



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241057
(11) (82)

[51] Int. Cl.⁴
C 10 G 47/12/

- (22) Přihlášeno 12 05 83
(21) (PV 3334-83)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 05 82
(WP C 10 G/239 782.3)
Německá demokratická republika
(40) Zveřejněno 16 07 85
(45) Vydáno 15 08 87

(72)
Autor vynálezu

SCHÜTTER HARTMUT dipl. ing.; FRANKE HERMANN dr.;
DÜHLER ERHARD dipl. ing.; LIMMER HEINZ dipl. chem.;
HERGETH HEINZ dipl. chem.; BOHLMANN DIETER dr., SCHWEDT/O.;
BECKER KARL dr., BAD-KÖSEN; JOHN HEINO dr., HALLE/SAALE (NDR)

(73)
Majitel patentu

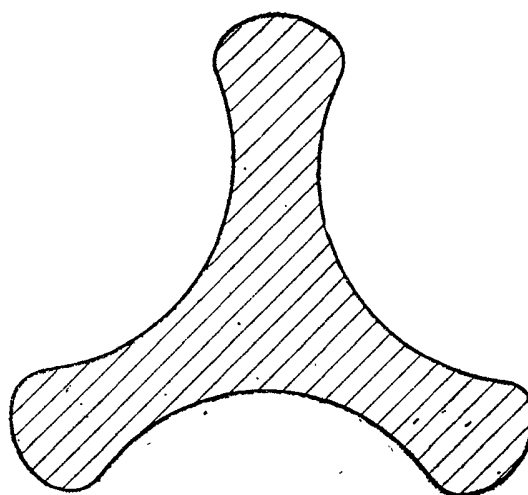
VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT, SCHWEDT/O. (NDR)

(54) Způsob hydrokatalytického zpracovávání vysokovroucích uhlovodíkových frakcí

1

2

Vynález se týká způsobu hydrokatalytického zpracovávání vysokovroucích uhlovodíkových frakcí při parciálních tlacích 1 až 8 MPa a teplotách 550 až 700 K na tvarově specifickém katalyzátoru typu oxid nikelnatý a/nebo molybdenový a kysličník hlinitý s kysličníkem křemičitým. Používá se extrudovaných katalyzátorových částic o průřezu obratlovitého tvaru, u nichž jsou průřezové plochy vymezeny širokými oblouky a tyto široké oblouky jsou vzájemně spojeny úzkými oblouky o opačném zakřivení.



Öbr. 1

Vynález se týká způsobu hydrokatalytického zpracovávání vysokovroucích uhlovodíkových frakcí primárních a/nebo sekundárních naftových zpracování za účelem jejich hydrorafinace a/nebo jejich předúpravu na vsázkové produkty pro katalytické štěpení.

Pro hydrokatalytické zpracování vysokovroucích uhlovodíkových frakcí primárních a/nebo sekundárních naftových zpracování získává v současné době na významu vedle „jednoduché“ hydrorafinace ke snižování obsahu síry k výrobě složek motorové nafty a/nebo topných olejů s nízkým obsahem síry, hydrokatalytická předúprava těžších frakcí k výrobě vhodných vsázkových produktů pro katalytické štěpení. Takové způsoby mají plnit řadu funkcí na zpracováváním substrátu za účelem získání rafinačních znaků, příznivě ovlivňujících zpracování ve štěpných zařízeních. Přitom je trvalá snaha o udržení nízkých technických a technologických nákladů na tuto předúpravu k dosažení vysoké ekonomičnosti celé výroby.

Známe způsoby, popsané například v DD-PS 148 887, DD-PS 104 809, DE-OS 19 22 161 a v Hydr. Proc. 59 (1980), pracují při tlacích 3,5 až 10 MPa, teplotách 620 až 700 K, poměru plynu a produktu 350 až 500 m³. N./m³, zátěži katalyzátoru 0,5 až 10 m³ suroviny na m³ katalyzátoru za hodinu, velikosti katalyzátorových částic 0,8 až 3,2 mm a 1 až 5 katalyzátorovými.

