ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242 381

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 05 84
(21) PV 3322-84

(51) Int. Cl.[4]
C 10 G 45/00

(40) Zveřejněno 31 08 85
(45) Vydáno 01 12 87

(75)
Autor vynálezu

KOPECKÝ IVAN ing., PRAHA, JASANSKÝ ZDENĚK, LITVÍNOV;
STRÁŽNICKÝ KAREL ing., DOBROMĚŘICE, ANDRUS LUDVÍK;
KUBIČKA RUDOLF doc.ing.CSc., KRATOCHVÍL VÁCLAV;
NOVOTNÝ JINDŘICH, LITVÍNOV, VETÝŠKA JOSEF ing.;
LOUKOTA JIŘÍ, MOST

(54) Způsob provádění hydrogenačních procesů

Způsob provádění hydrogenačních pochodů s velkým reakčním teplem, jako např. hydrogenace oxo-aldehydů, hydrogenace atmosférického plynového oleje nebo vakuovaných frakcí, které probíhají při tlaku nad 5 MPa, za přítomnosti plynu, obsahujícího 75 až 90 %, výhodně 80 až 85 % vodíku.

242 381

Vynález se týká způsob provádění hydrogenačních pochodů s velkým reakčním teplem.

Pro většinu hydrogenačních procesů vyznačujících se velkým reakčním teplem se obvykle používá technicky čistý vodík, obsahující min. 97,5 % H_2. Tento vodík se vyrábí účelově z plynu získaného parním reformováním zemního plynu, parciální oxidaci ropných zbytků apod. Vzhledem k členitosti technologie vyrábějící technický vodík zahrnující vypírku CO_2 a H_2S, vysokoteplotní a nízkoteplotní konversi, metanizaci apod. je výrobní cena účelově vyráběného vodíku vysoká; nákup tohoto vodíku významně ovlivňuje ekonomii celého hydrogenačního stupně.

To platí pro řadu hydrogenačních pochodů, jako např. hydrogenaci oxo-aldehydů na příslušné alkoholy, pro hydrogenaci benzenu na cyklohexan, pro hydrogenační úpravu atmosférického plynového oleje určeného pro pyrolýzu na etylen, při které se snižuje obsah aromátů z např. hodnoty 25 % na hodnotu 5 až 10 % a podobně..

Nyní bylo zjištěno, že hydrogenační procesy s velkým reakčním teplem, jako je například hydrogenace oxo-alkoholů, hydrogenace atmosférického plynového oleje určeného pro pyrolýzu, hydrogenace vakuových frakcí na surovinu pro výrobu mazacích olejů, které probíhají při tlacích nad 5 MPa, lze provádět hydrogenačním plynem s obsahem vodíku 75 až 90 %, s výhodou 80 až 85 %. Vhodné vlastnosti má např. vodík z reformování benzínových frakcí na frakci obohacenou aromáty.

Odpadní vodík z reformování benzínů na autobenzín zkomprimovaný na tlak 9 až 25 MPa dobře nahrazuje dosud používaný 97,5 %-ní vodík, účelově vyráběný např. z generátorového plynu získaného parciální oxidací ropných zbytků, a to při hlubším zhodnocení ropy i dehtové suroviny.

Byla sledována kvalita odpadajícího vodíku z reformování. V následující tabulce jsou uvedeny zjištěné obsahy vodíku, a to v hodnotách: průměr, maximum a minimum:

sledované období v měsících	obsah vodíku v % obj. průměr	maximum	minimum
leden	84,6	-	-
únor	84,5	88,1	82,9
březen	83,2	83,8	82,2
duben	-	83,5	-
květen	82,5	86,4	80,0
červen	82,3	84,0	80,7
červenec	83,6	85,3	81,8
srpen	81,8	84,0	79,3

Souhrně lze uvést, že obvyklý obsah vodíku v odpadním vodíku z reformování lze uvažovat v rozmezí 80 až 85 %.

