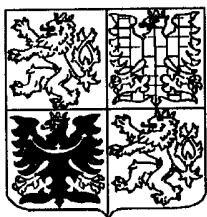


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 27.06.96
(32) 29.06.95
(31) 95/95201781
(33) NL
(40) 15.01.97

(21) 1902-96

(13) A3

6(51)

C 10 G 47/16

- (71) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B. V., Hague, NL;
- (72) Littel Robert Johannes, Amsterdam, NL;
Roebischlaeger Karl Heinz Wilhelm, Amsterdam, NL;
Schaper Hennie, Amsterdam, NL;

(54) Způsob konverze zbytkových uhlovodíkových
olejů

(57) Hydrokrakování zbytkových uhlovodíkových olejů zahrnuje uvedení zbytkového uhlovodíkového oleje, do kontaktu s hydrokrakovacím katalyzátorem obsahujícím modifikovaný zeolit Y s jednotnou velikostí porů v rozmezí od 24,20 do 24,65 Å za přítomnosti vodíku a za pracovních podmínek, kdy se nejméně 20 % hmotn. uhlovodíků s bodem varu 520 °C nebo vyšším, přítomných ve zbytkovém uhlovodíkovém oleji, konvertuje na uhlovodíky s teplotou varu pod 520 °C.

1902-96

Č.j.	0 4 7 2 0 4
DOŠLO	
27. VI. 96	
URAD PRŮMYSLUVÉHO VLASTNICTVÍ	
OP. PRÍL.	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

- 1 . Způsob hydrokrakování zbytkových uhlovodíkových olejů, přičemž tento způsob zahrnuje uvedení do kontaktu zbytkového uhlovodíkového oleje, za přítomnosti vodíku, s hydrokrakovým katalyzátorem obsahujícím modifikovaný zeolit Y s jednotnou velikostí pórů v rozmezí od 24,20 do 24,65 Å, za pracovních podmínek , kdy nejméně 20 % hmotnostních , a přednostně nejméně 40 % hmotnostních, uhlovodíků s bodem varu 520 °C nebo vyšším přítomných v reziduálním uhlovodíkovém oleji se konvertuje na uhlovodíky s bodem varu pod 520 °C.

2. Způsob podle nároku 1, kde zeolit Y je ultrastabilní zeolit Y nebo velmi ultrastabilní zeolit Y.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, kde hydrokrakový katalyzátor obsahuje nejméně jednu kovovou složku VI B Skupiny a nejméně jednu Skupiny VIII kovovou složku.

4. Způsob podle nároku 3, kde kovem VI B Skupiny je wolfram nebo molybden a kovem skupiny VIII je nikl.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy částice hydrokrakového katalyzátoru mají poměr objemu pórů V_P , v ml, k celkovému objemu V_{tot} , v ml, v rozmezí od 0,30 do 0,75.

12 % hmotn. se uvede do kontaktu s běžným hydrokrakovým katalyzátorem (NiW na nosiči obsahujícím 80 % hmotn. modifikovaného zeolitu Y s jednotnou velikostí pórů 24,32 Å a 20 % hmotn. aluminového pojiva, $V_{tot}/S = 0,30$ mm, $PV/V_{tot} = 0,50$) za takových operačních podmínek, že se dosáhne 520 °C+ konverze z 53 % hmotn. Tyto pracovní podmínky zahrnují pracovní teplotu ležící od 410 do 430 °C, parciální tlak vodíku 150 barů, průměrnou WHSV 2,0 kg/kg/hod a poměr plyn/surovina 1500 Nl/kg.

Složení produktu je popsáno v Tabulce III.

Jak je patrné z Tabulky III, konverze 520 °C+ byla 53 % hmotn. a 370 °C+ konverze 49 % hmotn., čím je dosaženo vysokého výtěžku "nafty" (14 % hmotn.) a výtěžek středního destilátu (celkově 31 % hmotn.).

TABULKA III Složení suroviny a produktu

Složka	Surovina (% hmotn.)	Produkt (% hmotn.)
C1 - C4	0	5
C5 - 165 °C	0	14
165 - 250 °C	0	16
250 - 370 °C	2	15
370 - 520 °C	35	20
520 °C+	63	30

20 % hmotn. aluminového pojiva, $V_{tot}/S = 0,35$ mm, $PV/V_{tot} = 0,45$) za takových operačních podmínek, že se dosáhne 520 °C+ konverze z 47 % hmotn. Tyto pracovní podmínky zahrnují pracovní teplotu ležící od 410 do 415 °C, parciální tlak vodíku 130 barů, průměrnou WHSV 0,7 kg/kg/hod a poměr plyn/surovina 1000 Nl/kg.

Složení produktu je popsáno v Tabulce II.

