



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 156

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 5/333

(21) PV 8177-87.K
(22) Prihlásené 16 11 87

(40) Zverejnené 14 11 89
(45) Vydané 27 02 91

(75)

Autor vynálezu

SKALÁK PAVOL ing.,
KREMPASKÝ BOHDAN ing., BRATISLAVA
STOČES JAROSLAV ing., PRAHA

(54)

Spôsob katalytickej dehydrogenácie
alkánických uhľovodíkov

(57) Týka sa spôsobu katalytickej dehydrogenácie n-alkánov C_8-C_{20} na alkény s rovnakou dĺžkou reťazca. Ide o nový spôsob, ktorý umožňuje využiť dlhé dehydrogenačné periody až 400 h a zvýšenie aktivity katalyzátora relatívne kratšími regeneračnými periodami v priemere 2 až 4 h.

Vynález sa týka spôsobu výroby alkénov $C_6 - C_{20}$ katalytickou dehydrogenáciou alkánov o rovnakej dĺžke reťazca za použitia katalyzátorových sústav obsahujúcich platínu alebo jej zlúčeniny. Proces dehydrogenácie prebieha nepretržite - cyklicky minimálne v dvoch reaktoroch a maximálne piatich. Pozostáva z periódy dehydrogenačnej a z periódy oxidačno-dehydrogenačnej. Počas dehydrogenačnej periódy sa n-alkény $C_6 - C_{20}$ privádzajú paralelne do minimálne dvoch reaktorov za prítomnosti vodíka, prípadne iného inertného zriedčovadla ako je N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O - para pri tlaku 0,1 MPa, po dobu 0,5 - 500 h a objemovej rýchlosti 5 - 100 objemov kvapalného uhľovodíka na objem katalyzátora za hodinu pri teplote 400 - 650 °C. Počas oxidačno-dehydrogenačnej periódy prebieha oxidácia v jednom prípadne v jednotlivých reaktoroch pri súčasnej dehydrogenácii v druhom prípadne v ďalších reaktoroch, pričom oxidácia sa robí s kyslíkom o koncentrácii 0,1 - 20 % hmot. zriedeného N_2 , CO_2 , H_2O vo forme pary po dobu 0,1 - 10 h; pri teplote 400 - 650 °C. Dehydrogenácia v tejto perióde prebieha za podmienok obdobných ako počas dehydrogenačnej periódy s výhodou pri dvojnásobnej objemovej rýchlosti suroviny toku počas dehydrogenačnej periódy.

V čs. autorskom osvedčení 201 784 sa chráni izotermické reaktorové zariadenie pre katalyzované reakcie a zvlášť pre dehydrogenáciu n-alkénov, ktorá pozostáva z nádoby v ktorej sú umiestnené viacchodové rúrkové zväzky, ktorými sa privádza teplo pre dehydrogenačnú reakciu a z zostavy umožňujúcej radiálny alebo axiálny privod reagujúcich látok na katalyzátor umiestnený v medzirúrkovom priestore.

US patent 3 742 078 opisuje spôsob výroby olefínov obsahujúcich 4 - 30 uhlíkových atómov v molekule za prítomnosti katalyzátorovej sústavy pozostávajúcej z kysličníkov hliníka; z prvkov skupiny platiny; germánia a lítia.

US patent 3 310 599 chráni dehydrogenáciu alkánov za použitia katalyzátorov obsahujúcich vzácne kovy zvlášť platínu ako aj za použitia lítia a selénu, prípadne ich zlúčenín nanesených na kysličníku hlinítom.

ČSSR AO 161 633 chráni dehydrogenáciu alkánov na katalyzátoroch obsahujúcich platínu v kombinácii s oxidom antimónu, cín, manganu, berýlia; alkalických kovov a zmesných oxidov hliníka a horčíka.

