

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) **BG**

ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(11) **65430 B1**
(51) Int.Cl.

C 10 G 45/64 (2006.01)

C 10 G 65/08 (2006.01)

C 10 G 35/095 (2006.01)

C 10 G 59/02 (2006.01)

B 01 J 29/40 (2006.01)

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 106597

(22) Заявено на 10.04.2002

(24) Начало на действие
на патента от: 04.10.2000

Приоритетни данни

(31) 19949211.5 (32) 13.10.1999 (33) DE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 12 на 29.12.2002

(45) Отпечатано на 31.07.2008

(46) Публикувано в бюлетин № 7
на 31.07.2008

(56) Информационни източници:
US 5831139; US 4083886; US 4826801;
US 3130007; US 4401556; US 3216789;
US 4503023; US 4241036; US 5192727;
US 3709979; US 3702886

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):

VEBA OEL AG, D-45896 GELSENKIRCHEN-
HASSEL, ALEXANDER-VON-HUMBOLDT-
STRASSE (DE)

(72) Изобретател(и):

Jens Weitkamp
Horb am Neckar
Hilmar Bischof
Marl
Werner Doehler
Gelsenkirchen
Juergen Laege
Haltern
Franz Fuder
Bottrop
Andreas Raichle
Esslingen
Yvonne Traa
Stuttgart (DE)

(74) Представител по индустриална
собственост:

Николай Иванов Колев,
1000 София, п. к. 1193

(86) № и дата на РСТ заявка:
PCT/EP2000/009698, 04.10.2000

(87) № и дата на РСТ публикация:
WO2001/027223, 19.04.2001

BG 65430 B1

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА N-АЛКАНИ ОТ ФРАКЦИИ НА ВИСШИ АРОМАТНИ МИНЕРАЛНИ МАСЛА И КАТАЛИЗАТОР ЗА ОСЪЩЕСТВЯВАНЕ НА МЕТОДА

(57) Изобретението се отнася до метод за получаване на n-алкани от фракции на минерални масла и фракции от термични или каталитични конверсионни съоръжения, съдържащи циклични алкани, алкени, циклични алкени и/или ароматни съединения. Изобретението се отнася и до катализатор за осъществяване на метода.

19 претенции, 2 фигури

(54) МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА N-АЛКАНИ ОТ ФРАКЦИИ НА ВИСШИ АРОМАТНИ МИНЕРАЛНИ МАСЛА И КАТАЛИЗАТОР ЗА ОСЪЩЕСТВЯВАНЕ НА МЕТОДА

Област на техниката

Предмет на изобретението е метод за получаване на n-алкани от фракции на минерални масла и фракции от термични или каталитични конверсионни съоръжения съдържащи циклични алкани, алкени, циклични алкени и/или ароматни съединения както и един нов катализатор за осъществяване на метода.

Предшестващо състояние на техниката

В последните години спецификациите за минерални масла и горива за двигатели претърпяха промени, като например добавките, съдържащи олово като противодетонационно средство са вече недопустими. Това, от своя страна, изисква от производителите на карбураторни горива да осигурят необходимите модифицирани методи, които водят до по-високо октаново число и достатъчни антидетонационни свойства на горивата за двигатели. Въз основа на промените методи днес се получават горива за двигатели с повишено съдържание на ароматни вещества, така че съвременните горива за двигатели според вида си (например нормално/супер) най-общо съдържат ароматна част до около 60% об. или повече. Така понастоящем в Германия бензолното съдържание възлиза на максимум 5% об.

Намеренията са, в бъдеще граничните стойности на ароматните концентрации в горивата за двигатели да бъдат точно фиксирани. По този начин трябва да бъдат ограничени емисиите от ароматни вещества и образуваните радикални съединения. Горива за двигатели, които отговарят на тези спецификации, трябва да имат понижено парно налягане, по-ограничена точка на кипене и ограничено съдържание на олефини, бензол и други ароматни вещества. Този вид горива за двигатели трябва да имат съдържание на ароматни вещества от 35% об. или по-малко.

Тези спецификации могат да бъдат удовлетворени, само когато голямата част от ароматните съединения бъде разменена със същата

част от алифатни съединения, или бустери например метил-трет.-бутилестер (МТБЕ). Според съществуващото досега състояние на техниката е скъпоструващо и трудно, да се произвеждат алифатни горива за двигатели. Досега съдържанието на ароматни вещества в горивата за двигатели беше средството на избора, за постигане на необходимите октанови числа без оловна добавка. Поради това в бъдеще ще има една повишена необходимост от бустери за получаването на горива за двигатели. Постоянното закупуване на бустери обаче означава за производителите на горива за двигатели един значителен, съществен стопански недостатък.

Въз основа на ограничаването на ароматното съдържание в горивата за двигатели е необходимо ароматните фракции да намерят ново приложение. В Европа основният процес за получаване на етилен и пропилен е термичното разлагане на нафта в олефинови съоръжения. При този процес се образува наред с другите и един богат на олефини и ароматни вещества пиролизен (тежък) бензин. По-рано той (последният) е бил смесван с карбураторно гориво като високооктанов компонент. С въвеждането на новите спецификации за гориво за двигатели ароматното съдържание в карбураторното гориво е така ограничено, че са правени опити по различни начини, пиролизния (тежък) бензин да може да намери едно друго по-полезно приложение.

От нивото на техниката са познати различни методи за получаване на нециклични, съответно изоалкани от фракции на минерални масла, които съдържат циклични алкани и ароматни вещества.

