

7
101419

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59292

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.VII.1966 (P 115 793)

Pierwszeństwo: 26.VII.1965 Holandia

Opublikowano: 15.III.1970

Kl. 12 o, 1/02

MKP C 07 c

3/42



Właściciel patentu: Staamicarbon N.V., Heerlen (Holandia)

Sposób otrzymywania nasyconych węglowodorów alifatycznych o 1—5 atomach węgla razem z benzenem i jego homologami

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nasyconych węglowodorów alifatycznych o 1—5 atomach węgla, razem z benzenem i jego homologami, przez krakowanie lekkiej benzyny, której początkowa temperatura wrzenia wynosi 40°C, a końcowa 110—180°C.

Wiadomo, że węglowodory znajdujące się w lekkich benzynach, zwłaszcza węglowodory o 5—9 atomach węgla, można na drodze termicznego krakowania w temperaturze 700—900°C przeprowadzać w gazowe węglowodory nienasycone o 2—4 atomach węgla oraz w metan i wodór. W zależności od składu lekkiej benzyny i warunków procesu krakowania otrzymuje się w stosunku wagowym 20—25% etylenu, 35—55% metanu, propylenu i nienasyconych węglowodorów o 4 atomach węgla, a oprócz tego 20—30% ciekłych węglowodorów, stanowiących tak zwaną benzynę krakową, zawierającą więcej związków aromatycznych niż pierwotna benzyna. Dzięki tej większej zawartości węglowodorów aromatycznych, otrzymana ciepla frakcja ma wprowadzić jako paliwo do silników benzynowych większą wartość niż pierwotna benzyna, ale ta zawartość węglowodorów aromatycznych jest zbyt mała, aby frakcja ta stanowiła dogodne źródło węglowodorów aromatycznych i węglowodorów nienasyconych.

Z produktów gazowych otrzymywanych w wyniku krakowania największą wartość techniczną mają etylen i butadien, stanowiące produkty wyj-

2

ściowe do syntez chemicznych. Pozostałe gazy wykorzystuje się przeważnie jako paliwo.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 935 681 znana jest również metoda polegająca na tym, że lekką benzynę poddaje się krakowaniu, otrzymując jako gazowe produkty metan, etylen i nienasycone węglowodory o 3—4 atomach węgla i jako produkt ciekły benzynę krakową, którą następnie, po oddzieleniu gazów, poddaje się katalitycznej reakcji z wodorem pod zwiększonym ciśnieniem i w dość niskiej temperaturze. Ma to na celu przeprowadzenie olefin, zawartych w benzynie krakowej, w węglowodory nasycone, po czym z benzyny ekstrahuje się węglowodory aromatyczne, a pozostałą frakcję ciekłą zwraca do procesu termicznego krakowania. Jednakże i w przypadku tej metody zawartość węglowodorów aromatycznych w benzynie krakowej jest dość niska, toteż wyodrębnienie tych węglowodorów na drodze ekstrakcji jest kosztowne.

Znana jest również metoda (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2143 472) otrzymywania węglowodorów aromatycznych i olefin o niskiej temperaturze wrzenia z frakcji ropy naftowej, zawierającej węglowodory naftenowe. Metoda ta polega na tym, że materiał wyjściowy w postaci par poddaje się takiemu traktowaniu katalitycznemu, że nafteny przechodzą w węglowodory aromatyczne, po czym mieszaninę reakcyjną krakuje się bez zastosowania katalizatora, ażeby

węglowodory parafinowe i ewentualnie pozostałe jeszcze nafteny, mające temperaturę wrzenia wyższą od temperatury wrzenia węglowodorów aromatycznych, przeprowadzić w węglowodory olefinowe i parafinowe o niższej temperaturze wrzenia. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną poddaje się rektyfikacji, uzyskując frakcję stanowiącą węglowodory gazowe, ciekłą frakcję parafinową i olefinową, ciekłą frakcję aromatyczną i frakcję smołową. Frakcja aromatyczna zawiera jednak również związki niearomatyczne, toteż w celu oddzielenia węglowodorów aromatycznych trzeba stosować ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika rozpuszczającego związki aromatyczne, a nie rozpuszczającego domieszek niearomatycznych.

