



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 189

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 12 09 83
(21) PV 6606-83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 9/15,
C 10 G 45/62

(40) Zveřejněno 19 11 84
(45) Vydáno 01 10 87

(75)
Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing.CSc.,
VITVAR MILAN ing.,
SRB FRANTIŠEK ing.,
POKORNÝ PETR ing.,
PRAŽÁK VÁCLAV ing.,
TOMANOVÁ ALENA, LITVÍNŮV

(54)

Způsob výroby dearomatizovaného n-hexanového koncentráту se sníženým obsahem metylcyklopentanu

Vynález popisuje výrobu dearomatizovaného n-hexanového koncentráту pro Zieglerovy polymerace olefinů se sníženou koncentrací metylcyklopentanu katalytickou hydrogenací spojenou s isomerizací metylcyklopentanu na platinovém katalyzátoru s nosičem aluminou aktivovanou chlořidem hlinitým za podmínek, při nichž se dosahuje malé isomerizace n-alkanů na i-alkany.

Vynález se týká postupu výroby dearomatisovaného n-hexanového koncentrátu se sníženým obsahem metylcyklopentanu tlakovou hydrogenací za přítomnosti platinového katalyzátoru na nosiči tvořeném aluminou a aktivovaném chloridem hlinitým.

Koncentráty n-hexanu jsou velmi výhodná rozpouštědla při Zieglerových polymeracích olefinů, neboť vynikají inertností k reakční směsi a zaručují tak vznik výhodných typů polymerů zvl. při polymeraci propylenu nebo etylen-propylenu a pod. Navíc jejich vlastnosti zaručují nízkou deaktivaci katalyzátoru a sníženou koncentraci těkavých složek ve vznikajícím produktu polymerace. Předpokladem je nízký obsah aromatických a nenasycených uhlovodíků a přiměřená koncentrace metylcyklopentanu. Jsou povoleny max. desetina % benzenu a olefinů. Koncentrace metylcyklopentanu nemá překračovat řádově jednotky procent. Suroviny, z nichž se tento koncentrát vyrábí, však neodpovídají uvedeným přísným požadavkům a je nutno je složitě upravovat chemicky i fyzikálně-chemicky. Ropný odsířený lehký benzin obsahuje uhlovodíky C_5 až C_7 , v nichž je podle druhu ropy až několik % benzenu, obsah nenasycených, charakterizovaný bromovým indexem, bývá několik set mg Br/100 g a poměr n-hexanu k metylcyklopentanu bývá až 1 : 1 hmot. K odstranění benzenu a olefinů slouží převážně katalytická hydrogenace v parní fázi pod tlakem na přítomnosti platiny nebo niklu nebo oxidů wolframu a niklu či molbydenu a niklu na alumině. Zvláště hydrogenace benzenu je náročná z hlediska energetického i z hlediska potřeby vysoké konverze. Volí se nízké objemové rychlosti a vysoký pracovní tlak. Oddělení n-hexanu a metylcyklopentanu představuje vždy problém způsobený blízkými body varu a snižování poměru n-hexanu k metylcyklopentanu zhoršuje výtěžek n-hexanového koncentrátu s definovanou koncentrací metylcyklopentanu a n-hexanu.

Vynález přináší nové řešení pro výrobu dearomatizovaného n-hexanového koncentrátu se sníženým obsahem metylcyklopentanu pro Zieglerovy polymerace olefinů spočívající v tlakové hydrogenaci za přítomnosti platinového katalyzátoru na nosiči tvořeném aluminou a aktivovaném chloridem hlinitým. Vyznačuje se tím, že se směs C_5 až C_7 uhlovodíků, výhodně C_5 a C_6 uhlovodíků s bodem varu v rozmezí 20 až 80°C, uvádí s plynem obsahujícím vodík a chlorovodík pod tlakem 2 až 10 MPa a s 20 až 2000 ppm chlorovaného uhlovodíku s nejméně dvěma chlory na jednom uhlíku při teplotě 70 až 200°C a s objemovou rychlostí 0,5 až 8 h⁻¹ na katalyzátor obsahující 0,2 až 0,8 % hmot. platiny na gama-alumině s 5 % hmot. chloru a s poměrem vodíku k uhlovodíkům 0,5 až 5 molárně v prakticky bezvodém prostředí a z produktu se rektifikací nejprve oddělí veškeré uhlovodíky C_5 , dále větší část iso- C_6 -uhlovodíků a pak 70 až 95 % n-hexanový koncentrát.