В US 5,831,139 е описан метод за получаване на алифатни горива за двигатели с намалена концентрация на ароматни вещества и с понижена точка на кипене. При този метод висококипящата част от нафта се превръща в изобутан и други изопарафинови производни и съдържанието на циклични съединения чувствително се намалява. За получаване на тези компоненти за горива за двигатели нафтената фракция се подлага на хидриране върху хидриращ катализатор, така че съдържащите се ароматни съединения да са превърнати в циклични алканови съединения. За това хидриране се използва обичаен хидриращ катализатор, който за предпочитане съдържа метална част от платиновата

група като например платина, паладий, рутений, родий, осмий и иридий. Тези метали се намират върху неорганичен оксиден носител, който се състои за предпочитане от алуминиев оксид.

След хидрирането се провежда изопарафинова синтеза в един втори реакционен етап. Тук се използва един катализатор за изопарафинова синтеза, който може да се състои от един зеолит от типа MOR, FAU, LTL, MAZ, MEL, MFI, MTW и Beta. Предпочитани са зеолитите MOR, FAD, MAZ и Beta. Този вид зеолити са познати от нивото на техниката и са описани в US 4,083,886 и US 4,826,801 [MOR], US 3,130,007 и US 4,401,556 [FAU], US 3,216,789 и US 4,503,023 [LTL], US 4,241,036 и US 5,192,727 [MAZ], US 3,709,979 [MEL], US 3,702,886 [MFI] и US 3,832,449 [MTW], US 3,308,069/Re 28 341 и US 5,095,169 [Beta]).

Леснолетливите продукти от изопарафиновата синтеза се отделят, а труднолетливата част се въвежда в един етап на дециклизация. При отварянето на пръстена се използва некисел катализатор, който се състои от Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir или техни смеси върху един неорганичен оксид и/или един зеолит, за предпочитане обаче 0,9 тегл. % Pt и 0,8 тегл. % K върху тетраалуминиев оксид. Като зеолити се използват само некисели порьозни, значи не формоселективни зеолити, за предпочитане зеолит L. Продуктите от дециклизиранието се връщат отново в селективната изопарафинова синтеза.

С метода се получават алифатни бензинови компоненти чрез дециклизирание и изопарафинова синтеза, при което трябва да се получат възможно по-ценни изоалкани, без намаляване на количеството въглерод за сметка на въведения въглеводород. Октановото число на продукта трябва да бъде максимално високо. Като изходен въглеводород се използва за предпочитане метилциклопентан, който като алкан с шестпръстенна структура се подлага на по-лека дециклизация.

В WO1997/009288 A1 е описан също така един метод за отваряне на пръстена на нафтени, при което се използва една фракция в контакт с металсъдържащ катализатор, който съдържа иридий или рутений или смеси от двата. Фракцията съдържа 20 тегл. % n-бутилциклохексан в хептан и се превръща в една смес от субстанции от най-малко 10 % C₁₀-парафини със

селективност от най-малко 0,2, като селективността е определена като %-на част C₁₀-парафинов добив спрямо %-на част от C₁₀-отворени пръстени. Методът се провежда при температури от 150 до 400°C в присъствие на водород и общо налягане от 0 до 3000 psig.

Използваният катализатор съдържа като метална част за предпочитане иридий, рутений и родий. Използват се зеолити като катализатори, които имат фаязитна структура с малко кисели центрове и не са формоселективни. Когато са използвани зеолит ECR-32, металната субстанция е за предпочитане 0,9 тегл. % иридий.

С метода трябва да се получават висококачествени горива за дизелови двигатели или горива за турбореактивни самолетни двигатели чрез намаляване на пръстените от шест към пет със заключително дециклизирание върху метал. И при този метод не наблюдава никакво намаляване на количеството въглерод спрямо заредения въглеводород. Получаването на висши алкани е желателно. Така продуктът има повишени граници на кипене. Продуктът трябва да има максимално високо цетаново число.

Като изходен въглеводород се използва за предпочитане бутилциклохексан.

В US 5,334,792, както и в US 5,831,139 е описан един метод за дециклизирание за ароматни и циклоалифатни съединения, както и един метод за изомеризиране на алифатни съединения. Използваната в случая фракция за този процес включва C₆-циклопарафини или бензол. Методът се провежда в най-малко два реактора, които са свързани последователно един с друг. В първия има зеолитен катализатор, който действа в реакционни условия, които водят до дециклизирание. Следващият реактор работи при реакционни условия, които благоприятстват изомеризирането на алифатните съединения. Като катализатор в първата реакционна зона (реакция на отваряне на пръстена), се използва един бифункционален зеолитен катализатор с метално съдържание от 0,01 до 20 тегл. %. Като зеолити се използват такива с принудителен индекс от 12 или по-малко. Този катализатор се използва за дециклизирание, като се предпочита зеолит от типа Beta или Y със съответното съдържание на метал върху платина. Като катализатор за втория реакционен етап, на изомеризиране, се използва алуминиев оксид съдържащ платина.

Целта на метода е намаляване на ароматните съединения в горивото за двигатели и по-специално получаване на високооктанови парафинови бензини от ароматните съединения чрез дециклизиране върху бифункционални цеолитни катализатори със заключително изомеризиране. Получаването на изооктани е предпочитано. Намаляване на въглеродното съдържание също не се наблюдава.

Методите от нивото на техниката превръщат ароматните или циклоалифатни съединения най-общо казано или в изоалкани, или се получават висши C_5 - C_8 -алкани, при което броят на въглеродните атоми спрямо изходните съединения съвсем не се променя или се променя само ограничено.