Wynalazek umożliwia uniknięcie opisanych wad znanych sposobów krakowania lekkich frakcji benzynowych podczas otrzymywania nasyconych węglowodorów alifatycznych o 1—5 atomach węgla, razem z benzenem i jego homologami.

Sposób według wynalazku polega na tym, że lekką benzynę, której początkowa temperatura wrzenia wynosi 40°C, a końcowa 110—180°C, poddaje się działaniu wodoru w obecności katalizatora uwodorniania i odwodorniania, pod ciśnieniem 15—90 atm, w temperaturze wynoszącej co najmniej w końcowej fazie procesu 550—600°C, przy stosunku molowym wodoru do benzyny wynoszącym od 4:1 do 20:1, przy czym benzynę prowadzi się nad katalizatorem z taką prędkością, aby co najmniej połowę benzyny przekształcić w nasycone węglowodory gazowe o 1—4 atomach węgla, a pozostałą część przekształcić w węglowodory ciekłe, zawierające w stosunku wagowym co najmniej 70% węglowodorów aromatycznych i resztę, głównie w postaci węglowodorów nasyconych o 5 atomach węgla. Z otrzymanej frakcji ciekłej oddziela się ewentualnie węglowodory aromatyczne przez rektyfikację. Reakcję benzyny z wodorem prowadzi się ewentualnie w dwóch stopniach, stosując w pierwszym stopniu katalizator platynowy na nośniku z tlenku glinowego, z chlorowcem jako aktywatorem, a w drugim stopniu stosuje się katalizator platynowy na nośniku z tlenku krzemowego lub z tlenku glinowego, z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych jako aktywatorem. Zgodnie z wynalazkiem reakcję z wodorem prowadzi się korzystnie w obecności katalizatora zawierającego 0,1—2% wagowych platyny, osadzonej na nośniku z tlenku glinowego i/lub tlenku krzemowego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on otrzymywanie frakcji ciekłej o tak dużej zawartości węglowodorów aromatycznych, że można je oddzielać przez rektyfikację, a więc metodą prostszą i tańszą od ekstrakcji, stosowanej zgodnie ze znanymi sposobami. Poza tym zgodnie z wynalazkiem otrzymuje się gazowe węglowodory nasycone o przeważnie 2—4 atomach węgla, stanowiące bardzo dobry produkt wyjściowy do wytwarzania etylenu metodą termicznego krakowania, przy czym otrzymywany etylen zawiera tylko nieznaczne ilości mniej cennych produktów gazowych, takich jak propylen.

Zaletą procesu według wynalazku jest również to, że przez zmianę warunków reakcji umożliwia

on wytwarzanie większych ilości ciekłych węglowodorów aromatycznych kosztem produktów gazowych i odwrotnie.

W prowadzonej zgodnie z wynalazkiem katalitycznej reakcji benzyny z wodorem pod zwiększonym ciśnieniem, znaczną rolę odgrywają dwie znane reakcje. Pierwszą z nich stanowi tak zwane hydrotreformowanie benzyny, dające w wyniku wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych, na przykład na skutek odwodorniania naftenów o 6—8 atomach węgla, izomeryzacji naftenów o 5 atomach węgla w pierścieniu i przekształcaniu ich w nafteny o 6 atomach węgla w pierścieniu, a następnie odwodorniania tych związków, jak również na skutek cyklizacji węglowodorów parafinowych, połączonej z oddzielaniem wodoru. Druga z tych reakcji polega na katalitycznym, uwodorniającym krakowaniu węglowodorów parafinowych, w wyniku czego powstają niższe węglowodory nasycone o 1—4 atomach węgla.

