

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

215023
(11) (B2)



HRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

[22] Přihlášeno 04 08 77
[21] (PV 5180-77)
[32] [31] [33] Právo přednosti od 05 08 76
(712088) Spojené státy americké
[40] Zveřejněno 30 06 81
[45] Vydáno 15 10 84

[51] Int. Cl.³
C 10 G 49/26

[72]
Autor vynálezu

SZE MORGAN CHUAN-YUAN, UPPER MONTCLAIR, NEW JERSEY,
SCHINDLER HARVEY DAVID, FAIR LAWN, NEW JERSEY, FANELLI
ANTHONY JOSEPH, ROCKAWAY, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

[73]
Majitel patentu

THE LUMMUS COMPANY, BLOOMFIELD, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

[54] Způsob hydrogenační denitrifikace suroviny obsahující dusík

1

Vynález se týká způsobu hydrogenační denitrifikace suroviny obsahující dusík, zejména odvozené od uhlíkatého materiálu, s výhodou pak způsobu hydrogenační denitrifikace vysokovroucích frakcí.

V mnoha případech je velmi žádoucí odstranit sloučeniny dusíku z uhlíkaté suroviny, pocházející buď z ropných, nebo uhelných zdrojů. Tak například, když se má uhlíkaté suroviny použít jako paliva, je třeba snížit obsah dusíku v této surovině, aby se snížilo množství vznikajících kysličníků dusíku. Rovněž v mnoha případech, kde se má uhlíkatá surovina podrobit dalšímu zpracování, by se obsah dusíku měl snížit, poněvadž následné zpracování může vyžadovat nízký obsah dusíku, např. při hydrogenačním krakování destilátů. V poslední době byla věnována značná pozornost hydrogenační denitrifikaci vysokovroucích frakcí, jako jsou zbytkové oleje, surové produkty s vysokým obsahem síry, dusíku a organokovových sloučenin a syntetické surové produkty, pocházející z uhlí, břidlic a dehtových písků. Důsledkem vysokého obsahu dusíku v takových vysokovroucích frakcích jsou četné obtíže, vyskytující se při pokusech snížit jejich obsah dusíku na přijatelnou míru.

Vynález se týká nového a zlepšeného způsobu

2

pro dosažení denitrifikace uhlíkaté suroviny, zejména způsobu hydrogenační denitrifikace vysokovroucích frakcí.

Předmětem vynálezu je způsob hydrogenační denitrifikace suroviny obsahující dusík, při němž surovina postupně prochází řadou hydrogenačně denitrifikačních zón zahrnující alespoň dvě hydrogenačně denitrifikační zóny, v nichž se surovina obsahující dusík uvádí do styku s plynným vodíkem za hydrogenačně denitrifikačních teplotních a tlakových podmínek pro přeměnu dusíku přítomného v surovině ve čpavek, přičemž se vzniklý čpavek odstraňuje z produktu odcházejícího z hydrogenačně denitrifikační zóny před poslední hydrogenačně denitrifikační zónou v uvedené řadě hydrogenačně denitrifikačních zón k udržení nízkého parciálního tlaku čpavku v poslední hydrogenačně denitrifikační zóně.

Bylo zjištěno, že parciální tlak čpavku v poslední hydrogenační denitrifikační zóně ovlivňuje denitrifikaci v tom smyslu, že vysoký parciální tlak čpavku má nepříznivý vliv na denitrifikaci uhlíkaté suroviny.

Způsob podle vynálezu spočívá proto v tom, že se uvedený odcházející produkt rozdělí na kapalnou a plynnou část, z kapalně části se vyžene čpavek, načež se plynná část produktu a kapalná část produktu zbavená

čpavku přivádějí do následné hydrogenačně denitrifikační zóny, přičemž se dělení, odehnání čpavku a přivádění obou částí produktu do následné hydrogenačně denitrifikační zóny provádějí při teplotě hydrogenační denitrifikace nebo nad touto teplotou.

