



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

246429
(11) (R1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 59/00

(22) Prihlášené 28 01 85
(21) (PV 573-85)

(40) Zverejnené 13 03 86

(45) Vydané 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., SKALÁK PAVOL ing.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BUČKO MILOŠ ing. CSc.,
MATĚJÍČEK JOSEF ing. CSc., SPITZER PAVOL ing. CSc.,
MIHALOVIČ JOZEF ing., SMIEŠKOVÁ AGÁTA ing.,
MAŤAŠ MICHAL ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby motorových benzínov s vysokým oktanovým číslom

1

2

Postup sa týka „Spôsobu výroby vysoko-oktanových benzínov“. Problematika riešenia vynálezu sa týka odboru spracovania ropy.

Vynález rieši výrobu motorových benzínov prostých olovnatých antidetonačných prísad typu tetrametyl- a tetraetylolov.

Jadrom problému, ktorý vynález rieši, je kombinácia procesov katalytického reformovania a katalytickej dealkanizácie benzínov. Reformovacie a dealkanizačné katalyzátory sa aplikujú v zmesi, alebo v separátnych reaktoroch. Vysoký obsah aromatických uhľovodíkov v benzínoch vyrobených kombináciou reformovania a dealkanizácie možno znížiť aplikáciou rafinátu získaného extrakciou arómatov z časti reformovaného a dealkanizovaného benzínu.

Vynález možno využiť v závodoch na výrobu motorových benzínov.

Tento vynález sa týka spôsobu výroby motorových benzínov s vysokým oktánovým číslom, a to kombináciou reformovania a katalytickej dealkanizácie benzínových frakcií.

Vysokooktánové benzíny sa dnes vyrábajú kombináciami niekoľkých procesov ako je katalytické a hydrogenačné krakovanie, izomerizácia alkánov, alkylácia izoalkánov alkénami, pyrolýza, prídavkom metylterc-butyléteru, alkoholov C₁ až C₅ a prídavkom olovnatých antidetonátorov tetrametyl- a tetraetyl-olova.

V súlade s týmto vynálezom sa zistilo, že vysokooktánové benzíny možno vyrobiť kombináciou reformovania odsírených benzínových frakcií a katalytickej dealkanizácie za použitia katalyzátorov na báze vysokokremíkatých zeolitov.

Je známe, že konvenčné reformovacie katalyzátory neodstraňujú z benzínovej frakcie dokonale n-alkánické uhľovodíky, ktoré tvoria komponent motorových benzínov s najnižšou oktánovou hladinou. Motorové benzíny pripravené reformovaním frakcií zo sírnych parafinických rôp obsahujú okolo 58 % hmotnostných aromatických uhľovodíkov a dosahujú oktánové číslo 86 VM.

Nízkoktánové komponenty, n-alkánické uhľovodíky sa na reformovacom katalyzátore, obsahujúcim napríklad platínu a rénium, jednak štiepia na uhľovodíkové plyny a jednak prechádzajú cez katalyzátor nezmenené alebo dochádza k novotvorbe ľahkých n-alkánov, ako to vyplýva z tabuľky 1.

Tabuľka 1

Obsah n-alkánov v benzínovej frakcii v % hmotnostných:

	pred reformovaním	po reformovaní
n-bután	0,02	1,14
n-pentán	0,13	2,00
n-hexán	1,70	2,60
n-heptán	5,70	3,00
n-oktán	6,03	1,80
n-nonán	5,75	0,60
n-dekán	2,63	0,18
Spolu:	21,96	11,52

Látky typu metylterc-butyléter zvyšujú význačnejšie oktánovú hladinu benzínov len vtedy, keď sa k nim pridávajú v množstvách minimálne 10 až 15 % hmotnostných.

Pri katalytickom reformovaní benzínov obsahujúcich n-alkánické uhľovodíky uvedené v tabuľke 1 sa získa reformát s oktánovým číslom 86 VM.

Pri katalytickom reformovaní benzínov zbavených n-alkánických uhľovodíkov katalytickou dealkanizáciou sa získa benzín obsahujúci napríklad 68 % hmotnostných

aromatických uhľovodíkov s oktánovým číslom 96 VM.

V súlade s týmto vynálezom je možné reformovať a dealkanizovať benzínové uhľovodíky súčasne, a to privádzaním ich zmesi s vodíkom na zmes reformovacieho a dealkanizačného katalyzátora umiestneného v každom reformovacom, alebo len v jednom reformovacom reaktore.

