ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238793

(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]

C 10 G 49/02

(22) Přihlášeno 10 01 84
(21) PV 212-84

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)
Autor vynálezu NOVOTNÝ JINDŘICH, MOST, HABLE KURT, LITVÍNOV

(54) Způsob výroby suroviny pro katalytické reformování

Výroba suroviny pro katalytické reformování příp. pro katalytickou isomerizaci ze středně vroucích vhodně volených dvou frakcí z ropy při jejich paralelní hydrorafinaci na smísených sulfidických katalyzátorech a redestilací produktů hydrorafinace na frakci do 180 příp. až do 220 °C, která se spojuje s ropným benzinem před jeho hydrogenační rafinací.

Vynález se týká suroviny pro katalytické reformování a příp. pro katalytickou isomerizaci ze středně vroucích vhodně volených frakcí z ropy při jejich současné hydrorafinaci na smíšených sulfidických katalyzátorech pod tlakem vodíku a za zvýšené teploty.

Autobenziny s nízkým obsahem olova tvoří v současnosti nejdůležitější produkt z ropy a k jejich výrobě se stále hledají všechny dostupné zdroje. Často nestačí jako surovina primární benzin z ropy vroucí nad 80 až nad 110 °C a nedostatek suroviny se musí v rafinerii řešit dodáváním z jiných zdrojů. To je zvláště kritické u rafinerie bez štěpných procesů a při současné výrobě aromatických uhlovodíků zvl. C_7 a C_8 z produktu katalytického reformování.

V rafinerii bývá obvykle přebytek středně vroucích frakcí, z nichž se hydrorafinací připravují paliva pro trysková letadla a pro dieselové motory, případně lehké topné oleje. Katalyzátory pro hydrorafinaci doznaly v posledním období změny a v důsledku propracovaných postupů aktivace a síření mají podstatně zvýšenou životnost i při tvrdých teplotních podmínkách při středních tlacích.

Vynález řeší doplnění suroviny pro katalytické reformování a případně též pro katalytickou isomerizaci výrobou ze středně vroucích ropných frakcí při jejich hydrorafinaci na směsných sulfidických katalyzátorech. Postupem podle vynálezu se oddělí při destilaci sirné ropy dvě středně vroucí frakce A a B s destilačním rozmezím frakce A 150 °C až 300 °C a frakce B 200 až 360 °C. Ty se vedou do paralelních hydrorafinačních jednotek, v jejichž reaktorech jsou uloženy jako katalyzátory tabletky nebo extrudáty obsahující sulfidy kobaltu nebo/a niklu a molybdenu, na nosiči tvořeném převážně těžko tavitelným oxidem kovu, zvláště hliníku spolu s vodíkatým plynem v objemovém poměru 1:50 až 500 při teplotách na katalyzátorech v rozmezí 260 až 350 °C pro frakci A a 340 až 420 °C pro frakci B, s objemovou rychlostí 1 až 6 objemů frakce na objem katalyzátoru za hodinu, při tlaku 2,5 až 4,0 MPa. Vzniklý kapalný produkt po oddělení plynné fáze pod tlakem se vede do destilační kolony, kde se oddělí při tlaku 0,01 až 0,2 MPa jako destilát surovina pro katalytické reformování s koncem destilačního rozmezí do 220 °C, výhodně do 180 °C, oba destiláty se spojují se stejně vroucími frakcemi z téže ropy v hmotovém poměru 1:5 až 50 a vede se přes hydrogenační rafinaci benzinu redestilaci do jednotky katalytického reformování, případně lehčí část do jednotky katalytické isomerizace.

Výhodně má při postupu frakce A bod varu 150 až 220 °C a frakce B 200 až 360 °C nebo frakce A má bod varu 180 až 300 °C a frakce B se tvoří ze směsi frakce 180 až 300 °C a frakce 280 až 360 °C v hmotových poměrech 2:1 až 1:3.

Nosič katalyzátoru obsahuje převážně gama aluminu a malé množství příměsí, jako např. SiO_2, Fe_2O_3, SO_3. Používaný vodíkatý plyn má výhodně 85 až 96 % obj. vodíku vedle lehkých uhlovodíků C_1 až C_4 a tlak při reakci je výhodně 3 až 4 MPa a výhodná reakční teplota pro frakci B je 360 až 420 °C. Vzniklá surovina pro katalytické reformování má o 3 až 15 % hmot. více cyklanů než stejně vroucí benzinová frakce z téže ropy.

Ze složitého schematu výroby suroviny pro katalytické reformování podle vynálezu lze v rozboru vytknout hlavní rysy vedoucí k vyšším účinkům, než je stávající běžné schéma zpracování středních frakcí z ropy. Jsou to jednak destilační rozmezí frakcí A a B v obou alternativách, dále kombinace reakčních teplot, tlaku a parciálního tlaku vodíku.

Je to rozdíl proti obvyklému postupu, kdy se izoluje petrolejová frakce a frakce motorové nafty a odsiřování se provádí při nižších tlacích s menšími parciálními tlaky vodíku a s nižšími teplotami, přičemž vzniká nepatrné množství sekundárního benzinu, zvláště z frakce motorové nafty. Často se pak také vzniklý sekundární benzin vede do méně výhodného dalšího zpracování než do reformování a na výrobu aromátů.

Níže uvedený příklad ukazuje charakteristické rysy vynálezu.

