



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 699

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 11 77
(21) PV 7837-77

(51) Int. Cl.³ C 10 G 35/06

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu GOPPOLDOVÁ MILUŠE ing., LITVÍNOV

- (54) Způsob katalytické selektivní hydrogenace uhlovodíkové frakce o destilačním rozmezí 20 až 220 °C obsahující chemicky nestabilní uhlovodíky, zejména dieny a olefiny a sirné sloučeniny

1

Vynález se týká způsobu katalytické selektivní hydrogenace uhlovodíkové frakce o destilačním rozmezí 20 až 220 °C obsahující chemicky nestabilní uhlovodíky, zejména dieny a olefiny a sirné sloučeniny, přičemž celkový obsah síry je až 1 % hmot. a obsah merkaptanické síry je až 500 ppm hmot.

Selektivní hydrogenace uhlovodíkových frakcí obsahujících chemicky nestálé uhlovodíky, zejména diolefiny, prováděná za účelem nasycení násobných uhlíkových vazeb těchto sloučenin, se musí provádět při mírných podmínkách, zejména při nízké teplotě, aby nedocházelo k polymeraci nestabilních uhlovodíků již před vstupem do katalytické vrstvy. Pracuje se proto při teplotách 40 až 200 °C, nejčastěji při teplotě kolem 100 °C, tak, aby zpracovávaná surovina byla v kapalně fázi. Přítomnost kapalně fáze v hydrogenačním reaktoru umožňuje plynulé vymývání pryskyřice, čímž se prodlužuje životnost katalyzátoru, má ale i příznivý vliv na snížení koncentrace reaktivních uhlovodíků a tím na zpomalení polymeračních reakcí, jejichž rychlost je exponenciální funkcí koncentrace dimerů a trimerů, vyššího řádu.

Možnost provádět selektivní hydrogenaci při tak nízkých teplotách je podmíněna použitím vysoce aktivních katalyzátorů. Nejaktivnější průmyslově používanými katalyzátory pro tento účel jsou katalyzátory paladiové a niklové. Niklové katalyzátory, které jsou

v porovnání s paladiovými podstatně levnější, mají pro tyto procesy vyhovující aktivitu. Na závadu je však velká citlivost elementárního niklu ke katalytickým jedům, zejména k aktivním sírným sloučeninám. Byl proto přijat názor, že na niklových katalyzátorech lze selektivně hydrogenovat např. pyrolyzní benzin, který obsahuje nejvýše 400 ppm hmot. celkové síry a nejvýše 10 ppm hmot. síry merkaptanické. Reakcí s aktivní sírou přechází kovový nikel na sírník, který má podstatně nižší aktivitu při hydrogenačních reakcích.

Při pyrolyzování výševroucích ropných frakcí, jako je petrolej a plynový olej, se získává pyrolyzní benzin s vyšším obsahem síry, který může činit např. až 1 % hmot. síry celkové a až 500 ppm hmot. síry merkaptanické. Při podrobnějším průzkumu chování merkaptanů při hydrogenačních podmínkách se ukázalo, že reagují s olefiny za vzniku thiofenů. Tak se stává, že celkový obsah síry v pyrolyzním benzínu se po selektivní hydrogenaci nemění, klesá ale obsah síry merkaptanické a zvyšuje se obsah síry thiofenické. Při těchto podmínkách dochází jen k částečnému nasíření niklového katalyzátoru, jehož aktivita je ještě dostačující k tomu, aby se při selektivní hydrogenaci pyrolyzního benzínu získal hydrogenát s obsahem dienu nižším než 0,5 % hmot.

Nyní bylo zjištěno, že na niklovém katalyzátoru, jehož aktivní složkou byl původně nikel v elementární podobě, na nosiči, lze selektivně hydrogenovat pyrolyzní benzin s obsahem až 1 % hmot. celkové síry a s obsahem merkaptanické síry až 500 ppm hmot. Katalyzátor se při zpracování této suroviny nasíří na atomový poměr $S:Ni = 0,5$ až $0,62 : 1$. Takto nasířený katalyzátor má vysokou selektivitu, a to asi 10x vyšší v porovnání s nenásířeným katalyzátorem. Selektivita se vyčísľuje jako poměr rychlostních konstant následných reakcí:



$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1n \frac{C_D}{C_{D0}}}{1n \frac{C_0 - x_D}{C_{00}}}, \text{ kde je}$$

C_0 koncentrace olefinů

x_D úbytek dienu $C_{D0} - C_D$

o index vztahující se k počáteční koncentraci

Aktivita katalyzátoru se naproti tomu sníží v porovnání s nenásířeným katalyzátorem o asi 15 až 18 %. Aktivita katalyzátoru se vyjadřuje jako stupeň hydrogenace dienu při stejných podmínkách.

