



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 662

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 12 81
(21) PV 9351-81

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 49/04

(40) Zveřejněno 16 07 85
(45) Vydáno 01 06 87

(75)
Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing.;
SMRŽ ZDENĚK ing.;
ZAPLETAL JAROMÍR ing.;
ANTKOWITZ ERICH, LITVÍNOV;
GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE;
NOVÁK VÁCLAV ing.CSc., LITVÍNOV

(54)

Způsob hydrogenačního zpracování ropných destilátů
pro zlepšení jejich kvality

Řešení se týká způsobu hydrogenačního zpracování ropných destilátů za účelem zlepšení jejich kvality hydrogenací rafinací sirných sloučenin, hydrogenací aromatů a nenasycených uhlovodíků, isomerací n-parafinů, případně selektivním hydrokrakováním uhlovodíků za použití katalyzátorů na bázi wolfram-nikl-alumina-aluminosilikát, nebo molybden-nikl-alumina-aluminosilikát, případně aktivovaných ještě sloučeninami fluoru, fosforu, boru a pod., se zvýšeným obsahem katalytických substancí, zejména wolframu a niklu. V uvedených katalyzátorech může být nikl nebo jeho část nahrazen kobaltem.

Vynález se týká způsobu hydrogenačního zpracování ropných destilátů za účelem zlepšení jejich kvality hydrogenací rafinací sirných a dusíkatých sloučenin, hydrogenací aromátů a nenasycených uhlovodíků, isomerací n-parafinů, případně selektivním hydrokrakováním uhlovodíků za použití katalyzátorů na bázi wolfram-nikl-alumina-aluminosilikát, nebo molybden-nikl-alumina-aluminosilikát, případně aktivovaných ještě sloučeninami fluoru, fosforu, boru apod., se zvýšeným obsahem katalytických substancí, zejména wolframu a niklu v katalyzátoru. V uvedených katalyzátorech může být nikl nebo jeho část nahrazen kobaltem.

V současné době se převážně používá pro zlepšení kvality ropných destilátů a různých uhlovodíkových frakcí hydrogenací rafinace v proudu vodíku za použití katalyzátoru na bázi Co-Mo- Al_2O_3 , případně Co-Ni-Mo- Al_2O_3 . Tyto katalyzátory se vyznačují dobrými odesiřovacími vlastnostmi, ale poměrně nízkými hydrogenačními a isomeračními, případně hydrokrakovacími vlastnostmi.

Při zpracování uhlovodíkových frakcí používaných pro výrobu např. technických benzinů, jako jsou lakový benzin, benzin pro čisticí účely, nebo uhlovodíkových frakcí používaných jako letecká paliva, tryskové petroleje, motorová nafta apod., které obsahují větší množství aromatických uhlovodíků, dochází při hydrogenační rafinaci za použití těchto katalyzátorů na bázi Co-Mo-alumina k tomu, že vyrobené hotové produkty neodpovídají zvýšeným nárokům, které jsou na jejich kvalitu v současné době kladeny.

Aby se dosáhlo zvýšené kvality a požadavků na tyto produkty, je třeba pracovat za použití vysokých tlaků, což vyžaduje zvýšené investiční a udržovací náklady na používané zařízení a často i zvýšenou spotřebu vodíku apod.

Zvýšené kvality těchto produktů lze dosáhnout různými postupy, které spočívají např. v použití kombinace katalyzátoru $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ a $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ nebo $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ a dvoustupňové hydrogenační rafinace, přičemž se v prvním stupni zpracováváná uhlovodíková surovina odsíří na $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ katalyzátoru na velmi nízký obsah síry kolem 1 až 5 ppm a ta se pak podrobí ve druhém stupni za použití např. $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ nebo $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$ dodatečné hydrogenaci aromatů. Tento způsob zpracování ropných frakcí poskytuje dobré výsledky, ale je náročný na dokonalé odsíření suroviny v prvním stupni, neboť při nedokonalém odsíření dochází ve druhém stupni k pozvolné ztrátě aktivity katalyzátorů na bázi niklu, paladia, nebo platiny, které jsou na síru velmi citlivé. Další nevýhodou je skutečnost, že je nutno produkt z prvního stupně hydrogenace nejprve kondenzovat, vystripovat H_2S a pak teprve zpracovat ve druhém stupni.