TABULKA II Složení suroviny a produktu

Složka	Surovina (% hmotn.)	Produkt (% hmotn.)
C1 - C4	0	7
C5 - 165 °C	0	23
165 - 250 °C	0	9
250 - 370 °C	3	6
370 - 520 °C	18	13
520 °C+	79	42

Jak je patrné z Tabulky II, konverze 520 °C+ byla 47 % hmotn. a 370 °C+ konverze 43,3 % hmotn., čím je dosaženo vysokého výtěžku "nafty" (23 % hmotn.) a přijatelný výtěžek středního destilátu (celkově 15 % hmotn.).

Příklad 3

Přímý atmosferický zbytek, který má složení uvedené v Tabulce III s obsahem niklu a vanadu 100 ppm a s obsahem CCR

Celková operační doba byla 4300 hodin, tedy průměrná deaktivace hydrokrakového katalyzátoru je 2°C za 1000 hod činnosti, což je z komerčního hlediska velice atraktivní.

Složení produktu je uvedeno v Tabulce I.

Jak je z Tabulky I patrné, 520 °C + konverze je 80 % hmotn., a 370 °C + konverze 75,8 % hmotn., čímž je realizován vysoký " nafta" výtěžek (celkově 37 % hmotn.) a výtěžek středních destilátů (celkově 34 % hmotn.).

TABULKA I Složení suroviny a produktu

Složka	Surovina (%hmotn.)	Produkt (%hmotn)
C1 - C4	0	7
C5 -165 °C	0	37
165 - 250 °C	1	20
230 - 370 °C	8	14
370 - 520 °C	35	11
520 °C+	56	11

Příklad 2

Demetalovaný vakuový zbytek, který má složení uvedené v Tabulce II s obsahem niklu a vanadu 58 ppm a s obsahem CCR 16 % hmotn. se uvede do kontaktu s běžným hydrokrakovým katalyzátorem (NiW na nosiči obsahujícím 80 % hmotn. modifikovaného zeolitu Y s jednotnou velikostí pórů 24,56 Å a

Kromě výše zmíněných možností může být také hydrokrakový spodní tok výhodně použit jako surovina (část suroviny) k parciální oxidaci (plynofikaci), jejíž výsledkem je čistý plyn, který se může použít jako čistý topný plyn v rafinerii, ke kogeneraci energie a páry, pro výrobu vodíku a/nebo pro syntézy uhlovodíků.

Je zřejmé, že lze také použít dvou nebo více výše zmíněných integrovaných postupů.

Vynález je dále ilustrován následujícími příklady, přičemž rozsah předloženého vynálezu není omezen těmito výhodnými provedeními.

Příklady provedení

Příklad 1

Demetalovaný atmosferický zbytek, který má složení uvedené v Tabulce I, obsah niklu plus vanadu 50 ppm a CCR obsah 13 % hmotn., se uvede do kontaktu s běžným hydrokrakovým katalyzátorem (NiW na nosiči obsahujícím 80 % hmotn. modifikovaného zeolitu Y s jednotnou velikostí pórů 24,32 Å a 20 % hmotn. aluminy jako pojiva, $V_{tot}/S = 0,30$ mm, $PV/V_{tot} = 0,50$) za takových pracovních podmínek, že se dosáhne 520 °C + konverze z 80 % hmotn.

Uvedené pracovní podmínky zahrnují pracovní teplotu v rozmezí od 410 do 430 °C, parciální tlak vodíku 150 barů, průměrnou WHSV 1,3 kg/kg/hod a poměr plyn/surovina 1500 Nl/kg.

(nízká obtížnost), takže hladina konverze 520°C se drží pod 30 % hmotn. Velmi vhodným "visbreaking" postupem je postup popsany v evropské patentové přihlášce č. 0 007 656. V tomto způsobu je uhlovodíkový olej jako surovina nejprve předeheřán, výhodně na teplotu v rozmezí od 400 do 500°C , poté tudíž letí horká surovina směrem nahoru napouštěcí nádobou, která má výhodně vnitřní vybavení. Přednostně jsou tímto vybavením horizontální perforovaná patra, instalovaná uvnitř nádoby v počtu od 1 do 20. Doba zdržení v nádobě je v rozmezí od 5 do 60 minut, přednostně od 10 do 40 minut. Použity ve způsobu podle vynálezu mohou být však i jiné způsoby snižování viskozity mírným tepelným krakováním, jako je použití napouštěcí nádoby bez vnitřního vybavení nebo pouhé použití konverzní pece.

Prodloužené koksování je dobře známý semi-kontinuální tepelný konverzní způsob, který obsahuje mnohem těžší podmínky než "visbreaking". Prodloužené koksování obecně zahrnuje předeheřování uhlovodíkového oleje, obvykle na teplotu mezi 400 až 550°C , zavedení horké suroviny do nejméně jednoho koksovacího bubnu, kde proběhne konverze, a koks vzniklý při konverzi postupně plní koksovací válec. Předeheřování vhodně probíhá zaváděním čerstvé suroviny přes spodní část separační kolony použité pro frakcionaci krakového odpadu a následně přes pec. Doba cyklů v koksovacím válci může být v rozmezí od 10 do 30 hodin. Obvykle jsou uspořádány dvě, a více, nádoby paralelně, takže když se jedna z koksovacích nádob zaplní koksem, lze tuto nádobu vynechat, a zařadit nádobu další. Koks se potom z plné nádoby odstraní, například hydraulickým čištěním, a koksovací válec je opět připraven k činnosti. Krakové odpadové páry opouštějí na vrchu krakový válec pro následnou frakcionaci.

