{C/s}$, przedmuchując go azotem z prędkością $2 \text{ cm}^3/\text{kgs}$. Ochłodzony nośnik nasycą się molibdenem stosując roztwór amoniakalny jednowodnego kwasu molibdenowego lub wodny roztwór paramolibdenianu amonowego w ilości 14% wag. w przeliczeniu na trójtlenek molibdenu i nośnik nawęglony. Suszenie i prażenie katalizatora przeprowadza się podobnie jak w przykładzie I. Z kolei przeprowadza się osadzanie kobaltu przez nasycanie katalizatora wodnym roztworem azotanu kobaltowego, przy czym ilość kobaltu wynosi 7,6% wag. w przeliczeniu na węglan wapnia i nośnik nawęglony; Suszenie i prażenie katalizatora przeprowadza się w sposób analogiczny jak w przykładzie I.

Przykład IV: Boksyt o granulacji od 2 mm do 5 mm, posiadający powierzchnię właściwą $0,15 \text{ km}^2/\text{kg}$ oraz objętość porów $0,40 \text{ dm}^3/\text{kg}$, traktuje się parami lekkiego oleju mineralnego jak w przykładzie I. Następnie poddaje się go działaniu pary wodnej i siarkowodoru, przy czym zawartość siarkowodoru w mieszaninie wynosi 20% wag. pary wodnej. Mieszaninę tę przepuszcza się przez katalizator w ilości 20 kg/kg boksytu w ciągu 21,6 ks. Obróbkę cieplną katalizatora oraz nanoszenie molibdenu i kobaltu przeprowadza się jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów do hydroodsiarczania wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej, na nośniku porowatym, na którym osadza się metale grup układu okresowego od I do VIII, z n a m i e n n y t y m, że jako nośnika porowatego używa się naturalnych krzemionek, na których osadza się warstwę węglową przez traktowanie nośnika węglowodorami indywidualnymi bądź ich mieszaninę w temperaturze od 423 K do 1200 K, pod ciśnieniem 0,1 MPa do 30 MPa, po czym osadzoną warstwę węglową traktuje się parą wodną lub parą wodną zmieszaną z gazami, w temperaturze 373 K do 1000 K, w czasie 1,8 ks do 360 ks, a dopiero potem osadza się metale.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się powietrze w ilości do 0,5% wagowych, masy pary wodnej.

3 Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się amoniak w ilości do 20% wagowych masy pary wodnej.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się siarkowódor w ilości do 40% wagowych masy pary wodnej.

5. Sposób wytwarzania katalizatorów do hydroodsiarczania wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej, na nośniku porowatym, na którym osadza się metale grup układu okresowego od I do VII, z n a m i e n n y t y m, że jako nośnika porowatego używa się glinokrzemianów, na których osadza się warstwę węglową przez traktowanie nośnika węglowodorami indywidualnymi bądź ich mieszaniną w temperaturze od 423 K do 1200 K, pod ciśnieniem 0,1 MPa do 30 MPa, po czym osadzoną warstwę węglową traktuje się parą wodną lub parą wodną zmieszaną z gazami, w temperaturze 373 K do 1000 K, w czasie 1,8 ks do 360 ks, a dopiero potem osadza się metale.

6. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się powietrze w ilości do 0,5% wagowych masy pary wodnej.

7.,Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się amoniak w ilości do 20% wagowych masy pary wodnej.

8. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się siarkowódor w ilości do 40% wagowych masy pary wodnej.

9. Sposób wytwarzania katalizatorów do hydroodsiarczania wysokomolekularnych frakcji ropy naftowej, na nośniku porowatym, na którym osadza się metale grup układu okresowego od I do VIII, z n a m i e n n y t y m, że jako nośnika porowatego używa się boksytów lub syntetycznego tlenku glinu, na których osadza się warstwę węglową przez traktowanie nośnika węglowodorami indywidualnymi bądź ich mieszaniną w temperaturze do 423 K do 1200 K, pod ciśnieniem 0,1 MPa do 30 MPa, po czym osadzoną warstwę węglową traktuje się parą wodną lub parą wodną zmieszaną z gazami, w temperaturze 373 K do 1000 K, w czasie 1,8 ks do 360 ks, a dopiero potem osadza się metale.

10. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się powietrze w ilości do 0,5% wagowych masy pary wodnej.

11. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się amoniak w ilości do 20% wagowych masy pary wodnej.

12. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako gaz zmieszany z parą wodną stosuje się siarkowodór w ilości do 40% wagowych masy pary wodnej.