



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 005

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 01 08 80  
(21) PV 5371-80

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 10 G 69/08

(40) Zveřejněno 26 02 82  
(45) Vydáno 01 10 84

(75)  
Autor vynálezu ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc.  
POKORNÝ PETR ing., LITVÍNOV

(54) Způsob získávání směsi alkanických uhlovodíků  $C_7$  až  $C_{11}$

Vynález se týká způsobu výroby technicky čisté směsi alkanických uhlovodíků  $C_7$  až  $C_{11}$  neobsahující cyklické nenasycené uhlovodíky a s obsahem nenasycených a aromatických uhlovodíků do 2 % z ropy nebo jejích destilátů, při němž se z ropy nejdříve vydestiluje frakce 120 až 220 °C, která se podrobí hydrogenační rafinaci, destilačně se z ní odstraní sirovodík a pak se ve 3 stupních uvádí do styku s reformovacím katalyzátorem při postupně se zvyšujících teplotách, produkt reformování se extrahuje dietylen-glykolem, vzniklý rafinát se redestiluje a dále dočišťuje perkolací nebo hydrogenační rafinací na platino-rheniovém katalyzátoru. Produkt je vhodný jako médium pro kapalnou fotoelektrickou vývojku.

Vynález se týká způsobu výroby technicky čisté směsi alkanických uhlovodíků  $C_7$  až  $C_{11}$  kombinací převážně rafinérských postupů z ropných frakcí obsahujících vyšší koncentrace cyklické a aromatických uhlovodíků.

Směsi alkanických uhlovodíků obsahující prakticky nenasycené uhlovodíky, aromáty ani cyklické uhlovodíky se musí dosud připravovat synteticky kombinací polymerizace a hydrogenace nebo alkylací olefinů isoalkany, což jsou ekonomicky náročné pochody a vyžadují výstavby nových zařízení. Lze též vycházet z rafinátu zbylého po extrakci aromátů ze směsi aromátů s nearomáty, které pocházejí z katalytického reformování nebo pyrolyzního benzínu. Obsahy vyšších alkanických uhlovodíků jsou však malé a navíc jsou znečištěny vyššími koncentracemi zbytkových cyklanů pocházejících z nižších frakcí a relativně resistantních k dehydrogenaci. Přitom jsou takové směsi velmi žádané v různých oborech, zvláště tam kde se vyžaduje hygienická nezávadnost, velmi vysoký elektrický měrný odpor, malá rozpouštěcí schopnost pro polymerní materiály a schopnost peptizace pro disperzní soustavy. Typické využití představuje např. kapalina pro elektrofotografii, kde se vyžadují prakticky všechny uvedené vlastnosti.

Vynález řeší výrobu směsi uhlovodíků z ropy nebo jejích frakcí na běžném rafinérském zařízení, při níž se uspořádáním podmínek zajišťuje maximální výtěžek  $C_7$  až  $C_{11}$  alkanů i minimální znečištění aromáty, olefiny i cykly. Postup spočívá v tom, že se ropná frakce 90 až 220 °C, výhodně 135 až 185 °C, hydrogenačně rafinuje při teplotách 280 až 330 °C pod tlakem vodíku 1,0 až 5,0 MPa s objemovou rychlostí 2 až 8 obj. obj.<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> na katalyzátoru, který obsahuje 8 až 15 % hmot.  $MoO_3$  a 2 až 6 % hmot. oxidů kobaltu a/nebo niklu, zbaví se destilací rozpuštěného sirovodíku, pak se vede do kontaktu s reformovacím katalyzátorem obsahujícím platinu a rhenium na alumině, a to 0,25 až 0,40 % hmot. každého z kovů, 0,1 až 1,5 % hmot. halogenu, zvláště chloru, a 0,05 až 2 % hmot. oxidu titanu, ve třech stupních při postupně se zvyšující teplotě na vstupech v rozmezí 450 až 500 °C a pod tlakem do 3,0 MPa, s objemovou rychlostí do 2 obj. obj.<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a s molárním poměrem vodíku k uhlovodíkům výhodně vyšším než 5 : 1, přičemž vstupní teploty na jednotlivých vrstvách katalyzátoru se udržují vzestupně o 2 až 15 °C, výhodně 5 až 10 °C. Z produktu reformování se pak destilačně odstraní rozpuštěné butany, načež se extrahuje dietylglykolem při teplotě 150 až 220 °C s objemovým poměrem suroviny a extrakčního činidla 1 : 10 až 1 : 50 obj., ze vzniklého rafinátu se redestilací získá frakce 100 až 220 °C, výhodně 140 až 175 °C. Tato alkanická frakce se může pak výhodně zbavit zbytků olefinů perkolací na hlince při 150 až 250 °C, s objemovou rychlostí 0,5 až 4,0 obj. obj.<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a při tlaku 1,0 až 3 MPa, nebo olefinů a aromátů převodem přes výše uvedený platino-rheniový katalyzátor při tlaku 1,0 až 5,0 MPa, teplotě 100 až 250 °C a objemové rychlosti 1 až 2,5 obj. obj.<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