Техническата задача на метода съгласно метода от изобретението се състои в това, да се създаде метод за преработване на богати на ароматни вещества фракции от минерални масла, при който след хидрирането на съдържащите ароматни вещества циклични алкани се превръщат в п-алкани с възможно най-малка дължина на веригата в сравнение с тази на изходните въглероди.

Техническа същност на изобретението

Задачата се решава с помощта на метод за получаване на п-алкани от фракции на минерални масла и фракции от термични или каталитични конверсионни съоръжения, съдържащи алкани, алкени, циклични алкени и/или ароматни вещества, който се характеризира със следващите етапи.

Фракция от минерално масло се превръща със зеолитен катализатор с индекс на пространственост $SI < 20$ и модифициращ индекс $CI^* \geq 1$. Налягането на водорода в реакцията е 5 до 200 bar, за предпочитане 40 до 80 bar, и по-специално 50 до 70 bar, и по-специално 60 bar.

Реакционната температура е 150 до 550°C, за предпочитане 30 до 500°C, по-специално 400°C. Натоварването на катализатора (WHSV) е 0,1 до 20 h^{-1} , за предпочитане 0,5 до 3,0 h^{-1} и по-специално 1,3 до 1,0 h^{-1} , и по-точно за предпочитане 1,66 h^{-1} . Чрез метода цикличните въглеводороди се превръщат в п-алкани, по-специално етан, пропан и п-бутан.

Като циклични алкани или ароматни съ-

единения се използват за предпочитане съединения, избрани от групата на заместени или незаместени бензол, толуол, ксилол, метилциклохексан.

В един предпочитан вариант на изпълнение на метода, частта на п-алканите без метан и без H_2 в реакционния продукт е 50 до 95 тегл. %, за предпочитане 66 до 90 тегл. %, а частта на циклоалканите в реакционния продукт е $\leq 0,2$ тегл. %, при което съдържанието на ароматни съединения не се увеличава в сравнение с изходния продукт.

Методът съгласно изобретението се характеризира с това, че ароматните съединения, преобладаващи в алканите, превръщат по-малко въглероди в сравнение с тези в изходните вещества. Така се образуват предимно п-алкани, като етан, пропан и п-бутан. Тези съединения могат да се прибавят в Steamcrackern и да бъдат превърнати в крайния желан продукт пропилен и етилен с висок добив. Друго предимство е това, че чрез голямото количество пропан се повишава добивът на пропилен в Steamcrackern. Така методът създава възможност за повлияване в широки граници на структурите на добива в Stedmcrackern в сравнение с това, което е възможно да бъде постигнато според нивото на техниката.

Обикновено фракциите от минерални масла или фракции от конверсионните съоръжения се хидрират в един предварителен реакционен етап. В един следващ етап фракциите от минерални масла се подлагат на обработване по метода съгласно изобретението като се получават съответните п-алканови съединения.

Принципно също е възможно, провеждането на етапа хидриране и методът съгласно изобретението в един реактор. Тук обаче се има предвид, че хидрирането като цяло протича при по-ниски температури отколкото получаването на п-алкани според метода от изобретението. Поради това превеждане в един реактор е възможно, когато температурата във входящата зона на реактора е около 250°C и в изходящата зона е около 400°C. Насипването на катализатора в реактора трябва да бъде променено по непрекъснат начин от един хидриращ катализатор, познат от нивото на техниката в един катализатор от метода съгласно изобретението. Едно такова въвеждане на тем-

ператури и поддръжане на катализаторите прави възможно оползотворяването на отделената при хидрирането топлина, за да може газът да повиши температурата до тази, необходима за образуването на n-парафини. В друг случай, отделената при хидрирането топлина трябва да се отвежда, за да бъде предотвратено прегряването на системата и с това увреждането на катализатора.

За да е възможно максимално предотвратяване на образуването на странични продукти в случай на превръщане на съдържащите ароматни вещества хранващи потоци, последните се въвеждат в относително студено състояние за хидриране и едва непосредствено преди реакционната зона се подава температурата за хидриране. Това се постига за предпочитане чрез смесване на горещ вече хидриран продукт в метод с гореща циркулация. Този предвиден начин позволява едно много прецизно регулиране на температурата, има кратки престои при необходимите за хидрирането температури и поради това води до ефект на разреждане на компонентите в хранващите потоци, които са склонни да образуват странични продукти. Тук не е необходимо използването на топлообменник или други подобни съоръжения.

Богатите на ароматни съединения фракции на минерални масла, които се подлагат на хидриране, съдържат около 80 до 95 тегл. % ароматни съединения и 1 до 20 тегл. % олефинови съединения. При хидрирането последните се превръщат почти напълно в циклични алифатни съединения.

С метода съгласно изобретението става възможно, тези фракции, съдържащи циклични алкани да се превърнат до 95 тегл. % в C_1 - C_4 алкани. Тук се отстранява образуването на ароматни вещества, което настъпва при по-високи температури. Съдържанието на изоалкани е също така много малко.

Като катализатор в метода съгласно изобретението се използва зеолитен катализатор. Той има индекс на пространственост $SI \leq 20$ и индекс на модифициране $CI^* > 1$. Тези стойности на индексите са обичайни параметри, с които зеолитите могат да бъдат охарактеризирани. Във връзка с това има съобщения от J. Weitkamp, S. Ernst und R. Kumar, Appl. Catal. 27 (1986, 207-210), съответно J. A. Martens, M. Tielen, P. A.