Warunki prowadzenia procesu według wynalazku różnią się od warunków, w jakich prowadzi się znane procesy hydrotreformowania benzyny, toteż i osiągnięte wyniki są inne. Znane procesy hydrotreformowania prowadzi się tak, aby otrzymać możliwie małe ilości węglowodorów gazowych, a głównie węglowodory aromatyczne, zwłaszcza toluen i ksylen i aby powodować izomeryzację ciekłych węglowodorów, przy czym zawsze procesy te są związane z powstawaniem wolnego wodoru. Przy stosowaniu sposobu według wynalazku również powstają węglowodory aromatyczne, a poza tym duża część ciekłych węglowodorów niearomatycznych ulega przekształceniu w gazowe węglowodory nasycone o 1—4 atomach węgla, przy czym reakcjom tym nie towarzyszy powstawanie wolnego wodoru, a przeciwnie nawet, podszac traktowania wodorem ulega związaniu w ilości do 3% w stosunku wagowym do ilości benzyny poddawanej traktowaniu. Ilość wodoru związanego zależy od rodzaju przerabianej benzyny i ilościowego stosunku otrzymanych ciekłych produktów aromatycznych i produktów gazowych, przy czym im więcej powstaje węglowodorów gazowych, tym większe jest zużycie wodoru. Poza tym stosując sposób według wynalazku można przez podwyższanie temperatury reakcji benzyny z wodorem zwiększać zawartość benzenu w ciekłej frakcji aromatycznej, zmniejszając zawartość homologów benzenu.

W procesie według wynalazku stosuje się znane katalizatory odwodorniania, mianowicie katalizatory metaliczne, takie jak chrom, molibden, platyna, pallad i inne metale szlachetne, osadzone na nośniku. Korzystnie stosuje się bardzo aktywne katalizatory platynowe, zawierające 0,1—2% wagowych platyny na nośniku, który składa się głównie z tlenku glinowego i/lub tlenku krzemowego. Reakcję z wodorem prowadzi się w takiej temperaturze i pod takim ciśnieniem, oraz utrzymując taki stosunek molowy wodoru do benzyny, aby zawartość węglowodorów aromatycznych w ciekłej frakcji wynosiła co najmniej 70% wagowych, zaś resztę stanowiły głównie węglowodory o 5 atomach węgla. Co najmniej połowa produktu wyjściowego powinna być przy tym przeprowadzona w gazowe węglowodory nasycone o 1—4 atomach węgla. Osią-

ga się to stosując ciśnienie 15–90 atm, a korzystnie 25–60 atm, temperaturę pod koniec procesu wynoszącą 550–600°C i stosunek molowy wodoru do benzyny od 4:1 do 20:1. Na 1 jednostkę objętości katalizatora przeprowadza się w ciągu 1 godziny nad katalizatorem 0,5–10 jednostek objętościowych lekkiej benzyny w postaci cieczy.

W pierwszej fazie reakcji z wodorem temperatura może być niższa od wyżej podanej, ponieważ węglowodory aromatyczne powstają już w temperaturze 450–525°C, natomiast aby węglowodory parafinowe nie ulegające przemianom w węglowodory aromatyczne przekształcić w żądane gazowe węglowodory nasycone o 1–4 atomach węgla trzeba pod koniec reakcji z wodorem podwyższyć temperaturę o 100–50°C.

Korzystnie jest prowadzić reakcję z wodorem w dwóch stopniach ewentualnie stosując różne katalizatory, przy czym w pierwszym stopniu utrzymuje się niższą temperaturę i mniejsze ciśnienie niż w drugim stopniu. Złoże katalizatora może być ruchome lub stałe.

Jak wyżej wspomniano, jedną z zalet sposobu według wynalazku jest to, że otrzymuje się ciekłą frakcję produktu zawierającą dużą ilość węglowodorów aromatycznych, które można oddzielić w prosty sposób przez rektyfikację metodą destylacji. Można stosować na przykład destylację dwustopniową. W pierwszym stopniu frakcja szczytowa składa się z benzenu i węglowodorów niearomatycznych, a z frakcji dennej w następnym stopniu otrzymuje się jako frakcję szczytową toluen i jako frakcję denną ksylen zanieczyszczony etylobenzenem. Mieszaninę stanowiącą frakcję szczytową w pierwszym stopniu destylacji poddaje się znanej destylacji azeotropowej, na przykład z acetonem, w celu otrzymania czystego benzenu.

