



FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 575

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 12 G 45/08

(21) PV 10041-87.D

(22) Prihlášené 29 12 87

(40) Zverejnené 12 09 89

(45) Vydané 29 01 91

(75) Autor vynálezu KLEMPA VLADIMÍR ing., BRATISLAVA
ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV

(54) Způsob hydrogenolýzy dusíkatých a
sírných derivátů uhlovodíků

(57) Řešení popisuje hydrogenolýzu dusíkatých a sírných derivátů uhlovodíků na Co-Ni-sulfidickém katalyzátoru, jehož aktivita a stabilita se zvýšila kombinací dvou způsobů vnesení aktivních kovů, takže se daly při tlacích okolo 3 MPa odstranit S, N a také olefiny na dříve pět až desetkrát lepší než s jinými používanými katalyzátory stejného geometrického tvaru při teplotách pod 320 event. dokonce pod 300 °C.

Vynález se týká způsobu hydrogenolýzy dusíkatých a sirných derivátů uhlovodíků rozpuštěných v kapalných neolefinických uhlovodících, přičemž se proces provádí pod tlakem a za zvýšených teplot za přítomnosti trimetalického sulfidického katalyzátoru s vysokou aktivitou a stabilitou danou úpravou vnášení složek na nosič, aktivní gama aluminu, a produkt hydrogenace je vhodný pro reformování na vysoce citlivých nevyvážených platinorheniových katalyzátorech.

V posledních letech se zavedly v procesu katalytického reformování benzinů nové katalyzátory, obsahující nevyvážené obsahy platiny a rhenia, tj. obsahy rhenia dvoj až trojnásobně převyšují obsahy platiny. To má za následek větší stabilitu i selektivitu katalyzátorů. Naopak však jsou tyto katalyzátory pět až desetkrát citlivější na síru a dusík v surovinách. Při úpravě surovin, těžkých benzinů, pro katalytické reformování se současně vyvíjí snaha snížit teploty hydrorafinace při zachování hlubokého odsíření a denitrogenace, aby se dosáhlo energetických úspor. Běžné kobalt-molybdenové katalyzátory jsou méně účinné pro odstraňování dusíku a ani požadovaného odsíření se nedosahuje při nízkých teplotách, při kterých se snižuje rychlost zakoksování a prodlužuje se životnost katalyzátoru.

Byl nyní vyvinut způsob hydrogenolýzy dusíkatých a sirných derivátů uhlovodíků rozpuštěných v kapalných neolefinických uhlovodících, sloužících jako surovina pro katalytické reformování prováděné za přítomnosti vysoce citlivých nevyvážených platino-rheniových katalyzátorů, za zvýšeného tlaku a teploty, vyznačující se tím, že se uhlovodíková směs vrací mezi 80 až 195 °C, obsahující od 100 do 600 ppm síry a 0,2 až 20 ppm dusíku a 0,1 až 1,0 % obj. olefinů uvádí do kontaktu s 50 až 1 000 objemů plynu obsahujícího vodík na objem těžkého benzínu za přítomnosti trimetalického katalyzátoru, obsahujícího sulfidy molybdenu, niklu a kobaltu v sumární koncentraci 15 až 25 % hmot., s hmotnostním poměrem oxidů $\text{MoO}_3 : \text{NiO} : \text{CoO}$ 12 až 18 : 1 až 4 : 1 až 4, výhodně 14 : 2,5 : 2,5, z čehož je alespoň část aktivních kovů, výhodně 25 až 75 %, nanесena na nosič, kterým je aktivní gama alumina, sycením vodným roztokem a hydrolyza probíhá při teplotách 260 až 330 °C, výhodně pod 300 °C a s objemovou rychlostí do 4 h⁻¹. Plyn s obsahem vodíku cirkulující v procesu obsahuje 60 až 90 % obj. vodíku vedle C₁ až C₄ nasycených uhlovodíků a přidává se ho 50 až 1 000 objemů na objem benzínu, který má výhodný bod varu 95 až 180 °C. Katalyzátor vyrobený sycením se výhodně připravuje i tak, že sycením dodaná část soli kovů je tvořena solemi některé z dvojic kovů, výhodně molybdenu a niklu. Účinné desulfurace a denitrogenace se dosahuje zvláště se surovinou, která obsahuje do 40 % hmot. cyklanů a aromátů a neobsahuje více než 1 % hmot. olefinů.