Jacobs, J. Weitkamp, Zeolites 4 (1984, 98-107). Понятието "зеолит" тук е дефинирано по най-съществен смисъл като микропоръзен материал. По-точно той включва не само зеолити с химически състав от алуминиеви силикати, но и с всякакъв друг произволен химически състав, например и алуминиеви фосфати ($AlPO_4$), цилицевоалуминиеви фосфати (SAPO), галиеви силикати и т. н. Към всички зеолитни материали, чиито индекси на пространственост SI или модифициращ индекс CI^* са в посочените по-горе граници, които са катализатори в метода съгласно изобретението, като предпочитан катализатор се посочва зеолит ZSM-5 в неговата H-форма. Този катализатор е описан в US 3,702,886.

Зеолитният катализатор в тази си форма от изобретението може да бъде използван в неговата H-форма, без да бъде модифициран с метал, действащ хидриращо. Същевременно в изобретението се използват и зеолитни катализатори, които могат да бъдат натоварени по обичайни методи с хидриран активиран метал. Когато катализаторът бъде модифициран с хидриран активиран метал, металното съдържание се движи между 0,0001 и 5 тегл. %, за предпочитане между 0,001 и 2 тегл. %. Подходящи са металите, избрани от групата Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V. Предпочита се по-специално съдържание на метал от 0,01 тегл. %.

Освен това се предпочита използването на един формоселективен зеолитен катализатор. Това означава, че катализаторът е така избран, че големината на зеолитните пори и големината на реагиращите молекули е една и съща. Това води до повишаване частта на n-алканите в сравнение с многобройните изоалкани в сместа от продукти. Освен това се затруднява образуването на предшествениците за образуване на ароматни вещества и кокс, което води до дезактивиране на катализатора. Зеолити с фаязитна структура, както се използват частично в нивото на техниката, дезактивират в замяна на това много бързо и се характеризират с $CI^* \leq 1$ и $SI > 20$. По подходящ начин катализаторът се използва в неговата H-форма. Противно на катализаторите от нивото на техниката катализаторът разполага със силно киселинни центрове, които правят възможно редом с дециклизирането и едно каталитично трансформиране или хидротранс-

сформиране в продукти с намален брой въглероди спрямо тези в изходните въглеводороди. Поради това частта на n-алканите с понижен брой въглероди в продукта силно се повишава.

При разработването на метода съгласно изобретението е установено, че при използване на катализатори, несъдържащи метал при по-високи температури се образуват ароматни съединения. Оптималната реакционна температура за тези катализатори поради това е малко по-ниска от тази за катализатори със съответно ниско метално съдържание.

Друг предмет на изобретението е катализатор за получаване на n-алкани от фракции на минерални масла, които съдържат циклоалкани и/или ароматни съединения. Този катализатор съдържа един зеолит с индекс на пространственост $SI \leq 20$ и модифициращ индекс $CI^* > 1$, при което катализаторът съдържа 0,0001 до 0,1 тегл. %, за предпочитане 0,01 тегл. % един метал, избран от групата Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или техни смеси. За предпочитане катализаторът е зеолит със структура от типа MFI като например ZSM-5, описан в US 3,702,886. В един предпочитан метод катализаторът е във вид на неговата H-форма.

Катализаторът съгласно изобретението се отличава от познатите досега зеолитни катализатори по това, че съдържа много малки части метал. Обикновено катализаторите се разделят на монофункционални и бифункционални. Монофункционалните катализатори съдържат като каталитично активни компоненти само кисели центрове, но не и метал. Обратното, бифункционалните катализатори се характеризират с това, че разполагат както с киселинни центрове, така също и с хидрирани/дихидрирани активни компоненти, например 0,2 до 2 тегл. % от хидрирани активни благородни метали.

Катализаторите съгласно изобретението се отличават от монофункционалните и бифункционални катализатори с това, че съдържат само следи от 0,0001 до 0,1 тегл. % хидрирани активни метали. Свойствата на катализаторите се определят по същество чрез киселинните центрове, като металното съдържание е достатъчно, за да протече по-нататък около киселинните центрове

хидрирането на образуваните в средата ароматни съединения или олефинови съединения. Така се намалява дезактивирането на катализатора, което е едно друго предимство на катализаторите, използвани съгласно изобретението.

Фигура 1 показва вариантите на получените продукти в зависимост от металното съдържание при Pd/H-ZSM-5 катализатори. Реакцията протича при температура 400°C, като катализаторите се активират при температура 300°C. Натоварването (WHSV) е 0,71 h⁻¹. Метилциклохексанът се превръща. От резултатите е видно, че катализаторът без паладий (лява колона) като типичен монофункционален катализатор води до получаване на n-алкани, етан, пропан, n-бутан и n-алкани с $n_c > 4$ с добив 66,0 %. Наред с i-алканите по време на реакцията се образуват също така и ароматни съединения и циклоалкани.

Катализаторът от дясната колона с метално съдържание от 0,19 тегл. % паладий е един типичен бифункционален катализатор. Ту по време на реакцията не се образуват ароматни съединения и циклоалкани, но се образува по-голямата част от i-алканите. Добивът от n-алкани възлиза на 65,5 %.

Средната колона показва резултатите върху катализатор с метално съдържание от 0,01 тегл. %. По време на реакцията не се образуват ароматни съединения и циклоалкани, и добивът от n-алкани е със 78,7% по-висок от добива от n-алкани върху монофункционални, съответно бифункционални катализатори.

Чрез целящо се коксуване, например чрез метилциклохексан, толуол или 2-метилнафталин е възможно, добивът от n-алкани върху катализатора да бъде допълнително повишен.

Следващата таблица 1 показва съставът в тегл. % на сместа, получена при превръщането на метилциклохексан върху 0,01 Pd/H-ZSM-5 при температура 400°C и WHSV от 0,71, съответно 1,66 h⁻¹.

