

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219739
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 45/50

(22) Přihlášeno 03 02 81
(21) [PV 785-81]

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 09 85

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., SMRŽ ZDENĚK ing., LITVÍNOV

(54) Hydrogenační způsob úpravy suroviny pro pyrolýzu uhlovodíků

1

2

Vynález se týká způsobu úpravy suroviny pro pyrolýzu uhlovodíků selektivní hydrogenační nebo hydrogenačně štěpnou rafinací obsažených aromátů a sirných a dusíkatých sloučenin za použití katalyzátoru, který obsahuje jako aktivní složky 20 až 50 % hmot. WO_3 a 5 až 25 % hmot. NiO na alumině nebo aluminosilikátu. Dosáhne se selektivnější hydrogenace za mírnějších podmínek.

Předmětem tohoto vynálezu je způsob úpravy suroviny pro pyrolýzu uhlovodíků spočívající v selektivní hydrogenační, eventuálně hydrogenačně štěpné rafinaci aromátů obsažených ve směsi uhlovodíků za současné rafinace S- a N-sloučenin za použití katalyzátoru na bázi $\text{WO}_3\text{-NiO-Al}_2\text{O}_3$ nebo $\text{WO}_3\text{-NiO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, případně jejich směsi, vyznačujících se zvýšeným obsahem katalytických substancí, zejména WO_3 a NiO .

Složení výchozí suroviny používané pro výrobu olefinů pyrolýzou směsi uhlovodíků má značný vliv na výtěžnost olefinů, zejmé-

na ethylen a propylen, popřípadě odpadajícího pyrolyzního oleje, dehtu a koksu.

Uhlovodíkové frakce středních destilátů, jako motorové nafty, nebo plynového oleje, mají velký obsah aromatických uhlovodíků a heterocyklických sloučenin, které při pyrolýze nepříznivě ovlivňují výtěžky ethyleny a propyleny a způsobují úsady koksu na zařízení.

V následující tabulce jsou shrnuty výtěžky dosažené při pyrolýze některých uhlovodíků, popřípadě uhlovodíkových frakcí:

	benzin I.	benzin II.	s u r o v i n y			
			nonan	3-methyl- nonan	pentan	cyklo- pentan
spec. hmotnost g/ml	0,695	0,743				
n-parafiny % hmot.	36	33,8				
iso-parafiny % hmot.	35,1	28,3				
nafteny % hmot.	20,8	21,2				
aromáty % hmot.	8,1	16,7				
produkty prolyzy:						
C ₂ % hmot.	25,5	21,4	40,9	12,3	42,3	17,3
C ₃ % hmot.	14,8	12,4	16,7	13,1	21,3	15,4
C ₄ % hmot.	10,4	10,0	8,2	24,2	5,9	1,0
koks (index)	105	226	100	160	25	40

Použije-li se pro pyrolýzu těžkých uhlovodíkových frakcí, zejména plynového oleje o destilačním rozmezí 190 až 360 °C, přímo bez jakékoliv úpravy, pak jsou výtěžky olefinů nízké, například u ethyleny se pohybují kolem 21 až 25 % hmot. Těžké uhlovodíkové frakce nad 380 °C jsou pro přímou pyrolýzu nevhodné a je třeba jejich předúprava v jejich konverzi na plynové oleje a střední destiláty.

Parafinické řetězce se běžně snadno krakují za rozštěpení C—C vazby a poskytují vysoké výtěžky ethyleny a lehkých uhlovodíků a dávají poměrně nízký výtěžek pyrolyzního oleje. To se týká všech parafinů i alkylových postranních řetězců v aromatických systémech. Je však rozdíl ve výtěžcích při krakování normálních a rozvětvených parafinů. Normální parafiny dávají největší výtěžky ethyleny. U isoparafinů je známo, že čím je parafinický řetězec rozvětvenější, tím nižší je výtěžnost ethyleny. U cykloparafinů dochází k rozštěpení kruhu a výtěžky jsou stejné jako u isoparafinů. Aromatické kruhy jsou termicky nejstabilnější a nejodolnější vůči termickému rozkladu, takže aromatické kruhy, s výjimkou jejich postranních řetězců, jak je uvedeno výše, nepřispívají k výtěžkům olefinů. Krátké řetězce aromátů, například v benzeny jako methylskupiny m-xylynu, jsou nevhodné a nedávají žádné výtěžky ethyleny. Aromáty se částečně dealkylují a přeměňují na vysokovroucí dehtové podíly, popřípadě na koks. Zejména nežádoucí jsou bi-cyklické a polycyklické aromáty.