Nasycone węglowodory gazowe, otrzymane w wyniku reakcji benzyny z wodorem, stosuje się do wytwarzania etylenu na drodze termicznego krakowania. Przed krakowaniem można z tych gazów oddzielać metan i wodór, które nie są pomocne przy wytwarzaniu etylenu.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku przeważnie nie ma potrzeby usuwania związków siarki z wyjściowego produktu, gdyż można przerabiać lekkie benzyny zawierające nawet 1000 części siarki na 1 milion części benzyny. Wprawdzie otrzymuje się w takich przypadkach mniej węglowodorów aromatycznych, ale powstają większe ilości gazowych węglowodorów, które można na drodze krakowania przeprowadzać w etylen.

Wynalazek wyjaśniono poniżej w odniesieniu do rysunku, przedstawiającego dwa schematy urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku.

W urządzeniu przedstawionym na fig. 1, benzynę doprowadza się przewodem 1 do reaktora R, w którym poddaje się ją reakcji z wodorem pod zwiększonym ciśnieniem. Otrzymana mieszanina reakcyjna płynie przewodem 2 do rozdzielacza S₁, w którym po ochłodzeniu oddziela się gazy od cieczy. Oddzielona frakcja ciekła płynie przewodem 3 do kolumny odpędowej D₁, w której jako frakcję szczytową otrzymuje się jeszcze pewną ilość gazów, zaś frakcja denną płynie przewodem 4 do kolumny rektyfikacyjnej D₂. Z kolumny tej mie-

szaninę benzenu i niearomatycznych węglowodorów, głównie zawierających 5 atomów węgla, odprowadza się przewodem 6, oddzielając ją od mieszaniny toluenu z ksylenem, mającej wyższą temperaturę wrzenia. Mieszaninę tę prowadzi się przewodem 5 do drugiej kolumny rektyfikacyjnej D₃, z której jako frakcję szczytową otrzymuje się toluen, odprowadzany przewodem 7, a jako frakcję denną ksylen z domieszką etylobenzenu, odprowadzany przewodem 8. Mieszaninę benzenu z węglowodorami parafinowymi, stanowiącą frakcję szczytową kolumny D₃, poddaje się znanej destylacji, na przykład z acetonem jako cieczą pomocniczą, otrzymując czysty benzen.

Gazową mieszaninę wodoru i nasyconych węglowodorów o 1–4 atomach węgla, odprowadza się z rozdzielacza S₁ przewodem 9 do drugiego rozdzielacza S₂, w którym po ochłodzeniu oddziela się wodór od węglowodorów. Odzyskany wodór spręża się w sprężarce P i zwraca do reaktora R. Węglowodory oddzielone w drugim rozdzielaczu S₂ i węglowodory stanowiące frakcję szczytową z kolumny odpędowej D₁ prowadzi się przewodami 10 i 11 do urządzenia krakowego K₁, w którym etan, propan i butan poddaje się termicznemu krakowaniu niekatalicznemu w celu otrzymania etylenu. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną prowadzi się przewodem 12 do rozdzielacza gazowego S₃. Wytworzony etylen odpływa przewodem 13, a etan nie przekształcony w etylen płynie przewodem 14 do urządzenia do krakingu etanu K₂, z którego gazową mieszaninę poreakcyjną zwraca się przewodem 16 do rozdzielacza gazowego S₄. Pozostałe gazy, będące mieszaniną głównie metanu, propylenu i propanu odprowadza się z układu przewodami 15, z których na rysunku uwidoczniono tylko jeden, przy czym gazy te, ewentualnie po rozdzieleniu, można ponownie wprowadzać do urządzenia do termicznego krakowania.

Urządzenie przedstawione schematycznie na fig. 2 różni się od przedstawionego na fig. 1 tym, że zawiera kilka szeregowo połączonych reaktorów R₁ i R₂, a gazową mieszaninę odprowadzaną z drugiego rozdzielacza S₂ i z kolumny odpędowej D₁, składającą się z nasyconych węglowodorów o 1–4 atomach węgla, w celu oddzielenia metanu prowadzi się najpierw przewodem 11 do rozdzielacza gazowego S₄, dzięki czemu odciąża się urządzenie do krakowania. Oddzieloną frakcję metanową, zawierającą jeszcze pewne ilości składników, które mogą być poddane krakowaniu na etylen, prowadzi się do oddzielacza gazowego S₃, zaś frakcję zawierającą węglowodory o 2–4 atomach węgla, prowadzi się z rozdzielacza S₄ przewodem 17 do urządzenia krakowego K₁.

