



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

217971
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 29/06

(22) Přihlášeno 24 08 79
(21) (PV 5760-79)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 08 78
(940041) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 26 03 82
(45) Vydáno 15 01 85

(72)
Autor vynálezu FRAME ROBERT ROY, GLENVIEW (Sp. st. a.)

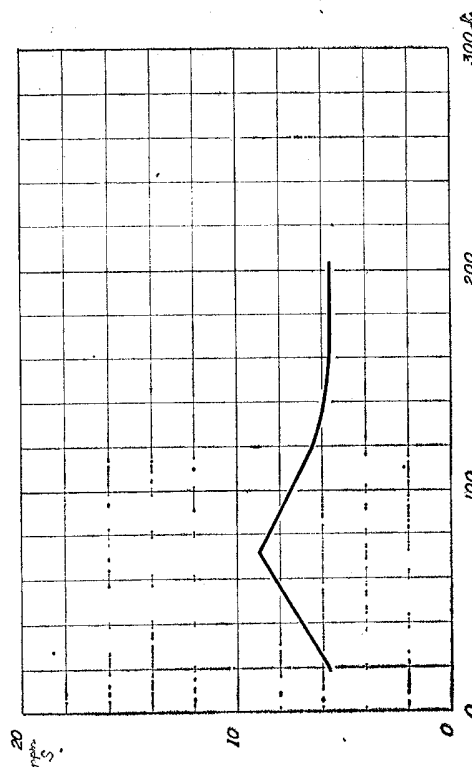
(73)
Majitel patentu UOP INC., DES PLAINES (Sp. st. a.)

(54) Způsob zpracování kyselých ropných destilátů s obsahem merkaptanů

1

Vynález se týká způsobu zpracování kyselých ropných destilátů s obsahem merkaptanů uvedením do styku ropného destilátu ve směsi s oxidačním činidlem a v přítomnosti alkalického činidla s katalytickou kompozicí, obsahující katalyzátor oxidace merkaptanů na bázi chelátu kovu, deponovaný na pevném adsorpčním nosiči. Podstatou řešení podle vynálezu je to, že katalytická kompozice je rozdělena do první zpracovatelské zóny a do druhé zpracovatelské zóny, které jsou zapojeny sériově, přičemž katalytická kompozice v první zpracovatelské zóně obsahuje 1 až 50 % hmotnosti kvartérní amoniové sloučeniny a katalytická kompozice v druhé zpracovatelské zóně obsahuje kvartérní amoniovou sloučeninu readsorbovanou z proudu opouštějícího první zpracovatelskou zónu během nastartování a v následujícím průběhu zpracování ropných destilátů.

2



Vynález se týká zpracování kyselých ropných destilátů s obsahem merkaptanů za účelem konverze nesnadno oxidovatelných merkaptanů, obsažených v uvedených kyselých ropných destilátech, na neškodné disulfidy.

Způsoby zpracování kyselých ropných destilátů, při kterých se na kyselý ropný destilát působí oxidačním činidlem v alkalickém prostředí a v přítomnosti oxidačního katalyzátoru, jsou v průmyslu zpracování ropy běžně známy a používány. Při provozování těchto způsobů, které bývají často v zahraniční literatuře označovány jako „sweetening“, se agresivní merkaptany obsažené v kyselých ropných destilátech oxidují na neškodné disulfidy.

Pracovní podmínky způsobu deaktivace uvedených merkaptanů jsou závislé na koncentraci, molekulové hmotnosti a chemické struktuře merkaptanů, obsažených v kyselých ropných destilátech. Uvedené tři parametry zase závisí na zdroji ropy, ze které byly kyselé ropné deriváty získány, na způsobu, jakým byly získány, a na jejich rozmezích bodu varu.

Jedním ze známých způsobů deaktivace merkaptanů v ropných destilátech je způsob deaktivace merkaptanů v kyselých ropných destilátech s obsahem olefinů. V případě, že je nezbytné skladovat uvedené destiláty po delší dobu, je nezbytné přidat k těmto destilátům inhibitor oxidace, aby se zabránilo vytvoření gumového podílu v uvedeném ropném destilátu. Jakožto inhibitoru oxidace se zpravidla používá v oleji rozpustného fenylendiaminu.

Jestliže uvedený ropný destilát s obsahem olefinů ještě obsahuje relativně nízkou koncentraci snadno oxidovatelného merkaptanu, popřípadě snadno oxidovatelných merkaptanů, potom působí uvedený fenylendiamin jako homogenní činidlo přenášející kyslík, které v přítomnosti alkalického činidla způsobuje oxidaci přítomných merkaptanů za vzniku neškodných disulfidů. Je třeba poznamenat, že alespoň jedna třetina přítomných merkaptanů se spotřebuje na interakci s olefinovou složkou destilátu. Tento proces bývá zpravidla označován jako inhibiční deaktivace merkaptanů.