Při ekonomickém hodnocení se projeví příznivě okolnost, že odpadní vodík z reformování se oceňuje podle svého kalorického obsahu, zatímco u účelově vyráběného vodíku se vyčíslují jeho výrobní náklady. Pro praxi to znamená, že odpadní vodík je asi 3x levnější, a to se u procesů s vysokou specifickou spotřebou vodíku významně projeví. Výhodné je využití odpadního vodíku zejména tam, kde je k dispozici stávající kompresor na kompresi odpadního vodíku, např. ze sacího tlaku 2,7 MPa.

Dosud se obvykle používal vodík z reformování jen pro hydrogenační rafinaci ropných destilátů, jako benzínu, petroleje, motorové nafty, probíhající při tlaku do 5MPa, kde tepelné zabarvení je malé.

Nyní bylo propracováno použití tohoto odpadního vodíku z reformování ve stávajících výrobních technologiích. Jediná technologická změna u vybraných zavedených postupů spočívá v tom, že se místo odběru 97,5_%_ního technického vodíku odebírá z části nebo úplně kompromivaný odpadní vodík z reformování.

Při hydrogenaci oxo-aldehydů, jako např. n-butyraldehydu, i-butyraldehydu, 2-etylhexanalu, se záměna technického vodíku za vodík z reformování projeví technologicky pozitivně. Tak např. při hydrogenaci n-butyraldehydu na n-butylalkohol, která se provádí při pracovním tlaku 10 MPa a kde se jako katalyzátor používá nikl na křemelině, se obvykle pracuje v teplotním rozmezí 70 až 170 °C, případně 190 °C. Reakční produkt zůstává za těchto podmínek v kapalné fázi. Pro hladký průběh hydrogenace je nutný plynulý odvod reakčního tepla, kterého se dosahuje jednak ředěním nástřiku, jednak zvýšeným množství recirkulovaného vodíku.

Při aplikaci odpadního vodíku z reformování je množství odvedeného tepla, vyčíslené na 1 m_n^3 vyšší než při hydrogenaci s technickým vodíkem. Je to zřejmé z údajů v následující tabulce, vyčíslených pro teplotní rozmezí 90 až 170 °C. Při vyčíslení byly použity tabelované hodnoty c_p pro H_2, CH_4, C_2H_6 a C_3H_8.

Vstupní vodík v % obj.

	čistý	technický	cirkulační	odpadní vodík z reformování	recirkulovaný
H_2	100	97,5	93	83	70
CH_4		2,5	7	9	15,9
C_2H_6				5	8,8
C_3H_8				3	5,3

Enthalpie pro teplotní rozmezí 90 až 170 °C

kJ/m_n^3	104,2	105,4	107,6	125,7	138,8
Index	100	101	103	120	133

Pro praxi to znamená, že lze snížit množství cirkulačního vodíku, případně pracovat i bez recirkulace hydrogenačního plynu, rovněž lze při zachování stejné cirkulace jako pro technický vodík zvýšit koncentraci aldehydu v nástřiku, a tím zvýšit výkon reaktoru.

Stejně je výhodné využití odpadního vodíku při výrobě olejových hydrogenátů mírným hydrokrakováním vakuových plynových olejů při tlacích např. 22 až 24 MPa, při hydrogenaci dehtové suroviny ve směsi s ropnými destiláty nebo při hydrogenaci jiných směsných surovin.

Postup podle vynálezu je osvětlen v následujících příkladech.

Příklad 1 - Hydrogenace n-butyraldehydu na n-butanol

Tabulka 1

Složení vstupního odpadního vodíku z reformování

H_2	82,9 % obj.
N_2	0,3
CH	8,6
C_2H_6	4,7
C_3H_8	2,3
C_4H_{10}	0,9
C_5H_{12}	0,3

Vstupní odpadní vodík z reformování o složení uvedeném v tabulce 1 a o spec. hmotnosti 0,286 kg/m^3_n byl veden přes pojistný adsorber naplněný tvarovaným ZnO nebo katalyzátorem pro nízkoteplotní konversi do pístového kompresoru; ze sacího tlaku byl vodík komprimován na 15 až 17 MPa.

