



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201289
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 45/04

(22) Přihlášeno 11 07 78
(21) (PV 4617-78)

(40) Zveřejněno 29 02 80

(45) Vydané 15 06 82

(75)
Autor vynálezu ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc. a SMRŽ ZDENĚK ing., LITVÍNOV

(54) Způsob hydrogenační rafinace uhlovodíkových směsí

Vynález se týká hydrogenační rafinace uhlovodíkových směsí s teplotou varu 30 až 360 °C obsahujících siřné, kyslíkaté a dusíkaté sloučeniny na kobalt-molybdenovém katalyzátoru, který byl uveden na vysoce aktivní siřníkovou formu před stykem s uhlovodíky, kterým se dosahuje vyšší úroveň rafinace při tvrdších podmínkách.

Uhlovodíkové směsi získávané destilací rop, případně jiných surovin, jsou surovinou pro výrobu kapalných paliv i pro petrochemické účely. Podle druhu ropy mají určité koncentrace siřných, kyslíkatých a dusíkatých sloučenin, případně i nenasycených sloučenin. Tyto sloučeniny nesmí být přítomny v hotevých produktech a škodí též různým následným katalytickým postupům, zejména katalytickému reformování. V posledních letech vznikly reformovací nové katalyzátory citlivé zvláště na síru, které vyžadují, aby její obsah byl limitován koncentrací 1 ppm v produktu hydrogenační rafinace. U těžších frakcí je třeba též odstranit hlavně síru a tím snížit i exhalace při spalování.

Hydrogenační rafinace je nejvhodnější způsob odstranění nečistot a postup je desítky let zdokonalován ke zvýšení účinnosti i k maximální efektivitě. Nejběžnějším katalyzátorem je nesporně kobalt-molybdenový katalyzátor na aktivní alumině. Systém uvedených

dvou kovů má podstatně vyšší aktivitu než každý z kovů zvlášť. Podmínky hydrogenační rafinace se postupem času zpřísňují, snižuje se tlak, teploty a množství katalyzátoru. Také teoretické poznatky o katalytickém systému se kompletují a jsou stanoveny meze existence siřníků, oxidů, popřípadě samotných kovů, a vyjasňují se též vztahy ke katalytické aktivitě. Moderní kobalt-molybdenové katalyzátory se uvádějí na svou aktivitu různými postupy, které vedou ke stále lepší aktivitě i stabilitě. Postupy vycházejí z oxidických sloučenin a z jejich převodu na aktivní siřníkovou formu působením různých siřných činidel a při různých podmínkách. Obvyklým postupem byla až do nedávné doby postupná redukce, nasíření a vlastní hydrogenační rafinace. Katalyzátor se zahříval při vysokém tlaku 3,0 až 30 MPa s vodíkem při teplotách nad 300, popřípadě i nad 400 °C a pak se různými postupy sířil při těchto teplotách. Výsledkem byl v určité době dobře aktivní katalyzátor schopný odstraňovat neuhlovodíkové nečistoty na tehdy požadované hodnoty. Pro nízké hodnoty síry v produktu však nebyl postup dostatečně vhodný a při zpracování nedokonale odsířeného produktu docházelo k dezaktivaci dalších katalyzátorů.

Vynález se týká hydrogenační rafinace uhlovodíkových směsí s teplotou varu 30 až 360,

výhodně 30 a 200 °C, obsahujících organické sloučeniny síry, kyslíku a dusíku, případně též nenasycené sloučeniny, na kobalt-molybdenových katalyzátorech na alumině. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se uhlovodíkové směsi s vodíkem a sirovodíkem zahřívají na teplotu 250 až 350 °C při 1,0 až 5,0 MPa a uvádějí se do styku s katalyzátorem, obsahujícím aktivní systém 1 až 5 % sírníků kobaltu a 8 až 15 % sírníků molybdenu na aktivní alumině, vytvořený zahříváním kysličíkového kobalt-molybdenového katalyzátoru s vodíkovým plynem při 0,2 až 5,0 MPa, obsahujícím 0,01 až 10 % obj. sirovodíku, z normální teploty na teplotu 250 až 350 °C s prodlevou mezi 200 až 250 °C až 600 hodin, při níž se případně přidává navíc 1 až 5000 ppm sirouhlíku, organických sulfidů nebo merkaptanů na vstupující plyn, jehož se dává 5 až 1000 objemů na objem katalyzátoru v reakčním prostoru za hodinu.