Jak je z uvedeného patrné, odstraňuje se čpavek ze soustavy v souhlasu s vynálezem před poslední hydrogenačně denitrifikační zónou, aby se v poslední hydrogenačně denitrifikační zóně udržel nízký parciální tlak čpavku, a tím se zlepšila denitrifikace v poslední hydrogenačně denitrifikační zóně.

Při způsobu podle vynálezu se čpavek odstraní ze soustavy — jak již bylo uvedeno — před poslední hydrogenační zónou tím, že se oddělí od alespoň kapalné části produktu, odcházejícího z hydrogenačně denitrifikační zóny, ležící před poslední hydrogenačně denitrifikační zónou, přičemž touto zónou je výhodně hydrogenačně denitrifikační zóna bezprostředně před poslední hydrogenačně denitrifikační zónou. V souhlasu s vynálezem bylo zjištěno, že podstatná část čpavku vzniklého při hydrogenační denitrifikaci, je přítomna v kapalné části uvedeného produktu, takže čpavek je možno ze soustavy účinně odstranit tím, že se odstraní z alespoň kapalné části produktu odcházejícího z hydrogenačně denitrifikační zóny, ležící před poslední hydrogenačně denitrifikační zónou, aby se v poslední zóně udržel nízký parciální tlak čpavku, a tím se zlepšila denitrifikace v poslední zóně. Zpravidla nebývá parciální tlak čpavku v poslední hydrogenačně denitrifikační zóně vyšší než asi 0,28 MPa, s výhodou než asi 0,21 MPa, tím, že se čpavek odstraňuje ze soustavy, aby se udržel takto nízký parciální tlak čpavku. Ačkoliv by bylo výhodné odstranit ze soustavy prakticky veškerý čpavek před poslední hydrogenačně denitrifikační zónou, není takové úplné odstranění z praktického hlediska možné. Proto obvykle bývá parciální tlak čpavku v poslední hydrogenačně denitrifikační zóně v rozmezí asi od 350 kPa do 1400 kPa. Čpavek je možno výhodně odstranit z kapalného produktu tím, že se vyžene z kapalné části produktu při teplotách a za tlaků, odpovídajících teplotám a tlakům použitým při provádění hydrogenační denitrifikace.

Část čpavku, který se má odstranit ze soustavy před poslední hydrogenačně denitrifikační zónou, se může odstranit odděleným odváděním plynného proudu z některé předchozí zóny a odstraněním části plynného proudu ze soustavy.

Při výhodně obměně způsobu podle vynálezu se do poslední hydrogenačně denitrifikační zóny přivádí proud čerstvého vodíku, aby se nahradil pokles tlaku, způsobený snížením parciálního tlaku čpavku, přičemž se nadbytek vodíku, odváděný z poslední hydrogenačně denitrifikační zóny, vrací do o-

statních hydrogenačně denitrifikačních zón před uvedenou poslední denitrifikační zónou.

V každé z řady hydrogenačně denitrifikačních zón, použitých při způsobu podle vynálezu, se hydrogenační denitrifikace provádí tak, že se surovina uvádí ve styk s vodíkem za hydrogenačně denitrifikačních podmínek, které jsou pro tento postup známy, v přítomnosti rovněž známého hydrogenačně denitrifikačního katalyzátoru. Obvykle se tato hydrogenační denitrifikace provádí při teplotě v rozmezí asi 260 až 468 °C, s výhodou od asi 344 do 440 °C. Hydrogenační denitrifikace se obvykle provádí za přetlaku v rozmezí asi od 3,5 MPa do 28 MPa. Množství prosazeného vodíku činí obvykle více než 118,3 m³/m³ suroviny, s výhodou 236,6 m³ až 2366 m³/m³ suroviny.