Tabulka 2

Reakční podmínky		vstupní vodík technický	vstupní vodík odpadní z reformování
tlak	vstup MPa	9,8	9,8
	výstup MPa	9,2	9,2
teplota	vstup °C	70 až 110	70 až 110
	výstup °C	150 až 170	150 až 170
Prosazení nástřik ředěného aldehydu m^3/m^3 katalyzátoru za hodinu		1,4 (konc.28 % ald)	1,4 (konc.28 % ald)[1]
			1,4 (konc.31 % ald)[2]
Množství vodíku m^3_n/h čerstvý		500	700

	vstupní vodík	
	technický	odpadní z reformování
Množství vodíku m_n^3/h		
cirkulovaný	3 700	2 850 [1]
		4 000 [2]

Příklad 2 - Hydrogenace 2-etylhexenalu

Vstupní odpadní vodík z reformování byl o obdobném složení jako v tabulce 1.

Tabulka 3

Reakční podmínky:		vstupní vodík	
		technický	odpadní z reformování
tlak	vstup MPa	9,8	9,8
	výstup MPa	9,1	9,1
teplota	vstup °C	70 až 110	70 až 110
	výstup °C	150 až 170	150 až 170
Prosazení nástřik ředěného aldehydu obs. 28 % aldehydu m^3/m^3		1,15	1,15
Množství vodíku m_n^3/h			
čerstvý		1 000	1 000
cirkulovaný		13 000	9 900

Při zvýšení cirkulace odpadního vodíku na hodnotu 13 000 m_n^3/h lze zvýšit v nástřiku koncentraci aldehydu na 31 %.

Při zkouškách bylo opakovaně zjištěno, že použití odpadního vodíku se nijak neprojevilo při vlastní hydrogenaci n-butyraldehydu.

V reakčním produktu byl obsah nezreagovaného aldehydu stejný jako při hydrogenaci s technickým vodíkem, tj. v rozmezí 0,02 až 0,3 % hmot. podle aktivity použitého katalyzátoru.

Odpadní vodík odpouštěný z hydrogenace oxo-aldehydů má tlak kolem 9 MPa, který je dostatečně vysoký pro jeho použití pro další aplikace.

Tento odpadní vodík z hydrogenace oxo-aledehydů, zkomprimovaný ve výrobně oxonace na tlak 10 až 25 MPa, lze používat i pro další hydrogenace, které vyžadují vodík o tlaku vyšším než 5 MPa.

Příklad 3 - Výroba olejových hydrogenátů mírným hydrokrakováním vakuových plynových olejů při tlaku 22 až 24 MPa na katalyzátoru Cherox 34 03

Dosud činila obvyklá hodinová spotřeba 97,5 % ního vodíku 4 000 až 6 000 m_n^3. Při zkouškách byl část technicky čistého vodíku nahrazena tlakovým odpadním vodíkem, při čemž odběr tohoto odpadního vodíku dosáhl až 3 500 m_n^3/h. Směs obou plynů byla vedena do stávajícího zařízení a bylo konstatováno, že provedená změna neměla nežádoucí vliv na kvalitu získaného hydrogenátu.

V následující tabulce jsou uvedeny vybrané analytické ukazatele, zjištěné při zkouškách, které se prakticky neliší od analytických údajů při hydrogenaci s technicky čistým vodíkem.

Tabulka 4

Viskozita suroviny mm^2/sec při 100°C	19,7		
výtěžek neodparafinovaného hydrogenátu % hm., počítáno na odtah	80	71	52
viskozita odparafinovaného oleje při 100°C mm^2/sec.	9,5	10,3	11,8
viskozitní index	88,5	90,5	97

Specifická spotřeba vodíku je v rozmezí 250 až 270 m_n^3/t nástřiku. Regulace teploty v hydrogenačním zařízení je při použití odpadního vodíku a jednotlivých směsí bez potíží.

