



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202289

(11)

(B₁)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 01 08 78

(21) (PV 5051-78)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 4/10

C 07 C 9/02

C 07 C 15/02

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 30 04 82

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV, JAGOŠ JÁN ing.,
FARKAŠ JOZEF ing., KASZAS LADISLAV, POTISK JOSEF ing.,
BUČKO MILOŠ ing. a GAŠPAROVIČ PETER ing., BRATISLAVA

(54)

Způsob výroby alkanických uhlovodíků C₂ až C₄
a aromatů

Vynález se týká postupu přeměny směsí alkanických a isoalkanických uhlovodíků C₅ až C₁₁ znečištěných N-sloučeninami na plynné alkanické C₂ až C₄ uhlovodíky a aromáty kombinací destilační frakcionace, rafinační hydrogenace a aromatizace spojené s hydrokrakováním.

Výroba petrochemických produktů jako je ethylen a vyšší olefiny, vyžaduje jako hlavní zdroj kapalných uhlovodíků destilačního rozmezí od 30 do 360 °C. Výborně se hodí ropné benziny případně lehké plynné uhlovodíky, z nichž při pyrolýze vzniká největší výtěžek cenného ethylenu. K dispozici jsou však také frakce, které obsahují převážně isoparafinické uhlovodíky a jiné produkty sekundárních přeměn ropných surovin. Isoparafinické uhlovodíky jsou pro pyrolýzu málo vhodné a navíc, pokud pocházejí z extrakčních pochodů, obsahují jako nečistoty kyslíkaté a často též dusíkaté sloučeniny, používané jako extrační činidla. Tyto sloučeniny zabírají přímému nasazení do katalytických pochodů, kde se používají kyselé katalyzátory citlivé na vodu a čpavek. Proto se obvykle takové benzinové frakce redestilují, získává se část jako rozpouštědla tzv. technické benziny a pro zbytek není jiné použití než spalování.

Předložený vynález řeší komplexně problematiku takových znečištěných uhlovodíkových směsí a jsou podány podmínky pro jejich převedení na cenné lehké nasycené uhlovodíky C₂ až C₄

a aromatické koncentráty, které se hodí pro výrobu autobenzinů, nebo k další výrobě aromatických uhlovodíků, zvl. C₈-aromatů.

Využívá k tomu kombinovaného katalytického postupu, hydrogenační rafinace a aromatizace spojené s hydrokrakováním rafinátů nebo jejich frakcí. Tento rafinát vzniká při extrakci aromatů ze směsi produktu katalytického reformingu a pyrolyzního benzinu.

Způsob výroby alkanických uhlovodíků C₂ až C₄ a aromatů z převážně alkanických a isoalkanických uhlovodíků C₅ až C₁₁, zejména rafinátů po extrakci aromatů, znečištěných dusíkatými a kyslíkatými sloučeninami, spočívá podle vynálezu v tom, že se destilačně oddělí lehká benzinová frakce do 60 až 95 °C a zbylá bezinová frakce obsahující převážně isoalkany s teplotou varu od 60 až 95 °C do 120 až 180 °C vedle n-alkanů a cykanů a 1 až 100 mg dusíku na litr, převážně ve formě N-methylpyrrolidonu, která se nejprve vede za přítomnosti plynu obsahujícího 60 až 90 % obj. vodíku vedle methanu přes katalyzátor obsahující 8 až 18 % hmot. MoO₃ a 1 až 5 % hmot. CoO na aktivní alumině v poměru 50 až 1000 obj. plynu / obj. rafinátu a s objemovou rychlostí 1 až 8 hod.⁻¹ při teplotách 260 až 400 °C a pod tlakem 1 až 4,5 MPa, reakční směs se zbavuje destilací čpavku a vody, kapalných uhlovodíků zbavené dusíku pod 1 ppm a vody pod 10 ppm se vedou spolu s plynem

obsahujícím vodík v koncentraci od 60 do 90 % obj. do reakčního prostoru rozděleného na 3 až 4 části, kde je uložen katalyzátor obsahující 0,2 až 0,7 % hmot. platiny, 0,5 až 1,5 % hmot. halogenu a 0,05 až 2 % hmot. kysličníku titaničitého na aktivní gama alumině, stabilizovaný před první pracovní periodou 0,05 až 2 % hmot. síry a produkty se rozdělí při 20 až 60 °C na plyn obsahující 60 až 90 % obj. vodíku vedle převážně methanu a na kapalinu, z níž se získá destilací směs C_2 až C_4 alkanických uhlovodíků a kapalný zbytek obsahující 30 až 65 % hmot. C_6 až C_{10} aromátů.