Bylo však nyní zjištěno, že lze při zpracování uvedených uhlovodíkových frakcí, jako jsou lakový benzin, benzin pro čisticí účely, tryskový petrolej, motorová nafta apod. hydrogenační rafinací v proudu vodíku za použití katalyzátorů na bázi wolfram-nikl nebo wolfram-nikl-alumina-aluminosilikát nebo molybden-nikl-alumina nebo aluminosilikát, případně aktivovaných ještě sloučeninami fluoru, fosforu, bóru apod., se zvýšeným obsahem katalytických substancí zejména wolframu a niklu, dosáhnout podstatného zlepšení kvality těchto produktů. Katalyzátory mohou být také na bázi alumina a aluminosilikátů obsahujících $\text{MoO}_3\text{-CoO-NiO}$.

Podstata vynálezu, který se týká způsobu hydrogenačního zpracování ropných destilátů za účelem zlepšení jejich kvality, zejména petrolejových frakcí, lakového benzínu, benzínu pro čisticí účely, motorové nafty, při němž probíhá hydrogenační rafinace sirných a dusíkatých sloučenin, nasycení aromatic-

kých a nenasycených uhlovodíků, isomerace n-parafinů a selektivní hydrokrakování za použití katalyzátorů na bázi wolframu a niklu, nebo molybdenu a niklu nebo kobaltu, nanesených na alumině a aluminosilikátu spočívá v tom, že ropný destilát destilačního rozmezí 140 až 350°C, nebo petrolejová frakce destilačního rozmezí 140 až 240°C se vede v proudu vodíku přes katalyzátor s velmi jemně rozptýlenými katalytickými substancemi, připravený vzájemnou koprecipitací jednotlivých složek a obsahující 10 až 40 % hmot. oxidu wolframu WO_3 a 3 až 20 % hmot. oxidu niklu NiO nebo 10 až 40 % hmot. oxidu molybdenu MoO_3 a 3 až 20 % hmot. oxidu niklu NiO nebo oxidu kobaltu CoO , 20 až 85 % hmot. oxidu hliníku Al_2O_3 a 0,5 až 20 % oxidu křemíku SiO_2 při tlaku 3,0 až 7,0 MPa a teplotě 250 až 450°C. Katalyzátor může obsahovat jako aktivátor přísadavek sloučenin fluoru, fosforu nebo bóru buď jednotlivě, nebo ve směsi v množství 0,5 až 10 % hmot.

Podrobnější způsob přípravy uvedených katalyzátorů byl popsán v AO 207 938, AO 206 844, AO 206 907.

Za použití těchto katalyzátorů je možno dosáhnout vyššího stupně hydrogenační rafinace nenasycených uhlovodíků, případně hydrolýzy dusík nebo síru obsahujících sloučenin aromatického charakteru. Tyto katalyzátory jsou vhodné pro zpracování jak lehkých ropných destilátů, tak pro hydrogenaci středních destilátů, zejména obsahujících sirné sloučeniny a 10 až 25 % aromatických uhlovodíků, které ovlivňují nepříznivě některé kvalitativní ukazatele, jako je luminiscenční číslo, výška nečadivého plamene, diesel index, bod krystalizace atd.

Za uvedených pracovních podmínek a použití uvedených katalyzátorů lze podstatně zlepšit kvalitu jak lehkých, tak středních destilátů používaných jako rozpouštědel, bílých olejů, tryskových paliv, dieselových paliv apod.

Bylo zjištěno, že tento typ katalyzátorů, např. na bázi wolframu a niklu, nanesených na alumině a aluminosilikátu, je mimořádně vhodný pro hydrogenaci aromatů, snížení obsahu síry, isomeraci alkenů, selektivní hydrokrakování uhlovodíků a tím zlepšení uhlovodíkového složení uvedených ropných destilátů.

Uvedené katalyzátory, obsahující 10 až 40 % hmot. WO_3 nebo MoO_3 , 3 až 20 % NiO nebo CoO , 0,5 až 20 % SiO_2 a 20 až 85 % Al_2O_3 , případně aktivované sloučeninami fluoru, fosforu nebo bóru buď jednotlivě, nebo ve směsi v množství 0,5 až 10 % hmot., se vyznačují vysokou hydrogenační aktivitou.