Nejvhodnější surovinou pro pyrolýzu jsou uhlovodíky s vysokým obsahem vodíku a je proto možno hydrogenační úpravou výchozí

suroviny pro pyrolýzu nebo extrakci aromátů zlepšit kvalitu výchozí suroviny pro výrobu olefinů.

Je známo, že při hydrogenační rafinaci těchto uhlovodíkových frakcí se používá různých katalyzátorů, jako Co-Mo-Al₂O₃ nebo Ni-Mo-Al₂O₃ nebo W-Ni-Al₂O₃. Převážná část těchto katalyzátorů však obsahuje poměrně nízký obsah katalytických substancí nanesených na nosiči.

Katalytická hydroalkylace C₉ a vyšších alkyaromátů nebo aromatických koncentrátů obsahujících vedle parafinů a naftenů sírné, dusíkaté sloučeniny je principiálně popsána v popise vynálezu k čs. patentu 111 030. Spočívá v hydrodealkylaci těchto směsí uhlovodíků v proudu vodíku za tlaku 30 až 300 MPa a teploty 150 až 480 °C za použití katalyzátoru obsahujícího kysličníky nebo sírníky wolframu a niklu na alumině nebo aluminosilikátovém nosiči 3 % hmot. NiS a 27 % hmot. WS₂ na alumině.

Způsob úpravy suroviny pro pyrolýzu uhlovodíků hydrogenační rafinací v ní obsažených sírných, dusíkatých a kyslíkatých sloučenin a aromatických uhlovodíků za přítomnosti katalyzátorů, které obsahují jako aktivní složky W a Ni na nosiči, spočívá podle vynálezu v tom, že uhlovodíkové frakce, obsahující vedle parafinů, cykloparafinů, popřípadě olefinů a heterocyklických sloučenin ještě 5 až 35 % hmot. mono- a polyaromátů se selektivně hydrogenuje, popřípadě hydrokrakuje v proudu vodíku nebo plynu obsahujícího vodík za tlaku 3,0 až 30,0 MPa a teploty 250 až 250 °C za přítomnosti čerstvého nebo použitého katalyzátoru obsahujícího 20 až 50 % hmot. WO₃ a 5 až 25 %

hmot. NiO na alumině nebo 20 až 50 % hmot. WO_3 , 5 až 25 % hmot. NiO na aluminosilikátu s celkovým obsahem 0,5 až 25 % SiO_2 , počítáno na katalyzátor, popřípadě směsi uvedených katalyzátorů. Surovina se může nejprve jednostupňově hydrogenovat na katalyzátoru wolfram-nikl-alumina a pak selektivně hydrokrakovat na katalyzátoru wolfram-nikl-aluminosilikát. Vodík nebo plyn s obsahem vodíku může pocházet z pyrolýzy hydrogenačně upravené suroviny.

Za použití uvedených katalyzátorů na bázi aluminy nebo aluminosilikátu lze hydrogenovat nebo selektivně hydrokrakovat aromatické uhlovodíky, zejména pak polyaromáty obsažené v surovině určené pro pyrolýzu, různých benzinových frakcí, středních destilátů plynového oleje 200 až 360 °C i těžších surovin, jako vakuových destilátů nad 360 °C, jejichž přímé zpracování by při pyrolýze působilo technologické potíže a bylo by neekonomické pokud jde o výtěžky olefinů.

Tento katalyzátor, jehož podrobnější postup přípravy je popsán v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 207 938, se použije pro hydrogenační úpravu suroviny pro pyrolýzu v sulfidické formě jako WS_2 a NiS na alumině nebo aluminosilikátu, když se před použitím zpracuje v proudu vodíku obsahujícího sирné sloučeniny, především H_2S . Nasíření a redukci katalyzátoru lze provést při teplotě 100 až 400 °C a tlaku 0,1 až 30 MPa. Zejména výhodným se jeví katalyzátor se zvýšeným obsahem wolframu a niklu, popřípadě ještě aktivovaný SiO_2 v amorf-ní nebo krystalické formě. Katalyzátory s vyšším obsahem MO_3 , například 28 až 40 % hmot. a 7 až 20 % NiO mají uspokojivou hydrogenační aktivitu pokud jde o selektivní hydrogenaci a hydrokrakování di- a polyaromátů. Katalyzátor může obsahovat 0,5 až 25 % SiO_2 , výhodně 5 až 15 % hmot. SiO_2 . Tento katalyzátor je vhodný pro hlubokou hydrogenaci výsevroucích uhlovodíkových frakcí použitých jako suroviny pro termické štěpení pyrolýzou s cílem odstranění organických sirných a dusíkatých sloučenin stejně jako pro hydrogenaci aromátů.

