



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

2 7 3 3 3 4

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
G 10 G 47/00

(21) PV 7123-87.I

(22) Přihlášeno 02 10 87

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 29 01 92

(72) Autor vynálezu GRUIA ADRIAN J., LAKE BLUFF,
ILLINOIS (US)

(73) Majitel patentu UOP INC, DES PLAINES,
ILLINOIS (US)

(54) Způsob katalytického hydrokrakování

(57) Kumulaci vícejaderných aromatických sloučenin v jednotce pro katalytické hydrokrakování se při způsobu katalytického hydrokrakování, který zahrnuje zavádění destilačního zbytku z frakcionace ropy do vakuové frakcionační zony za vzniku frakce vakuového plynového oleje obsahujícího sloučeniny mající sklon ke tvorbě škodlivých vícejaderných aromatických sloučenin v hydrokrakovací zóně, boční mezifrakce vakuového destilátu a destilačního zbytku z vakuové frakcionace; kontaktování frakce vakuového plynového oleje v hydrokrakovací zóně se zaváděným vodíkem a hydrokrakovacím katalyzátorem, který je promován kovem, za zvýšené teploty a tlaku postačujícího pro zajištění podstatné konverze na níževroucí produkty, přičemž vznikají stopová množství vícejaderných aromatických sloučenin; a částečnou kondenzací uhlovodíkového proudu vycházejícího z hydrokrakovací zony a jeho rozdělení na proud níževroucího uhlovodíkového produktu a proud obsahující nekonvertované uhlovodíky vroucí nad asi 343 °C a vícejaderné aromatické sloučeniny, zabranuje tím, že se alespoň část proudu obsahujícího nekonvertované uhlovodíky a vícejaderné aromatické sloučeniny zavádí do vakuové frakcionační zóny, přičemž se podstatná část vícejaderných aromatických sloučenin získává v boční mezifrakci vakuového destilátu, která má teplotu varu 90 % nad 565 °C a koncentraci asfaltenu nad 0,5 % hmot.

Vynález se týká způsobu katalytického hydrokrakování uhlovodíkové suroviny, která má sklon ke tvorbě vícejaderných aromatických sloučenin (polynukleárních aromatických sloučenin - PNA), při kterém by nedocházelo k nadměrnému znečišťování zpracovatelské jednotky.

V US patentu č. 4 447 315 (Lamb a další) je popsán způsob hydrokrakování uhlovodíkové suroviny, která má sklon ke tvorbě vícejaderných aromatických sloučenin, který se vyznačuje tím, že se uhlovodíková surovina kontaktuje s katalyzátorem hydrokrakování, tvořeným krystalickým zeolitem, alespoň část výsledného nekonvertovaného uhlovodíkového oleje obsahujícího vícejaderné aromatické sloučeniny se uvádí do styku s adsorbentem, který selektivně zachycuje vícejaderné aromatické sloučeniny a nekonvertovaný uhlovodíkový olej obsahující vícejaderné aromatické sloučeniny ve snížené koncentraci se recykluje do hydrokrakovací zony.

V US patentu č. 3 619 407 (Hendricks a další) je nárokován postup zabraňující zanášení zařízení v jednotce pro hydrokrakování, který se vyznačuje tím, že se proud vycházející z hydrokrakovací zony částečně ochlazuje, aby došlo ke kondenzaci malého podílu v něm obsažených za normálních podmínek kapalných uhlovodíků, čímž vznikne parciální kondenzát bohatý na vícejaderné aromatické sloučeniny a tento parciální kondenzát se odvádí. V části, zabývající se dosavadním stavem techniky, obsažené v posledně citovaném patentu se uvádí, že shora popsané obtíže spojené se zanášením zařízení je možno také odstranit tím, že se recyklovaný olej (těžká část proudu vycházejícího z hydrokrakovací zony) nebo jeho podstatná část podrobí destilaci za atmosférického tlaku nebo za vakua, kterou se oddělí těžká frakce obsahující vícejaderné aromatické sloučeniny.