Merkaptanická síra přechází na síru thiofenickou v závislosti na teplotě takto:

Teplota °C	Konverze merkaptanické síry %
100	97,36
120	95,36
140	95,34
160	91,98
180	77,13

Pracovní podmínky selektivní hydrogenace jsou tyto:

Prostorová rychlost kapalné suroviny $2 \text{ m}^3/\text{m}^3$ katalyzátoru/hod.

Poměr hydrogenačního plynu ke kapalné surovině $75 \text{ m}^3/\text{m}^3$

Tlak 3,0 MPa

Hydrogenační plyn obsahoval 97 % obj. vodíku

Reakce se prováděla ve dvou za sebou zařazených reaktorech.

V prvním reaktoru poklesl obsah dienu o 90 %, po průchodu druhým reaktorem poklesl obsah dienu celkem o 99,2 % z původního obsahu. Surovina obsahovala 360 ppm hmot. merkaptanické síry.

Za prvním reaktorem byl obsah merkaptanické síry v hydrogenátu 9,4 ppm hmot., za druhým reaktorem 4,9 ppm hmot.

Způsob selektivní hydrogenace je dále objasněn na příkladě:

Příprava katalyzátoru:

2200 g kaolinu bylo hněteno společně s 820 g 98 %ní kyseliny sírové v hnětáku po dobu 4 hodin. Po přidání potřebného množství vody se hmota formovala protlačováním do válečků o průměru 2 mm a délky 3 mm. Válečky se vysušily a poté se žihaly při 800 °C po dobu 14ti hodin. Takto připravený nosič se sytil vodným roztokem dusičnanu nikelnatého, který obsahoval 13 % hmot. niklu. Katalyzátor se vysušil a žihal se 4 hodiny při 550 °C. Hotový katalyzátor obsahoval 11,5 % hmot. niklu, objem makropórů byl 0,38 ml/g, objem mikropórů 0,080 ml/g, specifický povrch byl $32 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pracovní podmínky:

	První reaktor	Druhý reaktor
Tlak MPa	3,0	3,0
Teplota °C	100	120
Prostorová rychlost kapalné suroviny m^3/m^3 katalyzátoru/hod.	2	2
Množství hydrogenačního plynu m^3/m^3 kapalné suroviny	75	75

202 899

Surovina a hydrogenáty:

	Surovina	Hydrogenát za prvním reaktorem	Hydrogenát za druhým reaktorem
d_4^{20}	0,806	0,805	0,804
Olefiny % hmot.	16,8	22,1	18,3
Dieny % hmot.	12,8	1,3	0,1
Přiskyřice skutečné ^x mg/100 ml		1,6	1,0
Přiskyřice potenciální ^x /6 hod./mg/100 ml		12,0	3,0
Celková síry ppm hmot.	760	710	660
Merkaptanická síra ppm hmot.	360	9,4	4,9
Aktivita		0,92	0,66
Selektivita		5,15	

^x Destilát s přísávkem 0,01 % hmot. oxidačního inhibitoru

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob katalytické selektivní hydrogenace uhlovodíkové frakce o destilačním rozsahu 20 až 220 °C obsahující chemicky nestabilní uhlovodíky, zejména dieny a olefiny a sírné sloučeniny, přičemž celkový obsah síry je až 1 % hmot. a obsah merkaptanické síry je až 500 ppm hmot. na niklových katalyzátorech, v nichž nikl je před zahájením procesu převeden převážně na elementární, za tlaku 1,5 až 5 MPa, výhodně 3 až 4 MPa, v přítomnosti 50 až 200, výhodně 75 až 100 m³ vodíku, vztaženo na m³ kapalné suroviny vyznačený tím, že se surovina společně s hydrogenačním plynem vede reakčním prostorem, sprvu v teplotním rozsahu 50 až 180 °C, výhodně 80 až 140 °C a poté při teplotě 80 až 250 °C, výhodně 120 až 180 °C, přičemž reakční doba při nižší i vyšší teplotě činí vždy 2 až 20 minut, výhodně 7 minut a reakce probíhá v jednom nebo ve dvou za sebou zařazených reaktorech.