W tym urządzeniu pierwszy reaktor R₁ można wypełnić katalizatorem odpowiednim do reakcji wytwarzania węglowodorów aromatycznych, na przykład platyną na nośniku z tlenku glinowego, ewentualnie z niewielką ilością chlorowca, zwłaszcza chloru lub fluoru, jako aktywatora, zaś drugi reaktor R₂ wypełnia się katalizatorem dostosowanym do reakcji rozkładowego uwodorniania węglowodorów parafinowych. Takim katalizatorem jest platyna na nośniku z tlenku glinowego z małym dodatkiem metali alkalicznych lub metali ziem

alkalicznych, jako aktywatorem, lub też platyna na nośniku z dwutlenku krzemu. Poza tym temperaturę w drugim reaktorze można utrzymywać np. o około 50°C wyższą niż temperatura w reaktorze stosowanym w urządzeniu przedstawionym na fig. 1.

Ponieważ reakcje uwodorniania są endotermiczne, przeto do pierwszego reaktora R_1 doprowadza się z zewnątrz ciepło niezbędne do prowadzenia reakcji i do utrzymania żądanej temperatury w reaktorze, natomiast w drugim reaktorze, w którym zachodzi rozkładowe uwodornienie węglowodorów parafinowych i olefinowych, trzeba stosować chlódzenie.

Na fig. 1 i fig. 2 uwidoczniło uproszczone schematy urządzeń, natomiast w praktyce stosuje się oczywiście urządzenia zawierające po kilka reaktorów i niektóre z nich wyłącza się okresowo z ruchu w celu zregenerowania katalizatora, zdeaktywowanego na przykład przez nagromadzający się dwutlenek węgla. Jak wyżej wspomniano, podczas pracy urządzenia trzeba uzupełniać dodatkową ilość wodoru, gdyż podczas reakcji zużywa się 0–3% wodoru.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach.

Przykład I. W urządzeniu przedstawionym na fig. 1 benzynę o temperaturze wrzenia 40–160°C, zmieszaną z wodorem w stosunku molowym 1:5, prowadzi się w temperaturze 565°C i pod ciśnieniem 30 atm nad katalizatorem platynowym osadzonym na nośniku z tlenku glinowego. Katalizator zawiera w stosunku wagowym 0,6% platyny i 0,66% chloru. Benzynę i wodór przepuszcza się w ilości wynoszącej 1 litr benzyny na 1 litr katalizatora w ciągu 1 godziny.

W wyniku reakcji na 100 g katalizatora otrzymuje się 68 g gazowych węglowodorów, a mianowicie 11 g metanu, 20 g etanu, 26 g propanu i 11 g butanu. Mieszaninę tę wprowadza się wraz z parą wodną do urządzenia K_1 do termicznego krakowania i poddaje krakowaniu w temperaturze 800°C. Mieszaninę poreakcyjną wprowadza się do rozdzielacza gazowego S_1 , z którego przewodem 16 odprowadza się 21,6 g etanu i kieruje do urządzenia krakowego K_2 , w którym poddaje się ponownie krakowaniu w temperaturze 820°C.

Po oddzieleniu gazów na 100 g benzyny poddawanej procesowi otrzymuje się ostatecznie 29,2 g etylenu oraz trzy frakcje gazowe, z których pierwsza w ilości 23,8 g zawiera wodór i metan, druga w ilości 11,5 g zawiera propylen i propan oraz trzecia w ilości 2,9 g składa się z butylenu i butanu. Frakcję ciekłą w ilości 34 g, zawierającą 87,6% wagowych węglowodorów aromatycznych, zawiera 5,3 g benzenu, 13,1 g toluenu, 11,4 g ksylenu i etylbenzenu oraz 4,2 g związków niearomatycznych, przeważnie nasyconych i nienasyconych węglowodorów o 5 atomach węgla.