V US patentu č. 3 619 407 (Hendricks a další) se uvádí, že obtíže se zanášením a srážením se sníží na nejnižší míru nebo odstraní tím, že se z proudu vystupujícího z reaktoru odvětjuje malý proud parciálního kondenzátu bohatého na vícejaderné aromatické sloučeniny. Tento odvětvený proud však obsahuje nekonvertovanou násadu a když se likviduje, ztrácí se část potenciálního recyklovaného proudu a pozbuje se možnosti regenerovat cenné nízkovroucí uhlovodíky, které jsou v odvětveném proudu obsaženy.

Jak již bylo uvedeno, podle dosavadního stavu techniky je možno vícejaderné aromatické sloučeniny účinně odstraňovat z proudu nekonvertovaných uhlovodíků vycházejících z hydrokrakovací zony frakcionací, při které vzniká těžká spodní frakce obsahující vícejaderné aromatické sloučeniny. Tento způsob odstraňování vícejaderných aromatických sloučenin však způsobuje, že není možno použít těžké spodní frakce pro výrobu přídatné násadu pro hydrokrakovací zonu.

V US patentu č. 4 447 315 (Lamb a další) se uvádí odstraňování vícejaderných aromatických sloučenin z nekonvertovaného uhlovodíku před jeho recyklováním do reakční zony, ale popsaný způsob odstraňování nemá nic společného se způsobem podle vynálezu.

Nevýhody dosavadního stavu techniky je možno odstranit způsobem podle vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob katalytického hydrokrakování, zahrnující zavádění destilačního zbytku z frakcionace ropy do vakuové frakcionační zony za vzniku frakce vakuového plynového oleje, obsahujícího sloučeniny, mající sklon ke tvorbě škodlivých vícejaderných aromatických sloučenin v hydrokrakovací zóně, boční mezifrakce vakuového destilátu a destilačního zbytku z vakuové frakcionace: kontaktování frakce vakuového plynového oleje v hydrokrakovací zóně se zaváděným vodíkem a hydrokrakovacím katalyzátorem, který je promován kovem, za zvýšené teploty a tlaku postačující pro zajištění podstatné konverze na níževroucí produkty, přičemž vznikají stopová množství vícejaderných aromatických sloučenin; a částečnou kondenzaci uhlovodíkového proudu vycházejícího z hydrokrakovací zony a jeho rozdělení na proud nízkovroucího

uhlovodíkového produktu a proud obsahující nekonvertované uhlovodíky vroucí nad asi 343 °C a vícejaderné aromatické sloučeniny, který se vyznačuje tím, že se alespoň část proudu obsahujícího nekonvertované uhlovodíky a vícejaderné aromatické sloučeniny zavádí do vakuové frakcionační zóny, přičemž se podstatná část vícejaderných aromatických sloučenin získává v boční mezifrakci vakuového destilátu, která má teplotu varu 90 % nad 565 °C a koncentraci asfaltenů nad 0,5 % hmot.