Rozborem způsobu podle vynálezu lze stanovit význačné rysy, ze kterých především vyplývá vztah mezi kvalitou katalyzátoru, reakční teplotou a úrovní desulfurace a denitrogenace. Částečně sycený katalyzátor znamená, že část kovů se přidává ve formě sloučenin při výrobě nosiče, který může mít libovolný geometrický tvar, jako jsou například extrudáty, kuličky nebo tabletky, různé navíc geometricky upravované. Takto připravený katalyzátor po účinné sulfidaci, prováděné obvykle sirovodíkem nebo organickými sulfidy nebo polysulfidy, při nízkých teplotách, dovoluje s vysokou objemovou rychlostí a zvláště při nízké teplotě odstranit dusík a síru pod 0,1 ppm.

V níže uvedeném příkladě se to dokládá při vzorových podmínkách.

Příklad

Do čtvrtprovozní tlakové aparatury se uložilo v 1. pokusu 100 ml katalyzátoru označeného A a ve 2. pokusu stejné množství katalyzátoru označeného B ve stejné zrnitosti, složení uvedeného v tabulce 1 včetně způsobu přidání složek.

Ke stanovení úrovně odsíření a denitrogenace se použil těžký benzin vroucí v rozmezí 95 až 185 °C s obsahem síry 369 ppm a dusíku 1,1 ppm. Jeho obsah olefinů lze charakterizovat bromovým indexem, který byl 375 mg Br/100 g. Při dále uvedených konstantních podmínkách se vyzkoušel vliv teplot na odsíření, denitrogenaci a hydrogenaci olefinů.

Podmínky:

tlak - 3,0 MPa
 prosazení - 4 h⁻¹
 cirkulace plynu - 500 objemů/objem těžkého benzínu
 (obsah H₂ - 80 % obj.)
 teploty - 275 až 375 °C.

V tabulce 2 jsou porovnány úrovně čištění těžkého benzínu s oběma katalyzátory podle obsahu nezreagovaných nečistot v produktu. Z výsledků vyplývá, že katalyzátor podle vynálezu pracuje při teplotách o 25 až 30 °C nižších a dosahuje se absolutně nižších koncentrací síry a dusíku, v produktu pro kat. reformování. Také nižší bromové indexy ukazují, že stabilita katalyzátoru bude několikrát větší, protože olefiny jsou prekurzory koksu.

Tabulka 1

Složení srovnávaných katalyzátorů

katalyzátor označ.	A	B
složení % hmot.		
MoO ₃	12,5	13,2
CoO	3,5	2,1
NiO	0	2,1
způsob dodání kovů	jen koprecipitací	podle vynálezu

*60 % kovů při přípravě nosiče

40 % sycením vyžíhaného meziprojektu solemi molybdenu (VI) a niklu (II)

Tabulka 2

Hydrofinace těžkého benzínu na katalyzátorech A a B

reakční teplota °C	275		300		325		350	
katalyzátor	A	B	A	B	A	B	A	B
obsah síry v produktu ppm	67	12	12	0,2	1,1	20,1	0,7	0,4
obsah dusíku v produktu ppm	0,7	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0	0
bromový index mg Br/100 g	237	85	165	85	118	59	97	90

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Způsob hydrogenolýzy dusíkatých a sirných derivátů uhlovodíků, rozpuštěných v kapalných neolefinických uhlovodících, sloužících jako surovina pro katalytické reformování, prováděné za přítomnosti vysoce citlivých nevyvážených platino-rheniových katalyzátorů, za zvýšeného tlaku a teploty, vyznačující se tím, že se uhlovodíková směs vroucí mezi 80 až 195 °C obsahující 100 až 600 ppm síry a 0,2 až 2,0 ppm dusíku a 0,1 až 1,0 % hmot. olefinů uvádí při teplotách 260 až 330 °C, výhodně pod 300 °C a s objemovou rychlostí do 4 h⁻¹ do kontaktu s 50 až 1 000 objemů plynu obsahujícího vodík na objem těžkého benzinu za přítomnosti trietaleického katalyzátoru, obsahujícího sulfidy molybdenu, niklu a kobaltu v sumární koncentraci 15 až 25 % hmot., s hmotnostním poměrem oxidů MoO₃ : NiO : CoO 12 až 18 : 1 až 4 : 1 až 4 výhodně 14 : 2,5 : 2,5.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že plyn s obsahem vodíku obsahuje 60 až 90 % obj. vodíku vedle C₁ až C₄ nasycených uhlovodíků a přidává se ho 50 až 1 000 objemů na objem těžkého benzinu, který má výhodný bod varu 95 až 180 °C.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že neolefinická uhlovodíková směs obsahuje do 40 % hmot. cyklanů a aromátů a nejvýše 1 % hmot. olefinů.