ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260739
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 10 G 45/40

(22) Přihlášeno 18 05 87
(21) (PV 3563-87.Q)

(40) Zveřejněno **16 05 88**

(45) Vydáno 15 05 89

(75)
Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., KRUPIČKA MICHAL ing., LITVÍNOV,
RUBÁŠ VLASTIMIL ing., MOST, ROSENTHAL JAKUB, LITVÍNOV,
JANÁČEK LEOŠ ing. CSc., MOST

(54) Způsob selektivní hydrogenace konjugovaných dienů a vinylaromatických uhlovodíků

1

Způsob selektivní hydrogenace konjugovaných dienů s vinylarcmátů ve směsi s uhlovodíky vroucími v rozmezí 20 až 240 °C probíhá ve dvou stupních za přítomnosti dusíkatých nebo/a kyslíkatých antioxidantů a na katalyzátoru, který obsahuje paládium na nosiči tvořeném aluminou s přídavkem titandioxidu a s měrným povrchem do 100 m^2 na gram.

2

Vynález se týká zdokonaleného postupu selektivní hydrogenace konjugovaných dienů a vinylaromatických uhlovodíků ve směsi kapalných uhlovodíků na paládiových katalyzátorech pod tlakem.

Při výrobě nízkovroucích nenasycených uhlovodíků, zvláště etylénu, propylenu a butadienu, pyrolýzou ropných frakcí odpadají kapalné směsi uhlovodíků, vroucí v rozmezí bodu varu 20 až 240 °C. Ty obsahují převážně monojaderné aromáty, zvláště benzen a toluen, vedle nenasycených uhlovodíků acyklických a cyklických.

V nenasycených uhlovodících převládají konjugované dieny, jako např. isopren a cyklopentadien, z nenasycených aromatických sloučenin je přítomno nejvíce styrenu, jeho homologů a indenu. Při separaci kapalného produktu se vlivem teploty a času tvoří polymerní produkty. Se zvyšující se tvrdostí režimu pyrolýzy se zhoršují problémy se zpracováním těchto kapalných směsí na aromáty, případně autobenzin.

Ke zpracování tohoto kapalného produktu, pyrolýzního benzinu, se využívá několikastupňové hydrogenace, v níž každý stupeň má svou specifickou funkci. Stupně hydrogenace se trvale zdokonalují. Při uvedení prvních velkokapacitních jednotek do provozu pro výrobu etylénu a propylenu z ropných frakcí, benzinů i středních destilátů, se postupně přešlo při zpracování pyrolýzních benzinů od středoteplotních vysokotlakových hydrogenací s klasickými sirníkovými katalyzátory, obsahujícími kobalt nebo lépe nikl a molybdensulfidy nebo wolframsulfidy na alumině k nízkoteplotnímu pochodu. Při této tzv. studené hydrogenaci se využívá teplot pod 200 °C za přítomnosti kovů osmé skupiny, zvláště paládia nebo niklu, na alumině. Při nízkých teplotách neprobíhají polymerizační reakce a životnost katalyzátoru se zvětšuje.

Kromě uvedených katalytických systémů se u moderních typů modifikuje nosič dalšími oxidy, z nichž nejužívanější je lithiumoxid. Katalyzátory studené hydrogenace jsou stále ve vývoji, právě tak, jako celá technologie studené hydrogenace pyrolýzního benzinu. Zde jde především o maximální snížení tvorby polymerů, zanášejících povrch katalyzátoru, zvládnutí silně exotermní reakce hydrogenace jedné dvojné vazby v molekulách reaktivních látek a dosažení vysoké konverze, zaručující bezchybný průběh zpracování v dalším stupni.