Při práci na vynálezu se totiž zjistilo, že když se alespoň část nekonvertovaných uhlovodíků vycházejících z hydrokrakovací reakční zóny zavádí do frakcionační zóny, které se používá pro výrobu vakuového plynového oleje tvořícího násadu pro hydrokrakování, s překvapením dochází k tomu, že se neočekávaně vysoké množství vícejaderných aromatických sloučenin izoluje v boční mezifrakci vakuového destilátu, která se odvádí z frakcionační zóny. Při přednostním provedení tohoto vynálezu je touto mezifrakcí boční řez odebíraný z vakuové destilační kolony z místa ležícího pod místem, ve kterém se odebírá těžký vakuový plynový olej, ale nad místem z něhož se odtahují destilační zbytky z vakuované destilace. Jako boční mezifrakce vakuového destilátu ("slop wax") se označuje uhlovodíková frakce, která má teplotu varu 90 % nad 565 °C a koncentraci asfaltenů vyšší než 0,5 % hmot. Při využití tohoto objevu je možno z hydrokrakovací jednotky izolací poměrně malé boční mezifrakce zabránit uvádění vícejaderných aromatických sloučenin do hydrokrakovací zony a hromadění těchto sloučenin v hydrokrakovací zóně. Pokud by nebyla učiněna příslušná opatření, srážely by se vícejaderné aromatické sloučeniny na povrchu zařízení, zejména na povrchu chladicí části a zanášely by póry katalyzátoru. V jednotce pro hydrokrakování je možno trvale recyklovat nekonvertovaný olej, aniž by docházelo k obtížím se zanášením nebo srážením. Boční mezifrakce vakuového destilátu je přitom považována za málo hodnotný uhlovodíkový proud. Kromě toho, když se z frakcionační zony odstraní velký podíl vícejaderných aromatických sloučenin prostřednictvím boční mezifrakce, získá se jako destilační zbytek z frakcionační zóny proud, který se lépe hodí pro zpracování odasfaltováním na zušlechtěný proud odasfaltovaného oleje, kterého se může účelně použít jako násadu pro hydrokrakovací reakční zónu.

Aby se udržela koncentrace vícejaderných aromatických sloučenin na úrovni nižší než je koncentrace, při které dochází k jejich srážení a vylučování na povrchu výměníku tepla, postačuje v těch případech, kdy je koncentrace těchto látek nízká, do frakcionační zóny zavádět pouze část nekonvertovaného oleje vycházejícího z hydrokrakovací zóny. Z této části se potom odděluje hlavní podíl vícejaderných aromatických sloučenin prostřednictvím boční mezifrakce vakuového destilátu. Pod označením "stopová množství vícejaderných aromatických sloučenin", používaného v tomto textu se přednostně rozumí koncentrace nižší než asi 10 000 dílů na milion dílů hmotnostních (ppm) a výhodně nižší než asi 5 000 ppm.

Jako uhlovodíkové násadu, která se zpracovává způsobem podle tohoto vynálezu, se účelně používá destilační zbytek z atmosférické destilace ropy. Tento destilační zbytek ("reduced crude") se obvykle získává frakcionací surové ropy a má teplotu varu vyšší než asi 343 °C.

Při způsobu podle vynálezu se destilační zbytek z atmosférické frakcionace ropy uvádí do zóny vakuové frakcionace, ze které se získává proud vakuového plynového oleje, obsahujícího sloučeniny se sklonem ke tvorbě vícejaderných aromatických sloučenin v hydrokrakovací zóně a boční mezifrakce vakuového destilátu. Tento proud vakuového plynového oleje může sestávat z proudu vakuového plynového oleje a proudu těžkého vakuového plynového oleje, které se oddělují z frakcionační zóny separátně a potom se spolu mísí za vzniku násadu pro hydrokrakovací reakční zónu. Při přednostním provedení tohoto vynálezu se jako boční mezifrakce vakuového destilátu označuje boční proud z vakuové frakcionační kolony odebíraný v místě pod místem, ze kterého se ode-

bírá vakuový plynový olej.

Proud vakuového plynového oleje, vyrobený ve shora uvedené frakcionační zóně, se uvádí do hydrokrakovací zóny. V hydrokrakovací zóně je přednostně obsažen katalyzátor, který se obvykle skládá z jakékoliv krakovací báze z krystalického zeolitu na níž je nanášeno menší množství hydrogenační složky, kterou je kov z VIII. skupiny periodické tabulky. Zeolitická báze může obsahovat i přídatné hydrogenační složky zvolené ze skupiny VIB. Zeolitické krakovací báze se někdy v tomto oboru označují jako molekulová síta a obvykle se skládají z oxidu křemičitého, oxidu hlinitého a jednoho nebo více vyměnitelných kationtů, jako je sodík, vodík, hořčík, vápník, kovy vzácných zemin, atd. Tyto látky jsou dále charakteristické tím, že mají krystalické póry o poměrně jednotném průměru v rozmezí od asi 0,4 do asi 1,4 nm. Přednostně se používá zeolitů s poměrně vysokým molárním poměrem oxidu křemičitého k oxidu hlinitému v rozmezí od asi 4 do asi 8. Jako vhodné zeolity přírodního původu je možno uvést například mordenit, stilbit, heulandit, ferrierit, dachiardit, chabazit, erionit a faujasit. Vhodnými syntetickými zeolity jsou například zeolity krystalických typů B, X, Y a L, například syntetický faujasit a mordenit. Přednostní zeolity mají průměr krystalových pórů v rozmezí od asi 0,8 do asi 1,2 nm a molární poměr oxidu křemičitého k oxidu hlinitému asi 4 až 6. Nejlepším příkladem zeolitu spadajícího do této přednostní skupiny je syntetické molekulové síto Y.