W przypadku bezpośredniego termicznego krakowania, to jest bez prowadzenia reakcji z wodorem według wynalazku, z tej samej benzyny otrzymuje się 23,5 g etylenu, 14,5 g mieszaniny metanu z wo-

dorem, 18,5 g mieszaniny propylenu z propanem, 11,5 g węglowodorów o 4 atomach węgla i 26 g benzyny krakowej, zawierającej 43% wagowych węglowodorów aromatycznych.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując benzynę o temperaturze wrzenia 40–116°C, z 100 g benzyny po reakcji z wodorem otrzymuje się 27,9 g etylenu oraz mieszanina gazowa, zawierająca 21,7 g wodoru z metanem, 10,9 g frakcji składającej się z propylenu i propanu oraz 2,9 g frakcji zawierającej butylen i butan. Równocześnie otrzymuje się 37 g frakcji ciekłej, która zawiera 89% wagowych węglowodorów aromatycznych i składa się z 9,3 g benzenu, 16,9 g toluenu, 6,7 g mieszaniny ksylenu z etylbenzenem i 4,1 g węglowodorów niearomatycznych, przeważnie węglowodorów nasyconych i olefinowych o 5 atomach węgla.

Poddając tę samą benzynę procesowi bezpośredniego krakowania termicznego bez uprzedniej reakcji z wodorem, z 100 g benzyny otrzymuje się 24,5 g etylenu, 14 g mieszaniny metanu z wodorem, 20,5 g mieszaniny propylenu z propanem, 12 g węglowodorów o 4 atomach węgla oraz 23 g benzyny krakowej, zawierającej 20% wagowych węglowodorów aromatycznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nasyconych węglowodorów alifatycznych o 1–5 atomach węgla, razem z benzenem i jego homologami, przez krakowanie lekkiej benzyny, której początkowa temperatura wrzenia wynosi 40°C, a końcowa 110–180°C, **znamienny tym**, że benzynę poddaje się działaniu wodoru w obecności katalizatora uwodorniania i odwodorniania, pod ciśnieniem 15–90 atm, w temperaturze wynoszącej co najmniej pod koniec procesu 550–600°C, przy stosunku molowym wodoru do benzyny wynoszącym od 4:1 do 20:1, prowadząc benzynę nad katalizatorem z taką prędkością, aby co najmniej połowę benzyny przekształcić w nasycone węglowodory gazowe o 1–4 atomach węgla, a pozostałą część przekształcić w węglowodory ciekłe, zawierające w stosunku wagowym co najmniej 70% węglowodorów aromatycznych i resztę w postaci głównie węglowodorów nasyconych o 5 atomach węgla, przy czym z cieczy zawierającej związki aromatyczne oddziela się ewentualnie te związki na drodze rektyfikacji, zaś reakcję benzyny z wodorem prowadzi się ewentualnie w dwóch stopniach, stosując w pierwszym stopniu katalizator platynowy na nośniku z tlenku glinowego, z chlorowcem jako aktywatorem, a w drugim stopniu katalizator platynowy na nośniku z tlenku krzemowego lub z tlenku glinowego, z metalem alkalicznym lub metalem ziem alkalicznych jako aktywatorem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję benzyny z wodorem prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego 0,1–2% wagowych platyny na nośniku z tlenku glinowego i/lub tlenku krzemowego.