ČSSR AO 206 291 opisuje dehydrogenáciu alkánov obsahujúcich 2 - 25 uhlíkových atómov v molekule na katalyzátorových sústavách obsahujúcich prvky skupiny platiny v kombinácii s prvkami vzácnych zemín a prvkami podskupiny skandia nanesených na anorganických žiaruvzdorných látkach.

V ČSSR patente 179 765 sa popisuje spôsob katalytickej dehydrogenácie alkánických uhľovodíkov alebo dve lôžka katalyzátora a potom sa po prehriatí zmieša zriedčovadlo s uhľovodíkmi a vzniknutá zmes sa privedie na jeden alebo dva katalyzátory.

Podstata spôsobu katalytickej dehydrogenácie alkánických uhľovodíkov $C_6 - C_{20}$ na alkény podľa vynálezu spočíva v tom, že sa dehydrogenácia robí minimálne v dvoch reaktoroch a v perióde dehydrogenácie prebieha len dehydrogenácia; kým v perióde oxidačno-dehydrogenačnej minimálne v jednom prebieha oxidácia a v minimálne druhom dehydrogenácia.

Počas dehydrogenačnej periódy dochádza jednak k postupnému zanášaniu katalyzátorov /na báze platiny/ uhlíkatými látkami a pravdepodobne aj k zníženiu vážnosti niektorých prvkov ako sú napr. CoO_2 , SbO_2 , NiO , ktoré niektoré katalyzátory obsahujú.

Ďalším faktorom ovplyvňujúcim konverziu a selektivitu procesu dehydrogenácie je zníženie aktivity katalyzátorov následkom dlhodobej práce, zníženie pevnosti väzieb v kryštalických štruktúrach ako aj vnášanie stopových nečistôt Mo, S, P, N do katalyzátorových systémov, ktoré vedú k zníženiu celkovej aktivity a zníženiu konverzií pri dehydrogenácii. Odstraňovanie uhlíkatých látok ako aj obnovenie pôvodnej aktivity následkom zníženia vážnosti dehydrogenačných katalyzátorov a zníženie pevnosti väzieb v kryš-

talických štruktúrach ako aj vplyv stopových nečistôt môže sa eliminovať navrhovaným spôsobom dehydrogenácie.

Maximálna dehydrogenačná aktivita katalyzátorových sústav sa dosahuje v prvých hodinách dehydrogenačných periód. V prípade vysokej aktivity katalyzátorov, kde jej zníženie je závislé len na množstve uhľikátých látok a väzieb, je preto možné voliť dehydrogenačné periód dlhšie - maximálne do 500 h; a výhodou sa volí doba kratšia 40 - 100 h, kedy nedochádza k tvorbe ťažšie regenerovateľného grafitu z katalyzátorového systému. Zníženie vlastnej aktivity katalyzátora sa kompenzuje častejšou regeneráciou katalyzátorových sústav. Uvedený je systém, pri ktorom pri dĺžke dehydrogenačnej periódy predstavuje regenerácia v jednom reaktore v oxidačno-dehydrogenačnej perióde maximálne 10 % z celkovej doby dehydrogenácie avšak s výhodou sa pohybuje v oblasti 1 - 3 %. Regenerácia prebieha postupne v jednotlivých reaktoroch tým spôsobom, že celý prúd uhľovodíkovej suroviny počas oxidačnej regenerácie v jednom reaktore sa vedie do druhého reaktora. Je však možné tento prúd znížiť a tým pracovať pri rovnakej konverzii, avšak zníženej kapacite zariadenia počas oxidačno-dehydrogenačnej periódy v prvom reaktore. Vzhľadom k podstatne zvýšenej aktivite katalyzátorových sústav pre dehydrogenáciu po oxidácii je v začiatkovej fáze výhodné pokračovať s dvojnásobným objemovým zaťažením katalyzátorov, pričom je možné týmto spôsobom výhodne znížiť tvorbu uhľikátých úsad. Zníženie aktivity katalyzátorov dehydrogenačných vedie k súčasnému zníženiu aktívnych centier a teda nie len k nižšej dehydrogenačnej aktivite ale aj k zníženiu tvorby uhľikátých látok. Uvedená okolnosť znamená, že celkový podiel oxidačnej periódy v oxidačno-dehydrogenačnej perióde zostáva vzhľadom k perióde dehydrogenačnej v približne rovnakom percentuálnom pomere.

