



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226131
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 5/03

(22) Přihlášeno 25 02 82
(21) [PV 1295-82]

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

NĚMOTA JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou, ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc.,
LITVÍNOV, NEVOSAD MIROSLAV ing., TLUSTÝ JIŘÍ ing., KRALUPY
nad Vltavou

(54) Způsob katalytické hydrogenace butenové frakce

1

Vynález se týká způsobu katalytické hydrogenace butenové frakce, odpadající při výrobě metyltercbutyléteru z pyrolýzní nebo krakové C₄ frakce reakcí s metanolem.

Metyltercbutyléter se vyrábí katalytickou reakcí isobutenu, obsaženého v pyrolýzní nebo krakové C₄ frakci po izolaci 1,3-butadienu s metanolem. Přitom odpadá C₄ frakce, obsahující především n-buteny a butany, znečištěné metanolem. Je známo, několik způsobů dalšího využití této butenové frakce.

Jejím použitím jako topného plynu lze s ohledem na její složení považovat za nepříliš vhodné. Ztrácí se možnost chemického využití těchto uhlovodíků.

Tuto butenovou frakci lze zpracovávat na řadu významných chemikálií. Například sekundární butanoly, maleinanhydrid a podobně. Tyto postupy však vyžadují vybudovat další zvláštní zařízení a je třeba nejprve odstranit z butenové frakce metanol.

Další možností je recirkulace butenové frakce zpět do pyrolýzy. Dochází však přitom ke koksování butenů a prakticky se to proto nedá provádět.

Nejvýhodnějším známým řešením je katalytická hydrogenace, při níž vznikne n-butanový koncentrát a současně se odstraní i metanol. Je však k tomu třeba zvláštní za-

2

řízení. Katalyzátory pro tuto reakci obsahují vzácné kovy, zvláště platinu. Hydrogenace sice pod tlakem vodíku probíhá hladce, avšak katalyzátory jsou citlivé na katalytické jedy jako je voda, síra a dusíkaté báze. Tato reakce je silně exotermická, takže jsou problémy s konstrukcí reaktorů, chlazením a výměnou tepla.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob katalytické hydrogenace butenové frakce, odpadající při výrobě metyltercbutyléteru z pyrolýzní nebo krakové C₄ frakce reakcí s metanolem, na n-butan, spočívající v tom, že se směs obsahující převážně buten-1 a buten-2 spojí s kapalnými ropnými frakcemi vroucími v rozmezí 20 až 180 °C a/nebo 150 až 250 °C a/nebo 150 až 360 °C, v poměru 1:1 až 1:50 hmotnostně a s plynem obsahujícím vodík vedle nasycených uhlovodíků C₁ až C₄ a sirovodík v poměru 1:50 až 1:500 objemově počítáno na celou kapalnou směs a potom se tato směs převede přes o sobě známý hydrorafinační sirníkový katalyzátor, obsahující 6 až 18 % hmotnostních MoS₂ a 1 až 6 % hmotnostních CoS₂ a/nebo NiS₂ na aktivním kysličníku hlinitém v gama formě, a to při teplotě 250 až 400 °C a pod tlakem 2 až 5 MPa, objemovou rychlostí 1 až 6 objemů směsi ropné a butenové frakce na objem katalyzátoru za hodinu, načež se pro-

dukt po zchlazení na 20 až 100 °C pod tlakem oddělí od plynu, obsahujícího vodík a pak rozdělí rektifikací při tlaku 0,2 až 2,0 MPa na kapalnou směs nasycených C₂ až C₄ uhlovodíků a na odsířenou ropnou frakci.

Plyn obsahující vodík se s výhodou může skládat z cirkulujícího plynu a čerstvého plynu obsahujícího vodík, přiváděného z reformingové jednotky, a to v poměru 1 : 1 až 20 : 1 objemově, přičemž obsah vodíku je 70 až 90 % objemových a obsah sirovodíku 0,1 až 15 g/m³_N.

Kapalné ropné frakce jsou běžné produkty destilace ropy, benzin, petrolej nebo motorová nafta.