Podle AICHE Journal, svazek 21, č. 2 z března 1975, str. 209 až 228, jsou běžně používaná katalyzátorová lože s výškou 3 až 6 metrů a o průměru až 3 m. Za maximální výšku lože se naproti tomu považuje 6 až 8 metrů, přičemž zvláště při zpracování těžkovroucích frakcí dochází k obtížím při rozdělování směsi plynu a kapaliny podél průřezu reaktoru a není možno zmenšovat spotřebu vysoce legovaných materiálů pro konstrukci reaktorů. Rovněž je nutno používat vzhledem k rozdělování směsi plynu a kapaliny, zvláště při zpracování vysokovroucích viskózních naftových frakcí, relativně vysoké rychlosti plynu a relativně malé rychlosti kapalně fáze. V krajním případě dochází při použití příliš nízkých rychlostech plynu a příliš vysokých rychlostech kapaliny k zahlcení a tím k zastavení provozu. Podle uvedeného AICHE Journal se dosud používané lineární rychlosti kapalně fáze při zpracování těžkých plynových olejů, vztaheno na prázdný průměr reaktoru, pohybují od 0,83 do maximálně 8,3 mm/s a lineární rychlosti plynu obsahujícího vodík od nejméně 357 do 536 cm/s. Z toho důvodu není možno použít větší kapalinovou zátěž, menší plynovou zátěž a štíhlejší reaktor.

Použité katalyzátory jsou v podstatě tvořeny sloučeninami Ni/Mo- a Co na Al₂O₃ — nosiči, obsahujícím SiO₂.

Dále je známo, že se používají katalyzátory specifické formy s velmi rozdílnými geometrickými tvary k dosažení malých tlako-

vých ztrát v reaktoru a vysokých kapalinových zátěží.

Jsou uváděny tvary katalyzátorových částic, například „plášť“, „trojlístek“ (DE-OS č. 2 354 330), „hvězda“ (EU-PS 8424), „prsten“, „věnec“, „C-tvar“ (US-PS 36 74 680). Společným znakem všech těchto tvarů jsou úhly a pukliny nebo dutiny. Tvarové obrysy vykazují tudíž drážky, kterými uhlovodíkový olej protéká, nebo tuhé prostory, ve kterých se uhlovodíkový olej hromadí. To má za následek tvorbu relativně nevyrovnaného olejového filmu na katalyzátoru s nepříznivými důsledky pro přenos hmoty i energie a pro výměnu mezi kapalinou a plynou fází.

Pro hydrokatalytické zpracování platí, že v důsledku horšího využití katalyzátorového jádra je nutno volit ostřejší reakční podmínky, jako je tlak, teplota a malá zátěž surovinou, což napomáhá vzniku vedlejších reakcí a změnám v katalyzátoru. Tím se zvyšují náklady (provozně-investiční), popřípadě jsou nedokonalé plněny funkce, očekávané od způsobu, jako je rychlost odbourávání heteroelementů, kovů a koksovtvorných látek a změny uhlovodíků, což má nepříznivý vliv na katalyzátor, použitý v následném štěpném zařízení, popřípadě probíhá štěpení nedokonale.

Cílem vynálezu bylo nalézt výkonný způsob hydrokatalytického zpracování vysokovroucích uhlovodíkových frakcí, vykazující oproti známým způsobům zlepšené technickoekonomické parametry u rafinátů, výhodně zpracováváných v katalytických štěpných zařízeních a/nebo s výhodou používaných jako příměsi topných olejů a/nebo motorové nafty.

Vynález řeší úkol nalezení tvarově specifických katalyzátorových částic pro hydrokatalytické zpracování vysokovroucích uhlovodíkových frakcí pro výrobu kvalitativně zlepšených rafinátů.

Tento úkol je podle vynálezu vyřešen tak, že se hydrokatalytické zpracování vysokovroucích uhlovodíkových frakcí primárních a/nebo sekundárních naftových zpracování provádí na katalyzátoru s částicemi s průřezem ve tvaru obrátle, tvořeného kombinací 3 až 5 hmot. % kysličníku nikelnatého a/nebo 8 až 15 hmot. % kysličníku molybdeničitého a/nebo kysličníku hlinitého s obsahem kysličníku křemičitého s katalytickým povrchem 150 až 300 m²/g a průměrem pórů 40 až 200 Å, přičemž makroporézní podíl s průměrem pórů 20 až 60 mm nečiní více než 1 až 5 % celkového objemu pórů, při o sobě známých podmínkách, jako je parciální tlak H₂ 1 až 8 MPa, teplota 550 až 700 K, náklad suroviny 1 až 10 m³/m³ hod. a poměr plynu a produktu 80 až 1 000 m³ i. N./m³. Podle vynálezu se použijí extrudované katalyzátorové částice, jejichž obvodové plochy průřezu jsou ohraničeny širokými oblouky, spojenými úzkými oblouky opačného zakřivení.

