



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 813

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 01 82
(21) PV 109-82

(51) Int. Cl. C 10 G 45/50

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 09 85

(75)

Autor vynálezu KUBIČKA RUDOLF doc.ing. CSc., VITVAR MILAN ing., KOTEK BOHUSLAV ing.,
VÍZNER MILOSLAV, KADLEC VLASTIMIL ing., LITVÍNOV, ZELENKA JAN ing., MOST
SMRŽ ZDENĚK ing., NOVÁK VÁCLAV ing. CSc., LITVÍNOV

(54) Způsob hydrogenační úpravy uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu

1

Vynález se týká způsobu hydrogenační úpravy středních ropných destilátů, určených pro pyrolýzu v trubkových pecích na etylen a další pyrolýzní produkty.

Dosud se převážná část světové produkce olefinů a dalších pyrolýzních produktů vyrábí středně teplotní pyrolýzou uhlovodíků. Kromě etylenu, propylenu, butadienu a dalších olefinů se získávají při pyrolýze i kapalné podíly, ze kterých je obchodní zájem zejména o pyrolýzní C_5 -frakci a pyrolýzní benzin.

Velmi ceněnou surovinou pro pyrolýzu jsou uhlovodíkové plyny jako etan, propan, n-butan a primární ropný benzin. Poněvadž plyných uhlovodíků a primárního ropného benzinu není všude k dispozici dostatečné množství, využívají se jako surovina pro pyrolýzu i střední ropné destiláty, a to zejména atmosférický plynový olej.

Použití středních ropných destilátů má ale nevýhody. Mezi hlavní nevýhody patří nižší výtěžek etylenu, který je u atmosférického plynového oleje obvykle 20 až 22 % hmot. Další nevýhodou je, že pracovní cykly instalovaných pyrolýzních pecí jsou kratší než při pyrolýze plyných uhlovodíků nebo primárního benzinu a dosahují pouze 24 pracovních dnů. Kratší pracovní cykly jsou způsobeny rychlejší tvorbou koksu v pyrolýzních trubkách a kotlech vyrábějících vysokotlakou páru.

Je známo, že lze zvýšit výtěžky etylenu a propylenu a současně snížit tvorbu koksu i při pyrolýze středních destilátů, zejména při pyrolýze petroleje a atmosférického ply-

nového oleje, jestliže se hydrogenací sníží obsah aromatů z původních např. 20 až 30 % hmot. na hodnotu 3 až 15 hmot., s výhodou na hodnotu 5 až 10 % hmot.

Způsob hydrogenační úpravy uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu, zejména úspory petroleje nebo směsi petroleje a atmosférického plynového oleje, určených pro pyrolýzu na etylen a další pyrolýzní produkty, na katalyzátoru obsahujícím jako účinné složky WS_2 . NiS , MoS_2 . NiS nebo WS_2 . MoS_2 . NiS nanesené na Al_2O_3 nebo Al_2O_3 . SiO_2 , specifická podle vynálezu v tom, že hydrogenace probíhá při teplotě 320 až 450 °C a tlaku 8 až 30 MPa.

Požadované snížení obsahu aromatů nelze dosáhnout za obvyklých provozně aplikovaných podmínek hydrogenační rafinace ropných destilátů na katalyzátorech typu $Mo-Co/Al_2O_3$, $Mo-Ni/Al_2O_3$ a $Mo-Co-Ni/Al_2O_3$, na kterých se pracuje při tlaku kolem 5 MPa a teplotách 320 až 430 °C. Za těchto podmínek se na instalovaných jednotkách sníží obsah sirných sloučenin na požadovaný obsah pod 0,2 % hmot. síry, ale obsah aromatů se sníží jen nepodstatně.

Pro snížení obsahu aromatů, zejména bicyklických a polycyklických aromatů v petroleji a atmosférickém plynovém oleji a nebo jejich směsi, je žádoucí provádět hydrogenaci za zvýšeného tlaku v rozmezí 8 až 30 MPa a při použití katalyzátorů obsahujících jako účinné složky WS_2 , MoS_2 a NiS nanesené na Al_2O_3 nebo Al_2O_3 . SiO_2 : vhodná reakční teplota je v rozmezí 320 až 450 °C.