Hlavní význaky vedoucí k největší čistotě produktu a k jeho nejvyššímu výtěžku, které též odlišují vynález od obvyklých podmínek rafinérských procesů, jsou v první řadě

volba destilační frakce, zvláště v uvedeném vhodném destilačním rozmezí 135 až 185 °C, čímž se zajišťuje, že do produktu nepřejdou při katalytických procesech meziprodukty přeměn výševroucích nebo/a níževroucích podílů např. hydrokrakováním, disproportionací apod., dále podmínky pro hydrogenační rafinaci, které ukazují, že se získává produkt hydrorafinace s minimální koncentrací olefinů, přičemž nižší část teplotního rozmezí je preferována. Podstatou postupu je využití reformačního procesu k získávání produktu bez cyklánů s nízkou koncentrací olefinů a s maximálním zachováním požadovaných alkanů, které se za obvyklých podmínek reformování velmi snadno hydrokrakují na níže vroucí alkaný a dehydrocyklizují na aromáty. K tomu slouží úpravy všech parametrů: snížení olefinů se dosáhne vzestupným režimem teplot a zvýšením parciálního tlaku vodíku daným zvýšenou cirkulací. Relativně nízké teploty značí, že jedinou reakcí je dehydrogenace cyklohexanů a dehydroisomerizace cyklopentanů na aromáty, což zrychluje také snížený tlak v systému. Použité katalyzátory v obou katalytických stupních procesu zaručují zase nejvyšší účinek v žádaných směrech reakcí: nízkou hydrorafinační teplotu a stabilitu reformovacího procesu i s uhlovodíky vroucími nad 180 °C, které jsou podstatně náchylnější na koksování.

Neméně významné jsou i další fyzikální izolační stupně, kde se využívá přednosti dietylglykolu k téměř úplnému vyextrahování méně polárních  $C_9$  aromátů z produktu reformování s významným rozsahem extrakčního poměru i teploty. Nelze však dojít k takovému účinku, že by pouhý produkt extrakce zbavený lehkých podílů byl vhodný jako výrobek. Byl nalezen rozdíl v účinnosti extrakce pro  $C_9$  a  $C_{10}$  aromáty. Posledně uvedené zůstávají více v rafinátu. Proto je nutné redestilace, při níž se  $C_{10}$  aromáty odstraní do zbytku a získá se řez bohatý alkaný a prostý aromátů.

Vede-li se postup při optimální kombinaci podmínek, je koncentrace alkanů 98 až 99 % hmot. a zbytek jsou cyklány, olefiny a aromáty. Úplné odstranění olefinů a aromátů lze případně provést výhodně buď hydrogenačně nebo adsorpčně (u olefinů). Vynález zahrnuje výhodné využití Pt-Re katalyzátoru. Z hliněk se hodí přírodní hlinka používaná v rozmezí 0,1 až 0,5 mm pro čištění olejů nebo aromátů. Produkt je pak vhodný pro nejnáročnější použití v nejnepříznivějších podmínkách provozu.