Vodík se přivádí v nadbytku vzhledem k množství spotřebovanému pro konverzi sloučenin dusíku a rovněž pro náhradu onoho množství, popřípadě spotřebovaného pro hydrogenaci jiných složek suroviny. Objemové množství suroviny — vztahené na množství katalyzátoru — je zpravidla v rozmezí od asi 0,2 do 10 obj./hod. Katalyzátorem použitým při hydrogenační denitrifikaci může být kterýkoliv z velkého množství typů katalyzátorů, o nichž je známo, že jsou účinné pro hydrogenační denitrifikaci suroviny, přičemž tyto katalyzátory jsou obvykle tvořeny sulfidovanými kysličníky chromu, wolframu a/nebo molybdenu spolu s kysličníky železa, kobaltu a/nebo niklu na vhodném nosiči. Katalyzátor, kterého se s výhodou používá při způsobu podle vynálezu 4 108 761, jímž je sulfidovaný katalyzátor na nosiči, obsahující molybden, nikl a železo, přičemž je molybden přítomen v množství od 10 do 20 % hmot., s výhodou od 13 do 17 % hmotnostních, počítáno jako kysličník molybdenový MoO₃ a vztaheno na celkovou hmotnost katalyzátoru, železo je přítomno v atomovém poměru železa k molybdenu v rozmezí od 0,05 do 0,5, s výhodou asi od 0,1 do 0,3 a nikl je přítomen v atomovém poměru niklu k molybdenu v rozmezí asi od 0,2 do 0,6, s výhodou asi od 0,3 do 0,5, byl shledán obzvláště účinným pro dosažení hydrogenační denitrifikace způsobem podle vynálezu. Je však třeba zdůraznit, že rozsah vynálezu není omezen na tyto výhodné katalyzátory.

Styk vodíku a suroviny určené k denitrifikaci se může uskutečnit jakýmkoliv z velké řady známých způsobů, za použití katalyzátoru například v pevném loži, fluidizovaném loži, ve vlnosu atd. Ke styku obvykle dochází při souproudeém průtoku vodíku a suroviny řadou hydrogenačně denitrifikačních reaktorů, přičemž tato řada obsahuje nejméně dva hydrogenačně denitrifikační reaktory. Je na odbornících, aby v souladu s poučením z tohoto popisu zvolili op-

timální způsob, jak uskutečnit styk vodíku, suroviny a katalyzátoru.

Způsob podle vynálezu je obzvláště vhodný pro zpracování suroviny (pocházející z ropy a/nebo z uhlí), mající vysoký obsah dusíku, tj. např. nad 0,5 % hmotnostního, obvykle v rozmezí asi od 0,75 % hmotnostních do 2 % hmotnostních.

Takovými surovinami jsou vysokovroucí frakce, jaké se získají například ze zbytkových olejů, surových produktů a syntetických surových produktů pocházejících z uhlí, břidlic, dehtových písků apod. Surovina může být kapalná nebo tuhá, dispergovaná v kapalině (uhlí suspendované v pastotvorném rozpouštědle). Způsobem podle vynálezu je možno snížit obsah dusíku v těchto surovinách na hodnotu pod 0,5 % hmotnostního, obvykle na méně než asi 0,3 % hmotnostního.

Způsob podle vynálezu je v dalším blíže objasněn s přihlédnutím k přiloženému výkresu, který znázorňuje zjednodušené proudové schéma jedné z obměn způsobu podle vynálezu.

Uhlíkatá surovina, přiváděná potrubím 10, například kapalná uhelná ropná surovina nebo suspenze uhlí ve vhodném pastotvorném rozpouštědle, která se má denitrifikovat, se spojuje s recyklovaným plynným proudem obsahujícím vodík, přiváděným potrubím 11, (způsob získání proudu viz další popis), spojený proud je dále potrubím 12 přiváděn do ohřívачe 13, kde se zahřívá na hydrogenačně denitrifikační teplotu. Ohřátý proud se potom vede potrubím 14 do hydrogenačně denitrifikačního reaktoru 15 obsahujícího vhodný denitrifikační katalyzátor. Jak je na výkresu znázorněno, prochází surovina reaktorem souproutně zdola nahoru; je však též možno použít souproutného reaktoru, jímž surovina prochází shora dolů. V reaktoru 15 probíhá hydrogenační denitrifikace, při níž se dusíkaté sloučeniny přeměňují ve čpavek.