reformovací suroviny se významně nemění, kdežto chemické složení suroviny se významně mění přeměnou parafinových uhlovodíků na aromatické uhlovodíky za vzniku vodíku. Jak je všeobecně známo, aromatické sloučeniny mají kladný vliv na oktanové číslo benzínu, a proto jsou vhodné jako benzínové mísící složky. Katalytické způsoby reformování obvykle zahrnují přechod suroviny typu nafty přes vhodný katalyzátor reformování za podmínek reformování, regenerování vznikajícího vodíku a oddělování produktu do dvou nebo více reformátů vhodných jako mísící složky benzínu. Integrace způsobu hydrogenačního krakování podle předloženého vynálezu s katalytickou reformovací jednotkou použitím nejméně části frakce nafty získané z hydrokrakového odpadu jako suroviny pro katalytickou reformní jednotku je tedy velice atraktivním postupem. Velice výhodná je zejména integrace s katalytickou reformní jednotkou, pokud jsou použity hydrokrakový katalyzátor a aplikované podmínky takové, že produkce nafty je promotována.

Spodní frakce získaná po frakcionaci z hydrokrakového odpadu také umožňuje různé možnosti efektivního spojení s dalšími operačními jednotkami. Jednou z proveditelných možností, které patří do rozsahu předloženého vynálezu, je spojení hydrogenačního krakování s termální konverzní operací, kdy se nejméně část spodní frakce získané z hydrokrakového odpadu použije jako nejméně část suroviny pro termální konverzní operaci. Termální konverzní operací může být jakákoliv termální konverzní operace známá ze stavu techniky, přičemž pro použití podle předloženého vynálezu je preferována metoda snižování viskozity mírným tepelným krakováním ("visbreaking") a hlubší prodloužené koksování.

"Visbreaking" je velice známý postup. Je to kontinuální tepelný konverzní postup za relativně mírných podmínek

výhodná, pokud má být reziduální uhlovodíkový olej nejprve demetalován. V tomto případě musí být provedena demetalace před hydrodesulfurací.

Také je možné zvolit provedení hydrodesulfurace po hydrokrakování. V tomto případě může být část nebo celý odpad podroben hydrodesulfuraci. Hydrodesulfurace celého hydrokrakového odpadu přináší obdobné výhody a potenciální nevýhody jako hydrodesulfurace před hydrokrakováním: nízký obsah síry v produktu, ale nezbytný relativně velký objem reaktorů. Mohou být použity menší hydrodesulfurační jednotky, pokud hydrodesulfurace probíhá po frakcionaci hydrokrakového odpadu. V takovém případě pak probíhá selektivnější desulfurace jedné nebo více frakcí. V praxi je nejlépe proveditelným uspořádáním hydrodesulfurace frakce nafty a/nebo střední destilační frakce regenerované z hydrogenačního krakování. Hydrodesulfurace může být dosaženo způsobem známým ze stavu techniky. Obvykle zahrnuje uvedení do kontaktu uhlovodíkového oleje jako suroviny s vhodným hydrodesulfuračním katalyzátorem za přítomnosti vodíku při zvýšené teplotě a tlaku. Pro reziduální použití je velmi vhodný katalyzátor obsahující Mo, jak je uvedeno v EP - A - 0 224 944. Pro použití středních destilátů a nafty mohou být vhodně použity velmi dobře známé katalyzátory NiMo / alumina a CoMo / alumina, stejně jako katalyzátory na bázi vzácných kovů, výhodně promotované P.

Frakce nafty získaná po frakcionaci krakového odpadu je velice výhodnou surovinou pro katalytický reformní postup pro přípravu mísících složek benzínu. Katalytické reformní postupy jsou velmi dobře známy ze stavu techniky. Obecně, výsledky katalytického reformování v rozmezí varu

dobře známými demetalačními operacemi jsou zásobníkový průtokový postup, operace na pevném loži, operace na pevném kyvném loži, a operace na posuvném pevném loži. Vhodné katalyzátory obvykle sestávají z oxidových nosičů jako je alumina, silika, nebo silika-alumina, na nichž je umístěn jeden nebo více kovů ze skupiny VIB a/nebo VIII Periodické soustavy prvků v elementární formě nebo ve formě sloučeniny kovu. Tyto hydrodemetalované katalyzátory jsou běžně dostupné. Zvláště výhodné katalyzátory jsou ty, v nichž je aktivní složkou jedna z kombinací nikl-molybden (NiMo) nebo kobalt-molybden (CoMo), výhodně promotovány fosforem (P), na aluminovém nosiči. Pro reziduální použití jsou velice výhodné katalyzátory obsahující molybden na nosiči ze siliky, nebo nikl a vanad na nosiči ze siliky. Hydrodemetalace se obvykle provádí při parciálním tlaku vodíku 20 - 250 barů, teplotě 300 - 470 °C, přednostně 310 - 440 °C, a prostorové rychlosti 0,1 - 10 l/l.hod, přednostně 0,2-7 l/l.hod.

