



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 216 083

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 10 80
(21) PV 6986-80

(51) Int. Cl.³ C 10 G 47/00

(32)(31)(33) Právo přednosti od 25 10 79
(NA-1154) Maďarská
lidová republika

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 05 1984

(75) SCHMIDT FERENC, PÉTER ISTVÁN dr., VÁRPALOTA, SASS LÓRÁNT, BUDAPEŠŤ, (MLR,) Autor vynálezu
SACHSE DIETER, MARKKLEBERG, KLOTZSCHE HEINER, NESTLER KARL-HEINZ, LIPSKO,
TAUBERT HANS ULRICH, LUCKA, WEBER MANFRED dr., LEUNA, BECKER KARL dr.,
BAD KÜSEN, JOHN HEINO dr., HALLE, NDR

(54) Způsob hydrogenačně katalytického zpracování destilátů těžkých uhlovodíků

Vynález se týká způsobu hydrogenačně katalytického zpracování destilátů těžkých uhlovodíků na základní složky mazacích olejů a destiláty lehkých uhlovodíků. Podle vynálezu se hydrogenačně katalytická reakce provádí v reaktoru, u něhož poměr výšky reakčního prostoru k průměru reakčního prostoru je $\geq 40 : 1$, přičemž podíl průměru reakčního prostoru k průměru zrn katalyzátoru činí maximálně 200. Podle výhodné formy provedení způsobu podle vynálezu se používá katalyzátor, který se skládá z katalyticky inaktivního jádra a katalyticky aktivního obalu. Místo inaktivního jádra může aktivní obal obklopotvat také dutý prostor.

Vynález se týká způsobu katalytického zpracování destilátů těžkých uhlovodíků na základní složky mazacích olejů a destiláty, obsahující uhlovodíky.

Použitím tohoto uvažovaného způsobu, odpovídajícího s ohledem na stav techniky a podmínkám známého způsobu a známého uspořádání katalyzátoru, v reakčním systému, se vyrobí základní složky mazacích olejů s postačující viskozitou a s vysokým viskozitním indexem, ve vysokém výtěžku při současně minimálním vzniku plynu a nutném vzniku kvalitativně cenných pohonných hmot.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se hydrokatalytická reakce provádí v reakčním prostoru, ve kterém poměr výšky reakčního prostoru k průměru reakčního prostoru je $\geq 40 : 1$, přičemž kvocient reakčního prostoru k průměru zrna činí maximálně 200.

Pro výrobu vysoce cenných základních složek mazacích olejů a destilátů se s výhodou podrobí vysokovroucí frakce ropy hydrokatalytickému zpracování za zvýšeného tlaku při jednostupňovém, s výhodou vícestupňovém vedení procesu. /H. Klotzsche, F. Schnidt, D. Sachse: A technológiai változatok fejlődése szénhidrogének hidro-krakkolásakor, Magyar Kémikusok Lapja XXXI, 257 až 260 /1976//.

Podle dnešního stavu techniky se pro hydrogenačně katalytické zpracování používají katalyzátory, které se skládají z kysličníků a/nebo sirníků 6. a 8. vedlejší skupiny periodického systému prvků, nanesené na nosičích, na kysličníku hlinitém /přirozeném/ nebo kysličníku hlinitém /přirozeném/ s podíly kysličníku křemičitého, případně nanesené i na nosičích dotovaných halogeny, nebo se používají vícesložkové katalyzátory, které se skládají ze složky odštěpující vodík, dekarbonizovaného, krystalického aluminosilikátu a složky těžkého kovu nebo složky z hydrogenační rafinace skládající se z kysličníků a/nebo sirníků 6. a 8. vedlejší skupiny periodického systému prvků, naneseném na kysličníku hlinitém /přirozeném/ nebo na amorfním aluminosilikátu a pro technické použití se vyrobí tabletací nebo lisováním výchozího materiálu /K. Becker, H. D. Berrouschet aj.: Chemische Technik 29, 61 až 67 /1977//.

Hydrogenačně katalytické zpracování například destilátů ropy, získaných destilací za vakua, pro výrobu vysoce cenných základních složek mazacích olejů slouží jednak vedle maximálního odstranění organických dusíkatých a sirných sloučenin v důsledku hydrogenační reakce ke snížení obsahu aromatických uhlovodíkových struktur v oblasti teploty varu frakcí mazacích olejů, má ale také na druhé straně působit za účelem zvýšení hodnoty chování viskozity - teploty /viskozitní index/ destruktivně na uhlovodíky v oblasti teploty varu materiálu závážky.

Vždy podle původu suroviny, jakož i podle požadované kvality cíleného produktu, se při tom používají jednostupňové nebo vícestupňové technické postupy.