Při uvedeném typu inhibiční deaktivace merkaptanů v kyselých ropných destilátech se homogenní fenylendiamin spotřebovává a nelze jej tedy regenerovat a recyklovat zpět do deaktivací zóny; vzhledem k tomu, že k dosažení účinného stupně oxidace merkaptanů je zapotřebí přílišného množství uvedeného fenylendiaminu, je tento typ inhibiční deaktivace merkaptanu neekonomický. Navíc je známo, že inhibiční deaktivace merkaptanů je vsázkovým neboli diskontinuálním způsobem, vhodným pro zpracování kyselých destilátů, které jsou určeny ke skladování. Kromě toho je možné tento typ deaktivace merkaptanů aplikovat pouze na deaktivaci merkaptanů v

kyselých ropných destilátech obsahujících olefiny. K realizaci inhibiční deaktivace merkaptanů je přítomnost olefinů v ropném destilátu nezbytná.

V závislosti na druhu a koncentraci merkaptanů obsažených v ropném destilátu může dojít při inhibiční deaktivaci agresivních merkaptanů k oxidaci těchto merkaptanů na neškodné disulfidy během několika hodin až několika dní skladování.

V případě, že se společně s homogenním fenylendiaminovým katalyzátorem použijí i některé kvartérní amoniové sloučeniny za účelem urychlení inhibiční deaktivace merkaptanů, jak je to například popsáno v USA-patentovém spise 3 164 544 dosáhne se sice urychlení inhibiční deaktivace merkaptanů, ale jinak zůstávají v platnosti i v tom případě omezení, která jsou obecně platná pro uvedenou inhibiční deaktivaci merkaptanů.

Způsob inhibiční deaktivace merkaptanů je například neúčinný v případě, že mají být deaktivovány kyselé ropné destiláty, které obsahují jiné merkaptany než primární a sekundární. Tento způsob je do značné míry neúčinný i v případě, kdy ropný destilát obsahuje více než asi 150 ppm merkaptanové síry.

Ropné destiláty, které nemohou být vzhledem k tomu, že obsahují výšemolekulární nebo/a komplexnější merkaptany nebo obsahují merkaptany ve vyšších koncentracích, zpracovány za účelem deaktivace těchto merkaptanů postupem inhibiční deaktivace, se zpravidla uvedou ve styk s heterogenním katalyzátorem na bázi ftalocyaninů, dispergovaným ve vodném kaustickém roztoku za vzniku finálního ropného destilátu, prostého obsahu merkaptanů.

Kyselý ropný destilát a vodný kaustický roztok obsahující katalyzátor tvoří systém kapalina—kapalina, ve kterém se merkaptany obsažené v kyselém ropném destilátu konvertují na disulfidy na rozmezí obou uvedených nemísitelných kapalin a v přítomnosti oxidačního činidla, kterým je zpravidla vzduch.

Při použití výše uvedeného systému kapalina—kapalina se pracuje kontinuálně; při kontinuálním postupu je zapotřebí kratší doby styku deaktivovaného kyselého ropného destilátu s katalyzátorem než v případě diskontinuální inhibiční deaktivace. Kromě toho není použití ftalocyaninového katalyzátoru, který může být regenerován a recyklován, omezeno pouze na zpracování kyselých ropných destilátů obsahujících olefiny; tento postup je stejně účinný i v případě zpracování kyselých ropných destilátů, které olefiny neobsahují.

Některé výševroucí kyselé ropné destiláty s teplotou varu zpravidla nad 135 °C obsahují thioly s blokováním řetězcem, aromatické thioly nebo/a výšemolekulární terciární a polyfunkční merkaptany, které jsou většinou pouze částečně rozpustné v kaustic-

kém roztoku obsahujícím výše uvedený katalyzátor uvedeného systému kapalina—kapalina.

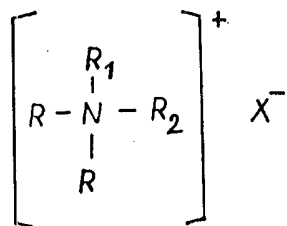
Tyto kyselé ropné destiláty, obsahující uvedené nesnadno oxidovatelné merkaptany, se účinněji zpracovávají uvedením ve styk s ftalocyaninovým katalyzátorem, deponovaným na nosiči s vysokým adsorpčním povrchem, kterým je zpravidla aktivní uhlí. Tento kontakt kyselého ropného destilátu s naadsorbovaným ftalocyaninovým katalyzátorem se provádí za oxidačních podmínek v přítomnosti alkalického činidla.

Jeden takový postup je popsán v USA-patentu č. 2 988 500.

Oxidačním činidlem je nejčastěji vzduch smíšený s kyselým ropným destilátem, který má být zpracován, a alkalickým činidlem je většinou volný kaustický roztok, který se do systému přivádí kontinuálně nebo diskontinuálně podle potřeby tak, aby katalyzátor byl neustále zvlhčován kaustickým roztokem.

Cílem vynálezu je vyvinout nový způsob zpracování kyselých ropných destilátů, obsahujících obtížněji oxidovatelné merkaptany, za účelem deaktivace těchto merkaptanů.