Implicitivně je v postupu zahrnuto i to, že odstranění cyklánů ze suroviny reformováním se dosahuje volbou teplot maxima, neboť při obvyklých podmínkách reformování se objevují nové cyklány v koncentraci až 3 % hmot., což je pak na rafinát okolo 6 až 8 % hmot. Nízká teplota v 1. reakční vrstvě, která činí asi 1/7 všeho katalyzátoru, způsobuje snížení koncentrace olefinů až o 1/3.

V následujícím příkladě je ukázán postup na vybraných podmínkách odpovídajících předmětu vynálezu.

**Příklad**

Postupem podle vynálezu byla vyrobena  $C_9-C_{10}$  alkanická kapalina vhodná jako kapalina pro elektrofotografii - s bodem vzplanutí  $32^\circ C$ , destilačním rozmezím 145 až  $169^\circ C$ , s obsahem 0,3 % hmot. aromátů, prakticky prostá cyklanů a s Br-číslem 1,2 Br/100 g ( 0,6 % hm. olefinů).

K výrobě se použije ropná frakce 130 až  $210^\circ C$ , která se vede na jednotku hydrorefinace a katalytického reformování, kde se nejprve zbaví síry a pak se cyklany přemění na aromáty.

**Podmínky:**

hydrogenační refinace

katalyzátor - Mo-Ni-Co oxidy (12 %, 2 % - 2 %) na alumině

tlak - 3,5 MPa

teplota -  $310^\circ C$

LHSV -  $3,5 h^{-1}$

reforming

katalyzátor - Pt-Re na alumině (0,32 a 0,32 % hm., 0,7 % Cl a 0,15 %  $TiO_2$ )

tlak - 2,5 - 2,8 MPa

LHSV -  $1,8 h^{-1}$

cirkulace 5,5 : 1 molárně ( $H_2$  : CH)

teploty vstup - 475/480/482  $^\circ C$

Mezi oběma stupni je redestilační kolona, kde se oddestiluje pod tlakem 0,2 MPa sirovodík a zbytky vody, případně i lehké uhlovodíky.

Změna složení při těchto pochodech:

|                       | typový soubor uhlovodíků |         |         |        |       | dest.roz. $^\circ C$ |
|-----------------------|--------------------------|---------|---------|--------|-------|----------------------|
|                       | aromáty                  | olefiny | cyklany | alkany | S ppm |                      |
| surovina              | 15,0                     | 0,3     | 25,0    | 59,7   | 100   | 130 až 210           |
| po hydrora-<br>finaci | 15,0                     | 0,03    | 25,0    | 59,7   | 2     | 120 až 210           |
| po reformo-<br>vání   | 45,0                     | 0,6     | 0       | 54,4   | 1     | 40 až 225            |

Produkt reformování se extrahuje dietylglykolem v hmotném poměru 1 : 20 při  $180^\circ C$  a tlaku 1,5 MPa a rafinát se redestiluje na 2 destilačních kolonách tak, že v 1. koloně se oddestiluje frakce do  $135^\circ C$  a zbytek. Ten se vede na druhou destilaci, kde se získá  $C_9-C_{10}$  frakce uvedeného složení zpočátku příkladu, zbytek obsahuje asi 15 % hmot. aromátů  $C_{10+}$ .