Při jednostupňovém způsobu je flexibilita procesu omezena dodržením definovaných parametrů procesu, odpovídající pracovní charakteristice použitých katalyzátorů. Reakční průběhy, které mají být aktivovány katalyzátorem, není možné při jednostupňovém systému za sebou optimálně sladit a selektivita hydrogenačně katalytického zpracování je v důsledku sekundárních reakcí malá.

Tento nedostatek lze odstranit vícestupňovým vedením procesu a použitím kombinace

katalyzátorů, speciálně optimalizované v souladu s požadovanou kvalitou produktu, při realizaci vyšší pružnosti a selektivity procesu s ohledem na použité suroviny a vyráběné končené produkty. U tohoto technologického řešení se oproti jednostupňovému způsobu práce projevuje nepříznivě zvýšený investiční náklad a energetický náklad.

U všech variant způsobu a procesu hydrogenačně katalytického zpracování destilátů těžkých uhlovodíků, známých ze stavu techniky, se vyžaduje vysoký poměr povrchu katalyzátoru k objemu katalyzátoru. Nyní se používají katalyzátory ve tvaru pásu o průměru katalyzátoru do 1,5 mm a menším. Aby bylo možné plynule technicky ovládat velkoprovozní proces při použití katalyzátorů těchto rozměrů, používají se reaktory s relativně velkým vnitřním průměrem, přičemž poměr výšky reaktoru k průměru reaktoru činí 10 : 1 až 20 : 1. Při tomto druhu uspořádání katalyzátoru dochází k hlavnímu nedostatku všech hydrogenačně katalytických způsobů zpracování vysokovroucích uhlovodíků. Odvádění reakčního tepla zrn katalyzátoru, uvolňujícího se z exothermní reakce, je technicky možné jen omezeně, takže dochází k termickému sekundárnímu štěpení, které není ovlivnitelné účinkem katalyzátoru, a tím se redukuje výtěžek požadovaných frakcí mazacích olejů a zvyšuje se výskyt plynných uhlovodíků. Tento nedostatek lze sice zmenšit použitím katalyzátorů s nižší aktivitou za snížení konverze pro průchod, avšak současně se značně zmenšuje prosazení zařízení dané kapacity.

Cílem vynálezu je vytvořit způsob hydrogenačně katalytického zpracování destilátů těžkých uhlovodíků, pomocí něhož se získají v důsledku podstatného zvýšení selektivity frakce mazacích olejů vysoké kvality s ohledem na chování teploty - viskozity /viskozitní index/ při postačující hydrogenační rafinaci v kombinaci se zlepšeným technologickým uspořádáním katalyzátoru.

Úloha vynálezu spočívá v tom, že se má vyvinout způsob zpracování destilátů těžkých uhlovodíků, který by se vyznačoval použitím speciálního reakčního prostoru, odpovídajícího tomu, který je nezbytný pro přeměnu katalyzátoru a který by dovolil plně využít reaktivitu katalyzátoru.

S překvapením bylo zjištěno, že princip dimenzování reakčního prostoru zcela nového druhu, ve spojení se známými systémy katalyzátorů, avšak především v důsledku použití zcela nového druhu systému katalyzátorů vede k podstatně lepší selektivitě a aktivitě při hydrogenačně katalytickém zpracování destilátů těžkých uhlovodíků, přičemž by za plného vyčerpání výkonostní charakteristiky katalyzátoru byl jeho geometrický tvar uspořádán tak, že by se maximálně omezily inženýrsko-technologické mezní parametry jako diferenciální tlak a podmínky průtoku.

Hydrogenačně katalytická reakce se podle vynálezu provádí v reakčním prostoru, u něhož poměr výšky reakčního prostoru k průměru reakčního prostoru je $\geq 40 : 1$, s výhodou $60 : 1$ až $80 : 1$, přičemž podíl průměru reakčního prostoru k průměru zrn katalyzátoru smí dosáhnout maximálně hodnotu 200, aby bylo možné udržet odpor proudění reakčního systému v technicky ovladatelných veličinách. Za účelem zvýšení stupně využití katalyzátoru s ohledem na ekonomické použití katalyticky aktivního podílu je obzvláště výhodnou variantou způsobu použití katalyzátoru, který se skládá z katalyticky inaktivního jádra

a katalyticky aktivního obalu, jehož tloušťka stěny by neměla překročit s výhodou 3 mm a vyrobí se například známým způsobem dražování nebo vytlačováním přes pevně uspořádaný trn.

Následující příklady mají blíže vysvětlit princip vynálezu, aniž by se omezil pouze na tyto příklady.