Vynález má z hlediska využití v rafinérské a petrochemické praxi řadu výhod. Butenové frakce, znečištěná metanolem, se smísí s některým z běžných produktů destilace ropy, aniž je nutno odstraňovat metanol. Exotermičnost hydrogenace butenů dovoluje snížit vstupní teploty produktů destilace ropy pro odsířování. Tepla z hydrogenace butenů se tak využije k zlepšení energetické bilance hydrogenační rafinace produktů destilace ropy. Podmínky procesu vedou k současnému odsíření i úplné hydrogenaci butenů na butany bez izomerace a štěpení. Používá se přitom katalyzátor, který není citlivý na obsah vody, metanolu a síry. K realizaci vynálezu přitom není třeba budovat další jednotku se speciální technologií.

Vynález lze použít všude tam, kde je žádoucí získat co nejvíce frakce bohaté na n-butan, vhodné pro pyrolýzní zpracování na etylén, propylen a 1,3-butadien nebo po izomeraci n-butanu na isobutan pro výrobu alkylátu.

Příklad

Butenová frakce po výrobě MTBE obsahovala tyto složky v % hm.

buten-1	50
buten-2 (cis a trans)	36
i-buten	2
butany	11
metanol	1

a spalovala se jako topný plyn v rafinerii.

Podle vynálezu se zavedla do primárního benzinu získaného destilací ropy a vroucího mezi 20 až 180 °C s obsahem síry 300 ppm hm. Poměr obou se nastavil na 1 : 20 hmotově. Směs se nastříkla do hydrorafinační jednotky spolu s vodíkatým plynem obsahujícím 80 % obj. vodíku v poměru 1 : 250 obj. V hydrorafinačním reaktoru byl katalyzátor obsahující 14 % hm. MoO₃ a 4 % hm. CoO na gama alumině. Ten byl před reakcí nasířen na aktivní sulfidy MoS₂ a Co₉S₈ při náběhu (t=210 °C, směs H₂ + CS₂ nebo H₂S, p=3 MPa). Reakce probíhala při obj. rychlosti 3,5 V/V.h a teplota na vstupu byla snížena na 290 °C proti 310 °C při hydrogenaci jen benzinu. Byla snížena spotřeba paliva o 10 % na vyhřívání suroviny.

Produkt po hydrogenaci se zchladil na 40° Celsia a oddělil se hydrogenační plyn, který se vracel zpět a stabilizací při 1,8 MPa se oddělila kapalná frakce C₂—C₄, obsahující 60 % n-butanu a benzin s obsahem síry pod 1 ppm. Konverze butenů na n-butan byla prakticky stoprocentní.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob katalytické hydrogenace butenové frakce, odpadající při výrobě metyltercbutyléteru z pyrolýzní nebo krakové C₄ frakce reakcí s metanolem, na n-butan, vyznačený tím, že se směs obsahující převážně buten-1 a buten-2 spojí s kapalnými ropnými frakcemi vroucími v rozmezí 20 až 180° Celsia a/nebo 150 až 250 °C a/nebo 150 až 360 °C, v poměru 1 : 1 až 1 : 50 hmotnostně a s plynem obsahujícím vodík vedle nasycených uhlovodíků C₁ až C₄ a sirovodík v poměru 1 : 50 až 1 : 500 objemově počítáno na celou kapalnou směs a potom se tato směs převede přes o sobě známý hydrorafinační sirníkový katalyzátor, obsahující 6 až 18 % hmotnostních MoS₂ a 1 až 6 % hmotnostních Co₉S₈ a/nebo Ni₃S₂ na aktivním kysličníku

hlinitém v gama formě, a to při teplotě 250 až 400 °C a pod tlakem 2 až 5 MPa, objemovou rychlostí 1 až 6 objemů směsi ropné a butenové frakce na objem katalyzátoru za hodinu, načež se produkt po zchlazení na 20 až 100 °C pod tlakem oddělí od plynu, obsahujícího vodík a pak rozdělí rektifikací při tlaku 0,2 až 2,0 MPa na kapalnou směs nasycených C₂ až C₄ uhlovodíků a na odsířenou ropnou frakci.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se plyn skládá z cirkulujícího plynu a čerstvého plynu obsahujícího vodík, přiváděného z reformingové jednotky, a to v poměru 1 : 1 až 20 : 1 objemově, přičemž obsah vodíku je 70 až 90 % objemových a obsah sirovodíku 0,1 až 15 g/m³_N.