Příklad 4 - Hydrogenace dehtové suroviny ve směsi s ropnými destiláty

Při využití odfenolovaného dehtového benzínu a rektisolových benzínů z tlakového zplyňování uhlí je nutné pro vlastní rafinační postup a pro lepší využití instalovaného hydrogenačního zařízení ředění ropnými frakcemi.

Při této rafinaci je možné obvyklou spotřebu technického vodíku v množství 1 500 až 2 000 m^3_n/h zčásti nebo úplně nahradit komprimovaným odpadním vodíkem; průběh hydrogenační rafinace se nezmění.

Směsná surovina o složení

35 % odfenolovaného dehtového benzinu 70 až 225 °C
14 % rektisolového benzínu z tlakového zplyňování uhlí
32 % ropné frakce asi v rozmezí motorové nafty
19 % ropného petroleje

byla hydrogenována na katalyzátoru Cherox 3600 při teplotách 360 až 390 °C. V následující tabulce jsou uvedeny analytické hodnoty.

Tabulka 5

hydrogenace při odběru	nástřik	odtah techn.vodíku	odtah odp.vodíku
hustota kg/m^3	834	808	808
Začátek destilace °C	83	89	89
konec destilace °C	355	354	354
fenoly mg/l	1900	11,6	12
zásady mg/l	1500	-	-
Br číslo	17,2	-	-
aromáty % hm.	32,1	23	23
síra	0,8 % hm.	195 ppm	199 ppm

Příklad 5 - Hydrogenace ropné suroviny, směsi těžkého benzinu, petroleje a atm. plynového oleje při současném odsíření a snížení obsahu aromátů

Jako katalyzátor se používá katalyzátor Cherox 3600. Pracuje se při tlaku 20 až 22 MPa a při teplotách 370 až 380 °C.

Analytické výsledky získané s odpadním vodíkem se neliší od výsledků, kdy se hydrogenuje jen při odběru technického vodíku, jak vyplývá s následující tabulky.

Tabulka 6

		nástřik	odtah
hustota	kg/m^3	815	800
začátek destilace	°C	125	116
konec destilace	°C	373	360
obsah aromátů	% hm.	25	10
fenoly	mg/l	34	2,1
zásady	mg/l	34	-
síra		1,72 % hm.	390 ppm

Z hydrogenátu vydestilovaný petrolej měl vyhovující test na čadivost plamene, a to i po přídavku hydrogenačně rafinovaného petroleje.

Při zkouškách jak s výhodou uplatnit odpadní vodík z reformování byla provedena hydrogenační rafinace a hydrokrakování i při nižší tlacích než dnes používaných 20 až 22 MPa. Dobré výsledky byly získány při hydrogenační rafinaci směsné suroviny obsahující dehtové benzíny a při tlacích 7 až 9 MPa; rafinace probíhala obdobně jako tlaku 20 až 22 MPa. Lze tedy pracovat i při mírnějších podmínkách.

Výhodná aplikace komprimovaného odpadního vodíku je při úpravě atmosférického plynového oleje určeného pro pyrolýzu na etylen, při které se sníží obsah aromátů z obvyklých cca 25%

na hodnotu 5 až 10 %. Při hydrogenaci aromátů v atmosférickém plynovém oleji je žádoucí, aby pracovní tlak byl v rozmezí 6 až 250 MPa; vhodný katalyzátor je typu WS_2.NiS nanesený na Al_2O_3 nebo Al_2O_3.SiO_2.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob provádění hydrogenačních procesů s velkým reakčním teplem, jako je např. hydrogenace oxo-alkoholů, hydrogenace atmosférického plynového oleje určeného pro pyrolýzu, hydrogenace vakuových frakcí na surovinu pro výrobu mazacích olejů apod., probíhající při tlacích nad 5 MPa, vyznačený tím, že hydrogenace se provádí plynem s obsahem vodíku 75 až 90 %, s výhodou 80 až 85 %.