## Charakteristiky produktů redestilace:

|                    | začátek dest. | 50 % bod | 95 % bod | konec<br>dest.<br>°C | d 20 %    |
|--------------------|---------------|----------|----------|----------------------|-----------|
| zbytek z 1. kolony | 141           | 154      | 176      | 209                  | 0,722 100 |
| destilát z 2. kol. | 145           | 150      | 159      | 169                  | 0,727 80  |
| zbytek z 2. kol.   | 169           | 175      | 193      | 243                  | 0,779 20  |

Při obvyklém postupu ze široké frakce (100 až 180 °C) bez použití podmínek vynálezu se získá  $C_9-C_{10}$  frakce s 4 až 8 % hmot. cyklanů, 1,2 až 1,8 % hmot. aromatů a také Br-číslo je asi o třetinu vyšší (1,8 g Br/100 g) než u produktu získaného podle vynálezu. Při obvyklém postupu je nutno zpracovat o 120 % více benzínu než při postupu podle vynálezu na získání stejného množství frakce  $C_9-C_{10}$ .

Poněvadž olefiny vznikající při výrobě se koncentrují v rafinátu, odstranily se filtrací na perkolační hlince při 200 °C na 90 % převratné hodnoty. Paralelně se přezkoušelo i hydrogenační odstranění při 225 °C a pod tlakem 3,5 MPa a dosáhlo se odstranění aromatů pod 0,01 % hmot. a olefinů prakticky úplně (Br-číslo=0,001).

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání směsi alkanických uhlovodíků  $C_7$  až  $C_{11}$ , zvláště  $C_9$  a  $C_{10}$ , prakticky prostých cyklických nasycených uhlovodíků a s koncentracemi nenasycených a aromatických uhlovodíků do 2,0 % hmot. z ropy nebo jejích frakcí, vyznačený tím, že se ropná frakce 190 až 220 °C, výhodně 135 až 185 °C uvádí postupně do kontaktu s hydrorafinačním katalyzátorem při teplotách 280 až 330 °C pod tlakem vodíku 1,0 až 5,0 MPa a objemové rychlosti 2 až 8 obj. obj.<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, destilací se zbaví sirovo-  
díku a pak se uvádí do kontaktu s reformovacím katalyzátorem obsahujícím platinu a rhenium na alumině ve třech stupních při postupně se zvyšujících teplotách na vstupech v rozmezí 450 až 500 °C a pod tlakem do 3,0 MPa a objemové rychlosti do 2 obj. obj.<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a s molárním poměrem vodíku k uhlovodíkům výhodně vyšším než 5 : 1, produkt reformování se po destilačním odstranění rozpuštěných butanů extrahuje dietylglykolem při teplotě 150 až 220 °C s objemovým poměrem suroviny a extrakčního činidla 1 : 10 až 1 : 50, ze vzniklého rafinátu se redestilací získá frakce 100 až 220 °C, výhodně 140 až 175 °C.
2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že zmíněné ropné frakce obsahují 25 až 40 % hmot. cyklanů a 5 až 20 % hmot. aromátů.
3. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že uvedený hydrorafinační katalyzátor obsahuje 8 až 15 % hmot.  $MoO_3$  a 2 až 6 % hmot. oxidů kobaltu a/nebo niklu v poměru 2 : 1 až 1 : 2.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že zmíněný platino-rheniový katalyzátor obsahuje 0,25 až 0,40 % hmot. každého kovu a je aktivován 0,1 až 1,5 % hmot. halogenu, zvláště ochloru, a oxidem titanu v koncentraci 0,05 až 2 % hmot.
5. Způsob podle bodů 1 a 4, vyznačený tím, že se vstupní teploty na jednotlivých vrstvách katalyzátoru při reformování udržují vzestupné o 2 až 15 °C, výhodně 5 až 10 °C.
6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se získaná frakce 100 až 220 °C perkoluje na hlince při 150 až 250 °C s objemovou rychlostí 0,5 až 4,0 obj. obj.<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a při tlaku 1,0 až 3,0 MPa nebo převodem přes výše uvedený platino-rheniový katalyzátor při tlaku 1,0 až 5,0 MPa, teplotě 100 až 250 °C a objemové rychlosti 1 až 2,5 h<sup>-1</sup>.