Přímé provazce sloučenin procházejí mezi body na širokých obloucích vně geometrických těles.

Katalyzátorové částice umožňují u sloučeniny se specifickými katalyzátorovými vlastnostmi nastavení lineární rychlosti kapalné uhlíkové fáze, vztaženo na prázdný průřez reaktoru, v rozsahu 3 až 20 mm/s a lineární rychlosti plynné fáze při standardních podmínkách 100 až 360 cm/s. Přitom je možno použít katalyzátorová lože o výšce do 15 m.

Ukázalo se jako účelné použití katalyzátorových částic, jejichž tvar obratlového průřezu je tvořen třemi až čtyřmi rameny, ohraničenými převážně konkávně zakřivenými obvodovými plochami a vykazujícími opsaný průměr 1,3 až 8 mm. Katalyzátorové částice vykazují poměr mezi konkávně a konvexně zakřivenými povrchovými obvodovými plochami 1 : 1 až 100 : 1, přičemž radián zakřivení konkávních a konvexních obvodových ploch je v poměru od 0,5 : 1 do 20 : 1.

Katalyzátor v pokusné sérii:	A	B	C
NiO, %	3,6	3,3	3,4
MoO ₃ , %	12,8	12,9	12,7
hlinitý nosič, %	83,6	83,8	83,9
obsah SiO ₂ v nosiči, %	1,7	2,0	1,8
povrch, m ² /g	231	228	244
střední průměr póru, Å	64,4	67,4	65,2

Katalyzátor podle vynálezu, použitý v pokusné sérii C, měl obratlovitý průřez se třemi výběžky. Opsaný průměr činil 1,6 mm;

Příklad provedení

Katalyzátor podle vynálezu, ve tvaru výliský podle obr. 1 a 2, byl použit k hydrorafinaci vakuového destilátu a porovnán se známými Ni/Mo katalyzátory ve tvaru provazce a ve tvaru trilobním — trojlístkovém (tabulka 1). Jako vsázkový produkt bylo použito vakuového destilátu romašovskinského typu s následujícími hodnotami:

Hustota při 293 K	0,905 cm ³ /g
Obsah síry	1,85 %
Viskozita při 50 °C	24,31 mm ² /s
Destilace:	
10 %	655 K
50 %	699 K
90 %	792 K

V pokusných sériích A, B a C použité katalyzátory jsou chemicky a fyzikálně charakterizovány takto:

tímto výrazem je označován průměr *d* myšlené kružnice (srov. připojený obr. 3).

Tabulka 1

Pokus	A ₁	B ₁	C ₁	A ₂	B ₂	C ₂	B ₃ *
Katalyzátor	2 mm provazec	1,6 mm trilobní	1,6 mm obratlovitý	2 mm provazec	1,6 mm trilobní	1,6 mm obratlovitý	1,6 mm trilobní
Množství vsázky v m ³ /hod	20	20	20	80	80	80	80
Oběhové množství plynu v m ³ v normál. stavu/hod.	28 000	28 000	28 000	18 000	18 000	1 800	64 000
Objem katalyzátoru v m ³	10	10	10	20	20	20	27,6
Vstupní teplota reaktoru v K	623	623	623	643	643	643	643
Parciální tlak vodíku čerstvého plynu v MPa	5	5	5	5	5	5	5
Obsah síry v rafinátu v %	0,34	0,27	0,20	0,65	0,51	0,17	0,17
Ztráta tlaku v reaktoru v MPa	0,09	0,07	0,04	0,28	0,15	0,06	0,065
Rychlost kapalné fáze v mm/s	2,77	2,77	2,77	11,11	11,11	11,11	4,83
Rychlost plynné fáze v cm/s	388,8	388,8	388,8	250	250	250	386,5
Výška katalyzátorového lože v m	5	5	5	10	10	10	6
Vnitřní průměr reaktoru v m	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	2,42

* Interpolováno z pokusných údajů k nastavení na obsah síry 0,17 % a na přibližně stejnou ztrátu tlaku jako u C₂