V příkladu znázorněném na výkresu zahrnuje řada použitelných hydrogenačních denitrifikačních reaktorů k provádění hydrogenační denitrifikace původní suroviny pouze dva reaktory; proto je při této obměně čpavek odstraňován oddělováním čpavku z produktu odváděného z reaktoru 15, který je současně počátečním i předposledním reaktorem. Je však nutno zdůraznit, že použije-li se více než dvou reaktorů, provádí se odstraňování čpavku výhodně oddělením čpavku alespoň z kapalně části produktu, odváděného z reaktoru umístěného bezprostředně před posledním reaktorem, raději než z počátečního reaktoru, ačkoliv je též možné, avšak méně výhodně, odstraňovat čpavek z jiného reaktoru než z předposledního.

Při výhodné obměně se potrubím 16 a 17 odděleně odvádějí z reaktoru 15 plynný a kapalný produkt, aby se usnadnilo vypuzení čpavku z kapalně části produktu. Je však

nutno zdůraznit, že je možné i když méně výhodně, odvádět z reaktoru 15 jediný spojený proud a tento podrobit zpracování k vypuzení a oddělení čpavku.

Kapalná část produktu, odváděná z reaktoru 15 potrubím 17, se přivádí do schematicky znázorněné vypuzovací kolony 19 k vypuzení čpavku. Jak již bylo výše uvedeno, bylo zjištěno, že podstatná část vzniklého čpavku je rozpuštěna v kapalně části produktu, čímž je možno čpavek účinně odstranit ze soustavy tím, že se vypudí z této kapalně části produktu. Ve vypuzovací koloně se čpavek vyžene z kapalněho produktu a vypuzený čpavek se odvádí z vypuzovací kolony potrubím 21. Čpavek se vyhání za teplot a tlaků, odpovídajících teplotám a tlakům používaným při hydrogenační denitrifikaci; obvykle při teplotách v rozmezí asi od 260 do 468 °C, s výhodou asi od 344 do 440 °C, a při celkovém přetlaku v koloně v rozmezí od asi 3,5 MPa do asi 28 MPa, s výhodou v rozmezí od asi 7 MPa do asi 21 MPa. Vypuzování čpavku z kapalně části produktu ve vypuzovací koloně 19 je možno usnadnit vypuzovacím plynem, přidávaným potrubím 22. Při obměně, znázorněné na výkresu, je vypuzovací plyn tvořen částí přiváděného stlačeného vodíku; je však též možno použít jako vypuzovacího plynu jiného plynu než vodíku.

Plynný proud, odváděný z hlavy vypuzovací kolony potrubím 21, obvykle obsahuje kromě čpavku vodík a lehké uhlovodíky, vzniklé v hydrogenačně denitrifikačních reaktorech. Podle toho, jaké množství těchto jiných složek tento plyn obsahuje, je jej možno přímo odstraňovat ze soustavy; avšak ve většině případů se pouze část tohoto plynněho proudu, odváděného horem z kolony 19 potrubím 21, vypouští potrubím 23; zbytek tohoto plynněho proudu se recykluje, jak je dále popsáno.

Plynný podíl produktu se odvádí z reaktoru 15 potrubím 16 a část tohoto plynněho podílu se může přímo odstraňovat potrubím 18, čímž vytváří část množství čpavku, odstraňovaného k udržení požadovaného parciálního tlaku čpavku v posledním hydrogenačně denitrifikačním reaktoru. Neodstraněná část plynu, odváděná potrubím 20, se spojuje s kapalnou částí produktu zbaveného čpavku a odváděného z vypuzovací kolony 19 potrubím 31.