Vysoký stupeň hydrogenační rafinace těchto uhlovodíkových frakcí, zejména snížení obsahu síry, Br-indexu, bodu krystalizace, obsahu aromátů, zvýšení isoparafinů a pod. se dosáhne za použití středních tlaků vodíku v rozmezí 3,0 až 7,0 MPa, zejména pak při tlaku 5,0 až 6,0 MPa a prosazením 1,0 až 2,0 obj./obj./h.

Pokud je třeba, aby hydrogenační rafinace uvedených frakcí probíhala selektivně bez hydrokrakování a isomerace, pak je výhodné použít katalyzátorů zejména na bázi wolfram-nikl-alumina, případně molybden-nikl-alumina s vyšším obsahem katalytických substancí, zejména WO_3 , MoO_3 nebo NiO a s malým obsahem SiO_2 . Pod pojmem aluminy se rozumí průmyslově vyráběný oxid hliníku stabilizovaný malým množstvím kolem 0,1 až 2 % hmot. SiO_2 .

V případě, že je žádoucí, aby hydrogenační rafinace byla doprovázena ještě selektivním hydrokrakováním, zejména výševroucích uhlovodíků, popřípadě jejich isomerací, je výhodné použít katalyzátorů na bázi wolfram-nikl-aluminosilikát nebo molybden-nikl-aluminosilikát, popřípadě aktivovaných ještě sloučeninami fluoru, fosforu, bóru a pod. Petrolejová frakce nebo uhlovodíková frakce jiného destilačního rozmezí se může před hydrogenací na katalyzátoru na bázi wolfram-nikl-alumina a aluminosilikát, případně aktivovaný sloučeninami fluoru, fosforu nebo bóru, podrobit předúpravě hydrogenační rafinací za použití katalyzátoru Co-Mo- Al_2O_3 .

Uvedené katalyzátory lze použít ve tvaru tablet nebo extrudátů apod., různé délky a průměru ve stavu oxidickém, které se před použitím nebo až během použití vyžíhají, redukují a síří. Způsob aktivace katalyzátoru v proudu H_2 a H_2S nebo jiných sirných sloučenin, popřípadě uhlovodíků obsahujících sirné sloučeniny, např. surovinu použitou pro hydrogenační rafinace nebo cirkulujícím plynem obsahujícím vodík a sirné sloučeniny, se provádí zahříváním katalyzátoru s postupně se zvyšující teplotou od 100°C až do 450°C . Délka aktivace katalyzátoru trvá 8 až

24 hodin nebo i déle podle potřeby tak, aby katalyzátor byl dokonale nasířen, což se zjistí z obsahu sirných sloučenin ve vstupním a výstupním plynu z katalyzátoru.

Vlastní hydrogenační rafinaci lze provádět ze teplot 200 až 450°C, výhodně 350 až 400°C, tlaku 3,0 až 7,0 MPa, výhodně 5,0 až 6,0 MPa při prosazení 0,5 až 2,5 obj./obj./h, výhodně 1,0 až 2,0 obj./obj./h množství vodík obsahujícího plynu 100 až 1 000 m³_N/m³/h, výhodně 300 až 500 m³_N/m³/h.

Jako výchozí suroviny za uvedených pracovních podmínek a uvedeného typu katalyzátoru lze použít uhlovodíkové frakce různého destilačního rozmezí, jako např. benziny, petrolejové frakce, motorová nafta.