От таблицата може да се заключи, че при превръщането на метилциклохексан се образуват повече от 70 тегл. % n-алкани, пропан и n-бутан.

Таблица 1

WHSV/h ⁻¹	0,71	1,66
метан	3,68	2,74
етан	11,38	10,87
пропан	51,19	50,30
n-бутан	15,03	14,23
n-пентан	1,03	1,37
n-хексан	0,03	0,04
iso-бутан	13,82	13,84
iso-пентан iso-хексани	3,15 0,23	4,74 0,45
iso-хептани	0,00	0,03
циклопентан	0,06	0,13
C ₆ - циклоалкани	0,01	0,02
C ₇ - циклоалкани	0,11	0,03
C ₈ - циклоалкани	0,00	0,01
бензол	0,01	0,07
толуол	0,09	0,35
C ₈ -ароматни съединения	0,12	0,55
C ₉ -ароматни съединения	0,05	0,24

Противно на познатите бифункционални катализатори получаването на катализатора съгласно изобретението е икономически значително по-изгодно въз основа на намаленото съдържание на благороден метал.

Един друг фактор за качеството на катализатора е формената селективност. Следващата таблица 2 показва резултатите от превръщането на метилциклохексан при температура 400°C и налягане 6 МПа върху несъдържащи благородни метали зеолитни катализатори с различна форма на порите. Зеолит Y е зеолит с широки пори с

голям диаметър на порите и големи кухини. Върху неговата H-форма могат лесно да бъдат образувани многобройни изоалкани и кокс. Съотношението на добива от n-алкани с добива на изоалкани върху този зеолитен тип е относително неизгоден ($Y_{\text{n-алкани}} / Y_{\text{i-алкани}} = 1,1$). Освен това се наблюдава едно силно дезактивиране (превръщане 100 % след едно времетраене от 1/2 h, превръщане 75 % след 8 h времетраене).

Таблица 2. Превръщане на метилциклохексан върху зеолити с различни размери на порите при температура 400°C и 6 МПа

Таблица 2

зеолит	H-ZSM-22	H-ZSM-5	H-ZSM-12	H-Y
Порьозна система (диаметър на порите /nm)	1-d 10-R. (0,55 x 0,44)	2-d 10-R. (0,56x0,53 bzw. 0,55x0,51)	1-d 12-R. (0,59 x 0,55)	3-d 12-R. (0,74) Superkäfig: d = 1,3 nm
n_{Si}/n_{Al}	39	19	58	2,5
WHSV/h ⁻¹	0,71	0,73	0,71	0,92
$X_{1/2h}^{1/}$ % $X_{8h}/X_{1/2}^{2/}$ %	23,3 100	100 100	99,6 99,7	100 74,7
$Y_{метан}^3$ / % $Y_{n-алк.}^{3,4}$ / % $Y_{iso-алкани}^3$ / % $Y_{циклоалк.}^3$ / % $Y_{ароматни в.}^3$ / %	0,9 15,9 5,3 1,1 0,0	4,3 70,7 22,0 0,1 2,9	1,1 53,9 39,6 1,7 3,2	0,5 47,3 43,8 1,3 7,1
Y_{n-Bu}^3/Y_{i-Bu}^3 $Y_{n-алк.}^{3,4}/Y_{i-алк.}^3$	1,01 3,00	0,70 3,21	0,54 1,36	0,39 1,08
$Y_{Et}^3 + Y_{pr}^3$ $Y_{C4+Kw.}^3$	1,03	1,61	0,61	0,47

¹ превръщане на метилциклохексан след времетраене 1/2 h² съотношение на превръщането след времетраене 8 h и превръщането след времетраене 1/2 h³ добив след времетраене 30 min⁴ без метан

Зеолит ZSM-22 е зеолит със средна големина на порите с едноразмерна система на порите. Върху неговата H-форма се образува по-голямата част от n-алкани ($Y_{n-алк.}/i-алк. = 3,0$). Като цяло системата пори е толкова тясна, че присъединяването на метилциклохексан намира минимално увеличение, оформянето на порите е затруднено. Въз основа на това, превръщането при реакцията възлиза само на 23 %. Триденсименалната система пори на среднопорьозния зеолит ZSM-5 в идеалния случай е между системата пори на зеолит ZSM-22 и Y. Метилциклохексанът може да дифундира леко в зеолита, така че да се наблюдава едно 100%-ово превръщане. Порите обаче са достатъчно тесни, така че образуването на много изоалкани и кокс е силно ошетено, което се изразява в това, че превръщането в наблюдаваното времетраене от 8 h остава при 100 % постоянно и съотношението на добивите от n-алкани и i-алкани е 3,2.

Зеолит ZSM-12 има много малко по-големи отвори на порите, отколкото зеолит ZSM-5, те са обаче очевидно по-малки от тези на зеолит Y; при това системата пори на ZSM-12 е едноразмерна и не се разполага извън големите клетки, както е при зеолит Y, действително върху H-ZSM-12 съотношението на добива от n-алкани към добива на изоалкани е 1,4, значи е съществено намалено, отколкото върху ZSM-5. Въпреки това системата пори в сравнение с тази от зеолит Y е достатъчно тясна, за да възпрепятства бързо намаляването на превръщането чрез коксообразуване през наблюдаваното време (времетраене).

Зеолит ZSM-5 служи само като пример за идеален зеолит по смисъла на изобретението. Винаги според експерименталните условия може да се използва всеки зеолит, чиято система на порите предлага по-малко място от това на

зеолит Y, когато $SI \leq 20$ и $CI^* > 1$, доколкото изходните вещества намират достъп до системата пори на този зеолит.