Hygenační předúpravou suroviny podle navrhovaného postupu za použití uvedeného katalyzátoru lze selektivním rozštěpením a hydrogenací polyaromatických uhlovodíků a heterocyklických sloučenin a selektivní hydrogenací monoaromátů dosáhnout takového zlepšení výchozí suroviny pro pyrolýzu, že výtěžnost ethylenu se zvětší o cca 1 až 2 % hmot., to je z dosavadních 26 až 28 % hmot. na hodnotu kolem 28 až 30 % hmot. ethylenu podle destilačního rozmezí výchozí suroviny a podle jejího uhlovodíkového složení.

Lze tedy pro snížení aromátů a rafinaci sirných a dusíkatých sloučenin v uhlovodíkových ropných frakcích, jako středních destilátech, plynových olejích, vakuových destilátech nebo těžkých benzinových frakcí atd. použít katalyzátoru na bázi $\text{WS}_2\text{-NiS-Al}_2\text{O}_3$ i s nižším obsahem NiS nebo WS_2 , jak bylo u-

vedeno v ČSP 111 030, avšak podstatně hlubší a dokonalejší hydrolafinace aromátů, sirných a dusíkatých a kyslíkatých sloučenin se dosáhne při použití katalyzátoru s vyšším obsahem katalytických substancí, zejména WS_2 a NiS a lze pracovat za příznivějších podmínek selektivní hydrogenace a hydrokrakování, to je za nižších teplot a tlaků. Kromě toho se s tímto katalyzátorem dosáhne vyššího stupně hydrogenace monoaromátů i polyaromátů.

Selektivních hydrogenačních a hydrokrakovacích vlastností tohoto katalyzátoru se dosáhne úpravou jeho porózy, tak že sypaná hmota katalyzátoru v oxidační formě se pohybuje v rozmezí 700 až 1000 g/l, výhodně 800 až 900 g/l. Katalyzátor může být použit ve formě tablet nebo extrudátů, trubiček nebo jiného tvaru a různé velikosti a může být vyroben na bázi aluminátu sodného a wolframu sodného kooprecipitací s okyselenou rozpustnou solí niklu, nebo na bázi chloridu hlinitého a soli niklu kooprecipitací wolframem amonným nebo wolframem sodným. Kovové substance WO_3 a NiO mohou být nanášeny na alumině nebo aluminosilikátu ve formě amorfního nebo krystalického zeolitu typu mordenitu nebo zeolitu typu ZMS, popřípadě na přírodním aluminosilikátu, křemelině, silixidu, silikasolu vodního skla sodného atd. Katalyzátor může obsahovat vedle kovů ještě aktivátory jako fluor, fosfor, B_2O_3 , MgO, TiO_2 , Na_2O atd.

Pro hydrogenační předúpravu suroviny pro pyrolýzu lze použít buď čerstvého katalyzátoru, nebo již použitého katalyzátoru na bázi aluminy nebo aluminosilikátu, popřípadě jejich směsi. Využití již použitého katalyzátoru po odpracování několika tisíc hodin například při zpracování olejových hydrogenátů, rafinaci petroleje atd., pro úpravu surovin pro pyrolýzu umožňuje hospodárnější zhodnocení tohoto katalyzátoru.

Výhoda použití katalyzátoru na bázi wolfram-nikl-alumina nebo wolfram-nikl-aluminosilikát s vysokým obsahem aktivních složek před katalyzátorem na bázi molybdenu a kobaltu, popřípadě molybdenu a niklu spočívá v tom, že wolfram-níkový katalyzátor je snáze regenerovatelný a uvedené kovové složky katalyzátoru, zejména wolfram a nikl, lze opět získat a použít pro novou výrobu katalyzátoru. Další výhodou je, že jsou dostupné v tuzemsku. Je však možno použít katalyzátoru na bázi $\text{WO}_3\text{-NiO-Al}_2\text{O}_3$, v nichž část WO_3 je nahrazena MoO_3 .