Rozborem jednotlivých dílčích postupů podle parametrů chráněných vynálezem se jednoznačně objeví výhodnosti komplexního postupu zpracování odpadní suroviny. Postup zahrnuje i možnosti likvidace dusíkaté sloučeniny, která je jedem pro hydrokrakovací a aromatizační katalyzátory. Poněvadž reakční rychlost přeměn N-methylpyrrolidonu na čpavek, vodu a uhlovodík je rychlejší než u typických ropných dusíkatých látek, zvl. pyridinových zásad, lze snadno při vysokých obj. rychlostech získat čisté uhlovodíky. Také pro oddělení čpavku a vody od uhlovodíků přináší vynález zdokonalené podmínky a je výhodné i při destilaci se čpavkem a vodou odstranit část nejllehčích frakcí. Typický reformingový reakční prostor má zde funkci především štěpně-aromatizační a tomu jsou přizpůsobeny i podmínky, kde se zdůrazňuje vyšší tlak. Při řízení je ovšem nutno dbát na koncentraci vodíku v cirkulujícím plynu a v případě silného štěpení lze zvyšovat koncentraci vodíku uměle přidávkem vodíku z jiné jednotky pracující selektivněji na aromatizaci. Zvýšení parciálního tlaku vodíku má význam i pro urychlení hydrokrakovacích reakcí.

Zdůrazněná koncentrace chloru na katalyzátoru má výhodný vliv na hydrokrakovací reakce a udržování vysoké koncentrace je spojeno s dokonalým sušením suroviny, popřípadě s dodávkami malých koncentrací chloru, i když to není v předmětu vynálezu zvlášť uvedeno. Uvedený postup podle vynálezu má význam v první řadě pro chod vysokokapacitních pyrolyzních jednotek, kam se již nevede jako recykl relativně resistantní produkt z tepelných pochodů. Lze též předpokládat, že se v příznivém směru změnilo složení pyrolyzního benzínu, v němž je pak větší koncentrace benzenu a cykloparafinů.

Zvolená katalytická kombinace má výhody ve velké stabilitě i při nepříznivých podmínkách nízkého parciálního tlaku vodíku.

Vynález byl experimentálně přezkoušen v polo-provozním měřítku při určitých podmínkách spadajících do rozsahu chráněného přihláškou. Uvedené podmínky v příkladu jen charakterizují celý vynález, nemají však zúžit jeho rozsah.

Příklad

Jako typická surovina převážně isoalkanická byl vzat rafinát získaný z extrakce aromátů N-methylpyrrolidonem a monoethylenglykolem. V tabulce 1 je uvedeno složení rafinátu a jeho destilační charakteristika. Produkt obsahoval

okolo 8 ppm dusíku stanoveného kjeldahlizací. Tento produkt se používal k výrobě technických benzinů a při pyrolýze na ethylen dával nízké výtežky. A byl proto vyřazován jako benzin pro spalování.

Podle vynálezu byl rafinát rozdestilován na dvě frakce do 95 °C a nad 95 °C (40 a 60 % hm). Ve zbytku se dusík zakonzentroval na 16 ppm. Charakteristika zbytku je v tab. 2.

Zbytek byl hydrogenačně rafinován na Co-Mo-katalyzátoru s 12 % MoO_3 a 3,5 % CoO na gama alumině.

Podmínky: tlak 3,0 MPa,
cirkulace 300 l/1 benzinu. hod.,
teplota 280 až 320 °C,
obj. rychlost — 4 až 8 obj. benzinu/obj. kat. hod.

Produkt hydrogenace při obou teplotách a obj. rychlostech obsahoval pod 1 ppm dusíku a byl vhodný pro další hydrokrakovací a aromatizační reakci.