Předmětem vynálezu je způsob zpracování kyselých ropných destilátů s obsahem merkaptanů uvedením do styku kyselého ropného destilátu ve směsi s oxidačním činidlem a v přítomnosti alkalického činidla s katalytickou kompozicí obsahující katalyzátor oxidace merkaptanů na bázi chelátu kovu deponovaný na pevném adsorpčním nosiči, jehož podstata spočívá v tom, že uvedená katalytická kompozice je rozdělena do první zpracovatelské zóny a do druhé zpracovatelské zóny, které jsou zapojeny sériově, přičemž katalytická kompozice v první zpracovatelské zóně obsahuje 1 až 50 % hmotnosti kvartérní amoniové sloučeniny a katalytická kompozice v druhé zpracovatelské zóně obsahuje kvartérní amoniovou sloučeninu readsorbovanou z proudu opouštějícího první zpracovatelskou zónu během nastartování a v průběhu zpracování ropných destilátů, přičemž kvartérní amoniová sloučenina má následující obecný vzorec



ve kterém znamená

R uhlovodíkovou skupinu obsahující nejvýše 20 uhlíkových atomů a zvolenou z množiny zahrnující alkylovou, cykloalkylovou,

arylovou, alkarylovou a aralkylovou skupinu,

R_1 alkylovou skupinu s v podstatě přímým řetězcem obsahující 5 až 20 uhlíkových atomů,

R_2 arylovou, aralkylovou a alkarylovou skupinu a

X anion.

S výhodou se jako katalyzátoru oxidace merkaptanu použije ftalocyaninu kovu, zejména ftalocyaninu kobaltu.

Jako katalyzátoru oxidace merkaptanu na bázi chelátu kovu může být také s výhodou použito monosulfonátu ftalocyaninu kovu.

Výhodně obsahuje katalytická kompozice z první zpracovatelské zóny a katalytická kompozice z druhé zpracovatelské zóny 0,1 až 10 % hmotnosti ftalocyaninu kovu.

Katalytická kompozice z první zpracovatelské zóny a katalytická kompozice z druhé zpracovatelské zóny mohou také s výhodou obsahovat 0,1 až 2 % hmotnosti ftalocyaninu kovu.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou jako kvartérní amoniové sloučeniny použije benzyldimethylalkylamoniumhydroxidu, ve kterém alkylovým zbytkem je alkylový zbytek s v podstatě přímým řetězcem, obsahujícím 5 až 20 uhlíkových atomů.

S výhodou se jako kvartérní amoniové sloučeniny použije benzyldimethylalkylamoniumhydroxidu, ve kterém alkylový zbytek je alkylovým zbytkem s v podstatě přímým uhlíkovým řetězcem, obsahujícím 12 až 18 uhlíkových atomů.

S výhodou se také může použít kvartérní amoniové sloučeniny zvolené ze skupiny zahrnující benzyldimethyldodecylamoniumhydroxid, benzyldimethyltetradecylamoniumhydroxid, benzyldimethylhexadecylamoniumhydroxid a benzyldimethyloktadecylamoniumhydroxid.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou jako pevného adsorpčního nosiče použije aktivního dřevěného uhlí.

Katalytická kompozice z první zpracovatelské zóny výhodně obsahuje 5 až 35 % hmotnosti kvartérní amoniové sloučeniny.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou ropný destilát opouštějící první zpracovatelskou zónu a vstupující do druhé zpracovatelské zóny a ropný destilát vstupující do první zpracovatelské zóny uvádějí do styku s katalytickou kompozicí druhé zpracovatelské zóny, resp. s katalytickou kompozicí první zpracovatelské zóny hodinovou prostorovou rychlostí 0,1 až 10.

Katalyzátorem oxidace merkaptanů, použitým jako složka katalytické kompozice použité v první zpracovatelské zóně a rovněž jako složka katalytické kompozice použité v druhé zpracovatelské zóně, může být libovolný známý katalyzátor oxidace merkaptanů, který účinně katalyzuje oxidaci merkaptanů obsažených v kyselých ropných destilátech, za tvorby polysulfidových oxidačních produktů.

Těmito katalyzátory mohou být tetrapyridinoporfyriziny kovů, popsané v USA-patentovém spise č. 3 980 582, jako například tetrapyridinoporfyrizin kobaltu.

Těmito katalyzátory mohou být také katalyzátory na bázi porfyrinu a porfyrinů kovů, popsané v USA-patentovém spise č. 2 966 453, jako například sulfonát tetrafenylporfyrinu kobaltu.

Dále mohou být těmito katalyzátory katalyzátory na bázi korinu, popsané v USA-patentovém spise č. 3 252 892, jako například sulfonát korinu kobaltu.

Uvedenými katalyzátory mohou být také chelátové organokovové katalyzátory, jakými jsou například katalyzátory popsané v USA-patentovém spise č. 2 918 426, jako například kondenzační produkt aminofenolu a kovu osmé skupiny periodického systému prvků.

S výhodou se jako katalyzátorů oxidace merkaptanů použije ftalocyaninů kovů.