Както е вече споменато по-горе, методът съгласно изобретението може да се проведе в един етап. Така протича хидрирането на изходните смеси, богати на ароматни вещества до циклически алкани и след това протича превръщането на тези циклоалкани до n-алкани върху същия катализатор. В този метод е възможно също така да бъде използван катализатор съгласно изобретението, когато металното съдържание на катализатор е най-малко 0,01 тегл. %. Предпочитаният метал е паладий. Следващата фигура 2 показва превръщането на толуол върху H-ZSM-5 с паладиево съдържание от 0,19 тегл. % при температура 400°C и натоварване (WHSV) 1,59 h⁻¹. От фигурата е видно, че при превръщането на толуол частта на получените n-алкани в потока на продукта след едно времетраене от 30 min възлиза вече на 72,9 тегл. %.

Получават се 24,9 тегл. % i-алкани и 2,3 тегл. % метан. С увеличаване на времетраенето се повишава частта на n-алканите без метан въз основа на забавено коксуване на катализатора. При това порите на катализатора се стесняват. След едно времетраене от 600 min частта на n-алканите се повишава до 77,9 тегл. %, като частта на i-алканите и на метана в продукта се намалява до 19,7, съответно 1,8 тегл. %. Съдържанието на циклоалкани и ароматни съединения възлиза общо на 0,7 тегл. %.

Следващата таблица 3 показва съставът при превръщането на толуол върху 0,01 Pd/H-ZSM-5, който се активира при температура 300°C, съответно 0,19 Pd/H-ZSM-5, който се активира при температура 400°C, при една реакционна температура от 400°C и WHSV от 0,7 h⁻¹. Таблицата показва, че едно по-високо съдържание на метал протича едно по-нататъшно превръщане на толуола в етан, пропан и n-бутан, при което ароматното съдържание възлиза на квази 0 тегл. %.

Таблица 3

Pd-съдържание/тегл.-%	0,01	0,19
метан	0,38	2,99
Етан	1,50	6,51
Пропан	4,96	47,54
n-бутан	0,99	16,46
n-пентан	0,05	0,32
iso-бутан	1,29	25,62
iso-пентан	0,18	0,55
iso-хексани	0,03	0,00
Циклоалкани	0,41	0,00
бензол	11,39	0,00
Toluol	61,13	0,00
C ₈ -ароматни съединения	16,06	0,00
C ₉ -ароматни съединения	1,60	0,00
C ₁₀ -ароматни съединения	0,03	0,00

Тъй като върху леко коксувани катализатори може да се постигне повишаване на добивите от n-алкани при същевременно ясно изразени намалени добиви на метан, методът съгласно изобретението включва използването на получени коксувани катализатори, например чрез метилциклохексан, толуол или 2-метилнафталин, както за превръщането на ароматни съединения, така също и за превръщането на циклоалкани.

С метода съгласно изобретението богатите на ароматни съединения източници намират едно ново приложение. След хидриране и дециклизиране на фракциите, съдържащи ароматни вещества остават втечнени газове, които са особено подходящи за получаване на етилен и пропилен. Въз основа на това, едни неподходящи вещества се използват като компоненти за карбураторно гориво чрез добавянето им в Steamcracker, количеството на обичайните изходни Steamcracker се намалява и добивът на пиролизен тежък бензин също намалява или се намалява до минимум.

Друго предимство на метода съгласно изобретението се изразява в това, че бензиновите фракции, богати на ароматни вещества намират нови приложения със стопанско значение, като се подлагат на допълнително обработване като ценни изходни компоненти за производството на олефини.

Патентни претенции

1. Метод за получаване на n-алкани от фракции на висши ароматни минерални масла, съдържащи от 80 до 95 тегл. % ароматни съединения и от 1 до 20 тегл. % олефини или пиролизно (тежко) гориво, характеризиращ се с това, че се състои от следните етапи:

- взаимодействие на фракцията от минерално масло със зеолитен катализатор, притежаващ индекс на пространственост $SI \leq 20$ и модифициращ индекс $CI^* > 1$,

- H_2 налягането е от 5 до 200 bar,

- температурата е от 150 до 550°C,

- натоварването (WHSV) е от 0.1 до 20 h^{-1}

- превръщане на цикличните въглеводороди в n-алкани.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че частта на n-алканите в реакционния продукт, изключващ метан и H_2 , е 50 до 95 тегл. %, за предпочитане 66 до 90 тегл. %, частта на циклоалкани в е реакционния продукт

$\leq 0,2$ тегл. % и съдържанието на ароматни съединения остава еднакво спрямо изходния материал.

3. Метод съгласно претенция 1 или 2, характеризиращ се с това, че n-алкани, избрани от групата на етанол, пропан, n-бутан, са образувани преимуществено.

4. Метод съгласно претенции от 1 до 3, характеризиращ се с това, че като зеолитен катализатор се използва ZSM-5 в неговата H форма.

5. Метод съгласно претенции от 1 до 4, характеризиращ се с това, че H_2 налягането е от 40 до 80, за предпочитане от 50 до 70 bars.

6. Метод съгласно претенции от 1 до 5, характеризиращ се с това, че реакционната температура е от 300 до 500°C.

7. Метод съгласно претенции от 1 до 6, характеризиращ се с това, че натоварването (WHSV) е 0,5 до 3,0 h^{-1} , за предпочитане 1,3 до 1,9 h^{-1} .