Hydrokrakovací způsob podle předloženého vynálezu může být také velice dobře spojen s hydrodesulfuračním postupem, a to před nebo po hydrokrakování. Předložený vynález tedy zahrnuje také ta provedení postupů hydrokrakování, kdy je zbytkový uhlovodíkový olej, odpad z hydrokrakování nebo jedna či více destilačních frakcí získaných z hydrokrakového odpadu podroben hydrodesulfuraci.

Hydrodesulfurace reziduálních uhlovodíkových olejů před hydrokrakováním má tu výhodu, že všechny produkty získané po hydrokrakování mají nízký obsah síry, což je požadováno z hlediska okolí. Nevýhodou uvedeného pořadí může být, že musí být zpracován celý objem reziduální uhlovodíkové olejové suroviny, což vyžaduje použití většího a tedy dražšího vybavení. Hydrodesulfurace před hydrokrakováním je také

jednou přes hydrogenační krakovací jednotku bez jakékoliv recyklace proudu odpadu. Další možností je způsob mžikové destilace (FD) recyklu. Způsobem FD recyklu je vzniklá FD frakce (tj. frakce, v níž 80 % hmotn. nebo více předložených uhlovodíků má bod varu mezi 370 až 520 °C) recyklována, a opět podrobena spolu s novou olejovou reziduální surovinou hydrogenačnímu krakování. V tomto případě může být výtěžek středních destilátů (kero a plynový olej) a nafty maximalizován při minimálním FD výtěžku. Tento typ operace je, například, atraktivní v takových uspořádáních rafinerií, kde není možná žádná, nebo obtížná, FD konverze nebo obohacovací operace. Je ještě další možnost způsobu zbytkové recyklace, kde je spodní frakce hydrogenační krakovací jednotky recyklována a opět podrobena hydrogenačnímu krakování spolu s čerstvou olejovou reziduální surovinou. Je jasné, že je možná jakákoliv kombinace dvou nebo více výše uvedených typů operací. Který způsob je vybrán, je také dáno stávající situací a samozřejmě hospodářským uspořádáním.

Hydrograkovací postup podle předloženého vynálezu může být také velmi dobře spojen s jinými operačními jednotkami. Jednou z těchto operací je demetalace. Jak již bylo dříve uvedeno, reziduální uhlovodíkový olej může být zbaven kovů předtím, než je podroben hydrokrakování, které je zvláště výhodné, pokud je obsah niklu plus vanadu v reziduálním oleji 100 ppm nebo vyšší. Demetalace může být dosaženo jakýmkoliv demetalačním postupem známým ze stavu techniky. Obvykle zahrnuje taková metoda průchod zpracovávané suroviny vzestupným, sestupným nebo radiálním směrem skrz jeden nebo více vertikálně uložených reaktorů obsahujících pevné nebo pohyblivé lože z hydrodemetalačních katalyzátorových částic, při zvýšené teplotě a tlaku za přítomnosti vodíku. Velmi

Pokud se použije více než jedno pevné lože, mohou být tato lože uspořádána sériově, paralelně, nebo ve vzájemné kombinaci, a způsob lze provádět současně na všech ložích, nebo na jednom či více ložích, které jsou obtékané, tak, aby bylo možné měnit katalyzátor v průběhu postupu. Způsob podle předloženého vynálezu může být také prováděn kalovým způsobem, kdy je v reaktoru surovina uvedena do kontaktu s částicemi katalyzátoru, načež procházejí společně (jako suspenze) reaktorem. Separace produktu a katalyzátorových částic probíhá později. Velkou výhodou je, jak bylo zjištěno, že použité zeolitové katalyzátory neočekávaně vykazaly vynikající zvýšení kapacity niklu a vanadu, přítomných v reziduálním uhlovodíkovém oleji, bez očekávané nadměrné deaktivace katalyzátoru, zatímco jejich tolerance k prekurzorům koksu byla také zjištěna jako vynikající. Je třeba si uvědomit, že otrávení a výsledná rychlá deaktivace katalyzátorů niklem a vanadem, stejně jako zanesení katalyzátoru koksem, jsou obvyklými známými problémy při katalytických zbytkových hydrokonverzích. Další výhodou způsobu podle předloženého vynálezu je, ve srovnání s běžnými katalyzátory na bázi aluminy, že zde užívané katalyzátory na bázi zeolitu zapříčiňují vzrůst in-situ mžikové destilační konverze, tak, že je zachován přesun produktu břídlíce směrem k lehčím destilátům. Tím je výtěžek lehčích destilátů vroucích pod 370°C vyšší při stejné hladině 520°C + konverze, nebo, na druhou stranu, zapříčiňují katalyzátory na bázi zeolitu vzrůst 370°C konverze na ekvivalentní 520°C + konverzi.