Počas katalytického reformovania dochádza k čiastočnému štiepeniu n-alkánov za vzrastu obsahu nižších n-alkánov, aj keď celkový obsah n-alkánických uhľovodíkov v reformovacom benzíne je nižší ako vo východiskovom benzíne.

Teplota v reformovacích reaktoroch sa v závislosti na aktivite katalyzátora pohybuje spravidla od 440 do 530 °C. Dealkanizačný katalyzátor pracuje pri teplotách nad 280 °C. Je preto výhodné umiestniť dealkanizačný katalyzátor vo forme spodnej vrstvy v poslednom reformovacom reaktore alebo ho umiestniť v samostatnom reaktore zabudovanom priamo za posledným reformovacím reaktorom pred prvým reformovacím reaktorom.

Mólový pomer vodíka k uhľovodíkom sa v súlade s týmto vynálezom môže pohybovať v rozmedzí 3 : 1 až 8 : 1, s výhodou 7 : 1.

Aromatizácia a dealkanizácia benzínových frakcií môže prebiehať pri objemovej rýchlosti 0,5 h⁻¹ až 3 h⁻¹ a pri celkovom tlaku 2,5 až 5,0 MPa.

Pre reformovanie benzínov sa môžu použiť konvenčné katalyzátory obsahujúce platínu, rénium, prípadne v kombinácii s prvkami vzácnych zemín nanesené na alumíne, alebo na zmes alumíny s amorfným alebo kryštalickým alumínosilikátom.

Ako dealkanizačný katalyzátor sa môže použiť vysokokremíkatý zeolit s modulom SiO : Al₂O₃ minimálne 10. Je výhodné ho aplikovať vo vodíkovej forme alebo naň naniesť napríklad iónovou výmenou platínu, paládium, indium, rénium, ródium, kobalt, nikel, volfrám, cére, lantán alebo minimálne ich podvojné zmesi.

V závislosti na obsahu alkánických uhľovodíkov v benzínovej uhľovodíkovej frakcii sa mení aj hmotnostný pomer dealkanizačného katalyzátora k reformovaciemu. Môže však dosiahnuť maximálnu hodnotu 2 : 2 a to vzhľadom na ekonomiku procesu.

Obsah aromatických uhľovodíkov v reformovacom a v dealkanizovanom benzíne možno upravovať tým spôsobom, že sa napríklad 20 až 50 hmotnostných dielov reformovaného a dealkanizovaného benzínu extrahuje rozpúšťadlom selektným voči aromatickým uhľovodíkom a rafinát s nízkym obsahom aromatických uhľovodíkov sa primieša do reformovaného a dealkanizovaného benzínu.

Výhodou spôsobu podľa tohoto vynálezu je, že sa podľa neho vyrobí vysokooktá-

nové benzíny nevyžadujúce antideťonáty typu tetraetyl- a tetrametylolova.

Prevádzkové náklady na výrobu vysoko-oktánových benzínov podľa tohto vynálezu sa buď vôbec nelíšia, alebo sa len málo líšia od prevádzkových nákladov samotného reformovania benzínov.

Pre ilustráciu sa uvádzajú príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Zo sústavy troch reformovacích reaktorov zapojených za sebou sa dva naplnia reformovacím katalyzátorom pozostávajúcím z gamaalumíny, na ktorej je nanosené 0,4 % hmotnostného platiny a 0,35 % hmotnostného reňa. Katalyzátor je formovaný do tvaru valčekov priemeru 0,8 mm a dĺžky 3 mm. Do tretieho reaktora sa ako spodná vrstva siahajúca do polovice reaktora umiestni dealkanizačný katalyzátor pozostávajúci z dekatiónizovaného vysokokremíkatého zeolitu typu ZSM s modulom SiO_2 : Al_2O_3 27, na ktorý bolo iónovou výmenou nanosené paládium v množstve 1 % hmotnostné. Horná polovica tretieho reaktora sa naplní reformovacím katalyzátorom. V prvom a druhom reaktore sa udržiava stredná teplota 480 °C, v treťom reaktore na vrchu 400 °C a v spodnej vrstve 370 °C. V prvých dvoch reaktoroch sa udržiava tlak 4 MPa, v treťom reaktore 2,5 MPa. Do prvých dvoch reaktorov sa privádza odsírená benzínová frakcia vriaca v rozmedzí 50 až 200 °C majúca oktánové číslo 62 výskumnou metódou a obsahujúca 21,5 % hmotnostného n-alkánov, 11,4 % hmotnostného aromatických uhľovodíkov a 67,1 % hmotnostného izoalkánických a cykloalkánických uhľovodíkov objemovou rýchlosťou 1,5 h⁻¹. Do tretieho reaktora konštrukčne rovnakého, ale s väčším objemom, vchádza benzínová frakcia objemovou rýchlosťou 0,5 h⁻¹. Molárny pomer vodíka k uhľovodíkom na vstupe do prvého reaktora je 7 : 1. Po ochladení produktov reakcie a po odstránení C₄ a nižšie vriacich uhľovodíkov sa získa benzín obsahujúci 1,2 % hmotnostného n-alkánických uhľovodíkov a má oktánové číslo 95 výskumnou metódou. Výťažky vysokooktánového benzínu sú 76 % hmotnostných počítané na východiskovú benzínovú frakciu.