Přírodní zeolity se za normálních podmínek vyskytují v sodíkové formě, ve formě soli kovů alkalických zemin nebo ve směsných formách. Syntetické zeolity se téměř vždy připravují nejprve v sodíkové formě. Když se ho má používat jako krakovací báze, přednostně se většina nebo všechny jednomocné kovy přítomné v původním zeolitu vymění iontovou výměnou za vícemocné kovy a/nebo se provede výměna pomocí amonné soli, po níž se zeolit zahřívá, aby se amonné ionty připojené k zeolitu rozložily a na svém místě zanechaly vodíkové ionty a/nebo výměnná místa, která byla ve skutečnosti dekantionizována dalším odštěpením vody. Takové vodíkové nebo "dekantionizované" zeolity typu Y jsou konkrétněji popsány v US patentu č. 3 130 006.

Zeolity obsahující kombinaci vícemocných kovů a vodíku se mohou připravit tak, že se nejprve provede iontová výměna s amonnou solí a potom se provede zpětná iontová výměna se solí vícemocného kovu a dále kalcinace. V některých případech, jako v případě syntetického mordenitu, se může vodíková forma připravit přímým působením kyseliny na zeolit ve formě s alkalickým kovem. Přednostní krakovací báze obsahují alespoň o asi 10 % a přednostně alespoň o asi 20 % méně kovových kationtů ve srovnání s počáteční kapacitou iontové výměny. Specificky vhodnou a stabilní třídu zeolitů tvoří zeolity, ve kterých je alespoň asi 20 % kapacity iontové výměny uspokojeno ionty vodíku.

Aktivními kovy, kterých se používá v přednostních katalyzátorech podle vynálezu, jako hydrogenačních složek, jsou kovy ze skupiny VIII. periodické tabulky, tj. železo, kobalt, nikl, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platina. Ve spojení s těmito kovy se může používat ještě dalších promotorů, včetně kovů ze skupiny VIB, například molybdenu a wolframu. Množství hydrogenačně účinného kovu v katalyzátoru může ležet v širokém rozmezí. Může se obecně použít jakéhokoli množství v rozmezí od asi 0,05 do 30 % hmot. V případě vzácných kovů se dává obvykle přednost množství asi od 0,05 do asi 2 % hmot. Přednostní způsob zavádění hydrogenačně účinného kovu spočívá v tom, že se základní zeolitická látka uvádí do styku s vodným roztokem vhodné sloučeniny požadovaného kovu, ve které je kov přítomen ve formě kationtu. Po přidání zvoleného hydrogenačního kovu nebo kovů se výsledný práškový katalyzátor odfiltruje, vysuší, peletizuje popřípadě s přídatnými mazadly, pojivy a podobně a kalcinuje na vzduchu při teplotě například v rozmezí od 371 do 648 °C, aby se katalyzátor aktivoval a aby se rozložily amonné ionty. Alternativně se může postupovat

tak, že se nejprve peletizuje zeolitická složka a potom se přidá hydrogenační složka a provede se kalcinace. Shora uvedených katalyzátorů se může používat v nezředěné formě nebo se může práškovitý zeolitický katalyzátor smísit a společně peletizovat s jinými relativně méně aktivními katalyzátory, ředidly nebo pojivy, jako je oxid hlinitý, silikagel, kogely oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, aktivované jíly a podobně, v množství v rozmezí od 5 do 90 % hmot. Těchto ředidel se může používat jako takových nebo mohou obsahovat menší množství přídatného hydrogenačního kovu, jako kovu ze skupiny VIB a/nebo ze skupiny VIII periodické tabulky.