V rafineriích může být způsob podle vynálezu prováděn různými způsoby v závislosti na uspořádání rafinérie. Jednou možností je tzv. "průtlačný způsob" ("once-through" mode), kde surovina - zbytkový olej - prochází

konverze nejméně 20 % hmotn. Přednostně probíhá hydrokrakování za takových podmínek, že se dosáhne 520 ° C + konverze u nejméně 40 % hmotn. Tato úroveň konverze je zejména výhodná, jestliže zbytkový uhlovodíkový olej je vakuový zbytek nebo demetalovaný vakuový zbytek. Jako zvláště výhodné byly zjištěny pro hydrokrakování podle předloženého vynálezu takové pracovní podmínky, kdy je dosaženo 520 ° C + konverze nejméně 70 % hmotn., tj. za vysokých konverzních podmínek. Zejména, pokud je zbytkovou uhlovodíkovou olejovou surovinou atmosferický zbytek, je průběh způsobu za takových vysokých konverzních podmínek velmi atraktivní. Způsob podle předloženého vynálezu je tudíž velmi vhodným pro podmínky střední a vysoké konverze. V praxi to znamená, že vhodnými operačními podmínkami jsou teplota v rozmezí od 350 do 500 °C, přednostně 380 až 470 °C, parciální tlak vodíku do 300 barů, přednostně v rozmezí od 100 do 250 barů, hmotnostní hodinová prostorová rychlost (WHSV) v rozmezí od 0,1 do 10 kg suroviny na kg katalyzátoru za hodinu (kg/kg/hod), přednostně od 0,2 do 5 kg/kg/hod, a poměr plyn/surovina v rozmezí od 100 do 5 000 Nl/kg, přednostně od 250 do 2 000 Nl/kg.

Získaný odpad z hydrokrakování je výhodně frakcionován, a získá se spodní frakce a nejméně jedna destilační frakce. Frakcionace může být vhodně dosaženo běžnými konvenčními technikami, jako je vakuová mžiková destilace nebo destilace za atmosferického nebo redukováného tlaku.

Způsob podle předloženého vynálezu je nejvýhodněji prováděn způsobem na pevném loži, tzn. surovina prochází skrz nejméně jedno pevné lože z hydrokrakovacího katalyzátoru.

molybden, zatímco preferovanými kovy skupiny VIII jsou nikl a kobalt, přičemž nikl má před kobaltem přednost. Obě sloučeniny kovu VIB a skupiny VIII mohou být v elementární formě, jako sulfid, jako oxid, nebo v kombinaci dvou nebo více těchto forem. Hydrogenační složka může být spojena s modifikovaným zeolitem Y způsoby známými ze stavu techniky, jako je impregnace a společné mletí. Kov skupiny VIII je výhodně přítomen v množství od 0,1 do 40 % hmotn., přednostně 0,5 až 10 % hmotn., a kov skupiny VIB je výhodně přítomen v množství ležícím v rozmezí od 2 do 40 % hmotn., přednostně 5 až 20 % hmotn. Procentický obsah je stanoven jako prvek vztažený na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Jako výhodné pro výtěžek nafta- a středních destilátů bylo stanoveno použití hydrokrakových katalyzátorů, v nichž je poměr objemu pórů (PV, v ml) k celkovému objemu (V_{tot} , v ml) katalyzátorových částic v rozmezí od 0,30 do 0,75, přednostně od 0,35 do 0,60. Bylo zjištěno, že výtěžek nafta- a středních destilátů může být také pozitivně zvýšen použitím hydrokrakujícího katalyzátoru, ve kterém je poměr celkového objemu V_{tot} (v mm^3) k vnějšímu povrchu (S, v mm^2) částic katalyzátoru v rozmezí od 0,05 do 0,50, přednostně od 0,15 do 0,40.

Hydrokrakovací katalyzátor je obvykle před uvedením do kontaktu se surovinou sulfidován, aby se zvýšila jeho snášenlivost s heteroatomy. Vhodné sulfidační způsoby jsou popsány ve stavu techniky.

Pracovní podmínky hydrokrakování by měly být takové, že nejméně 20 % hmotn. uhlovodíků s bodem varu $520^\circ C$ nebo vyšším, přítomných v reziduálním uhlovodíkovém oleji, se přemění na uhlovodíky s bodem varu pod $520^\circ C$, t.zn. $520 +$

dávána přednost zeolitu Y s molárním poměrem siliky ku alumině od 4 do 60, výhodněji 10 až 55. Modifikovaný zeolit Y použitý podle předloženého vynálezu je velmi dobře známý ze stavu techniky a zahrnuje tyto modifikované zeolity Y, označované jako ultrastabilní zeolity Y (USY), velmi ultrastabilní (nebo superultrastabilní) zeolity Y (VUSY), extra velmi ultrastabilní zeolity Y (XVUSY) a směsi dvou nebo více takových zeolitů. Jako nejvýhodnější byly stanoveny USY a VUSY. Způsoby výroby výše zmíněných modifikovaných zeolitů Y jsou ze stavu techniky dobře známé. Oproti tomu, co je známo jako stav techniky, bylo nyní zjištěno, že hydrokrakovací katalyzátory obsahující takový modifikovaný zeolit Y vykazují vynikající účinnost bez nutnosti podrobit modifikovaný zeolit Y jakémukoliv dalšímu zpracování, jakým je hydrotermální zpracování, zpracování kyselinou nebo jakékoliv zpracování pro včlenění železa.