Porovnáním pokusů A₁, B₁ a C₁ je patrné, že katalyzátor podle vynálezu vykazuje sice nejmenší obsah síry v rafinátu, avšak rozdíl u zvolených sloučenin nejsou tak průkazné, jako při porovnání pokusů A₂, B₂ a C₂. V pokusech A₂, B₂ a C₂ byly zvoleny podstatně obtížnější podmínky a větší zařízení, motivované ekonomickými důvody. V tomto případě je výhoda řešení podle vynálezu zvláště patrná. Pokud byl při vsázce trilobů o velikosti 1,6 mm docílen stejný rafinační stupeň jako v pokusu C₂, je nutno dodržet podmínky, uvedené v příkladu B₃. Ze 3,5násobné oběhové rychlosti u B₃ v porov-

nání s C₂ vyplývá podstatně vyšší spotřeba energie. Nutná změna rozměru reaktoru, popsaného v pokusu B₃, znamená o 37 % vyšší spotřebu materiálu na válcovité těleso, neboť tloušťka stěny reaktoru je přímo úměrná jeho průměru. V mnoha případech dochází již při středních kapacitách zařízení k dosažení limitních rychlostí, takže je nutno použít několik paralelně spojených zařízení. To má za následek vyšší spotřebu materiálu a energie a provozní obtíže. Tyto problémy řeší předmět předkládaného vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

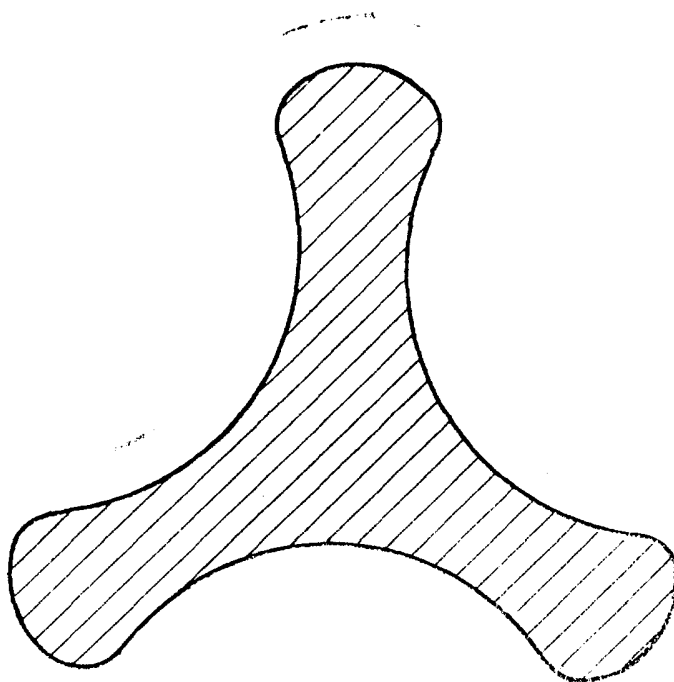
1. Způsob hydrokatalytického zpracovávání vysokovroucích uhlovodíkových frakcí při parciálním tlaku vodíku 1 až 8 MPa, teplotě 550 až 700 K, vsázce suroviny 1 až 10 m³/m³ h a poměru plyn/produkt 80 až 1 000 m³ v normálním stavu/m³ za přítomnosti tvarově specifického katalyzátoru, tvořeného kombinací 3 až 5 hmot. % kysličníku nikelnatého a/nebo 8 až 15 hmot. % kysličníku molybdenového a 80 až 90 hmot. % nosiče sestávajícího z kysličníku hlinitého s obsahem 0,3 až 3 hmot. % kysličníku křemičitého, s katalyzátorovým povrchem 150 až 300 m²/g a průměru pórů 40 až 200 Å, vyznačený tím, že se používá extrudovaných katalyzátorových částic o průřezu obratlovitého tvaru, u kterých průřezové plochy jsou vymezeny širokými oblouky, které jsou

vzájemně spojeny úzkými oblouky opačného zakřivení.