Aromatizační hydrokrakování se provedlo na katalyzátoru obsahujícím 0,60 % hm platiny, 0,70 % hm chloru a 0,05 % hm oxidu titaničitého, který byl po redukcí stabilizován 0,1 % hm síry za těchto podmínek:

tlak	2,5 MPa
teplota	505 a 514 °C,
LHSV	1,5 h ⁻¹ ,
H ₂ : CH	5 : 1 molárně.

V tabulce 3 je uveden výsledek reakcí při obou teplotách včetně hmotové bilance. Je patrné, že vzniká 18 až 24 % hm. lehkých uhlovodíků a 71 až 77 % hm kapalného produktu obsahujícího 49 až 62 % hm. aromátů. Ten se hodí jako složka autobenzinů pro své vysoké oktanové číslo nebo pro výrobu aromatických uhlovodíků.

Tabulka 1.

Charakteristika rafinátové suroviny.

dest. rozmezí °C	30—170
Složení uhlovodíků % hm	
n-alkany	24,4
i-alkany	33,6
cyklooktany	35,5
aromáty	6,5

Tabulka 2.

Charakteristika zbytku z rafinátu před odstraněním dusíku.

hustota	0,722
dest. křivka °C	
zač.	115
10 % hm	117
30 % hm	118
50 % hm	120
70 % hm	123
90 % hm	131
konec	155
br. číslo g Br/100 g	3,7
N ppm	14,8
OČVM	38,0

Tabulka 3:

Výsledky hydrokrakování rafinátu při aromatických podmínkách.

reakční teplota °C	505	514			
bilance:			kapalný produkt		
kapalný produkt % hm	76,8	71,1	d ₂₀	0,756	
C ₂ —C ₄ % hm	19,3	24,0	aromáty % hm	49,3	59,4
H ₂ + C ₁ % hm	3,9	4,9	OČVM	91	97,1
			benzen hm %	0,7	1,0
			toluen hm %	7,4	9,3
			C ₈ -aromáty hm %	30,5	36,5

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby alkanických uhlovodíků C₂ až C₄ a aromatů z převážně alkanických a iso-alkanických uhlovodíků C₅ až C₁₁, zejména rafinátů po extrakci aromatů, znečištěných dusíkatými a kyslíkatými sloučeninami, vyznačený tím, že se destilačně oddělí lehká benzinová frakce do 60 až 95 °C a zbylá benzinová frakce obsahující převážně isoalkany s teplotou od 60 až 95 °C do 120 až 180 °C vedle n-alkanů a cyklanů a 1 až 100 mg dusíku / l, převážně ve formě N-methylpyrrolidonu, která se vede za přítomnosti plynu obsahujícího 60 až 90 % obj. vodíku vedle metanu přes katalyzátor obsahující 8 až 18 % hmot. MoO₃ a 1 až 5 % hmot. CoO na aktivní gama alumině v poměru 50 až 1000 obj. plynu/ obj. rafinátu a s obj. rychlostí 1 až 8 hod.⁻¹ při teplotách 260 až 400 °C a pod tlakem 1 až

4,5 MPa, reakční směs se zbavuje destilací čpavku a vody, kapalně uhlovodíky zbavené dusíku pod 1 ppm a vody pod 10 ppm se vedou spolu s plynem obsahujícím vodík v koncentraci od 60 do 90 % obj. do reakčního prostoru rozděleného na 3 až 4 části, kde je uložen katalyzátor obsahující 0,2 až 0,7 % hmot. platiny, 0,5 až 1,5 % hmot. halogenu a 0,05 až 2 % hmot. kyslíčnicku titaničitého na aktivní gama alumině, stabilizovaný před první pracovní periodou 0,05 až 2 % hmot. síry a produkty se rozdělí při 20 až 60 °C na plyn obsahující 60 až 90 % obj. vodíku vedle převážně methanu a na kapalinu, z níž se získá destilací směs C₂ až C₄ alkanických uhlovodíků a kapalný zbytek obsahující 30 až 65 % hmot. C₆ až C₁₀ aromatů.