Hydrokrakovací katalyzátor může výhodně přídatně k modifikovanému zeolitu Y obsahovat pojivo. Přednostně jsou běžnými používanými pojivovými materiály např. žáruvzdorné anorganické oxidy jako jsou silika, alumina, silika-alumina, oxidy zirkonu, boru, titanu a směsi dvou nebo více těchto látek. Upřednostňována je alumina. Pokud se použije pojivo, je vhodný vzájemný hmotnostní poměr modifikovaného zeolitu Y a pojiva v rozmezí od 90/10 do 20/80, přednostně od 85/15 do 40/60.

Hydrokrakovací katalyzátor také vhodně obsahuje hydrogenační složku, která výhodně obsahuje nejméně jednu sloučeninu kovu Skupiny VI B a/nebo nejméně jednu sloučeninu kovu Skupiny VIII. Přednostně obsahuje katalyzátor jednu sloučeninu kovu VI B Skupiny a jednu sloučeninu kovu VIII Skupiny. Preferovanými kovy VIB Skupiny jsou wolfram a

katalyzátor reativně zvýšený obsahu niklu a vanadu, nesnižuje se tím nepříjemně aktivita nebo případná selektivita. Přesto je výhodné odstranit sloučeniny kovu ("demetalovat") zbytkovou uhlovodíkovou olejovou surovinu dříve, než je podrobena hydrokrakování. Zvláště pokud se jako surovina použije vakuový zbytek, je upřednostňováno předběžné demetalační zpracování. Obecně bylo zjištěno, že je výhodné demetalizovat zbytkové olejové suroviny před hydrokrakováním, pokud obsah niklu a vanadu v řečeném přívodu převyšuje 100 ppm. Pro optimální životnost katalyzátoru je výhodné demetalovat zbytkový uhlovodíkový olej tehdy, pokud obsah niklu plus vanadu v oleji je vyšší než 50 ppm.

Vedle přímých atmosferických a vakuových zbytků mohou být použity jako surovina i jiné vhodné reziduální oleje. Například lze použít spodní frakce mžikových operací, kdy se odpad konverze uhlovodíků rozděluje do jedné nebo více destilačních frakcí, a na spodní frakci. Takovou uhlovodíkovou konverzní operací může být tepelná konverze, katalytické krakování nebo dokonce hydrokrakování. Poslední příklad zahrnuje provedení, kdy je nejméně část spodní frakce krakovací jednotky recyklována a ještě jednou podrobena hydrokrakování spolu s čerstvou reziduální olejovou surovinou.

Hydrokrakovací katalyzátor použitý ve způsobu podle vynálezu může obsahovat modifikovaný zeolit Y s jednotnou velikostí pórů v rozmezí od 24,20 do 24,65 Å, a přednostně v rozmezí od 24,30 až 24,60 Å (stanoveno ASTM-D-3492).

Obecně je zeolit Y charakterizován rentgenovým difraktogramem faujasitu, proto je pro použití podle vynálezu

uvedení do kontaktu reziduálního uhlovodíkového oleje za přítomnosti vodíku s hydrokrakovacím katalyzátorem, který obsahuje modifikovaný zeolit s jednotnou velikostí pórů v rozmezí od 24,20 do 24,65 Å v pracovních podmínkách, kdy nejméně 20 % hmotnostních, a výhodně nejméně 40 % hmotnostních, uhlovodíků s bodem varu 520 °C nebo vyšším přítomných ve zbytkovém uhlovodíkovém oleji je přeměněno na uhlovodíky s bodem varu pod 520 °C.

Výraz " zbytkové / reziduální uhlovodíkové oleje" používaný v tomto popisu znamená uhlovodíkové oleje obsahující nejméně 35 % hmotnostních uhlovodíků s bodem varu 520 °C nebo vyšším, a které mají obsah "Conradson Carbon Residue " (CCR) nejméně 5% hmotnostních. Obsah CCR je velmi dobře známým parametrem indikujícím množství těžkého uhlovodíkového materiálu v oleji. Může být stanoven podle ASTM D-189. Proto tedy mohou být velmi dobře zpracovány oba, atmosférické i vakuové zbytky, získané jako spodní frakce atmosférické i vakuové destilace surové ropy, resp. stejně tak i jejich demetalizované ekvivalenty. Atmosférické zbytky obvykle obsahují mezi 35 až 70 % hmotn. uhlovodíků s bodem varu 520 °C nebo vyšším (520°C + uhlovodíky), zatímco vakuové zbytky obvykle obsahují více než 70 % hmotnostních těchto 520 °C + uhlovodíků. Obsah CCR atmosférických a vakuových zbytků by měl normálně být mezi 5 až 30 % hmotn., výhodně mezi 8 až 25 % hmotn., zatímco obsah CCR vakuových zbytků je obvykle vyšší než obsah CCR atmosférických zbytků. Pro účel předloženého vynálezu jsou zvláště vhodné atmosférické zbytky obsahující mezi 45 až 70 % hmotn. uhlovodíků 520°C + , a vakuové zbytky obsahují mezi 70 až 95 % hmotn. 520 °C + uhlovodíků.

