

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 972

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 45/08

(21) PV 3576-88.G

(22) Přihlášeno 26 05 88

(40) Zveřejněno 12 07 89

(45) Vydáno

(75)
Autor vynálezu

KLEMPA VLADIMÍR ing., BRATISLAVA
ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV
KOLLÁRČIK EINAR ing.,
CIBÍČEK JOZEF ing., BRATISLAVA
HABLE KURT, LITVÍNOV

(54)

Způsob společného odstranění mono-
a diolefinů ze sirných aromatických
koncentrátů

(57) Hydrogenace BTX-fракce obsahující monoolefiny a sirné sloučeniny znečištěné diolefiny včetně vinylaromátů a indenů na Co-Ni-Mo-sulfidickém katalyzátoru, jehož aktivita a stabilita byla zvýšena kombinací kobaltu a niklu a dvěma způsoby vnášení aktivních kovů. Při postupu se odstraňují olefiny i síra při teplotách o 20 až 50° C nižší proti jiným používaným typům katalyzátorů, jejichž aktivní složky byly vneseny do katalyzátoru jedním způsobem při standardních dvojkombinacích.

Vynález se týká způsobu společného odstranění mono a diolefinů ze sirných aromatických koncentrátů získaných pyrolýzou kapalných uhlovodíků, přičemž se proces provádí pod tlakem a za zvýšených teplot za přítomnosti trimetalického nízkotepeelným způsobem formovaného katalyzátoru, obsahujícího sulfidy kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy s vysokou aktivitou a stabilitou danou složením a úpravou vnášením složek na nosič, aktivní aluminu. Produkt hydrogenace je vhodný pro výrobu čistých aromatických uhlovodíků zvl. C_6 až C_8 , extrakcí a redestilací se sníženou spotřebou perkolační čistící hlíny.

Hlavním zdrojem benzenu, toluenu a xylenů jsou vedle katalytického reformátu kapalně produkty pyrolýzy uhlovodíků zvláště benzinového destilačního rozmezí nebo případně rozmezí teploty bodu varu až do 360 , resp. 540°C . Při pyrolýze vznikají vedle aromatů nenasycené uhlovodíky, jednak s jednou nebo více dvojnými vazbami, jednak také acetylenické struktury i vinylaromáty, zvláště styren a homology. Ačkoliv "studená" hydrogenace v kapalně fázi na Pd nebo Ni-katalyzátorech je efektivní, zůstává v produktu vedle nereagujících monoolefinů také část diolefinů, vinylaromátů případně indanů nezhydrogenována. Při následující hydrogenaci v plynné fázi je nutno totálně odstranit síru a z vysokého procenta monoolefinů. Reaktivní dieny, vinylaromáty a indany snadno přecházejí při zahřívání na kondenzáty vysokouhlíkaté struktury blízké se kokou. Při obvyklých podmínkách hydrogenace na bisulfidických katalyzátorech se rychle tvoří koks; aktivita katalyzátoru klesá, teploty se zvyšují, čímž se tvorba koksu urychluje. Katalyzátor je nutno regenerovat, což přináší ztrátu časového fondu jednotky, zhoršuje se kvalita vyráběných aromatů i nearomatických rafinátů, v nichž se koncentrují olefiny.

Nyní byl vyvinut způsob společného odstranění mono a diolefinů ze sirných aromatických koncentrátů získaných pyrolýzou kapalných uhlovodíků a následující selektivní studenou hydrogenací, pod tlakem vodíku za zvýšených teplot na katalyzátorech obsahujících sulfidy kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy spočívající podle vynálezu v tom, že se aromatické koncentráty vroucí v rozmezí 60 až 160°C obsahující do 5% hmot. diolefinů a do 25% hmot. monoolefinů vedle benzenu, toluenu a C_6 aromatů, s obsahem do $1\ 000$ ppm sirných sloučenin, uvádějí při teplotě 220 až 340°C , pod tlakem $2,5$ až $4,0$ MPa a objemovou rychlostí $0,5$ až $2,0\ \text{h}^{-1}$ za přítomnosti vodíkového plynu obsahujícího 60 až 90% obj. vodíku vedle C_1 až C_4 nasycených uhlovodíků, v objemovém poměru ke kapalným uhlovodíkům 100 až $1000 : 1$ na trimetalický katalyzátor, obsahující na gama-alumině sulfidy molybdenu, niklu a kobaltu v sumární koncentraci 15 až 25% hmot. přičemž hmotnostní poměr prekurzorů oxidů $\text{MoO}_3 : \text{NiO} : \text{CoO}$ je $18 : 1$ až $4 : 1$ až 4 , výhodně $14 : 2,5 : 2,5$, z čehož 25 až 75% je na nosič naneseno sycením vodným roztokem solí kovů. Hydrogenace probíhá ve dvou až třech za sebou zařazených stupních, jejichž objemy jsou v poměru 1 až $2 : 1$, popřípadě 1 až $2 : 1 : 1$ až 2 a vstupní teploty jsou o 5 až 70°C postupně vzestupné. Katalyzátor se s výhodou připravuje tak, že část solí kovů dodanou sycením tvoří výhodně soli některé ze dvojic uvedených kovů, zvláště molybdenu a niklu. Sulfidy molybdenu, niklu a kobaltu vznikají zahříváním oxidů kovů na aktivní gama alumině za přítomnosti vodíku a sirovodíku od teploty 20 až 150°C do teploty 320 až 400°C s prodlevami v rozmezí teplot 100 až 150°C , 200 až 250°C a při 320 až 350°C do průniku sirovodíku katalytickým ložem.