Zdokonalená rafinační hydrogenace se pak provádí za přítomnosti katalytického systému podle vynálezu a znečištěné uhlovodíkové směsi s vodíkem a sirovodíkem se zahřívají na teplotu 250 až 350 °C při 1,0 až 5,0 MPa. Objemový poměr vodíku a uhlovodíků je při reakci 20 až 500. Plyn buď cirkuluje nebo prochází přímým průchodem a obsahuje 0,01 až 10 % obj. sirovodíku. Objemový poměr mezi uhlovodíky a katalyzátorem je 1 až 10 za hodinu.

Výhodně začíná kontakt znečištěných uhlovodíků, vodíku a sirovodíku s katalyzátorem již při teplotě 280 až 320 °C a katalyzátor se nedostává v žádné fázi aktivace ani pracovní periody do styku s vodíkem při teplotě nad 150 až 180 °C.

Rozborem podmínek postupu podle vynálezu poznají odborníci v oboru hydrogenační rafinace výhody nového postupu. Tento zajišťuje stálý sírníkový systém kobaltu a molybdenu na aktivní alumině nejjednoduššími prostředky dostupnými v rafinériích. Rozsah aktivacních teplot, tlaků a poměrů vodíku k sirovodíku nebo sírním sloučeninám zaručují vznik Co_9S_8 a MoS_2 na aktivním povrchu gama aluminu. Rozdíl není v aktivaci původních oxidických soustav, ať byly připraveny jakýmkoliv způsobem, koprecipitací nebo syčením, případně i jinými způsoby. Aktivní soustava sírníků působí jak na širokopórním, tak i na úzkopórním nosičovém systému, přičemž zdokonalení je větší u méně výhodného pórního systému. Postup podle vynálezu podává podmínky potřebné k dosažení trvale aktivního stavu sírníků, což je základem vysoké aktivity a přítom nízké tvorby koksovitých produktů.

Výhodně vyznačené podmínky aktivace katalytického systému i vlastní hydrogenační rafinace představuje nalezená optima, vždy však realizovatelná v praktických rafinérských jednotkách. Zvláště je třeba vytknout tlak a teplotu i koncentrace sirovodíku při šíření a dále pak teplotu vlastní hydrogenační rafinace.

Postup podle vynálezu, ať v některých bodech dosti široký, není doporučen pro jiné katalytické systémy hydrogenační rafinace a zvláště ne pro systémy obsahující wolfram a nikl nebo jejich kombinace s molybdenem a kobaltem, a nejsou ani vhodné olejové frakce nad 360 °C jako suroviny hydrogenační rafinace. Tyto systémy mají jiná specifika a nelze je bez výjimky zahrnout do vynálezu. Z toho vyplývá že se postup podle vynálezu týká jen hydrogenační rafinace benzinů a středních frakcí na kobalt-molybdenovém katalyzátoru a že přináší pro tuto rafinérskou oblast význačné zdokonalení.

V níže uvedeném příkladu jsou zahrnuty dva srovnávací postupy jeden obvykle prováděný v rafinérii a jeden z modifikací vynálezu. Rozsah modifikace neomezuje ovšem rozsah vynálezu.

Příklad

V rafinérské jednotce zpracovávající těžký benzin s teplotou varu 90 až 170 °, obsahující 250 ppm síry při tlaku 3,5 MPa, obj. rychlosti 4 obj./obj. kat. h., a objemovém poměru plynu k surovině 300 : 1, se dosahovalo odsíření při 360 °C na 2 až 5 ppm v produktu. V následující reformingové jednotce vznikala ze zbytkové síry koncentrace sirovodíku 8 až 20 mg/m^3 cirkulujícího plynu.

Kobalt-molybdenový katalyzátor obsahující 3,5 % CoO a 12 % MoO_3 na aktivní gama alumině se aktivoval zahříváním s čistým vodíkem na 410 °C a pak se přidával plyn, obsahující 500 až 1000 $\text{mg H}_2\text{S/m}^3$, a zahřívalo se 24 až 48 hodin. Po snížení teplot na 360 °C se zahájil kontakt s benzinem pro reformování.