Bylo zjištěno, že ačkoliv má používaný zeolitový

surovina hydrokrakování. Fakt, že se použije aluminosilikát obsahující železo, však znamená, že pro získání katalyzátoru jsou potřebné přídatné kroky. Tento vynález směřuje k předložení způsobu, který se obejde bez přídatných kroků, např. způsobu, kdy použitý katalyzátor zahrnuje aluminosilikát, jenž není zpracován začleněním kovu VIII skupiny, např. železa. Předložený vynález dokonce směřuje ke způsobu, kdy se použije běžně dostupný katalyzátor na bázi aluminosilikátu.

Ve spise US- 5 354 452 je popsán způsob konverze zbytkových uhlovodíkových olejů, kdy reziduální uhlovodíkový olej je uveden za přítomnosti vodíku do kontaktu s katalyzátorem obsahujícím zeolit Y, který je modifikován, s velkým množstvím sekundárních pórů, má zmenšenou jednotnou velikost pórů pod 24,19 Å a sníženou hustotu acidických míst. Tento velice specifický modifikovaný zeolit se získá hydrotermálním a kyselým zpracováním ultrastabilního zeolitu Y nebo superultrastabilního zeolitu Y. Opět jsou nutné přídatné kroky k získání katalyzátoru, tudíž lze k US 5 354 452 uplatnit stejné výhrady jako pro US - 4 446 008.

Bylo zjištěno, že všechny výše uvedené cíle mohou být realizovány použitím katalyzátoru obsahujícího zeolit Y, jenž doposud nebyl zmíněn v žádném zpracování v dříve diskutovaném stavu techniky, za použití pracovních podmínek střední až vysoké konverze.

Podstata vynálezu:

Předložený vynález popisuje způsob hydrokrakování zbytkových uhlovodíkových olejů, přičemž způsob zahrnuje

pro přeměnu mžikových destilátů, jejichž 80 % hmotn. má bod varu mezi asi 250 a 520°C, na níže vroucí destiláty. Příklady takových surovin jsou typicky lehký plynový olej, těžký plynový olej a vakuový plynový olej. Například, hydrokrakovací postupy uvedené v popisech výše uvedených patentů EP-A-0 247 678, EP-A-0 355 929 a EP-A-0 366 027 jsou zvláště vhodné pro přeměnu nejtěžších vakuových plynových olejů na níže vroucí složky, jak je zjevně demonstrováno pracovními příklady v uvedených patentových popisech. V závislosti na použité surovině jsou destilačními produkty střední destiláty (v podstatě vroucí mezi 165 a 370 °C, "kero rozmezí") a nafta (v podstatě vroucí pod 165 °C).

Je však výhodné, jestliže by těžší oleje, a zvláště reziduální uhlovodíkové oleje, byly přeměněny hydrokrakováním na níže vroucí materiály, čímž by se získaly destiláty výborné kvality vroucí v "nafta" a "kero" rozmezí, s relativně vysokým výtěžkem. Je třeba si uvědomit, že takový hydrokrakovací postup by byl velice atraktivní z ekonomického hlediska, kdy by jediným způsobem byly reziduální oleje přeměněny na hodnotnější produkty.

Ve spise US- 4 446 008 je popsán způsob hydrokrakování těžkých olejů, kdy těžké oleje jsou kontaktovány s hydrokrakujícím katalyzátorem obsahujícím nosič, který sestává z 20 až 80 % hmotnostních specifického aluminosilikátu obsahujícího železo, získaného zpracováním parou krystalického aluminosilikátu vodným roztokem soli železa, a z 80 až 20 % hmotnostních anorganického oxidu, který je nutný k získání nezbytné mechanické pevnosti a distribuci velikosti pórů. Atmosferické a vakuové zbytky jsou řazeny mezi těžké oleje, které mohou být použity jako

konverze neprodleně koksují. Tento problém by mohl být vyřešen použitím katalyzátorů na bázi siliky, neboť silika je mnohem odolnější vyšším teplotám než alumina. Avšak použití katalyzátoru na bázi siliky nedává požadovanou vysokou hladinu konverze destilátů. Ta může být požadována, pokud je zajištěn způsob reziduální konverze, který pracuje při vysokých hladinách konverze a tím produkuje stabilní spodní odpad a relativně velké množství destilátů. Aby bylo možno vyrábět ze zbytkových uhlovodíkových olejů destiláty s relativně vysokým výtěžkem, je nevyhnutelné hydrokrakování těchto reziduálních olejů.