Jak již bylo uvedeno, katalyzátor na bázi wolfram-nikl-nosič, jehož způsob přípravy byl uveden výše, selektivně hydrokrakuje a hydrogenuje vedle heterocyklických sloučenin také monoaromáty a především bicyklické a polycyklické aromáty, čímž se dosahuje snížení tvorby koksu, popřípadě omezení technologických potíží při pyrolýze. Hyd-

rogenací aromátů se zvyšuje H/C v uhlovodících, což je základem pro zvýšení výtěžků olefinů při zpracování těžších uhlovodíkových surovin. Vyšší obsah katalytických substancí, zejména niklu, zvyšuje hydrogenační vlastnosti katalyzátoru a umožňuje hydrogenaci polyaromátů při nižší teplotě v dlouhém životním cyklu a za nižšího tlaku. Katalyzátor pracuje v rozmezí teplot 250 až 430 °C a tlaku 3,0 až 30,0 MPa v proudu vodíku při poměru plyn : surovina min. 200 m³/m³ a výše za prosazení 0,5 až 5,0 obj./obj./hod. Lze však výhodně pracovat při teplotě 330 až 380 °C a tlaku 100 až 200 MPa a prosazení 1 až 2 obj./obj./hod.

Obsah organických sirných a dusíkatých a kyslíkatých sloučenin, stejně jako struktura aromátů v uhlovodíkových frakcích z ro-

py pro pyrolýzu, je závislý od destilačního rozmezí. Čím výševroucí frakce, tím více obsahuje těchto složek. Je však žádoucí, aby hydrogenace těchto složek probíhala v přítomnosti vodíku, popřípadě plynu obsahujícího vodík selektivně a aby spotřeba vodíku byla co nejnižší a sloužila jen pro zlepšení vlastností suroviny pro pyrolýzu a nikoliv pro hydrogenační štěpení naftenů nebo parafinů. Je proto výhodné zpracovávat pro pyrolýzu suroviny nižšího destilačního rozmezí, například do 320 °C s nižším obsahem aromátů. Hydrogenační úprave lze výhodně podrobit suroviny s obsahem 5 až 35 % aromátů, aby spotřeba vodíku byla co nejnižší.

Vliv obsahu aromátů v surovině pro pyrolýzu na výtěžnost olefinů, zejména ethylenu a propylenu, je patrný z hodnot uvedených v tabulce:

výtěžek % hmot.	obsah aromátů % hmot.				
	28 %	17 %	14 %	7 %	2,5 %
CH ₄	10,5	12,4	12,5	11,5	15,0
C ₂ H ₄	21,0	24,5	26,0	28,0	30,0
C ₃ H ₆	12,0	12,5	14,0	15,5	16,0

Pokud jde o destilační rozmezí výchozích ropných surovin, pak nejvhodnější je benzinová frakce, zatímco plynový olej poskytuje hodně koksu. Destiláty a hydrogenačně upravené suroviny dávají dobré výsledky pokud jde o tvorbu úsad a koksu.

Příklad 1

Uhlovodíková frakce z romaškinské ropy dest. rozmezí 150 až 320 °C, jejíž složení je uvedeno v následující tabulce, byla zpracována na katalyzátoru (A) wolfram-nikl-alu-

mina s obsahem 28,5 % WO₃ a 5,5 % hmot. NiO, Na₂O 0,1 % hmot. o sypné hmotě 800 g/l při teplotě 350 °C, tlaku 20 MPa, prosazení 1,0 obj./obj./hod. a v proudu plynu obsahujícího cca 90 % vodíku v poměru plynu : surovina 1000 : 1.

Za podobných pracovních podmínek a za použití stejné výchozí suroviny bylo použito katalyzátoru (B) wolfram-nikl-alumina s obsahem 35 % hmot. WO₃, 15 % hmot. NiO o sypné hmotě g/l. Dosažené výsledky jsou shrnuty v tabulce:

surovina		produkt hydrog. rafinace	
katalyzátor		A	B
teplota °C		350	340
tlak MPa		20	20
prosazení obj./obj./hod.		1,0	1,5
hustota při 20 °C		0,800	0,798
aromáty % hmot.		5,0	2,0
nafteny % hmot.		95,0	98,0
parafiny % hmot.			
síra % hmot.		0,02	0,02
zásady v mg NH ₃ /l		1	1
destilační křivka:			
z. d. °C		78	75
5 % obj.		127	125
50 % obj.		205	200
95 % obj.		282	280
k. d.		311	310

Z uvedených hodnot je vidět, že při použití katalyzátoru (B) s vyšším obsahem NiO a WO₃ lze použít nižší teploty a většího prosazení a dosáhne se dokonalejší hydrogenace aromátů, než při použití katalyzátoru (A) s nižším obsahem katalytických substancí.