Jakožto ftalocyaninové katalyzátory oxidace merkaptanů lze uvést zejména ftalocyanin hořčíku, titanu, hafnia, vanadu, tantalu, molybdenu, manganu, železa, kobaltu, niklu, platiny, paládia, mědi, stříbra, zinku a cínu.

S výhodou se při způsobu podle vynálezu použije ftalocyaninu kobaltu a ftalocyaninu vanadu.

Ftalocyanin kovu se nejčastěji používá ve formě svého derivátu, zejména ve formě komerčně dostupného sulfonovaného derivátu, jakým je například monosulfonát ftalocyaninu kobaltu a disulfonát ftalocyaninu kobaltu, přičemž se s výhodou použije směsi obou výše uvedených sloučenin.

Uvedené sulfonované deriváty mohou být připraveny například reakcí ftalocyaninu kobaltu, ftalocyaninu vanadu nebo ftalocyaninu jiného kovu s dýmavou kyselinou sírovou.

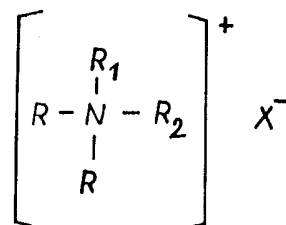
I když jsou sulfonované deriváty výhodnými sloučeninami, je samozřejmé, že může být použito i dalších derivátů, zejména karboxylových. Tyto karboxylové deriváty se snadno připraví účinkem kyseliny trichloroctové na ftalocyaniny kovů.

Jakožto příklady kvartérních amoniových sloučenin použitých jako složky katalytické kompozice, použité v první zpracovatelské zóně, je možné uvést:

tetramethylamoniumhydroxid,
tetraethylamoniumhydroxid,
tetrapropylamoniumhydroxid,
tetrabutylamoniumhydroxid,
trimethylethylamoniumhydroxid,
trimethylpropylamoniumhydroxid,
trimethylbutylamoniumhydroxid,
dimethyldiethylamoniumhydroxid,
dimethyldipropylamoniumhydroxid,
dimethyldibutylamoniumhydroxid,
methyltriethylamoniumhydroxid,
methyltripropylamoniumhydroxid,
methyltributylamoniumhydroxid,

fenyltrimethylamoniumhydroxid,
fenyltriethylamoniumhydroxid,
fenyltripropylamoniumhydroxid,
fenyltributylamoniumhydroxid,
benzyltrimethylamoniumhydroxid,
benzyltriethylamoniumhydroxid,
benzyltripropylamoniumhydroxid,
benzyltributylamoniumhydroxid,
difenyldimethylamoniumhydroxid,
difenyldiethylamoniumhydroxid,
difenyldipropylamoniumhydroxid,
difenyldibutylamoniumhydroxid,
dibenzylmethylamoniumhydroxid,
dibenzylethylamoniumhydroxid,
dibenzylpropylamoniumhydroxid,
trifenylnethylamoniumhydroxid,
trifenylethylamoniumhydroxid,
trifenypropylamoniumhydroxid,
trifenybutylamoniumhydroxid a podobně.

Amoniovými sloučeninami jsou sloučeniny následujícího obecného vzorce



ve kterém

R znamená uhlovodíkový zbytek, který obsahuje nejvýše 20 uhlíkových atomů, a který je zvolen ze skupiny zahrnující alkylový, cykloalkylový, arylový, alkarylový nebo aralkylový zbytek,

R₁ znamená alkylový zbytek s v podstatě přímým řetězcem, obsahující 5 až 20 uhlíkových atomů,

R₂ je zvolen ze skupiny zahrnující arylový, alkarylový a aralkylový zbytek a

X znamená anion, například chloridový, hydroxidový, dusičnanový, dusitanový, síranový, acetátový, citrátový a vínanový anion.

R₁ je s výhodou alkylový zbytek obsahující 12 až 18 uhlíkových atomů.

R₂ je s výhodou benzylový zbytek.

X je s výhodou chloridový nebo hydroxidový anion.

Takovými výhodnými sloučeninami jsou: benzylmethylmethylamoniumchlorid, benzylmethyltetradecylamoniumchlorid, benzylmethylhexadecylamoniumchlorid, benzylmethylmethylamoniumchlorid a odpovídající hydroxidové sloučeniny.

Dalšími vhodnými amoniiovými sloučeninami jsou:

fenyldialkylpentylamoniumchlorid,
fenyldialkylhexylamoniumchlorid,
fenyldialkyloktylamoniumchlorid,
fenyldialkyldecylamoniumchlorid,
fenyldialkyldodecylamoniumchlorid,
fenyldialkyltetradecylamoniumchlorid,
fenyldialkylhexadecylamoniumchlorid,
fenyldialkyloktadecylamoniumchlorid,
fenyldialkyleikosylamoniumchlorid,
naftylalkylpentylamoniumchlorid,
naftylalkylhexylamoniumchlorid,
naftylalkyloktylamoniumchlorid,
naftylalkyldecylamoniumchlorid,
naftylalkyldodecylamoniumchlorid,
naftylalkyltetradecylamoniumchlorid,
naftylalkylhexadecylamoniumchlorid,
naftylalkyloktadecylamoniumchlorid,
benzylalkylpentylamoniumchlorid,
benzylalkylhexylamoniumchlorid,
benzylalkyloktylamoniumchlorid,
benzylalkyldecylamoniumchlorid,
benzylalkyleikosylamoniumchlorid,
tolylalkylpentylamoniumchlorid,
tolylalkylhexylamoniumchlorid,
tolylalkyloktylamoniumchlorid,
tolylalkyldecylamoniumchlorid,
tolylalkyldodecylamoniumchlorid,
tolylalkyltetradecylamoniumchlorid,
tolylalkylhexadecylamoniumchlorid,
tolylalkyloktadecylamoniumchlorid,
tolylalkyleikosylamoniumchlorid,
difenyalkylpentylamoniumchlorid,
difenyalkylhexylamoniumchlorid,
difenyalkyloktylamoniumchlorid,
difenyalkyldecylamoniumchlorid,
difenyalkyldodecylamoniumchlorid,
difenyalkylteradecylamoniumchlorid,
difenyalkylhexadecylamoniumchlorid,
difenyalkyloktadecylamoniumchlorid,
difenyalkyleikosylamoniumchlorid,

jakož i odpovídající fluoridové, bromidové, jodidové, hydroxidové, síranové, dusičnanové, dusitanové, fosforečnanové, acetátové, citrátové a vínanové sloučeniny, ve kterých je alkylový zbytek zvolen ze skupiny zahrnující methylový, ethylový a propylový zbytek.

Pevným adsorpčním nosičem používaným při způsobu podle vynálezu může být libovolný pevný adsorpční materiál, kterého se používá obecně jakožto nosiče katalyzátoru.

Jakožto výhodné adsorpční materiály lze uvést různé typy aktivních uhlí, vyrobených destruktivní destilací dřeva, rašeliny, ořechových skořápek, kostí a dalších uhlíkatých látek, zejména typy aktivního uhlí, které bylo získáno tepelným nebo/a chemickým zpracováním k dosažení vysoce porézních částic s vysokou adsorpční kapacitou.

Jakožto uvedeného adsorpčního materiálu lze rovněž použít přírodních hliněk a silikátů, jako například rozsivkové zeminy, valchářské hlínky, křemeliny, atapulgitu, živce, montmorillonitu, halloysitu a kaolinu, a také přírodních nebo synteticky při-

pravených žárovzdorných anorganických oxidů, jako například kysličníku hlinitého, křemičitého, zirkoničitého, thoričitého a boritého nebo jejich směsí, jako například směsi kysličníku křemičitého a hlinitého, směsi kysličníku křemičitého a zirkoničitého a směsi kysličníku hlinitého a zirkoničitého.

Pevný adsorpční materiál je také třeba zvolit s ohledem na jeho stabilitu při podmínkách jeho předpokládaného použití. Tak například při výše uvedeném zpracování kyselého ropného destilátu by pevný adsorpční nosič měl být nerozpustný v ropném destilátu za alkalických reakčních podmínek, ustavených ve zpracovatelské zóně. Tento adsorpční nosič by měl být také za uvedených podmínek vůči uvedenému ropnému destilátu zcela inertní.

Vzhledem k výše uvedenému je pro provádění způsobu podle vynálezu vhodné dřevěné uhlí, zejména aktivní dřevěné uhlí, pro svou vysokou kapacitu pro kvartérní amoniové sloučeniny používané při způsobu podle vynálezu a rovněž přitom používané ftalocyaniny kovů, jakož i pro svou stabilitu za uvedených podmínek zpracování ropného destilátu.

Deponování katalyzátoru oxidace merkaptanů, zejména ftalocyaninů kovů a kvartérních amoniových sloučenin, na pevný adsorpční nosič za účelem přípravy katalytické kompozice, používané ve formě pevného lože v první zpracovatelské zóně, probíhá snadno. Uvedená katalytická kompozice může obsahovat nejvýše 50 hmot. % kvartérní amoniové sloučeniny.

Při způsobu deaktivace merkaptanů v kyselých ropných destilátech podle vynálezu obsahuje uvedená katalytická kompozice s výhodou 1 až 50 hmot. %, obzvláště výhodně 5 až 35 hmot. % kvartérní amoniové soli. K vytvoření stabilní katalytické kompozice může být na pevném adsorpčním nosiči obecně adsorbováno nejvýše 25 hmot. proc. ftalocyaninu kovu.

Katalytická kompozice obsahuje výhodně 0,1 až 10 hmot. % a obzvláště výhodně 0,1 až 2 hmot. % ftalocyaninu kovu.

Kvartérní amoniová sloučenina a chelátová sloučenina kovu mohou být na pevném adsorpčním nosiči deponovány libovolnou k tomuto účelu používanou technikou, přičemž uvedené složky mohou být deponovány na pevný adsorpční nosič současně ze společného vodného nebo alkoholického roztoku, anebo ze společné disperze těchto složek, anebo odděleně v libovolném pořadí.