8. Метод съгласно претенции от 1 до 7, характеризиращ се с това, че зеолитният катализатор съдържа от 0,0001 до 5 тегл. % хидриран активен метал, избран от групата на Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или смеси от тях.

9. Метод съгласно претенции от 1 до 8, характеризиращ се с това, че зеолитният катализатор е формоселективен и е избран такъв, при който зеолитните пори и реагента са със еднакъв размер.

10. Метод съгласно претенции от 1 до 9, характеризиращ се с това, че фракциите на минералното масло или фракциите от съоръженията за превръщане са хидрогенирани в етап преди паровата реакция.

11. Метод съгласно претенция 10, характеризиращ се с това, че хидрогенирането и получаването на n-алкан са проведени в реактор, при който слоя от катализатора е такъв, че началният поток е през комерсиален хидрогениран катализатор, последван от преминаване през споменатия зеолитен катализатор, температурата на реактора на входа на реактора е 250°C и се повишава до 400°C на изхода му.

12. Метод съгласно претенция 10, характеризиращ се с това, че хидрогенирането и получаването на n-алкан са проведени, използвайки

ки същия катализатор на основа зеолит, който има индекс на пространственост $SI \leq 20$ и модифициращ индекс $CI^* > 1$ и метално съдържание от хидрогениран активен метал повече от 0,01 тегл. %, споменатия хидрогениран активен метал е избран от групата на Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или смеси от тях.

13. Метод съгласно претенции от 1 до 12, характеризиращ се с това, че топлината на реакцията по време на хидрогенирането е използвана за загряване при получаване на n-алкан.

14. Катализатор за получаване на n-алкани от фракции на минерално масло и фракции от термични или каталитични конверсионни съоръжения, които фракции включват циклоалкани и/или ароматни съединения, споменатият катализатор съдържа зеолит, притежаващ индекс на пространственост $SI \leq 20$ и модифициращ индекс $CI^* > 1$, споменатият катализатор е в неговата H форма и включва 0.0001 до 0.01 тегл. % метал, избран от групата на Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или смеси от тях и споменатият катализатор притежава силно кисел център за киселинно-катализиран крекинг и хидрокрекинг и е подложен на специално коксуване така, че да се увеличи добивът на n-алкани.

15. Катализатор съгласно претенция 14, характеризиращ се с това, че зеолитът е от MFI структурен тип (ZSM-5).

16. Използване на катализатор, съдържащ зеолит с индекс на пространственост $SI \leq 20$ и модифициращ индекс $CI^* > 1$, споменатият катализатор включва 0.0001 до 0.01 тегл. % метал, избран от групата на Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V или смеси от тях за производството на n-алкани от фракции на минерално масло с тежки ароматни съединения, съдържащи от 80 до 95 тегл. % ароматни съединения и от 1 до 20 тегл. % олефини или пиролизно (тежко) гориво.

17. Използване съгласно претенция 16, при което зеолитът е от MFI структурен тип (ZSM-5).

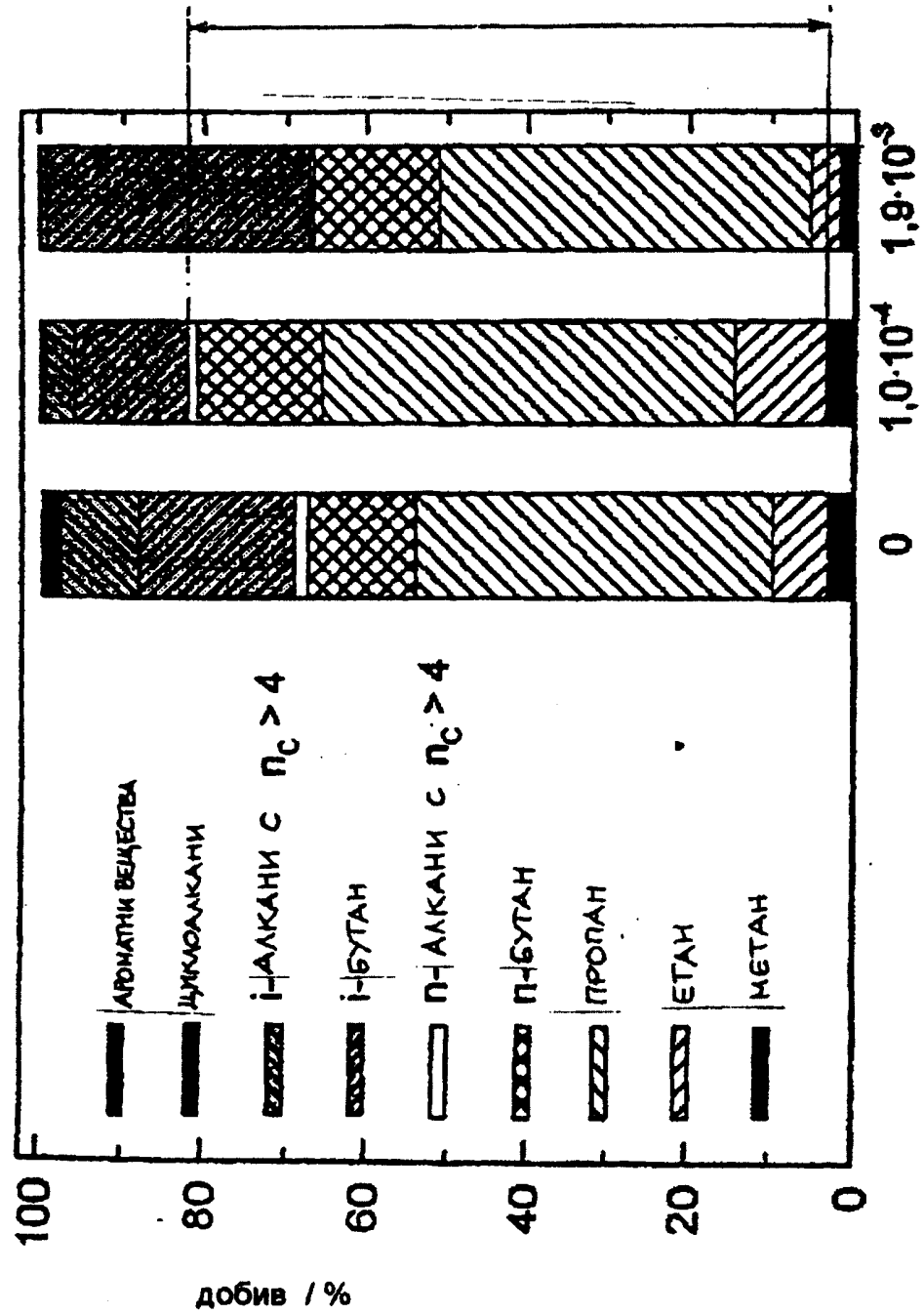
18. Използване съгласно претенция 16 или 17, при което катализаторът е в неговата H-форма.