Příklad 2

Uhlovodíková frakce destilačního rozmezí

	surovina	produkt hydrog. rafinace
katalyzátor		{A} + {C}
teplota °C		340
tlak MPa		20,0
prosazení obj./obj./hod.		1,5
hustota při 20 °C	0,850	0,780
aromáty % hmot.	25,5	4,5
nafteny % hmot.	12,0	95,5
parafiny % hmot.	62,5	
síra % hmot.	1,1	0,025
zásady v mg NH ₃ /l	40	1
destilační křivka:		
z. d.	200	95
5 % obj.	215	120
50 % obj.	290	220
95 % obj.	350	275
k. d.	360	315

Příklad 3

Benzinová frakce destilačního rozmezí cca 100 až 200 °C byla hydrogenačně rafinována

za použití katalyzátoru (B) s vyšším obsahem kovových substancí v proudě vodíku za použití středního tlaku. Získané hodnoty jsou shrnuty v následující tabulce:

	surovina	produkt hydrog. rafinace
katalyzátor		{B}
teplota °C		360
tlak MPa		5,0
plyn : surovina		1000 : 1
prosazení obj./obj./hod.		0,5
hustota při 20 °C	0,745	0,732
aromáty % hmot.	16,6	6,5
nafteny % hmot.	20,0	25,1
parafiny % hmot.	63,5	68,7
síra % hmot.	0,10	0,02
destilační křivka:		
z. d. °C	90	72
5 % obj.	110	97
50 % obj.	145	132
95 % obj.	191	184
k. d.	200	197

Pokud hydrogenační rafinace probíhá selektivně a hydrogenují se především aromáty, zatímco hydrokrakování ostatních uhlovodíků je minimální, pak spotřeba vodíku se pohybuje kolem 1 až 1,5 % hmot. na hydrogenaci suroviny, což odpovídá zhruba množství vodíku odpadajícího při pyrolýze této hydrogenačně upravené suroviny. Lze použít vodík odpadající při pyrolýze a tak krýt částečně nebo úplně spotřebu vodíku při hydrogenační úpravě suroviny pro pyrolýzu.

Lze však použít i vodík z jiných zdrojů jako například z reformingu apod.

Z hodnot uvedených v příkladech vyplývá, že produkt po hydrogenační rafinaci, a to jak pokud jde o benzinovou frakci, tak o petrolejovou frakci i frakci plynového oleje, vyhovuje jako surovina pro pyrolýzu. Surovina upravená hydrogenační rafinací má velmi nízký obsah aromátů, olefiny se pohybují pod 0,1 % hmot. a také síra je v setinách procenta.

Za použití uvedeného katalyzátoru lze snížit také obsah výcevroucích podílů v plynovém oleji pod cca 360 °C a nahydrogenovat polyaromáty v něm obsažené.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob úpravy suroviny pro pyrolýzu uhlovodíků hydrogenační rafinací v ní obsažených sirných, dusíkatých a kyslíkatých organických sloučenin a aromatických uhlovodíků za přítomnosti katalyzátorů, které obsahují jako aktivní složky W a Ni na nosiči, vyznačený tím, že uhlovodíková frakce, obsahující vedle parafinů, cykloparafinů, popřípadě olefinů a heterocyklických sloučenin ještě 5 až 35 % hmot. mono- a polyaromatů, se selektivně hydrogenuje, případně hydrokrakuje v proudu vodíku nebo plynu obsahujícího vodík za tlaku 3,0 až 30,0 MPa a teploty 250 až 450 °C za přítomnosti čerstvého nebo použitého katalyzátoru obsahujícího

cího 20 až 50 % hmot. WO_3 a 5 až 25 % hmot. NiO na alumině nebo 20 až 50 % hmot. WO_3 , 5 až 25 % NiO na aluminosilikátu s celkovým obsahem 0,5 až 25 % SiO_2 , případně směsi uvedených katalyzátorů.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se surovina nejprve jednostupňově hydrogenuje na katalyzátoru wolfram-nikl-alumina a pak se selektivně hydrokrakuje na katalyzátoru wolfram-nikl-aluminosilikát.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že vodík nebo plyn obsahující vodík pochází z pyrolýzy hydrogenačně upravené suroviny.