Vstupní směs se skládá z 10 až 60 % hmot. C_5 -uhlovodíků a zbytek tvoří C_6 -uhlovodíky včetně benzenu. Přitom hmotový poměr mezi metylcyklopentanem a n-hexanem je 1:1 až 1:2 hmotově, obsah benzenu je 0,2 až 5 % hmot. Směs pochází z destilace ropy a/nebo z destilace jiných sekundárních produktů z ropy, např. z reformátu. Vystupující kapalně uhlovodíky pak obsahují pod 0,05 % hmot. benzenu, výhodně pod 0,01 % hmot., hmotový poměr mezi metylcyklopentanem a n-hexanem je 1:2,5 až 1:5 při snížení obsahu n-hexanu o 5 až 30 % relativních. Výhodně pak se používá směsi s 10 až 40 % hmot. C_5 -uhlovodíků vedle převážně C_6 -uhlovodíků s poměrem metylcyklopentanu a cyklohexanu 2 až 10:1 hmot. a cirkulujícího plynu se 70 až 95 % obj. vodíku vedle C_1 až C_4 nasycených uhlovodíků a 10 až 2000 ppm obj. chlorovodíku. Výhodně se volí dále teplota 90 až 140°C, objemová rychlost 2 až 6 h⁻¹, 50 až 200 ppm chlorovaného uhlovodíku, zvláště tetrachloreтанu, a molární poměr vodíku k uhlovodíkům 1 až 3.

Rozborem vynálezu vyplývá proti dosavadnímu stavu řada předností. Z popisu je patrné, že reakce se vede v kapalně fázi při velmi výhodných energetických podmínkách (nízká teplota, nízká cirkulace plynu, vysoká objemová rychlost). Popsaný katalyzátor

lyzátor se používá též pro isomeraci n-alkanů C_5 až C_6 při teplotách 130 až 220°C s nižší objemovou rychlostí. Podmínky uvedené ve význaku vynálezu dovolují na isomerizačním katalyzátoru prakticky úplně odstranit benzen (případně i další aromáty), isomerizovat metylcyklopenten do stavu blízkého rovnovážnému s cyklohexanem a přitom jen málo isomerizovat n-alkany, zvl. n-hexan. Z popisu je též patrné, že zmírněné podmínky dovolují prodloužit pracovní cykly, neboť se téměř úplně zamezuje tvorbě koksu na povrchu katalyzátoru. Rozsah podmínek zahrnuje i vyšší teploty, čímž se implicitně zahrnuje do vynálezu použití katalyzátoru částečně deaktivovaného v reakčním prostoru, při předchozí isomerizaci C_5 až C_6 -alkanů, zvláště vodou a koksem. Z popisu též vyplývá, že lze popsanou výrobu realizovat na jednotkách používaných pro nízko-tepelnou isomerizaci C_5 až C_6 uhlovodíků.

Snížená koncentrace metylcyklopentanu ve směsi s n-hexanem a celkové složení produktu dovoluje podstatně zproduktivnit izolaci n-hexanového koncentráту na superfrakcionačních kolonách. Je možno volit zvýšené hodinové množství nástřiku na dest. kolony, zvýšit výtěžek n-hexanu a snížit jeho ztráty. Ekonomicky to znamená snížení energetické náročnosti superfrakcionačního dělení t.j. úsporu páry k vyhřívání kolon.

Nahrazuje-li nový postup starý, realizovaný při společné extrakci aromatů z aromatických surovin, např. reformátů, dochází k úsporám energie případně ke zvýšení kapacity při paralelní výrobě aromatů. Všechny tyto výhody zahrnuje zavedení vynálezu v rafinerii.

I když popis vynálezu ukazuje jasně všechny přednosti, je doplněn příkladem, jímž je vynález ještě podrobněji ilustrován.

Příklad

Z ropného benzínu po hydrogenační rafinaci se rektifikací oddělila C_5 až C_6 frakce, jejíž složení je uvedeno v tab. 1.

Frakce se vysušila směsí molekulového síta a oxidu hlinitého na vlhkost pod 1 ppm hmot. a spolu s 200 ppm tetrachlormetanu a s plynem obsahujícím 85 % obj. vodíku vedle C_1 až C_4

uhlovodíků nasycených v poměru 1:3 molárně se vedla pod tlakem 3,5 MPa do reaktoru obsahujícího platinový katalyzátor. Složení katalyzátoru: 0,35 % hmot. platiny, 5 % hmot. chloridu hlinitého na alumině. Objemová rychlost 2,0 obj. frakce/obj. kat. h^{-1} , reakční teplota 120°C. V tab. 1 je uvedeno chromatografické složení produktu.