P ř í k l a d

V rafinerii o kapacitě 3 miliony t sirné ropy za rok se získává za hodinu 63 t benzinu a 110 t středních destilátů - destilátu A s bodem varu 180 až 300 °C 60 t a destilátu B s bodem varu 280 až 360 °C 50 t. Část destilátu A podle vynálezu se vedla do jedné hydrorafinační jednotky, v níž byl uložen kobalt-molybdenový katalyzátor na gama alumině v tabletkách 5x5 mm. Druhá část destilátu A a destilát B v poměru 1:2 se vedly do druhé hydrorafinační jednotky se stejným katalyzátorem. Podmínky na obou jednotkách jsou uvedeny v tabulce 1. Produkty z obou jednotek se zaváděly do cca 30 patrových kolon, kde se při tlaku 100 kPa získávaly benziny v množství cca 1,5 až 3,0 t/h, o vlastnostech uvedených v tabulce 2. Je patrno, že benziny se destilačním rozmezím blíží těžkému benzinu z ropy, pouze obsah cyklanických uhlovodíků je v nich mírně zvýšen, neboť jde o sekundární produkty.

Obsah naftenů je zkreslen zředěním lehkými uhlovodíky C_5 až C_6 (zač. destilace), které se do benzinů dostávají z dodávaného reformingového vodíkatého plynu. V těžkém benzinu se zač. bodu varu okolo 100 °C lze očekávat vyšší koncentrace naftenů o 3 až 5 % relativních. Benziny se spojily s ropným benzinem a vedly se s ním přes hydrorafinaci, redestilaci do reformovací jednotky, kde mohlo být zvýšeno množství prosazovaného benzinu o 5 až 6 % hmot. Při zvýšených teplotách na 380 °C a tlaku na 3,5 až 4,0 MPa se zpracováním frakcí A a B dalo získat až 10 % nového sekundárního těžkého benzinu, převážně používaného pro reformovací jednotku. Sekundární benzin měl při zvýšeném výtěžku zvýšený obsah cyklanů o 5 % hmot.. Benzin dával při reformování vyšší oktanové číslo o 2 jednotky při stejných parametrech tlaku a teploty.

T a b u l k a 1

Podmínky výroby suroviny pro reformování ze středních frakcí

jednotka č.	1	2
frakce	A	B
poměr	-	1:2
teplota, °C	320	340
tlak, MPa	2,9	2,95
obj. rychlost, h^{-1}	3,5	2,5
poměr plynu k surovině obj.	1:240	1:450
% obj. H_2 v plynu	86,5	87

T a b u l k a 2

Kvalita benzinů vzniklých ze štěpení středních frakcí za podmínek tab. 1.

jednotka č.	1	2	srovn. těžký benzin z ropy
d_{20}	0,742	0,750	0,750
zač. dest., °C	84	77	105
10 % obj.	115	122	115
50 % obj.	128	138	135
95 % obj.	142	156	173
k. d. °C/% obj.	155/97	163/97	181/99

Tabulka 2 pokračování

jednotka č.	1	2	srovn. těžký benzin z ropy
aromáty, % hmot.	9,6	10,9	10,0
olefiny, % hmot.	2,24	2,86	0,1
nafteny, % hmot.	26,7	29,1	26,2
parafiny, % hmot.	61,5	57,1	63,7

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby suroviny pro katalytické reformování a příp. katalytickou isomerizaci ze středně vroucích ropných frakcí jejich hydrorafinací na směsných sulfidických katalyzátorech, vyznačený tím, že se při destilaci sirné ropy oddělí dvě středně vroucí frakce A a B s destilačními rozmezími frakce A 150 až 300 °C a frakce B 200 až 360 °C, které se vedou do paralelních hydrorafinačních jednotek, v jejichž reaktorech jsou uloženy jako katalyzátory tabletky nebo extrudáty obsahující sulfidy kobaltu nebo/a niklu a molybdenu, na nosiči tvořeném převážně těžko tavitelným oxidem kovu, zvláště hliníku, spolu s vodíkovým plynem v poměru 1:50 až 500 objemově při teplotách na katalyzátorech v rozmezí 280 až 350 °C pro frakci A a 340 až 420 °C pro frakci B, s objemovou rychlostí 1 až 6 objemů frakce na objem katalyzátoru za hodinu při tlaku 2,5 až 4,0 MPa a vzniklý kapalný produkt po oddělení plynné fáze pod tlakem se vede do destilační kolony, kde se oddělí při tlaku 0,01 až 0,2 MPa jako destilát surovina pro katalytické reformování s koncem destilačního rozmezí do 220 °C, výhodně do 180 °C, se spojují oba destiláty se stejně vroucími benzinovými frakcemi z téže ropy v poměru 1:5 až 50 hmotově a vede přes hydrogenační rafinaci benzinu a po redestilaci do jednotky katalytického reformování, případně lehčí část do jednotky katalytické isomerizace.

2. Způsob podle bodů 1, vyznačený tím, že frakce A má výhodně bod varu 150 až 220 °C a frakce B 200 až 360 °C nebo frakce A má bod varu 180 až 300 °C a frakce B se tvoří ze směsi frakce 180 až 300 °C a frakce 280 až 360 °C v poměrech 2:1 až 1:3 hmotově.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že nosič katalyzátoru obsahuje převážně gama aluminu a malé množství příměsí, jako např, SiO_2, Fe_2O_3, SO_3.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že výhodně obsahuje vodíkatý plyn 85 až 96 % obj. vodíku vedle lehkých uhlovodíků C_1 až C_4 tlak při reakci je výhodně 3 až 4,0 MPa.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že teplota pro frakci B se udržuje výhodně mezi 360 až 420 °C.

Severografia, n. p., MOST

Cena 2,40 Kčs