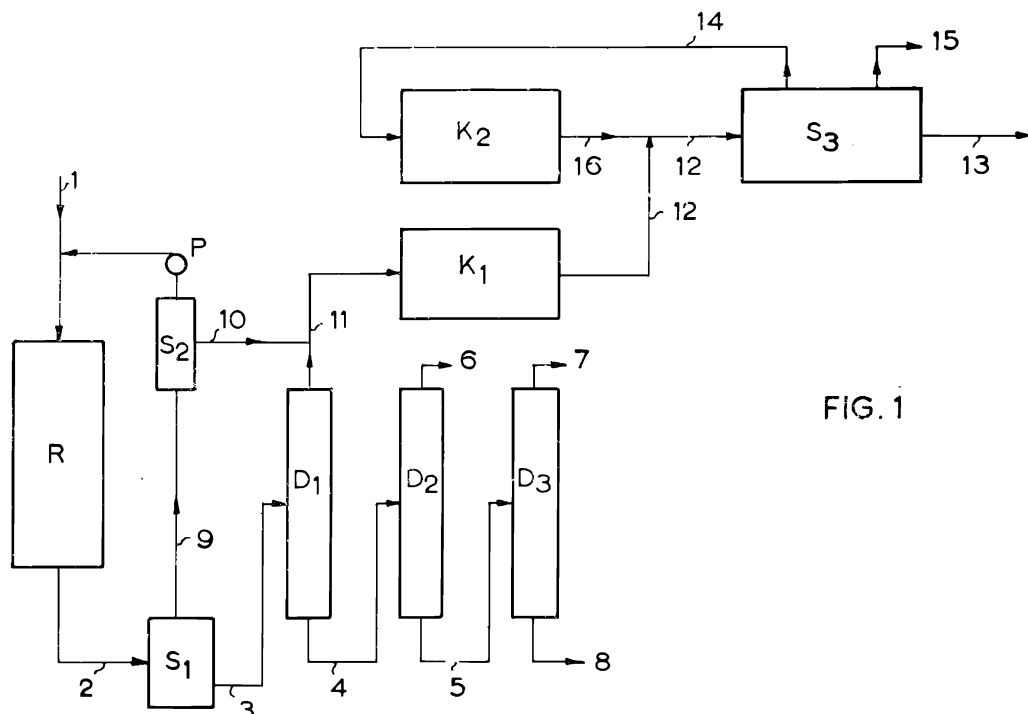


FIG. 1

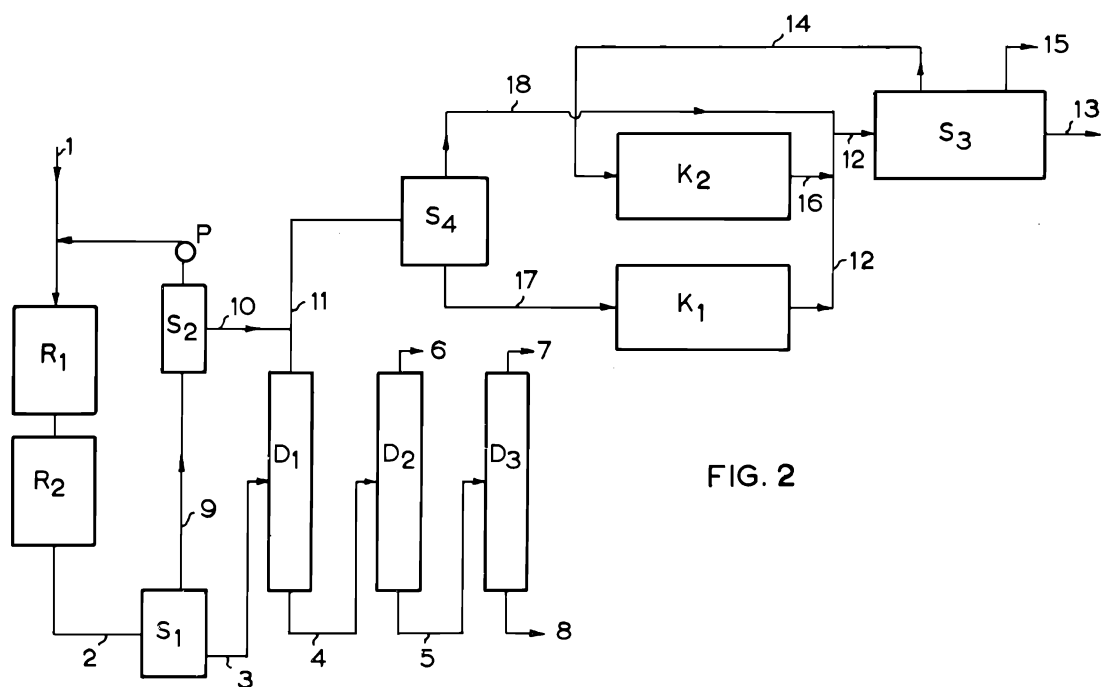


FIG. 2