Hydrokrakovací postupy jsou dobře známy ze stavu techniky. Obecně zahrnují kontaktování uhlovodíkové olejové suroviny s vodíkem za přítomnosti vhodného hydrokrakovacího katalyzátoru, kde surovina je přeměněna na produkt s nižší průměrnou molekulovou hmotností a nižším bodem varu. Hydrokrakovací katalyzátory obvykle obsahují jednu nebo více hydrogenačních složek, nosič a pojivo. Katalyzátor obsahuje kyselé místa k promotování krakování těžkých uhlovodíkových molekul a jednu nebo více hydrogenačních složek k promotování přívodu vodíku do krakových molekul. Acidická místa hydrokrakujícího katalyzátoru jsou obvykle osazena trojvaznými hlinitými ionty, které obsazují čtyřvazná místa v mřížce nosičového materiálu. Proto jsou materiály, běžně používané jako nosiče, acidické materiály, jako amorfní silika-alumina a aluminosilikáty typu faujasit, zejména zeolit Y. V EP-A-0 247 678, EP-A-0 355 929 a EP-A-0 366 027 jsou popsány příklady hydrokrakujících katalyzátorů na bázi zeolitu -Y a hydrokrakující postupy.

Hydrokrakující postupy jsou zvláště známy jako vhodné

Název: ZPŮSOB KONVERZE ZBYTKOVÝCH - UHLOVODÍKOVÝCH OLEJŮ

Oblast techniky:

PŘÍL. PRŮMYSLU VLASTNICTVÍ	URAD	27. VI. 96	DOŠLO	0 4 7 2 0 4	č.j.
	popisuje způsob konverze				

Předložený vynález popisuje způsob konverze zbytkových uhlovodíkových olejů. Přesněji, předložený vynález se týká způsobu hydrokrakování zbytkových uhlovodíkových olejů.

Dosavadní stav techniky:

Rostoucí potřeba destilátových produktů spolu s omezenou dostupností lehkých surovin a vysokou dostupností relativně těžkých surovin je silným podnětem pro rozvoj konverzních zbytkových postupů, ve kterých je dosaženo vysoké úrovně konverze cenově efektivním způsobem. Běžné komerční reziduální hydrokonverzní jednotky obvykle pracují na nízké či střední úrovni konverze odpovídající požadavku, aby byl tekutý odpad stabilní kapalinou. Je třeba si uvědomit, že tento požadavek musí být splněn, aby bylo možné další zpracování odpadu. Činnost reziduálních hydrokonverzních jednotek při vysokých hladinách konverze zvyšuje celkový nestabilní tekutý odpad. Ten je často, ačkoliv jsou prováděna příslušná měření, příčinou ucpávání přepadu potrubí a zařízení usazováním asfalténů. Dalším problémem je, že podmínky vysoké konverze zahrnují vyšší operační teploty limitované objemem reaktoru, v mnoha případech nad 375 °C, zatímco reziduální hydrokonverzní katalyzátory obvykle obsahují nosič z aluminy. Jak je dobře známo ze stavu techniky, katalyzátory konverze založené na oxidu hlinitém při vyšších teplotách požadovaných pro cenově výhodné vysoké

6. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy částice hydrokrakového katalyzátoru mají poměr celkového objemu V_{tot} , v mm^3 , k vnějšímu povrchu S , v mm^2 , v rozmezí od 0,05 do 0,50.

7. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy pracovní podmínky zahrnují teplotu v rozmezí od 350 do 500°C a parciální tlak vodíku do 300 barů.

8. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy použité podmínky jsou takové, že nejméně 70 % hmotností uhlovodíků s bodem varu 520 °C nebo vyšším přítomných ve zbytkovém uhlovodíkovém oleji se konvertuje na uhlovodíky s bodem varu pod 520 °C.

9. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy zbytkový uhlovodíkový olej je vakuový zbytek.

10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, kdy zbytkový uhlovodíkový olej je atmosférický zbytek.

11. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy způsob probíhá průtlačným způsobem.

12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, kdy nejméně část spodní frakce a/nebo nejméně část mžikové destilační

frakce získané z hydrokrakového odpadu se recykluje a opět se podrobí hydrokrakování spolu s čerstvou zbytkovou olejovou surovinou.

13. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy se zbytková uhlovodíková olejová surovina nejprve podrobí demetalaci.

14. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy se zbytkový uhlovodíkový olej, hydrokrakový odpad nebo jedna nebo více destilačních frakcí získaných z hydrokrakového odpadu podrobí hydrodesulfuraci.

15. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy se frakce nafta získaná z hydrokrakového odpadu nejméně částečně podrobí katalytickému reformnímu zpracování.

16. Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, kdy se nejméně část spodní frakce získané z hydrokrakového odpadu použije jako nejméně část suroviny v tepelné konverzní jednotce.

17. Způsob podle nároku 16, kdy tepelnou konverzní jednotkou je jednotka krakování k snížení viskozity.