



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 558

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 10 G 35/09

(22) Přihlášeno 20 04 79

(21) PV 2700-79

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 01 08 83

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL Oldřich, Ing., CSC., HOSA Jaroslav, VANĚK Karel, Ing. a
KOTEK Bohuslav, Ing., Litvínov

(54) Způsob výroby benzenového koncentráту reformováním úzkých ropných frakcí

1

Vynález se týká způsobu výroby benzenového koncentráту z metylcyklopentanových koncentráтů na monometalických a bimetalických reformovacích katalyzátorech na dioxidickém nosiči.

Benzen je aromatický uhlovodík, jehož výroba z uhlovodíkových ropných frakcí reformováním patří k nejobtížnějším, i když je vedle C₈-aromátů nejžádanějším pro petrochemické syntézy. Obvykle se reformují destilační řezy obsahující C₆-alkany a C₆-cyklyny spolu s určitým množstvím C₇-alkanů zvl. izoheptanů, přičemž nejběžnějším katalyzátorem je platina na aktivní alumině. Při reformování dochází k velkému zplynění, ke špatnému výtěžku vodíku a reakční cykly jsou krátké. Koncentrace benzenu v produktu nepřekračují 15 % hm. Zvýšené koncentrace benzenu, lepší pracovní cykly a vyšší výtěžky vodíku se řešily v čs. AO 184 628, kde bylo nalezeno, že lze zakoncentrovat benzen z frakcí 60 až 110 °C výhodně 66 až 98 °C na monometalickém katalyzátoru nebo bimetalickém katalyzátoru, v němž je vedle platiny germanium a titan na aktivní alumině. Byly definovány podmínky aktivace i stabilizace a dosahovalo se zvýšení výtěžku benzinu o 50 % relativních tj. na 18 až 20 % hm. v produktu.

Dodatečně bylo zjištěno, že lze zvýšit podstatně koncentraci benzenu v produktu, snížit štěpení a koksování katalyzátoru zdokonalením podmínek i katalyzátorů z AO 184 628. Dosažené výsledky dovolily vůbec poprvé získat při reformování C₆-uhlovodíků podobné koncentrace benzenu jako jsou kon-

2

centrace aromátů při reformování těžkého benzinu. Nyní byl nalezen dále zdokonalený způsob výroby benzenového koncentráту reformováním úzkých ropných frakcí spočívající v tom, že se z ropy nebo z rafinátu získaného extrakcí aromátů dietylglykolem nebo etylglykolem s N-metylpyrrolidinem izoluje metylcyklopentanový koncentrát obsahující 40 až 80 % hm. metylcyklopentanu, přičemž zbytek tvoří cyklohexan, n-hexan a do 5 % hm. izohexany nebo izoheptany, a ten se po hydrogenační rafinaci reformuje na monometalickém nebo bimetalickém katalyzátoru obsahujícím 0,2 až 0,8 % hm. platiny a případně navíc 0,2 až 0,8 % hm. rhenia na dioxidického nosiči, v němž je 0,05 až 5 % hm. kysličníku titaničitého na gama alumině. Reformování probíhá při tlacích 1,0 až 3,5 MPa, výhodně 1,5 až 3,0 MPa s obj. rychlostí 0,5 až 2,5 obj. benzinu na objem katalyzátoru při teplotách 490 až 540 °C a s molárním poměrem vodíku k metylcyklopentanovému koncentráту nejméně 3:1. Methylcyklopentanový koncentrát má výhodné rozmezí bodu varu 65 až 85 °C nebo ještě lépe 68 až 78 °C.

Tento zlepšený postup oproti AO 184 628 tedy přináší zdokonalení ve dvou směrech:

v zúžení destilační frakce a v doplnění katalyzátoru o rhenium, které je známo jako stabilizátor obvyklých katalyzátorů obsahujících platinu na alumině. Zúžená destilační frakce se vyskytuje v rafinérsko-petrochemických komplexech např. jako odpad při výrobě n-hexanu nebo se dá izolovat z ropného benzinu jako boční řez. V podmínkách

reformování se doporučuje určité rozmezí tlaků a teplot, zvláštní výhodnost byla nalezena v tom, že lze pracovat při vyšších teplotách než bývají pro reforming těžkých frakcí a přitom se dosahuje vyšší selektivity.