Rozborem nového způsobu vyniknou hlavní nové rysy, z nichž nejvýznamnější je využití trimetalického katalyzátoru ve formě sulfidů kovů, které jsou vpraveny na aktivní nosič dvěma způsoby. Tím se dosáhne bifunkčnosti katalyzátoru způsobující odsíření a hydrogenaci olefinů, přičemž vysoká aktivita omezuje při nízkých vstupních teplotách tvorbu koksu z diolefinů. Nový způsob převádí sirný aromatický koncentrát s olefiny a dieny na prakticky zcela nasycený bezsirný produkt, a to při nižších teplotách s vyšší objemovou rychlostí a případně také i s nižším poměrem vodíku k uhlovodíkům. Nízká reakční teplota prodlužuje pracovní cykly a také celkovou životnost katalyzátoru.

V níže uvedeném příkladě se to dokládá na vzorových podmínkách.

Příklad

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

Síření katalyzátoru se provedlo zahříváním s cirkulujícím plynem obsahujícím okolo 1 % obj. H_2S ve vodíku s čtyřhodinovými prodlevami při $120^\circ C$, $220^\circ C$ a $350^\circ C$ do průrazu H_2S za reaktor. Katalyzátor A byl podle doporučení výrobce zahříván dále na $410^\circ C$, kde se též dodržela časová prodleva 4 hodiny.

K pokusu se použila BTX frakce z pyrolýzního benzinu s bodem varu 70 až $155^\circ C$, Br. číslem 16,4 g Br/100 g a dienovým číslem 3,1 g D_2 /100 g. BTX frakce měla dále 213 ppm S.

Při dále uvedených konstantních podmínkách se vyzkoušel vliv teplot na odsíření a na hydrogenaci nenasycených sloučenin.

Podmínky: tlak 3,0 MPa prosazení 1 a 2 h^{-1}
 cirkulace plynu - 500 objemů / objem BTX
 (obsah H_2 - 98 % obj.)
 teploty 275 až $375^\circ C$

Tabulka 1

Složení zkoušených katalyzátorů

Katalyzátor Charakteristika	A běžný	B podle vynálezu
složení „hmot.		
MoO_3	12,5	13,2
CoO	3,5	2,1
NiO	0	2,1
způsob dodání	jen koprecipitací	podle vynálezu ⁺
kovů		

+ 63 % kovů při přípravě nosiče

35 % sycením vyčištěného meziproduktu solení molybdenu (VI) a niklu(II).

V tabulce 2 jsou porovnány úrovně hydrogenace BTX frakce na obou katalyzátorech, způsobem standardně používaným a podle vynálezu.

Z tabulky vyplývá, že způsob podle vynálezu vykazuje lepší výsledky při nižších teplotách a s vyšší objemovou rychlostí. Snížení teploty představuje též záruku prodloužení procesních period a životnosti katalyzátoru.

Podobně se porovnaly další katalyzátory, v nichž byl např. jen Ni a Mo nebo byly částečně syceny Co - Mo. Žádný z nich nedosáhl aktivity katalyzátoru B.

Katalyzátor A byl též nasazen v provozní jednotce o kapacitě cca 150 kt/r a byl zaměněn katalyzátorem B. Výsledkem bylo snížení teploty v prvním a ve druhém za sebou zařazených reakčních stupních o 60, resp. $20^\circ C$ při stejné úrovni odstranění dienů, monoolefinů a síry. Bylo možno zvýšit objemové zatížení katalyzátoru o 10 % a snížit cirkulaci plynu o 20 až 30 %.

Tabulka 2

Hydrogenace BTX frakce na katalyzátorech A a B

Katalyzátor	A				B					
Reakční teplota °C	325		375		300		325		375	
Prosažení h ⁻¹	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Produkt:										
S ppm	1,2	6,7	1,0	3,2	0,5	0,5	0,5	0,6	0,3	0,5
Br.č.gSr/100ml	1,0	3,1	0,3	4,1	0,1	0,3	0,07	0,2	0,11	0,37
dien.číslo										
gJ ₂ /100 ml	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob společného odstranění mono- a diolefinů ze sirných aromatických koncentrátů získaných pyrolýzou kapalných uhlovodíků a následující selektivní studenou hydrogenací, pod tlakem vodíku za zvýšených teplot na katalyzátorech obsahujících sulfidy kovů VI. a VIII. skupiny periodické soustavy na nosiči, vyznačený tím, že se aromatické koncentráty vroucí v rozmezí 60 až 160° C obsahující do 5 % hmot. diolefinů a do 25 % hmot. monoolefinů vedle benzenu, toluenu a C₆aromátů, s obsahem do 1 000 ppm sirných sloučenin, uvádějí při teplotě 220 až 340° C pod tlakem 2,5 až 4,0 MPa a objemovou rychlostí 0,5 až 2,0 h⁻¹ za přítomnosti vodíkového plynu, obsahujícího 60 až 98 % obj. vodíku vedle C₁ až C₄ nasycených uhlovodíků, v objemovém poměru ke kapalným uhlovodíkům 100 až 1000 : 1 na trimetalický katalyzátor obsahující na aktivní gama-alumině sulfidy molybdenu, niklu a kobaltu v sumární koncentraci 15 až 25 % hmo., přičemž hmotnostní poměr prekurzorů oxidů MoO₃ : CoO je 18 : 1 až 4 : 1 až 4, výhodně 14 : 2,5 : 2,5, z čehož 25 až 75 % je na nosič nanášeno sycením vodným roztokem solí kovů.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hydrogenace probíhá ve dvou až třech za sebou zařazených stupních, jejichž objemy jsou v poměru 1 až 2 : 1, popřípadě 1 až 2 : 1 : 1 až 2 a vstupní teploty jsou o 5 až 70 ° C postupně vzestupné.