K provedení hydrogenace za těchto podmínek je nutné mít k dispozici vhodná hydrogenační zařízení: vhodně k tomuto účelu lze využít hydrogenační zařízení, které bylo původně určeno k hydrogenaci uhlí nebo dehtů anebo k hydrokrakování.

Při hydrogenaci za uvedených podmínek se snižuje nejen obsah aromatů, ale současně se snižuje i obsah sirných a dusíkatých sloučenin. Důležité zejména je, že se hydrogenují obsažené bicyklické a polycyklické aromáty na příslušné cyklany.

Podle místních podmínek se může hydrogenovat petrolej samotný nebo ve směsi s atmosférickým plynovým olejem, ale i ve směsi s dalšími ropnými destiláty, zejména ve směsi s benzinovými frakcemi.

Ze získaného hydrogenátu se oddělí obsažené podíly benzinových frakcí a pro pyrolýzu se odebere petrolej anebo směs petroleje a atmosférického plynového oleje.

Rozmezí bodu varu petroleje a atmosférického plynového oleje může dost kolísat; u způsobu podle vynálezu se za petrolej považuje frakce 140 až 250 °C a za atmosférický plynový olej frakce 180 až 350 °C. Přitom se předpokládá, že se za destilační rozmezí považují podíly, které podle destilační křivky jsou v rozmezí 10 až 90 % destilátu.

Při pyrolýze petroleje anebo směsi petroleje a atmosférického oleje při snížení obsahu aromatů z obvyklých 20 až 30 % aromatů na hodnotu 3 až 15 %, s výhodou 5 až 10 %, se zvýší výtěžek etylenu až na hodnoty 25 až 34 % a cyklus pyrolýzní pece se prodlouží z 24 pracovních dnů na 30 až 60 dnů.

Přitom není zapotřebí uspořádání pyrolýzní pece upravovat a může se pyrolyzovat při teplotách v rozmezí 750 až 850 °C a parou jako ředidlem.

Jak bylo experimentálně ověřeno, získají se výhodné ukazatele zejména při pyrolýze hydrogenačně upraveného petroleje a směsi petroleje a atmosférického plynového oleje. Směs petroleje a atmosférického plynového oleje obsahuje výhodně až 50 % atmosférického plynového oleje.

Příklad 1

Do hydrogenačního zařízení se 4 reaktory naplněnými 22,6 t katalyzátoru typu WS_2 . NiS/Al_2O_3 se dává 27 m^3/h petroleje a 20 000 m^3_N/h hydrogenačního plynu obsahujícího 94,6 % vodíku.

Na vstupu do prvního reaktoru je reakční teplota 324 °C a na výstupu ze čtvrtého reaktoru 346 °C, pracovní tlak na vstupu do prvního reaktoru je 9,2 MPa.

V následující tabulce jsou uvedeny analytické údaje. Pro srovnání je také uvedeno, jaké vlastnosti má hydrogenovaný petrolej za obvyklých hydrosafinačních podmínek na katalyzátoru $Mo-Co/Al_2O_3$ a při tlaku 5 MPa.

Tabulka 1

	Vstupní petrolej	Petrolej hydrogenovaný	
		na katal. typu WS_2 . NiS	na katal. typu $Mo-Co/Al_2O_3$
hustota 20 °C	0,804	0,784	0,794
začátek destilace °C	176	158	160
10 % obj. při °C	186	168	172
50 % obj. při °C	206	184	193
90 % obj. při °C	236	214	235
konec destilace	253	240	254
Typové složení % hmot			
aromáty	20,1	6,4	18,9
alkany	56,6	64,0	57,5
cyklany	21,5	29,6	23,6
olefiny	1,8	0,01	0,1
Obsah síry % hmot.	0,28	0,001	0,007

Příklad 2

Do hydrogenačního zařízení popsaného v příkladu 1 se dává 27 m^3/h široké ropné frakce, odpovídající svým bodem varu benzinu, petroleji a atmosférickému plynovému oleji a 20 000 m^3_N/h hydrogenačního plynu.

Reakční teplota je v rozmezí 325 až 350 °C, pracovní tlak 15 MPa.

Tabulka 2

	Surovina	Produkt hydrogenace
hustota 20 °C	0,781	0,788
začátek destilace	86	75
do 200 °C předestiluje	49 %	51 %
konec destilace °C	348	345
obsah aromatů % hmot.	16,5	5,2
obsah síry % hmot.	0,45	0,007

Produkt hydrogenace se po oddělení rozpuštěných plynných uhlovodíků a sirovodíku destilačně pracuje ve dvou variantách. Podle první varianty se z produktu oddestilují podíly vroucí do 180 °C.