Z tabulky vyplývá, že došlo k prakticky úplné hydrogenaci benzenu, metylcyklopentan se isomerizoval částečně na cyklohexan a isomerizace alkanů proběhla ve velmi malé míře. Z produktu se dvojnásobnou destilací na 80 patrové koloně získal n-hexanový koncentrát, který byl prakticky zcela zbaven benzenu i olefinů a obsahoval méně metylcyklopentanu ve srovnání s komerčním produktem připraveným ze stejné suroviny kombinací kapalinové extrakce aromátů a rektifikace. (tab. 2)

Podmínky získávání n-hexanového koncentráту superfrakcionací se změnilы při využití vynálezu takto:

	starý postup		nový postup	
stupeň č.	1	2	1	2
nástřik m^3/h	10	2-3	21	3-4
ztráta n-hexanu				
%	-	30	-	10
spotřeba páry t/t	1,5	1,5	0,5	1,2

Ze srovnání je jasné, že energetická náročnost 1. stupně se zvýšila třikrát, že ztráty n-hexanu činily podle vynálezu třetinu ztrát než při běžném postupu.

Účinek zavedení postupu podle vynálezu se projevil v rafinerii i v tom, že se o 14-15 % uvolnila kapacita extrakce aromátů. Bylo možno úměrně zvýšit výrobu nebo pro stejnou výrobu ušetřit energii v uvedeném poměru.

Tab. 1

Složení C_5 - C_6 -frakce z ropy (surovina pro výrobu n-hexanu) a produktu.

Uhlovodík	surovina	produkt
butan	3,8	3,8
i-pentan	21,3	23,0
n-pentan	32,2	30,5
i-hexan	23,2	27,0
n-hexan	12,7	11,9
metylcyklopentan	5,0	2,5
cyklohexan	0,8	3,2
benzen	0,4	0 +
C_{7+} uhlovodíky	0,6	0
olefiny podle Br-indexu mg Br/100 g	8	1
poměr nC_6/McC_5	2,54	4,76

+ podle UV spektrometrie - pod 10 ppm

Tab. 2

Srovnání komerčního n-hexanového koncentrátu s produktem podle vynálezu.

Uhlovodík	n-hexanový koncentrát	
	komerční	podle vynálezu
n-hexan	86	88
metylcyklopentan	12	4
i-hexan	2	8
benzen	0,1	pod 0,01
Br-index mg Br/100 g	50	pod 1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

237 189

1. Způsob výroby dearomatizovaného n-hexanového koncentrátu se sníženým obsahem metylcyklopentanu pro Zieglerovy polymerace olefinů tlakovou hydrogenací za přítomnosti platinového katalyzátoru na nosiči tvořeném aluminou a aktivovaném chloridem hlinitým, vyznačený tím, že se směs C_5 až C_7 uhlovodíků, výhodně C_5 a C_6 uhlovodíků s bodem varu 20 až 80°C, uvádí s plynem obsahujícím vodík a chlorovodík pod tlakem 2 až 10 MPa a s 20 až 2000 ppm chlorovaného uhlovodíku s nejméně dvěma chlory na jednom uhlíku při teplotě 70 až 200°C a s objemovou rychlostí 0,5 až 8 h⁻¹ na katalyzátor obsahující 0,2 až 0,8 % hmot. platiny na gama-alumině s 5 % hmot. chloru a s poměrem vodíku k uhlovodíkům 0,5 až 5 molárně v prakticky bezvodém prostředí a z produktu se rektifikací nejprve oddělí veškeré C_5 uhlovodíky a větší část isomerních C_6 uhlovodíků a pak 70 až 95 %ní n-hexanový koncentrát.
2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že vstupní směs se skládá z 10 až 60 % hmot. C_5 -uhlovodíků a zbytek tvoří převážně C_6 -uhlovodíky včetně benzenu, přičemž hmotový poměr mezi metylcyklopentanem a n-hexanem je 1:1, obsah benzenu je 0,2 až 5 % hmot. a směs pochází z destilace ropy a/nebo z destilace jiných sekundárních produktů z ropy, například z reformátu.
3. Způsob výroby podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že vystupující kapalně uhlovodíky obsahují pod 0,05 % hmot. benzenu, výhodně pod 0,01 % hmot., hmotový poměr mezi metylcyklopentanem a n-hexanem je 1:2,5 až 1:5 při snížení obsahu n-hexanu o 5 až 30 % relativních.
4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že se výhodně používá směsi s 10 až 40 % hmot. C_5 -uhlovodíků vedle převážně C_6 -uhlovodíků s poměrem metylcyklopentanu a cirklohexanu 2 až 10:1 hm. a cirkulujícího plynu se 70 až 95 % obj. vodíku vedle C_1 až C_4 nasycených uhlovodíků a 10 až 2000 ppm obj. chlorovodíku.

5. Způsob podle bodu 1 až 4, vyznačený tím, že se výhodně volí teplota 90 až 140°C, objemová rychlost 2 až 6 h⁻¹, 50 až 200 ppm chlorovaného uhlovodíku, zvláště tetrachlormetanu, a molární poměr vodíku k uhlovodíkům 1 až 3.
6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že přiváděné proudy plynů a kapalin obsahují pod 1 ppm obj. resp. hmot. vody.