Dva reakční systémy A a B skládající se z dávkovacích zařízení, ohřevu vsázkové suroviny a reakčního vodíku, reaktoru s katalyzátorem, systému odlučovače a kondenzace, z nichž reakční systém A slouží jako srovnávací reakční systém s poměrem výšky reakčního prostoru k průměru reakčního prostoru 30 : 1 a reakční systém B slouží jako reakční systém podle vynálezu, poměr jeho výšky reakčního prostoru k průměru reakčního prostoru je 80 : 1. Výsledky příkladů 1 a 2 /reakční systémy A a B/ - oba byly prováděny za použití katalyzátoru odpovídajícího stavu techniky - jsou shrnuty v tabulce. Tabulka ukazuje dále výsledky příkladu 3 /reakční systém C/, ve kterém se pracovalo s katalyzátorem podle vynálezu /katalyticky aktivní obal okolo katalyticky inaktivního jádra/ a výsledky příkladu 4 /reakční systém D/. V protikladu k příkladům 1 až 3, ve kterých podíl z průměru reakčního prostoru a průměru zrn katalyzátoru činil maximálně 200, tj. ležel v oblasti vynálezu, pracovalo se v příkladu 4 se známým katalyzátorem, pro který vyplýval podíl z průměru reakčního prostoru a průměru zrn katalyzátoru vyšší než 200, totiž maximálně 300.

Ve všech příkladech se zpracovával destilát pocházející z vakuové destilace ropy, obsahující síru, s následujícími fyzikálními a chemickými charakteristikami:

měrná hmotnost pro 323 K /g/cm ³ /	0,902
počátek varu K	623
konec varu K	806
síra % hmot.	1,63
bazické sloučeniny dusíku /mg/l/	277
aromaticky vázaný uhlík % hmot.	17,0
pracovalo se za následujících hydrogenačně katalytických podmínek procesu:	
Parciální tlak vodíku	10,0 MPa
reakční teplota	673 K
prosazení surovin	1,0 v/v.h
poměr plynu a produktu	1000 m ³ . m ⁻³
katalyzátor	rentgenamorfní alumosilikát s NiO a WO ₃ jako hydrogenačně aktivními složkami

Složení katalyzátoru /vyjma inaktivní jádro katalyzátoru použitého v příkladu 3/

nosič	rentgenamorfní alumosilikát
Ni	2,0 % hmot.
WO ₃	23,6 % hmot.
SO ₄ ⁻⁻	0,3 % hmot.
Na ⁺	1,2 mmolu/100 g

Byly získány následující výsledky:

č. příkladu	1	2	3	4
systém reaktoru	A	B	C	D
	/známý/		/podle vynálezu/	
katalyzátor	známý	známý	podle vynál.	známý
poměr průměru reaktoru k průměru zrn katalyzátoru / maximální	200	200	200	300
charakteristické hodnoty reakčního produktu				
měrná hmotnost při 323 K /g/cm ³ /	0,860	0,848	0,850	0,835
obsah síry %	0,20	0,04	0,04	0,02
obsah bazického dusíku mg/l	86	5	4	2
charakteristické hodnoty frakce reakčního produktu				
vroucí nad 693 K				
měrná hmotnost při 323 K /g/cm ³ /	0,858	0,849	0,853	0,838
obsah síry, %	0,15	0,02	0,03	0,02
bazický dusík /mg/l/	131	14	15	11
aromatické uhlovodíky, %	13,6	9,1	9,5	8,3
výtěžek této frakce po odparafinování, %	32	23	25	11
viskozitní index	63	103	105	107

Srovnání příkladu 1 a 2 ukazuje, že se uspořádáním reaktoru podle vynálezu podstatně zlepšší míra hydrokrakování a rafinace, zatímco obsah aromatů v produktu je nižší. Z produktu se může získat frakce s požadovaným viskozitním indexem.

Srovnání příkladu 3 s příkladem 2 svědčí o tom, že pomocí katalyzátoru podle vynálezu se v podstatě zajistí hydrogenační štěpení, rafinace a odstranění aromatů, zvýší se výtěžek požadovaného produktu a zlepší se viskozitní index. Současně se podstatně sníží potřeba drahých, katalyticky aktivních kovů.

Srovnání příkladu 4 a 2 ukazuje, že při zvětšení podílu průměru reaktoru a průměru zrn katalyzátoru se sice o něco zlepší kvalita produktu, značně se však sníží výtěžek požadovaného produktu, protože vystoupí do popředí sekundární štěpené procesy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrogenačně katalytického zpracování destilátů těžkých uhlovodíků na základní složky mazacích olejů a destiláty lehkých uhlovodíků, vyznačující se tím, že se hydrogenačně katalytická reakce provádí v reakčním prostoru, u něhož poměr výšky reakčního prostoru k průměru reakčního prostoru je $\geq 40 : 1$, přičemž podíl průměru reakčního prostoru k průměru zrn katalyzátoru činí maximálně 200.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používá katalyzátor, který se skládá z katalyticky inaktivního jádra a katalyticky aktivního obalu, popř. z prázdné části prostoru a katalyticky aktivního obalu.