Při praktickém provádění deponování kvartérní amoniové sloučeniny a chelátové sloučeniny kovu se nosič ve formě kuliček, pilulek, pelet, granulí nebo jinak tvarovaných částic jednotné nebo nejednotné velikosti a jednotného nebo nejednotného tvaru uvede do styku, například namočením, jednou nebo vícekrát s uvedeným vodným

nebo alkoholickým roztokem nebo uvedenou disperzí kvartérní amoniové sloučeniny nebo/a chelátové sloučeniny kovu za účelem adsorpce požadovaného množství obou složek na pevný adsorpční nosič.

Při výhodném způsobu deponování obou uvedených složek na pevný adsorpční nosič se používá rotační sušičky s pláštěm, kterým se vede pára. Pevný adsorpční nosič se namočí do impregnačního roztoku nebo/a impregnační disperze, nacházející se v sušičce, přičemž se částice nosiče v otáčejícím se bubnu převalují. Odpaření rozpouštědla ve styku s převalujícími se částicemi pevného adsorpčního nosiče se urychluje zaváděním páry do pláště rotační sušičky. V každém případě se rezultující katalytická kompozice nechá usušit za teploty okolí nebo se vysuší za zvýšené teploty v sušárně nebo v proudu horkých plynů, anebo se vysuší jiným vhodným způsobem.

Katalytická kompozice používaná v druhé zpracovatelské zóně může obsahovat stejnou nebo odlišnou chelátovou sloučeninu kovu v koncentraci, která je v podstatě stejná jako koncentrace chelátové sloučeniny kovu v katalytické kompozici používané v první zpracovatelské zóně. Chelátová sloučenina kovu může být na pevný adsorpční nosič deponována v podstatě stejným způsobem jako v případě katalytické kompozice používané v první zpracovatelské zóně, s výjimkou, že se na pevný adsorpční nosič současně nedeponuje kvartérní amoniová sloučenina.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu může být prvně uvedená katalytická kompozice uspořádána ve formě pevného lože v první zpracovatelské zóně bezprostředně nad posledně uvedenou katalytickou kompozicí uspořádanou ve formě pevného lože v druhé zpracovatelské zóně společně zpracovatelské kolony.

První zpracovatelská zóna může být také realizována v separátní zpracovatelské koloně, přičemž za touto kolonou je zařazena druhá zpracovatelská kolona, obsahující druhou zpracovatelskou zónu.

Ve které kvartérní amoniová sloučenina, která se vymyje nebo vylouží z katalytické kompozice nacházející se ve formě pevného lože v první zpracovatelské zóně, zejména během nastartování a následné normalizace zpracovatelského procesu, se opětovně adsorbuje v katalytické kompozici druhé zpracovatelské zóny, čímž se dosáhne zlepšené účinnosti a stability této zóny v důsledku přítomnosti kvartérní amoniové sloučeniny v této zóně.

V některých případech může být žádoucí zužtkovat dezaktivovaný nebo částečně dezaktivovaný katalyzátor oxidace merkaptanů v druhé zpracovatelské zóně, kde se uvedený katalyzátor alespoň do jisté míry reaktivuje adsorpcí části kvartérní amoniové sloučeniny stržené proudem kyselého rop-

ného destilátu z první zpracovatelské zóny.

Při způsobu dezaktivace merkaptanů v kyselém ropném destilátu podle vynálezu se oxidace merkaptanů dosáhne kontaktem s katalytickými kompozicemi první a druhé zpracovatelské zóny v přítomnosti alkalického činidla. Katalyzátor oxidace merkaptanů na nosiči se zpravidla nejdříve nasatí alkalickým činidlem, načež se alkalické činidlo potom, co bylo takto uvedeno do styku s ložem katalyzátoru, směšuje kontinuálně nebo diskontinuálně s kyselým ropným destilátem.

Při způsobu podle vynálezu může být použito libovolné vhodné alkalické činidlo.

Nejčastěji se používá hydroxidu alkalického kovu ve vodném roztoku, jako například vodného roztoku hydroxidu sodného.

Uvedený roztok může také obsahovat solubilizátor za účelem zlepšení rozpustnosti merkaptanů, jako například alkohol, zejména methanol, ethanol, n-propanol nebo isopropanol, anebo také fenoly nebo kresoly.

Obzvláště výhodným alkalickým činidlem je vodný kaustický roztok obsahující 2 až 30 hmot. % hydroxidu sodného. V případě, že se použije solubilizátoru, použije se methanolu a alkalický roztok ho může obsahovat 2 až 100 objemových %.

S výhodou se jako alkalického činidla použije hydroxidu sodného nebo draselného, přičemž může být použito i dalších hydroxidů, jako například hydroxidu lithného, rubidného a cesného.

Způsob podle vynálezu může být provozován za známých pracovních podmínek. Způsob podle vynálezu se zpravidla provádí při teplotě okolí, i když může být výhodně použito i vyšších teplot, a to teplot asi do 105 °C.

Způsob podle vynálezu může být prováděn za tlaků do 6,9 MPa, i když je možné pracovat i za tlaku atmosférického nebo za tlaku v podstatě atmosférického.