Příklad 1

Porovnání účinnosti katalyzátorů podle vynálezu a kobalt-molybdenového katalyzátoru na alumině při hydrogenační rafinaci petrolejové frakce destilačního rozmezí 140 až 240°C

Katalyzátor

Produkt hydrogenace
hustota aromáty lumin.čís. výška ne-
čad.plemene

1. CoO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃	0,787	16,4	55	25
2. NiO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,787	15,0	55	25
3. NiO-WO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,785	13,4	57	26
4. NiO-WC ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,785	13,5	57	26
5. NiO-WO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F-P	0,781	10,5	59	26,5
6. CoO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,784	14,7	56,5	25,5
7. CoO-MoO ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -F	0,783	14,0	56,8	25,8

Složení katalyzátorů:

1. CoO 3 % hmot., MoO₃ 18 % hmot., zbytek Al₂O₃
2. NiO 4 % hmot., MoO₃ 18 % hmot., 0,5 % SiO₂, zbytek Al₂O₃
3. NiO 10 % hmot., WO₃ 30 % hmot., 0,5 % SiO₂, zbytek Al₂O₃

4. NiO 10 % hmot., WO₃ 33 % hmot., SiO₂ 15 % hmot., zbytek Al₂O₃
5. NiO 10 % hmot., WO₃ 35 % hmot., SiO₂ 15 % hmot., F 4 % hmot.,
F 4 % hmot., zbytek Al₂O₃
6. CoO 3,0 % hmot., MoO₃ 19,1 % hmot., SiO₂ 1,2 % hmot., zbytek
Al₂O₃
7. CoO 3,0 % hmot., MoO₃ 18,5 % hmot., SiO₂ 0,7 % hmot.,
F 1,0 % hmot., zbytek Al₂O₃

Hodnoty uvedené v tabulce byly dosaženy s petrolejovou frakcí dest. rozmezí cca 140 až 240 °C a obsahem síry 0,16 % hmot., hustotou 0,787, obsahem aromatů 18,6 % hmot. při teplotě 350°C, tlaku 5,0 až 6,0 MPa, prosazení 1-2 obj./obj./h a poměrem H₂/CH kolem 400 l/l. Z uvedených hodnot je patrné, že katalyzátory na bázi wolframu-nikl mají vyšší hydrogenační aktivitu a petrolejová frakce zpracovaná za uvedených podmínek se vyznačuje podstatným zlepšením kvality. Zejména pak katalyzátory na bázi nikl-wolfram s vyšším obsahem katalytických substancí a aktivované ještě sloučeninami fluoru a fosforu se jeví jako velmi aktivní.

Příklad 2

Petrolejová frakce destilačního rozmezí cca 140 až 240°C, jejíž složení je uvedeno v tabulce, byla hydrogenována za použití katalyzátorů na bázi wolfram-niklu a sice katalyzátorů A obsahujícího 30 % hmot. WO₃, 10 % hmot. NiO, 0,5 % SiO₂ a zbytek Al₂O₃ a na katalyzátoru B obsahujícím 32 % WO₃, 12 % Ni O, 11 % SiO₂, 1 % F a zbytek Al₂O₃. Charakteristiky suroviny, produktu a pracovní podmínky jsou shrnuty v následující tabulce.

	Surovina	Produkt z katalyzátoru			
		A		B	
prac. podmínky:					
teplota °C		350	350	350	350
Tlak MPa		6,0	6,0	6,0	6,0
prosazení obj./obj./h		1,0	2,0	1,0	2,0
charakteristiky:					
měrná hmotnost při 20°C	0,789	0,786	0,786	0,781	0,785
anilinový bod I °C	56,7	61,2	59,9	63,0	60,0

anilin.bod II °C	71,8	71,8	72,0	71,2	72,0
aromáty % hmot.	18,6	13,4	15,1	10,4	15,0
Br-index	1953	131	150	110	148
síra % hmot.	0,169	0,005	0,0065	0,0048	0,005
luminis. čís.	53	59	57	59,1	57,0
výška nečad. plamene	24	26	25,5	27,5	25,5
dest. křivka:					
z. d. °C	130	125	126	125	127
10 % obj.	172	170	172	171	172
50 % obj.	195	194	195	192	193
90 % obj.	222	223	225	221	223
95 % obj.	231	230	232	241	242
k. d.	243	241	245	241	242

Z hodnot uvedených v tabulce je vidět, že oba uvedené katalyzátory podstatně zlepšují kvalitu petrolejové frakce, zejména pokud jde o luminiscenční čísla a výšku nečadivého plamene.

Příklad 3

Uhlovodíková frakce destilačního rozmezí 140 až 340 °C byla hydrogenována za použití katalyzátoru wolfram-nikl-alumina-silikát, aktivovaného fluorem, Katalyzátor měl toto složení:

34 % hmot. WO_3 , 14 % NiO , 15 % SiO_2 , 1,5 % F a zbytek Al_2O_3 .