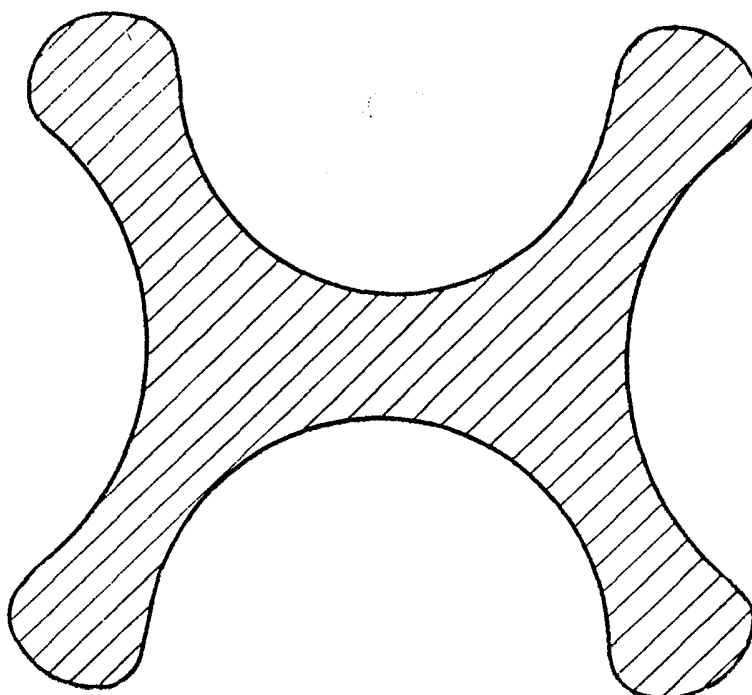
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že průřez katalyzátorových částic obratlovitého tvaru je tvořen třemi až čtyřmi výběžky, přičemž jsou tyto katalyzátorové částice vymezeny převážně konkávně zakřivenými povrchy a opsaný průměr činí 1,3 až 8 mm.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se používá katalyzátorových částic, které mají poměr konkávně zakřivených povrchů ku konvexně zakřiveným povrchům 1 : 1 až 100 : 1 a poloměry zakřivení konkávních a konvexních povrchů v poměru 0,5 : 1 až 20 : 1.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že podíl makropórů katalyzátorových částic v průměru pórů >20 až 60 nm činí 1 až 5 % celkového objemu pórů.

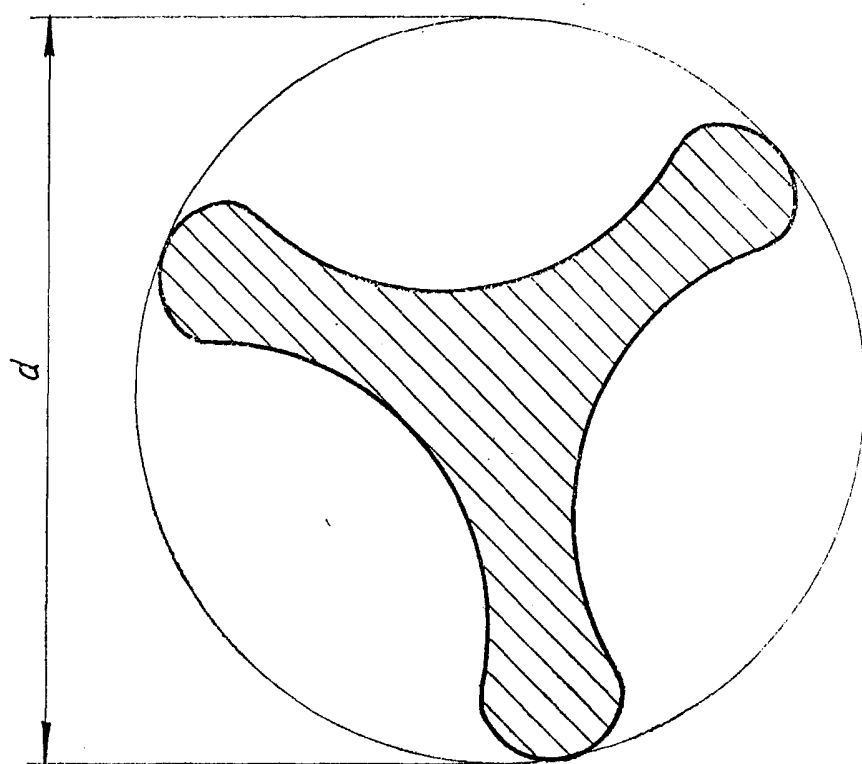


Obr. 1



Obr. 2

241057



Обр. 3