Doby kontaktu ekvivalentní hodinové prostorové rychlosti 0,1 až 10 jsou dostatečné k dosažení požadovaného snížení obsahu merkaptanů v kyselém ropném destilátu, přičemž optimální doba kontaktu je závislá na velikosti zpracovatelské zóny, na množství v ní obsaženého katalyzátoru a na charakteru destilátu, který je zpracováván.

Jak již bylo výše uvedeno, likvidace merkaptanů v kyselých ropných destilátech se dosahuje oxidací těchto merkaptanů na disulfidy. Proto je způsob podle vynálezu provozován v přítomnosti oxidačního činidla, kterým je s výhodou vzduch, i když může být jakožto oxidačního činidla použito i jiných plynů obsahujících kyslík.

Kyselý ropný destilát může být veden skrze lože katalyzátoru směrem odspoda nahoru nebo seshora dolů. Kyselý ropný destilát může obsahovat dostatečné množství strženého vzduchu; obecně se však vzduch k destilátu přidává a vstupuje tak do zpra-

covatelské zóny souproutně s kyselým ropným destilátem.

V některých případech může být výhodné přivádět vzduch do zpracovatelské zóny separátně a protiproudě vzhledem ke směru přivádění kyselého ropného destilátu.

Katalytické kompozice používané při způsobu podle vynálezu jsou účinné i stabilní. Proto může být těchto kompozic použito ve formě pevného lože ke zpracování velkých objemů kyselých ropných destilátů, zejména kyselých ropných destilátů obsahujících obtížněji oxidovatelné merkaptany.

Jak již bylo výše uvedeno, je možné kvartérní amoniovou sloučeninu a ftalocyanin kovu, které tvoří složky katalytické kompozice obsažené ve formě pevného lože v první zpracovatelské zóně, snadno adsorbovat na pevný adsorpční nosič.

Vzhledem k tomu mohou být uvedena kvartérní amoniová sloučenina nebo/a ftalocyanin kovu, které se časem vymyjí z katalytické kompozice, snadno opět využity k vytvoření katalytické kompozice uváděním jedné nebo obou vymytých složek zpět do zpracovatelského procesu, například ve směsi s alkalickým činidlem, kde potom ve zpracovatelské zóně dojde k jejich opětovné adsorpci na pevný adsorpční nosič.

V následujícím příkladu provedení způsobu podle vynálezu bude způsob blíže objasněn, přičemž tento příklad rozsah vynálezu nikterak neomezuje.

Příklad

Jako kyselého ropného destilátu bylo v tomto příkladu použito petrolejové frakce vroucí v rozmezí 178 až 218 °C při tlaku 98,7 kPa a obsahující 448 ppm merkaptanové síry.

Uvedená petrolejová frakce se nechá protékat 100 cm³ katalytické kompozice, tvořené ftalocyaninem kovu a kvartérní amoniovou sloučeninou, deponovanými na dřevěném uhlí, a uspořádané ve formě pevného lože ve vertikálním válcovém reaktoru bezprostředně nad katalytickou kompozicí, tvořenou ftalocyaninem kobaltu, deponovaným na dřevěném uhlí, a uspořádanou rovněž ve formě pevného lože v témže reaktoru. Objem této druhé katalytické kompozice je rovněž 100 cm³.

Při přípravě první z uvedených kataly-

tických kompozic se částice aktivního dřevěného uhlí (10 × 30 mesh) impregnují vodným roztokem nebo disperzí monosulfonátu ftalocyaninu kobaltu a benzyldimethylalkylamoniumchloridu.

Použitý benzyldimethylalkylamoniumchlorid je směsí

benzyldimethyldodecylamoniumchloridu, benzyldimethyltetradecylamoniumchloridu, benzyldimethylhexadecylamoniumchloridu a benzyldimethyloktadecylamoniumchloridu.

Uvedený impregnační roztok se připraví přidáním dostatečného množství monosulfonátu ftalocyaninu kobaltu a benzyldimethylalkylamoniumchloridu k deionizované vodě k získání obsahu 0,3 g uvedeného ftalocyaninu a 4,5 g kvartérní amoniové sloučeniny na 100 cm³ částic aktivního dřevěného uhlí. Obdobně se připraví impregnační disperze. Kvartérní amoniová sloučenina se použije ve formě 50% alkoholického roztoku.

Částice dřevěného uhlí se impregnují v uvedeném roztoku nebo disperzi v parní rotační sušičce, ve které setrvávají ve styku s impregnačním roztokem nebo disperzí po dobu jedné hodiny. Potom se do pláště rotační sušičky zavádí pára a kapalný podíl roztoku nebo disperze se odpaří k suchu, a to stále ve styku s částicemi aktivního dřevěného uhlí.

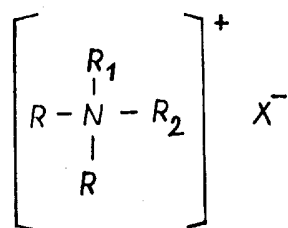
Druhá z uvedených katalytických kompozic se připraví v podstatě stejně jako první katalytická kompozice, s výjimkou, že se vypustí kvartérní amoniová sloučenina.