19. Използване съгласно претенции от 16 до 18, при което катализаторът е подложен на специално коксуване, за да се увеличи добивът на n-алкани.

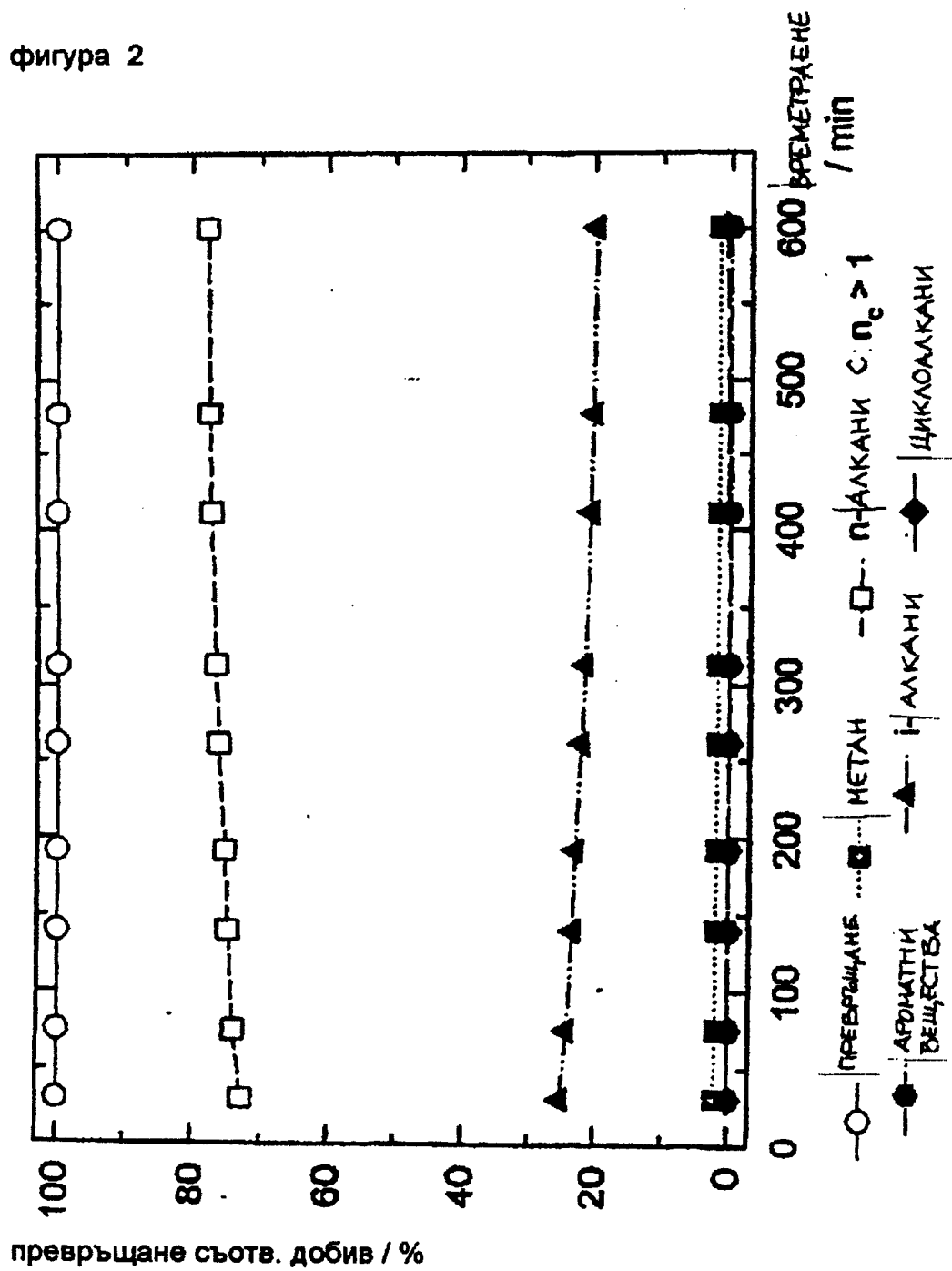
Приложение: 2 фигури

Фигура 1

78,8 % n-алкани



фигура 2



Издание на Патентното ведомство на Република България
1797 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: О. Димитрова

Редактор: Е. Синкова

Пор. № 65115

Тираж: 40 СР