Príklad 2

Postup je rovnaký ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa sústava troch reaktorov oddelených vzájomne medziahrevom v peci naplní reformovacím katalyzátorom a štvrtý reaktor, zapojený bez medziahrevu za tretím reaktorom, sa naplní dealkanizačným katalyzátorom. Dealkanizačný reaktor je rovnakej konštrukcie ako reformovacie reaktory. Má však väčší objem katalyzátora.

V reformovacích katalyzátoroch sa udržiava stredná teplota 490 °C a tlak 4 MPa,

v dealkanizačnom reaktore 320 °C a tlak 3,0 MPa. Do reformovacích reaktorov sa dávkuje benzínová frakcia objemovou rýchlosťou 1,5 h⁻¹, do dealkanizačného reaktora objemovou rýchlosťou 0,6 h⁻¹. Po ochladení produktov vychádzajúcich z dealkanizačného reaktora a po oddestilovaní C₄ a nižšie vriacich uhľovodíkov sa získa benzín s obsahom 0,2 % hmotnostného n-alkánických uhľovodíkov s oktánovým číslom 96 výskumnou metódou.

Príklad 3

Postup je rovnaký ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa zariadenie skladá zo sústavy štyroch reformovacích reaktorov, z ktorých sa tri naplnia reformovacím katalyzátorom a do štvrtého sa ako spodná vrstva, siahajúca do polovice reaktora, umiestni dealkanizačný katalyzátor.

V prvom, druhom a treťom reaktore sa udržiava stredná teplota 490 °C, vo štvrtom reaktore sa na vrchu katalyzátorového lôžka udržiava teplota 400 °C a na vrchu spodnej vrstvy 350 °C. Vo všetkých troch reaktoroch sa udržiava tlak 3,5 MPa. Do prvého reaktora sa čerpá odsírená benzínová frakcia objemovou rýchlosťou 1,5 h⁻¹.

Štvrtý reaktor je dimenzovaný tak, aby v ňom postupovala surovina objemovou rýchlosťou 0,5 h⁻¹. Odsírená východisková frakcia vrí v rozmedzí 40 až 90 °C a obsahuje 22 % hmotnostných n-alkánov, 10 % hmotnostných aromatických uhľovodíkov a 68 % hmotnostných izoalkánických a cykloalkánických uhľovodíkov.

Molárny pomer vodíka k uhľovodíkom na vstupe do prvého reaktora je 8 : 1. Po ochladení produktov reakcie a po odstránení C₄ a nižšie vriacich uhľovodíkov sa získa benzín s oktánovým číslom 96 výskumnou metódou vo výťažku 74 % hmotnostných počítané na východiskovú odsírenú benzínovú frakciu. Obsah alkánov v benzíne bol 0,8 % hmotnostného.

Príklad 4

Postup je rovnaký ako v príklade 2 s tým, že sa sústava štyroch reaktorov oddelených vzájomne medziahrevom v peci naplní reformovacím katalyzátorom a piaty reaktor, zapojený za štvrtým bez medziahrevu, sa naplní dealkanizačným katalyzátorom. Do prvých štyroch reformovacích reaktorov sa dávkuje odsírená benzínová frakcia objemovou rýchlosťou 1,5 h⁻¹ pri strednej teplote reaktora 490 °C a pri tlaku 3,5 MPa.