Je třeba poznamenat, že není nutné odvádět veškerý čpavek ze soustavy, postačují-li množství čpavku, odstraňované potrubím 23, a pokud je třeba potrubím 18 k vytvoření nízkého parciálního tlaku čpavku, potřebného v posledním denitrifikačním reaktoru.

Spojený proud v potrubí 32, který odpovídá produktu, odváděnému z reaktoru 15, zmenšenému o množství odstraněné ze soustavy, se spojí se stlačeným vodíkem, přiváděným jako doplněk potrubím 33, a spojený proud se uvádí do posledního hydrogenačně

denitrifikačního reaktoru **34**, obsahujícího vhodný denitrifikační katalyzátor, aby se dokončila denitrifikace suroviny.

Denitrifikovaný produkt se z reaktoru **34** odvádí potrubím **35** do odlučovače **36**, kde se od sebe oddělí kapalná a plynná část produktu.

Denitrifikovaný kapalný produkt se odvádí z odlučovače **36** potrubím **37**.

Plynná část produktu, obsahující vodík, malé množství čpavku, sirovodíku a malé množství lehkých uhlovodíků, se odvádí z odlučovače **36** potrubím **38** a spojuje s neodstraněnou částí vypuzeného plynu v potrubí **24**. Spojený proud se potrubím **39** přivádí do čisticí zóny **41**, kde dochází k čištění recyklovaného proudu obsahujícího vodík, tím, že se z něho oddělí veškeré nebo částečné množství sirovodíku, čpavku, lehkých uhlovodíků atd. Recyklovaný proud zahrnující vodík, odváděný z čisticí zóny **41**, se stlačuje a odvádí potrubím **11**, aby se spojil se surovinou určenou pro denitrifikaci, přiváděnou potrubím **10**.

Vynález je blíže objasněn s přihlédnutím k dále uvedeným příkladům.

Příklad

Uhlí o složení uvedeném v tabulce I, kte-

ré je suspendováno v pasíotvorném rozpouštědle v množství 35 % hmotnostních, se hydrogenačně denitrifikuje ve dvou hydrogenačně denitrifikačních zónách, obsahujících definenitrikační katalyzátor na nosiči na bázi sulfidované směsi molybdenu, niklu, železa, jak bylo výše popsáno při obměně, znázorněné na výkresu. Pokus 1 se provádí bez odstraňování čpavku, zatímco pokus 2 se provádí s odstraňováním čpavku podle vynálezu. Pokusné podmínky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka I

Složení uhlí

	% hmotn.
uhlík	66,2
vodík	4,9
dušík	1,2
síra (celková)	3,9
minerální látky	9,7
voda	3,0
organicky vázaný kyslík	11,1
	100,0

Tabulka II

Pokusy s hydrogenačním zkapalněním

	proud č.	pokus 1	pokus 2
reakční teplota °C		400	400
přetlak při reakci MPa		9,8	9,8
objemové množství suroviny, přiváděné za 1 hod., vztažené na objem katalyzátoru (x) příslušná množství (obr. 1) kg/hod.:		1,8	1,8
přiváděná uhelná pasta	10	14,13	14,13
uhlí v přiváděné pastě	10	4,94	4,94
dušík v přiváděném uhlí	10	0,06	0,06
vodík pro doplnění	33	0,14	0,13
vodík pro vypuzení čpavku	22	0	0,011
recyklovaný plyn (moly/hod.)	11	0,43	0,43
čpavek v odváděném proudu	23	0	0,022
odstraněný čpavek	41	0,047	0,035
celkové množství odstraněného čpavku		0,047	0,057
odstraněný čpavek %		65,3	80,0

(x) = objemové množství uhelné pasty přiváděné za 1 hodinu, vztaženo na celkový objem katalyzátoru

Získaný produkt zahrnuje plynné uhlovodíky, lehké oleje až po těžký benzin a topný olej s počáteční destilační teplotou nad 204 °C. Frakce o bodu varu nad 204 °C obsa-

huje téměř veškerý dusík, zbývající po odstranění čpavku; složení této frakce je uvedeno v tabulce III.