Při způsobu podle vynálezu se může používat i přídatných hydrokrakovacích katalyzátorů promotovaných kovy, jako jsou například aluminofosfátová molekulová síta, krystalické chromosilikáty a jiné krystalické silikáty. Krystalické chromosilikáty jsou podrobněji popsány v US patentu č. 4 363 718 (Klotz).

Hydrokrakování uhlovodíkové násady na hydrokrakovacím katalyzátoru se provádí v přítomnosti vodíku a přednostně za následujících provozních podmínek: teplota v rozmezí od asi 232 do asi 454 °C, tlak (přetlak) v rozmezí od asi 3,448 do asi 20,685 MPa, hodinová prostorová rychlost v kapalně fázi (LHSV) v rozmezí od asi 0,2 do asi 20 h⁻¹ a rychlost cirkulace vodíku v rozmezí od asi 2 000 do asi 10 000 Nm³/m³.

Potom, co se uhlovodíková násada podrobí shora uvedenému hydrokrakování, se oddělí a izoluje proud produktu vroucí při teplotě pod asi 343 °C a dále uhlovodíkový proud vroucí při teplotě nad asi 343 °C, jako proud recyklu. Dělení a izolace se přednostně provádějí ve frakcionační zóně připojené k hydrokrakovací zóně. Alespoň část shora uvedeného proudu recyklu se zavádí do shora popsané frakcionační zóny, které se používá pro výrobu čerstvé násady - vakuového plynového oleje. Velikost části proudu recyklu zaváděné do frakcionační zóny se volí tak, aby se zabránilo srážení vícejaderných aromatických sloučenin na ploše výměníku tepla hydrokrakovací jednotky a přednostně se do vakuové kolony vrací v podstatě celý proud recyklu.

Důsledkem toho, že vícejaderné aromatické sloučeniny je možno dobře izolovat prostřednictvím odvádění boční mezifrakce z vakuové frakcionační zóny je, že se proud destilačních zbytků z frakcionační zóny stává vhodnějším proudem pro výrobu odasfaltovaného oleje, který je vhodnou složkou násady pro hydrokrakovací reakční zónu. Přednostně se prostřednictvím proudu odpadního vosku odděluje více než asi 50 % vícejaderných aromatických sloučenin uváděných do frakcionační zóny. Při přednostním provedení způsobu podle vynálezu se alespoň část proudu destilačních zbytků z frakcionační zóny zavádí do rozpouštědlového odasfaltování za vzniku odasfaltovaného oleje, který se potom vede do hydrokrakovací reakční zóny, a proudu smoly.

Technologie rozpouštědlového odasfaltování je odborníkům v oboru zpracování uhlovodíků dobře známa. Podstatou rozpouštědlového odasfaltování je protiproudá extrakce oleje obsahujícího asfalteny rozpouštědlem za vzniku odasfaltovaného oleje a uhlovodíkového proudu bohatého na asfalteny, který je obvykle označován termínem smola. Podle tohoto vynálezu se destilační zbytky z frakcionační zóny přednostně v protiproudu kontaktují s rozpouštědlem selektivním vůči uhlovodíkům v zóně pro rozpouštědlové odasfaltování za takových podmínek, že vzniká asfaltový proud chudý na rozpouštědlo a proud odasfaltovaných uhlovodíků bohatý na rozpouštědlo. Z proudu odasfaltovaných uhlovodíků bohatého na rozpouštědlo se frakcionací oddělí a regeneruje selektivní rozpouštědlo, které se popřípadě může recyklovat. Proud odasfaltovaných uhlovodíků prostý rozpouštědla se potom uvádí jako násada do hydrokrakovací zóny.