Piaty reaktor je dimenzovaný tak, aby v ňom postupovala benzínová frakcia vychádzajúca zo štvrtého reaktora objemovou rýchlosťou 0,5 h⁻¹, pri strednej teplote v lôžku katalyzátora 320 °C a pri tlaku 3,5 MPa. Po ochladení produktov vychádzajúcich z dealkanizačného reaktora a po od-

destilovaní C₄ a nižších uhľovodíkov sa získa benzín obsahujúci 0,1 % hmotnostného n-alkánických uhľovodíkov s výťažkom 74 percenta hmotnostných počítané na odsírený východiskový benzín a majúci oktánové číslo 97 výskumnou metódou.

Príklad 5

Do sústavy štyroch reformovacích reaktorov sa naplní zmes dealkanizačného katalyzátora obsahujúceho namiesto platiny 1 % hmotnostné niklu a reformovacieho katalyzátora, opísaných v príklade 1, v hmotnostnom pomere 1:3. Do prvého reaktora sa privádza zmes vodíka k odsírenému benzínu o zložení uvedenom v príklade 1, v molárnom pomere 7:1 a objemovou rýchlosťou 1,2. Tlak na vstupe suroviny do prvého reaktora je 3,5 MPa. Stredná teplota sa v reaktore udržiava pri 480 °C. Po schladení produktov vychádzajúcich zo štvrtého reaktora sa získa benzín s oktánovým číslom 94 výskumnou metódou, s výťažkom 75 % počítané na východiskový odsírený benzín.

Príklad 6

10 hmotnostných dielov reformovaného a dealkanizovaného benzínu pripraveného spôsobom opísaným v príklade 4 a obsahujúcom 68 % hmotnostných aromatických uhľovodíkov a 0,1 % hmotnostných n-alkánov, sa extrahuje N-metylpyrolidónom v zmesi s glykolom v sústave zmiešavač-rozsadzovák pri teplote 60 °C. Hmotnostný pomer extrakčného činidla k benzínu je 4,5:1. Získa sa rafinát benzínu obsahujúci 1,5 % hmotnostného aromatických uhľovodíkov, 0,3 % n-parafinických uhľovodíkov a zvyšok sú prevažne izoparafíny.

Benzín tohoto zloženia sa pripraví v množstve 20 hmotnostných dielov. Po zmiešaní 80 hmotnostných dielov benzínu pripraveného spôsobom uvedeným v príklade 4 a 20 hmotnostných dielov dearomatizovaného rafinátu sa získa benzín s oktánovým číslom 94, obsahujúci 55 % aromatických uhľovodíkov.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby motorových benzínov s vysokým oktánovým číslom zo zmesi vodíka a benzínových uhľovodíkov s molárnym pomerom vodík : uhľovodíky 3:1 až 8:1 vyznačujúci sa tým, že sa uvedená zmes privedie do kontaktu jednak s reformovacím a jednak s dealkanizačným katalyzátorom objemovou rýchlosťou 0,5 h⁻¹ až 3 h⁻¹ pri teplote 280 až 530 °C a pri tlaku 2,5 až 5 MPa.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa ako dealkanizačný katalyzátor použije vysokokremíkatý zeolit s modulom SiO₂ ku Al₂O₃ minimálne 10, s výhodou obsahujúci platínu, paládium, irídium, rénium, ródium, nikel, kobalt, volfrám, cér, lantán alebo minimálne ich podvojnú zmes.

3. Spôsob podľa bodov 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že sa dealkanizačný katalyzátor zmieša s reformovacím katalyzátorom mini-

málne v jednom reaktore alebo, že sa dealkanizačný katalyzátor umiestni vo forme vrstvy minimálne v jednom z reformovacích reaktorov.

4. Spôsob podľa bodov 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že sa zmes vodíka s benzínovými uhľovodíkmi privedie do kontaktu v separátom alebo v separátnych reaktoroch s reformovacím katalyzátorom a v separátnom reaktore s dealkanizačným katalyzátorom.

5. Spôsob podľa bodov 1 až 4 vyznačujúci sa tým, že hmotnostný pomer dealkanizačného katalyzátora k reformovaciemu katalyzátoru je maximálne 1:2.

6. Spôsob podľa bodov 1 až 5 vyznačujúci sa tým, že sa minimálne 20 % hmotnostných reformovaného a dealkanizovaného benzínu zbaví extrakciou aromatických uhľovodíkov a získaný rafinát sa spojí s dealkanizovaným a reformovaným benzínom.