Tabulka III

Dusík obsažený v netto produktu, tvořeném těžkým olejem

	pokus 1	pokus 2
získaný netto produkt:		
olej vroucí nad 204 °C, vztaženo na 1 t přivedeného uhlí, kg	417,7	417,7
dusík obsažený v oleji v kg	2,3	1,25
dusík, % hmot.	0,55	0,30

Odstraněním čpavku v souladu s vynálezem dochází ke značnému snížení obsahu dusíku.

Obzvláštní výhodou způsobu podle vynálezu je, že jím lze dosáhnout denitrifikace způsobem, při němž se používá řady denitrifikačních zón, odstraněním čpavku ze soustavy před poslední denitrifikační zónou, čímž se v ní sníží parciální tlak čpavku. Bylo zjištěno, že vyšší parciální tlak čpavku nepříznivě ovlivňuje denitrifikaci, a dokon-

ce může zabránit další denitrifikaci suroviny. Vynález je zejména výhodný tím, že je možno odstraňovat čpavek ze soustavy mezi reakčními stupni, aniž by bylo nutné ochlazovat veškerý produkt nebo jeho část mezi jednotlivými stupni, což by vyžadovalo jejich opětné zahřátí. Kromě toho je tím, že se čpavek odstraňuje z kapalně části produktu, umožněno účinně odstranit čpavek bez ztráty velkého množství vodíku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrogenační denitrifikace suroviny obsahující dusík, při němž surovina postupně prochází řadou hydrogenačně denitrifikačních zón, zahrnující nejméně dvě hydrogenačně denitrifikační zóny, v nichž se surovina obsahující dusík uvádí do styku s plynným vodíkem za hydrogenačně denitrifikačních teplotních a tlakových podmínek pro přeměnu dusíku přítomného v surovině ve čpavek, přičemž se vzniklý čpavek odstraňuje z produktu odcházejícího z hydrogenačně denitrifikační zóny před poslední hydrogenačně denitrifikační zónou v uvedené řadě hydrogenačně denitrifikačních zón k udržení nízkého parciálního tlaku čpavku v poslední hydrogenační denitrifikační zóně, vyznačující se tím, že se uvedený odcházející produkt rozdělí na kapalnou a plynnou část, z kapalně části se vyžene čpavek, načez se plynná část produktu a kapalná část produktu zbavená čpavku přivádějí do následné hydrogenačně denitrifikační zóny, přičemž se dělení, odehnání čpavku a přivádění obou částí produktu do následné hydrogenačně denitrifikační zóny provádějí při teplotě hydrogenační denitrifikace nebo nad ní.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se čpavek vyhání z kapalně části, oddělené z produktu odcházejícího z předposlední hydrogenačně denitrifikační zóny.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se parciální tlak čpavku v poslední hydrogenačně denitrifikační zóně udržuje pod hodnotou 0,28 MPa.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se do poslední hydrogenačně denitrifikační zóny přivádí doplňkové množství vodíku a nadbytek vodíku, získaný z poslední hydrogenační denitrifikace, se vrací do předchozích hydrogenačně denitrifikačních zón.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačující se tím, že se hydrogenační denitrifikace provádí v přítomnosti sulfidovaného katalyzátoru na nosiči, obsahujícího molybden, nikl a železo, přičemž molybden je přítomen v množství od 10 do 20 % hmotnostních, počítáno jako kysličník molybdenový MoO₃, atomový poměr železa k molybdenu je v rozmezí 0,05 až 0,5 a atomový poměr niklu k molybdenu je v rozmezí 0,2 až 0,6.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se používá suroviny, obsahující dusík v množství vyšším než 0,5 % hmotnostního.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se používá suroviny odvozené od uhlí.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že v poslední hydrogenačně denitrifikační zóně se udržuje parciální tlak čpavku v rozmezí 350 kPa až 1400 kPa.