Postup zdokonalené selektivní hydrogenace podle vynálezu řeší všechny uvedené problémy kombinací úprav technologie a užitím vysoce účinného katalyzátoru odolného proti zanášení polymery. Způsob selektivní hydrogenace konjugovaných dienů a vinylaromatických uhlovodíků ve směsi s kapalnými uhlovodíky s bodem varu 20 až 240 °C, obsahují 5 až 30 % hmot. konjugovaných dienů a vinylaromátů, vodíkovým plynem v poměru 100 až 150 % molárních vodíku na uvedené sloučeniny, při němž se k uvedené směsi kapalných uhlovodíků přidávají 2 až 15 dílů směsi uhlovodíků bez konjugovaných dienů a vinylaromátů, probíhající při teplotách do 200 °C, tlaku do 5 MPa, prostorovou rychlostí do 10 objemů suroviny na objem katalyzátoru za hodinu a za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího paládium na nosiči spočívá podle vynálezu v tom, že k výsledné směsi uhlovodíků se přidává 10 až 150 ppm hmotnostních dusíkatých nebo/a kyslíkatých antioxidantů a směs se vede do dvoustupňového reakčního prostoru, v němž dochází ke styku s katalyzátorem, obsahujícím 0,1 až 1 % hmot. paládia na povrchu nosiče skládajícího se z aluminy aktivované 0,5 až 5 % hmot. titandioxidu s maximálním měrným povrchem 100 m^2/g.

Jako dusíkaté antioxidanty jsou vhodné sek. nebo terc. alkylaminy, např. N,N'-disek. butylparafenylendiamin, jako kyslíkaté antioxidanty sek. nebo terc. alkylfenoly nebo pyrokatechinové homology. V první části dvoustupňového reakčního prostoru se udržují vstupní teploty o 5 až 50 °C nižší než ve druhé části a katalyzátor je v reakčních prostorách rozdělen v poměru 3 : 1 až 1 : 3, výhodně 1 : 1. Část katalyzátoru je výhodně ve tvaru výtlačků o průměru 1 až 4 mm, výhodně 2 až 3 mm.

Rozborem zdokonalené technologie studené hydrogenace na paládiových katalyzátorech vyniknou nové rysy dosud nevyužité při částečném nasycení dienů nebo vinylaromátů, zvl. v pyrolýzních benzinech. První z nich je přídavek antioxidačních látek před zahříváním směsí nestabilních látek v procesu. Další je rozdělení reakčního prostoru a konverze reaktivních sloučenin se současnou regulací teplot, koncentrace reaktivních sloučenin a dále modifikovaný katalyzátor, jehož složení, uložení aktivního kovu a tvar, fyzik. chemické vlastnosti jsou v této technologii unikátní.

Uvedenými úpravami se prodlouží životnost katalyzátoru, zlepší se kvalita produktu a zvláště dojde k podstatnému zlepšení chodu dalších jednotek, v nichž se převádějí produkty ze studené hydrogenace na cenné chemické suroviny nebo kvalitní kapalné palivo.

I když z uvedeného lze jednoznačně odvodit výhody nového postupu v procesu studené hydrogenace, je předložen příklad, kde jsou konkrétně vytknuty všechny výhody.

Příklad

Pyrolýzou ropného benzinu a středních frakcí vznikl pyrolýzní benzin s bodem varu 20 až 185 °C, obsahující tři významné skupiny látek, a to C_5 frakci bohatou isoprenem a cyklopentadienem, BTX frakci bohatou benzenem, toluenem a C_8 aromáty vedle styrenu a C_{9+} frakci, obsahující vedle C_{9+} aromátů, inden, dicyklopentadien a metylstyre-

ny. Poměr frakcí je přibližně 1 : 2 : 1 hmotově.

Podle klasického postupu se celá směs vedla do jednoho reaktoru naplněného tabletkovým paládiovým katalyzátorem a ke směsi se přidávalo 6 až 10 dílů produktu a 120 % vodíku molárně na přítomné dieny a vinylaromáty. Produkt se zbylým obsahem reaktivních složek daným tzv. dienovým číslem (DČ) okolo 1,5 až 2,0 se vedl na další zpracování po redestilaci tří frakcí: C_5, BTX a C_{9+}. Při studené hydrogenaci prováděné při teplotách 60 až 180 °C docházelo k postupnému poklesu aktivity vyjádřenému vzrůstem vstupní teploty do systému 1 až 2 °C/100 h. DČ se udržovalo mezi 1 až 2 a zbylé reaktivní látky nepříznivě ovlivňovaly stabilitu vyráběných autobenzinů i katalytický systém pro BTX frakci vedoucí k výrobě benzenu.