Zóna rozpouštědlového odasfaltování přednostně pracuje při teplotě v rozmezí od asi 10 do asi 315 °C a za přetlaku od asi 0,689 do asi 6,895 MPa, při objemovém poměru rozpouštědla k násadě od asi 2 : 1 do asi 10 : 1. Podmínky teploty a tlaku

se přednostně volí tak, aby odasfaltování probíhalo v kapalně fázi. Od nedávné doby se pracuje v zóně rozpouštědlového odasfaltování za takových podmínek, za kterých je rozpouštědlo v superkritickém stavu.

Vhodnými rozpouštědly jsou lehké uhlovodíky, jako ethan, propan, butan, isobutan, pentan, isopentan, neopentan, hexan, isohexan, heptan, jejich monoolefinické analogy a jejich směsi.

Způsob podle vynálezu je schematicky znázorněn na připojeném výkresu, který představuje zjednodušený blokový diagram, ze kterého byly vypuštěny všechny podrobnosti, které jsou nepodstatné pro porozumění použité technologii, jako jsou čerpadla, přístrojové zabezpečení, potrubí k výměníkům a regenerátorům tepla, kompresory a podobná zařízení. Použití takového různého příslušenství je v rozsahu běžných zkušeností odborníka v tomto oboru. Popis obrázku: nasazovaný proud surové ropy se do procesu uvádí potrubím 12, které ústí do destilační kolony 13 pro dělení ropy za atmosférického tlaku na proud benzínu odváděný potrubím 14, proud petroleje odváděný potrubím 15, proud motorové nafty odváděný potrubím 16 a proud destilačního zbytku odváděného potrubím 1. Proud destilačního zbytku se potrubím 1 vede do vakuové destilační kolony 2. Do vakuové destilační kolony 2 se kromě toho potrubím 10 uvádí proud uhlovodíkového recyklu, který se získává dále uvedeným způsobem. Proud vakuového plynového oleje se odvádí z vakuové destilační kolony 2 potrubím 3 a vede se do hydrokrakovací zóny 8 prostřednictvím potrubí 3 a potrubí 7. Proud odpadního uhlovodíkového vosku obsahující vícejaderné aromatické sloučeniny se z vakuové destilační kolony 2 odvádí potrubím 11. Proud zbytku z vakuové destilační kolony 2 se odvádí potrubím 4 do zařízení 5 pro rozpouštědlové odasfaltování. Proud odasfaltovaného oleje se ze zařízení 5 pro rozpouštědlové odasfaltování odvádí potrubím 7 do hydrokrakovací zóny 8. Proud těžké směsi se ze zařízení 5 pro rozpouštědlové odasfaltování odvádí potrubím 6. Proud uhlovodíkového produktu se z hydrokrakovací zóny 8 odvádí potrubím 9. Proud recyklu sestávající z nekonvertovaných uhlovodíků se odstraňuje z hydrokrakovací zóny 8 potrubím 10 a zavádí se do vakuové destilační kolony 2, jak bylo popsáno shora.

Způsob hydrokrakování podle vynálezu je dále lépe objasněn pomocí následujícího příkladu provedení. Tento příklad má výhradně ilustrativní charakter a rozsah vynálezu, který je vymezen pouze následující definicí předmětu vynálezu, v žádném směru neomezuje.

Příklad

Do vakuové destilační kolony se uvádí destilační zbytek z atmosférické destilace surové ropy o vlastnostech uvedených v tabulce 1 v množství $100 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ a dále popsáný proud recyklu v množství $24,5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Z kolony se získává $77,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ vakuového plynového oleje, $5,5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ odpadního vosku a $42,0 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ zbytku z vakuové destilace.