Ve druhé jednotce též předřazené katalytickému reformování se stejný oxidický katalyzátor zahřívá pod tlakem 2,5 MPa od normální teploty do 220 °C s vodíkatým plynem, obsahujícím 500 mg sirovodíku/m^3 . Po prodlevě, při níž se vyrovnal obsah sirovodíku před a za katalyzátorem, se za přítomnosti téhož plynu zahřívá na 260 °C, kdy se zahájil kontakt s těžkým benzinem s obsahem 250 ppm S.

Po zvýšení teplot na 310 °C, při tlaku 3,5 MPa a obj. rychlosti 4 h^{-1} se dosahovalo trvale odsíření pod 1 ppm síry v produktu, z čehož rezultoval obsah sirovodíku v plynu reformingové jednotky pod 2 ppm obj.

V tabulce jsou oba postupy porovnány.

Tabulka

Porovnání postupů rafinační hydrogenace

postup	obvyklý	podle vynálezu
S v produktu (ppm)	2 až 5	pod 1
H_2S v reform. plynu (mg/m^3)	8 až 20	pod 2
reakční teplota °C	360	310

Laboratorně byl sířen Co-Mo-oxidický katalyzátor podle obou postupů a bylo nalezeno, že katalyzátor neaktivovaný podle vynálezu obsahoval o 0,8 % hmot. více síry, což odpovídá přítomnosti nedokonale nasířeného kobaltu.

Po nástřiku se postupně zvyšovala teplota od 300 do 375 °C a bylo dosaženo těchto výsledků:

Postup	A	B
S ppm při 300 °C	11	43
325 °C	7	29
350 °C	5	12
375 °C	4	8

Příklad 2

Ve čtvrtprovozní aparatuře byl hydrogenačně rafinován benzin s teplotou varu 80 až 170 °C, obsahující 200 ppm S.

Byly provedeny dva paralelní postupy. Při prvním se pracovalo podle vynálezu a při druhém podle současného postupu používaného v průmyslových jednotkách.

Podmínky:

Pokus	A	B
	podle vynálezu	běžný
tlak MPa	1,0	3,0
síření od °C	30	410
do °C	220	420
sířící plyn % obj. H ₂ S	1	1
% obj. H ₂	90	90
nástřiková teplota (°C)	280	280

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

- Způsob hydrogenační rafinace uhlovodíkových směsí s teplotou varu 30 až 360 °C, výhodně 30 až 200 °C, obsahujících organické sloučeniny síry, kyslíku a dusíku, případně též nenasycené sloučeniny, na kobalt-molybdenových katalyzátorech na alumině, vyznačující se tím, že se uhlovodíkové směsi s vodíkem a sirovodíkem zahřívají na teplotu 250 až 350 °C při 1,0 až 5,0 MPa a uvádějí se do styku s katalyzátorem, obsahujícím aktivní systém 1 až 5 % sirníků kobaltu, a 8 až 15 % sirníků molybdenu na aktivní alumině, vytvořený zahříváním kyslíčkového kobalt-molybdenového katalyzátoru s vodíkovým plynem při 0,2 až 5,0 MPa, obsahujícím 0,01 až 10 % obj. sirovodíku, z normální teploty na teplotu 250 až 350 °C s prodlevou mezi 200 až 250 °C 2 až 60 hodin, při níž se případně navíc přidává 1 až 5000 ppm sirouhliku, organických sulfidů nebo merkaptanů na vstupující plyn, jehož se dává 5 až 1000 objemů na objem katalyzátoru v reakčním prostoru za hodinu.
- Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že poměr mezi uhlovodíky a katalyzátorem je 1 až 10 objemů na objem za hodinu a poměr uhlovodíků k vodíku 20 až 500 objemů na objem, přičemž plyn cirkuluje nebo proudí přímým průchodem a obsahuje 0,01 až 10 % obj. H₂S.
- Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že uhlovodíky, vodík a sirovodík se uvádějí do styku s katalyzátorem při počáteční teplotě 280 až 320 °C a katalyzátor se dostává do styku pouze s vodíkem při teplotách nejvýše 150 až 180 °C.