Príklad 1

N-dodekán predohriaty na teplotu 460 °C sa dával v množstve 3,7 l/h spolu s vodíkom v molárnom pomere 1 : 10 do dvoch izotermicky pracujúcich reaktorov o objeme 100 cm³ obsahujúcich katalyzátory AL₂O₃ - Pt - Ce - Li v množstve 50 cm³ v každom reaktore. Reaktory sú na vstupnej a výstupnej strane opatrené uzavierajúcimi armatúrami ktorými je možné prúd uhľovodíkovej suroviny s vodíkom odstaviť a do reaktora privádzať dusík a zmes dusík + vzduch. Vstupná surovina prechádzala paralelne cez reaktory po dobu 120 h. Konverzia na n-dodecény bola pritom 12 - 10 % hmot. v priemere 11 % hmot. pri selektivitě 94 % hmot. Po 120 h sa perióda dehydrogenácie premenilo nastavenie armatúr a celý prúd sa viedol len do jedného reaktora, pričom v druhom reaktore sa po prepláchnutí dusíkom privádzala zmes dusík-vzduch pričom koncentrácia kyselika sa menila od 1 - 3 %. Počas regenerácie sa udržiavala teplota maximálne o 60 °C vyššia v prvých minútach ako pri vlastnej dehydrogenácii; pričom po 60 minútach sa dosiahla rovnaká teplota katalyzátorovom lôžku ako bola pri dehydrogenácii. Po tejto dobe sa prepomením armatúr prepustil celý prúd suroviny s vodíkom do zregenerovaného reaktora pričom sa regenerácia urobila v druhom reaktore za dobu 60 minút. Po tejto dobe sa prúd suroviny a vodíka zapojením reaktora na dehydrogenačnú periódu znovu rozdelil do dvoch paralelne pracujúcich reaktorov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob katalytickej dehydrogenácie alkánických uhľovodíkov C₆ - C₂₀ na alkény o rovnakej dĺžke reťazca za použitia katalyzátorových sústav obsahujúcich platinu, respektive jej zlúčeniny, vyznačený tým, že proces dehydrogenácie prebieha nepretržite cyklicky a pozostáva z periódy dehydrogenačnej a oxidačno-dehydrogenačnej, pričom počas dehydrogenačnej periódy sa n-alkány C₆ - C₂₀ privádzajú do systému minimálne dvoch a

maximálne piatich paralelne pracujúcich reaktorov bez zriedovadla alebo za prítomnosti vodíka, prípadne iného inertného zriedovadla ako dusíka, vodnej pary, kyselíka uhličitého, metánu pri celkovom tlaku 0,1 - 1,0 MPa po dobu 0,5 - 500 h pri teplote 400 - 650 °C, s výhodou pri tlaku 0,2 - 0,6 MPa po dobu 10 - 150 h; pri objemovej rýchlosti 5 - 100 objemov kvapalného uhľovodíka / objem katalyzátora . h s počas oxidačno-dehydrogenačnej periódy sa robí striedavo oxidácia v jednotlivých reaktoroch pri súčasnej dehydrogenácii minimálne v 1 maximálne v 5 reaktoroch; pričom oxidácia sa robí s kyslíkom o koncentrácii 0,1 - 20% hmot. s výhodou 1 - 5% hmotnostných zriedeného dusíkom, kyslíčnikom uhličitým, vodnou parou, po dobu 0,1 - 1,0 h s výhodou 0,2 - 3 h pri teplote 400 - 650 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa dehydrogenácia robí v izotermicky, alebo adiabaticky pracujúcich reaktoroch, alebo v kombinácii izotermického a diabatického reaktora.