Tabulka 1

Vlastnosti destilačního zbytku z atmosferické destilace surové ropy

hustota	963,3 kg.m ⁻³
destilace	°C
počáteční teplota varu	336
% objemová	
10	411
20	443
30	465
40	494
50	521
60	568
koncová teplota varu, výtěžek 66 %	597
obsah síry (% hmot.)	2,5
obsah dusíku (% hmot.)	0,15

Výsledný proud plynového oleje, který má hustotu 910 kg.m⁻³ a teplotu varu v rozmezí od 270 do 565 °C se vede do hydrokrakovací zóny ve směsi o dále popsaným odasfaltovaným olejem v množství 17,5 kg.h⁻¹. Do hydrokrakovací zóny se také uvádí vodík v množství 1 300 Nm³/m³ násady. Proud zbytku z vakuové destilační kolony se podrobuje rozpouštědlovému odasfaltování za vzniku shora popsaného proudu odasfaltovaného oleje v množství 17,5 kg.h⁻¹. Násada sestávající z plynového oleje, odasfaltovaného oleje a vodíku se uvádí v hydrokrakovací zóně do styku se dvěma pevnými loži katalyzátoru. První lože katalyzátoru obsahuje nosič ze silika-alumíny s niklem a wolframem a pracuje při hodinové prostorové rychlosti v kapalně fázi asi 0,4 h⁻¹ a průměrné teplotě katalyzátoru asi 390 °C. Druhé lože katalyzátoru obsahuje nikl a wolfram na alumino-silikovém zeolitovém Y nosiči a pracuje při hodinové prostorové rychlosti v kapalně fázi přibližně 1 h⁻¹ a průměrné teplotě katalyzátoru 349 °C. Obě lože katalyzátoru pracují za přetlaku přibližně 16,548 MPa. Proud vycházející z loží katalyzátoru se ochlazuje na asi 49 °C a potom vede do vysokotlakého separátoru, ve kterém se udržuje přetlak asi 13,790 MPa. Z vysokotlakého separátoru se odvádí plyný proud bohatý na vodík a tento proud se recykluje spolu s doplňovaným vodíkem do hydrokrakovací zóny s katalyzátorem. Kapalně uhlovodíky z vysokotlakého separátoru se vedou do frakcionační kolony, ve které se oddělují za normálních podmínek kapalně uhlovodíky vroucí pod asi 343 °C a tyto se odvádějí jako produkt v množství 68,8 kg.h⁻¹. Uhlovodíky vroucí při teplotě vyšší než asi 343 °C v množství 24,5 kg.h⁻¹ a obsahující asi 115 ppm hmot. vícejaderných aromatických sloučenin se z frakcionační kolony odvádějí a recyklují do vakuové destilační kolony.

Koncentrace vícejaderných aromatických sloučenin ve zvolených uhlovodíkových proudech je uvedena v tabulce 2.

Tabulka 2

Koncentrace vícejaderných aromatických sloučenin

Uhlovodíkový proud	Koncentrace vícejaderných aromatických sloučenin (ppm hmotnostních)
destilační zbytek z atmosférické destilace surové ropy	0
vakuový plynový olej	12
destilační zbytek z vakuové destilační kolony	3
recykl pro vakuovou destilační kolonu	115
odpadní vosk z vakuové destilační kolony	190

Tento přehled ukazuje, že destilační zbytek z atmosférické destilace surové ropy neobsahuje žádnou detekovatelnou koncentraci vícejaderných aromatických sloučenin, zatímco proud recyklu pro vakuovou destilační kolonu z hydrokrakovací zony obsahuje 115 ppm těchto sloučenin. Je tedy zřejmé, že vícejaderné aromatické sloučeniny vznikají v hydrokrakovací zóně. Je o nich známo, že jsou škodlivé pro úspěšný provoz hydrokrakovací zony, když se do této zóny uvádějí prostřednictvím recyklovaného nekonvertovaného vakuového plynového oleje.