Podle vynálezu se zavedl do systému druhý reakční stupeň studené hydrogenace zařazený za první stupeň a objem obou stupňů byl stejný. Do obou stupňů se nasypal katalyzátor, obsahující 0,3 % hmot. Pd na dioxidickém nosiči (alumina s 0,50 % hmot. titandioxidu) ve tvaru výtlačků o průměru 3 mm s měrným povrchem pod 100 m^2/g. Cirkulace produktů v poměru 6 až 8 k čerstvé surovině se zavedla v jednom případě do prvního a v druhém případě také do druhého stupně. Tlak v celém systému se udržoval v obou případech 4,0 MPa a vstupní reakční teploty byly v prvním reaktoru zpočátku 60 °C a ve druhém 95 °C. DČ se udržovalo v prvním reakčním stupni okolo 2 až 4 a ve druhém reakčním stupni pod 1. Pokles aktivity vyjádřený vstupní teplotou byl 0,5 až 0,7 °C/100 h. Nižší hodnoty o 20 až 30 % se dosáhlo při cirkulaci v obou stupních. Stejný efekt, tj. snížení poklesu aktivity o 0,35 až 0,4 °C/100 h, mělo i přidání 60 ppm aminového antioxidentu a nejvýhodnější případ (0,35 °C/100 h) nastal přidáním 70 ppm aminového antioxidentu a 30 ppm fenolického antioxidentu vedle sebe k surovině pro hydrogenaci.

Produkt se vydestiloval, C_5 i C_{9+} frakce měla vyhovující oxidační stabilitu pro mísení do autobenzinů a také pro jiné petrochemické použití. Získaná BTX frakce vedená na výrobu benzenu způsobila o 20 až 30 procent zvýšenou stabilitu katalyzátoru na výrobě benzenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob selektivní hydrogenace konjugovaných dienů a vinyl aromatických uhlovodíků ve směsi s kapalnými uhlovodíky s bodem varu 20 až 240 °C, obsahující 5 až 30 % hmot. konjugovaných dienů a vinylaromátů vodíkovým plynem v poměru 100 až 150 % molárních vodíku na uvedené sloučeniny, při němž se k uvedené směsi kapalných uhlovodíků přidávají 2 až 15 dílů směsi uhlovodíků bez konjugovaných dienů a vinylaromátů, probíhající při teplotách do 200 °C, tlaku do 5 MPa, prostorovou rychlostí do 10 objemů suroviny na objem katalyzátoru za hodinu a za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího paládium na nosiči vyznačený tím, že k výsledné směsi uhlovodíků se přidává 10 až 150 ppm hmotnostních dusíkatých nebo/a kyslíkatých antioxidantů a směs se vede do dvoustupňového reakčního prostoru, v němž dochází ke styku s katalyzátorem, obsahujícím 0,1 až 1 % hmot. paládia na povrchu nosiče skládajícího se z aluminy aktivované 0,5 až 5 % hmot. titandioxidu s maximálním měrným povrchem 100 m^2/g.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že dusíkaté antioxidanty jsou sek. nebo terc. alkylaminy, např. N,N'-disek. butylparafenylendiamin.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že kyslíkaté antioxidanty jsou sek. nebo terc. alkylfenoly nebo pyrokatechinové homology.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že v první části dvoustupňového reakčního prostoru se udržují vstupní teploty o 5 až 50 °C nižší než ve druhé části a katalyzátor je v reakčních prostorech rozdělen v poměru 3 : 1 až 1 : 3, výhodně 1 : 1.

5. Způsob podle bodů 1 až 4 vyznačený tím, že alespoň část katalyzátoru je ve tvaru výtlačků o průměru 1 až 4 mm, výhodně 2 až 3 mm.