Charakteristiky suroviny a produktu a použité pracovní podmínky jsou shrnuty v následující tabulce.

	Surovina	Produkt	Vydestilovaný tryskový petrolej

Pracovní podmínky:			
teplota °C		350	
tlak MPa		6,0	
prosazení obj./obj./h		1,0	
Charakteristiky:			
měrná hmot. při 20 °C	0,802	0,769	0,781
anil. bod I °C	61,1	64,8	59,0
anil. bod II °C	77,1	77,0	70,9
aromáty % hmot.	19,7	15,0	14,9
síra % hmot.	0,70	0,014	0,0055
lumin. čís.			56
výška nečad.plamene			26
dest. křivka:			
z. d. °C	142	106	135
10 % obj.	144	131	160
50 % obj.	231	223	191
90 % obj.	312	307	225
95 % obj.	320	319	230
k. d.	340	336	239

Z produktu hydrogenace byla vydestilována petrolejová frakce 135 až 240 °C, jejíž složení je uvedeno v tabulce.

Příklad 4

Těžší benzinová frakce, tzv. lakový benzin vyrobený z ropných destilátů, byla dorafinována hydrogenací za použití katalyzátoru na bázi wolfram-nikl-alumina-fluor. Katalyzátor měl tyto parametry: nudličky průměr 1,0 mm, délku 5 až 10 mm, obsah WO_3 34 % hmot., 14 % NiO , 10 % SiO_2 , 1,5 % F, zbytek Al_2O_3 . Pracovní podmínky a charakteristiky výchozí suroviny a produktu jsou uvedeny v následující tabulce.

Surovina		Produkt
Pracovní podmínky:		
teplota °C		350
tlak MPa		6,0
prosazení obj./obj./h		1,0
Charakteristiky:		
měrná hmotnost při 20 °C	0,772	0,765
anil. bod I °C	55,1	61,0
anil. bod II °C	67,5	66,2
aromáty % hmot.	14,2	6,2
síra % hmot.	0,007	0,001
dest. křivka:		
z. d. °C	146	144
10 % obj.	153	153
50 % obj.	161	162
90 % obj.	177	179
95 % obj.	183	184
k. d.	200	202

Z uvedených hodnot v tabulce je vidět, že hydrogenace aromatů závisí do značné míry od obsahu síry v surovině. Je-li obsah síry v surovině nízký, lze dosáhnout nahydrogenování aromatů při poměrně nízkém tlaku kolem 50 % i více.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

240 882

1. Způsob hydrogenačního zpracování ropných destilátů pro zlepšení jejich kvality, zejména petrolejových frakcí, lakového benzínu, benzínu pro čisticí účely, motorové nafty, při němž probíhá hydrogenační rafinace sirných a dusíkatých sloučenin, nasycení aromatických a nenasacených uhlovodíků, izomerizace n-parafinů a selektivní hydrokrakování za přítomnosti katalyzátorů na bázi wolframu a niklu, nebo molybdenu a niklu nebo kobaltu, nanesených na alumině a aluminosilikátu, vyznačený tím, že ropný destilát destilačního rozmezí 140 až 350°C, nebo petrolejová frakce destilačního rozmezí 140 až 240°C se vede v proudu vodíku přes katalyzátor s velmi jemně rozptýlenými katalytickými substancemi, připravený vzájemnou koprecipitací jednotlivých složek a obsahující 10 až 40 % hmot. oxidu wolframu WO_3 a 3 až 20 % hmot. oxidu niklu NiO nebo 10 až 40 % hmot. oxidu molybdenu MoO_3 a 3 až 20 % hmot. oxidu niklu NiO nebo oxidu kobaltu CoO , 20 až 85 % hmot. oxidu hliníku Al_2O_3 a 0,5 až 20 % oxidu křemíku SiO_2 při tlaku 3,0 až 7,0 MPa a teplotě 250 až 450°C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že katalyzátor obsahuje jako aktivátor přísadek sloučenin fluoru, fosforu nebo bóru buď jednotlivě, nebo ve směsi v množství 0,5 až 10 % hmot.