Podle US patentu č. 3 619 407 (Handricks a další) se výsledné vícejaderné aromatické sloučeniny mohou alespoň z části izolovat a odstraňovat parciální kondenzací za normálních podmínek kapalných uhlovodíků opouštějících hydrokrakovací katalytickou zonu. Výsledný parciální kondenzát bohatý na vícejaderné aromatické sloučeniny však obsahuje nekonvertované uhlovodíky, kterých potom nelze využít pro výrobu cenného destilátu a které se ztrácejí. Ztráty cenného produktu představují nevýhodu tohoto způsobu podle dosavadního stavu techniky. Další technologie podle dosavadního stavu techniky řeší problém zanášení tím, že se alespoň část recyklovaného oleje podrobí destilaci, přičemž se odděluje těžká spodková frakce obsahující vícejaderné aromatické sloučeniny.

Jak je zřejmé ze shora uvedeného popisu, byl nyní nalezen postup, při kterém se prostřednictvím těžké spodkové frakce z frakcionační kolony získává jen velmi malý podíl vícejaderných aromatických sloučenin a většina těchto sloučenin se s překvapením získává prostřednictvím postranního proudu z frakcionační kolony, který bývá označován jako proud odpadního vosku. Odpadní vosk je těžký uhlovodíkový proud obsahující asfalteny, a proto je možno se při odstraňování vícejaderných aromatických sloučenin touto cestou vyhnout vyhazování plynového oleje, nebo je omezit na minimum. Celé množství plynového oleje se potom může v hydrokrakovací zóně zpracovávat na cenné uhlovodíkové proudy. Kromě toho při využívání tohoto vynálezu se ze systému odstraňuje prostřednictvím proudu odpadního vosku, který se vyhazuje, větší podíl vícejaderných aromatických látek ve srovnání s podílem odstraňovaným prostřednictvím vyhazovaného destilačního zbytku z frakcionační kolony při postupu podle dosavadního stavu techniky.

Protože destilační zbytek z frakcionační kolony obsahuje při způsobu podle vynálezu pouze stopová množství vícejaderných aromatických sloučenin, může se podle jednoho provedení vynálezu tento spodkový proud odasfaltovat za vzniku proudu odasfaltovaného oleje, který lze potom uvádět jako součást násady do hydrokrakovací zony, aby se celková produkce cenného uhlovodíkového produktu zvýšila na co nejvyšší míru.

Shora uvedený popis, výkres a příklad jasně ilustrují výhody, kterých se při způsobu podle vynálezu dosahuje a užitek, který způsob podle vynálezu uživateli přináší.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob katalytického hydrokrakování, zahrnující zavádění destilačního zbytku z frakcionace ropy do vakuové frakcionační zóny za vzniku frakce vakuového plynového oleje obsahujícího sloučeniny mající sklon ke tvorbě škodlivých vícejaderných aromatických sloučenin v hydrokrakovací zóně, boční mezifrakce vakuového destilátu a destilačního zbytku z vakuové frakcionace; kontaktování frakce vakuového plynového oleje v hydrokrakovací zóně se zaváděným vodíkem a hydrokrakovacím katalyzátorem, který je promotován kovem, za zvýšené teploty a tlaku postačujícího pro zajištění podstatné konverze na níževroucí produkty, přičemž vznikají stopová množství vícejaderných aromatických sloučenin; a částečnou kondenzací uhlovodíkového proudu vycházejícího z hydrokrakovací zóny a jeho rozdělení na proud nížkovroucího uhlovodíkového produktu a proud obsahující nekonvertované uhlovodíky vroucí nad asi 343 °C a vícejaderné aromatické sloučeniny, vyznačující se tím, že se alespoň část proudu obsahujícího nekonvertované uhlovodíky a vícejaderné aromatické sloučeniny zavádí do vakuové frakcionační zóny, přičemž se podstatná část vícejaderných aromatických sloučenin získává v boční mezifrakci vakuového destilátu, která má teplotu varu 90 % nad 565 °C a koncentraci asfaltenů nad 0,5 % hmot.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že boční mezifrakce vakuového destilátu obsahuje více než 50 % vícejaderných aromatických sloučenin zaváděných do frakcionační zóny.