Petrolejová frakce se do reaktoru přivádí hodinovou prostorovou rychlostí 0,5 za tlaku 0,34 MPa vzduchu, což je dostačující k dosažení 1,5-násobného přebytku kyslíku, nezbytného k oxidaci merkaptanů obsažených v uvedené petrolejové frakci. Katalyzátorová lože byla předtím zvlhčena asi 100 ml 8% vodného roztoku hydroxidu sodného, přičemž potom vždy po 12 hodinách bylo do katalyzátorových loží přidáno 10 ml tohoto roztoku, a to ve směsi s přiváděnou petrolejovou frakcí.

Takto zpracovaná petrolejová frakce, odváděná ze spodního katalyzátorového lože, byla periodicky analyzována za účelem zjištění merkaptanové síry. V grafu na připojeném obrázku je vynesena závislost obsahu merkaptanové síry ve zpracované petrolejové frakci na provozní době reaktoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování kyselých ropných destilátů s obsahem merkaptanů uvedením do styku kyselého ropného destilátu ve směsi s oxidačním činidlem a v přítomnosti alkalického činidla s katalytickou kompozicí obsahující katalyzátor oxidace merkaptanů na bázi chelátu kovu deponovaném na pevném adsorpčním nosiči, vyznačený tím, že uvedená katalytická kompozice je rozdělena do první zpracovatelské zóny a do druhé zpracovatelské zóny, které jsou zapojeny sériově, přičemž katalytická kompozice v první zpracovatelské zóně obsahuje 1 až 50 % hmotnosti kvartérní amoniové sloučeniny a katalytická kompozice v druhé zpracovatelské zóně obsahuje kvartérní amoniovou sloučeninu readsorbovanou z proudu opouštějícího první zpracovatelskou zónu během nastartování a následného průběhu zpracování ropných destilátů, přičemž kvartérní amoniová sloučenina má následující obecný vzorec



ve kterém znamená

R uhlovodíkovou skupinu obsahující nejvýše 20 uhlíkových atomů a zvolenou z množiny zahrnující alkylovou, cykloalkylovou, arylovou, alkarylovou a aralkylovou skupinu,

R₁ alkylovou skupinu s v podstatě přímým řetězcem obsahující 5 až 20 uhlíkových atomů,

R₂ arylovou, aralkylovou a alkarylovou skupinu a

X anion.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako katalyzátoru oxidace merkaptanů na bázi chelátu kovu použije ftalocyaninu kovu.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se jako katalyzátoru oxidace merkaptanů na bázi chelátu kovu použije ftalocyaninu kobaltu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se jako katalyzátoru oxidace mer-

kaptanů na bázi chelátu kovu použije monosulfonátu ftalocyaninu kovu.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se jako katalyzátoru oxidace merkaptanů na bázi chelátu kovu použije ftalocyaninu kovu, přičemž katalytická kompozice z první zpracovatelské zóny a katalytická kompozice z druhé zpracovatelské zóny obsahují tohoto ftalocyaninu kovu 0,1 až 10 % hmotnosti.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že se jako katalyzátoru oxidace merkaptanů na bázi chelátu kovu použije ftalocyaninu kovu, přičemž katalytická kompozice z první zpracovatelské zóny a katalytická kompozice z druhé zpracovatelské zóny obsahují tohoto ftalocyaninu kovu 0,1 až 2 % hmotnosti.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že se jako kvartérní amoniové sloučeniny použije benzyldimethylalkylamoniumhydroxidu, ve kterém alkylovým zbytkem je alkylový zbytek s v podstatě přímým uhlíkovým řetězcem, obsahujícím 5 až 20 uhlíkových atomů.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačený tím, že se jako kvartérní amoniové sloučeniny použije benzyldimethylalkylamoniumhydroxidu, ve kterém je alkylovým zbytkem alkylový zbytek s v podstatě přímým uhlíkovým řetězcem, obsahující 12 až 18 uhlíkových atomů.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačený tím, že kvartérní amoniová sloučenina je zvolena ze skupiny zahrnující benzyldimethyldodecylamoniumhydroxid, benzyldimethyltetradecylamoniumhydroxid, benzyldimethylhexadecylamoniumhydroxid a benzyldimethyloktadecylamoniumhydroxid.

10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačený tím, že se jako pevného adsorpčního nosiče použije aktivního dřevěného uhlí.

11. Způsob podle bodů 1 až 10, vyznačený tím, že katalytická kompozice z první zpracovatelské zóny obsahuje 5 až 35 % hmotnosti kvartérní amoniové sloučeniny.

12. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že ropný destilát vstupující do první zpracovatelské zóny a ropný destilát opouštějící první zpracovatelskou zónu a vstupující do druhé zpracovatelské zóny se uvádějí do styku s katalytickou kompozicí první zpracovatelské zóny, resp. s katalytickou kompozicí druhé zpracovatelské zóny hodinovou prostorovou rychlostí 0,1 až 10.