Podle druhé varianty se produkt hydrogenace destilačně rozdělí na benzinové podíly do 180 °C, petrolej vroucí v rozmezí 180 až 240 °C a destilační zbytek.

Vlastnosti získaných frakcí jsou následující:

frakce	1. varianta		2. varianta		
	frakce	do 180 °C	nad 180 °C	do 180 °C	180 až 240 °C nad 240 °C
výtěžek %		35	65	35	45 20
obsah aromatů % hmot.		1,5	7,2	1,5	6,7 0,4

Příklad 3

Do hydrogenačního zařízení uvedeného v příkladu 1 se dává 27 m³/h ropné frakce, obsahující převážně frakce odpovídající petroleji a z menší části atmosférický plynový olej a 20 000 m³/h hydrogenačního plynu.

Reakční teplota je v rozmezí 330 až 360 °C, pracovní tlak je 20 MPa.

Tabulka 3

	surovina	Produkt hydrogenace
hustota 20 °C	0,811	0,803
začátek destilace °C	165	138
do 250 °C předestiluje %	70	73
do 300 °C předestiluje %	85	87
konec destilace °C	350	345
obsah aromatů %	21,5	6,3

Produkt hydrogenace se po oddělení rozpuštěných plynných uhlovodíků a sirovodíků

zpracuje ve dvou variantách. V první variantě se oddestilují jen lehčí benzinové frakce.

V druhé variantě se produkt rozdestiluje tak, že se jako destilát získají lehčí benzinové frakce, jako boční frakce petrolej vroucí v rozmezí 180 až 240 °C a destilační zbytek.

Vlastnosti frakcí byly následující:

	1. varianta		2. varianta		dest. zbytek
	frakce do 180 °C	dest. zbytek	frakce do 180 °C	180 až 240 °C	
výtěžek %	6	94	6	70	24
obsah aromatů % hmot.		6,2		4,6	11

Příklad 4

Pokusy pyrolýzy se prováděly na laboratorním zařízení při teplotách v rozmezí 800 až 820 °C a hmotnostním poměru vody k surovině 0,8.

Obsah síry v surovině se udržuje na hodnotě 100 až 200 ppm tím, že se k hydrogenované surovině buď přidává sirovodík, anebo primární surovina před odsířením.

Aby bylo možné porovnat výhody způsobu podle vynálezu, jsou v následující tabulce uvedeny i výsledky pyrolýzních zkoušek s obdobnými surovinami, které ale byly jen odsířeny podle zavedené praxe na katalyzátoru Mo-Co/Al₂O₃ při tlaku kolem 5 MPa. Pro srovnání je i uveden výsledek pyrolýzy atmosférického plynového oleje po odsíření a snížení obsahu aromatů.

Tabulka 4 a

Surovina do pyrolýzy	Petrolej	
	odsířený	odsířený a hydrogenovaný
frakce °C	176 až 253	158 až 240
Obsah aromatů %	18,9	6,4
Výtěžek etylenu v % hmot.	24,2	29,2

Tabulka 4 b

Surovina do pyrolýzy	Směs petroleje a atm. plynového oleje	
	odsířená	odsířená a hydrogenovaná
frakce °C	175 až 348	175 až 345
obsah aromatů % hmot.	21,3	6
výtěžek etylenu v % hmot.	23,8	27,4

Tabulka 4 c

Surovina do pyrolýzy	Atmosférický plynový olej 207 až 344 °C	
	odsířený	odsířený a hydrogenovaný
obsah aromatů % hmot.	24	6,1
výtěžek etylenu v % hmot.	21,1	24,8

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob hydrogenační úpravy uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu, zejména úpravy petroleje nebo směsi petroleje a atmosférického plynového oleje, určených pro pyrolýzu na etylen a další pyrolýzní produkty, na katalyzátoru obsahujícím jako účinné složky $WS_2 \cdot NiS$, $MoS_2 \cdot NiS$ nebo $WS_2 \cdot MoS_2 \cdot NiS$ nanesené na Al_2O_3 nebo $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, vyznačený tím, že hydrogenace probíhá při teplotě 320 až 450 °C a tlaku 8 až 30 MPa.