V níže uvedeném příkladu je ukázáno reformování metylcyklopentanového koncentráту typického složení podle vynálezu na obou typech katalyzátoru a ukázána mimořádná kvalita produktu a selektivita katalyzátoru. I když převážně se zde jednalo o monometalický katalyzátor, byla ověřena lepší stabilita platino-rheniového dioxidického katalyzátoru i v tomto případě. Podmínky příkladu mají vzhledem k rozsahu vynálezu pouze ilustrativní charakter.

Příklad

Při provozní výrobě n-hexanu z rafinátu získaného extrakcí reformátu dietylglykolem byl připraven destilační řez rozmezí

Tabulka

Reformování metylcyklopentanového koncentráту (dále McC_5).

surovina	McC_5	McC_5	McC_5	McC_5	těžký benzin	
tlak	2,5	2,5	3,5	3,5	2,5	3,5
teplota	505	514	505	514	514	514
produkt:						
% hm. benzenu	45	55	35	45	(55)*	(50)*
% obj. H_2 v plynu	87	82	82	72	80	75
* % hm. aromatů celkem						

Při reformování lehkého benzínu 65 až 95 °C se mohlo pracovat jen při teplotách do 490 °C i při tlaku 2,5 MPa, koncentrace benzenu byla max. 15 % hm. a vodík klesal na 75 % obj. v plynu.

b. v. 66 °C až 80 °C obsahující 56 % hm. metylcyklopentanu, 21 % hm. n-hexanu, 16 % hm. cyklohexanu a zbytek tvořily izohexany i izopentany. V 1 l poloprovozní reformovací jednotce se odsířený produkt reformoval na katalyzátoru obsahujícím 0,60 % hm. platiny na dioxidickém nosiči s 0,15 % hm. TiO_2 na gama alumině.

Podmínky reformování:

vstupní teploty — měnily se od 490 do 530 °C
tlak — 2,5 až 3,5 MPa

obj. rychlost — 1,5 h^{-1}

H_2 :uhlovodíkům — 6:1 molárně.

V tabulce jsou uvedeny koncentrace benzenu v produktech získaných při určitých teplotách a vliv tlaku i suroviny.

Z tabulky vyplývá, že lze získat až 55 % hm. benzenu v produktu při tlaku 2,5 MPa a selektivita daná koncentrací vodíku v cirk. plynu je lepší než u těžkého benzínu.

Stabilita katalyzátoru z tab. 1 byla při reformování McC_5 o 30 % vyšší než u lehkého benzínu a při záměně za katalyzátor s 0,35 procent hm. Pt a 0,35 % hm. Re se zvýšila na 250 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby benzenového koncentráту reformováním úzkých ropných frakcí, význačný tím, že se z ropy izoluje metylcyklopentanový koncentrát, obsahující 40 až 80 % hm. metylcyklopentanu a zbytek tvořený převážně cyklohexanem, n-hexanem případně do 5 % hm. izohexany nebo izoheptany, a ten se po hydrogenační rafinaci reformuje na monometalickém nebo bimetallickém katalyzátoru obsahujícím 0,2 až 0,8 % hm. platiny a případně navíc 0,2 až 0,8 % hm. rhenia na dioxidickém nosiči, v němž je 0,05 až 5 % hm. dioxidu titanič-

tého na gama alumině, při tlacích 1,0 až 3,5 MPa, výhodně 1,5 až 3,0 MPa s obj. rychlostí 0,5 až 2,5 obj. benzínu za hodinu na objem katalyzátoru při teplotách 490 až 540 °C a molárním poměru vodíku k metylcyklopentanovému koncentrátu nejméně 3:1.

2. Způsob výroby podle bodu 1 význačný tím, že metylcyklopentanový koncentrát se získává z rafinátu získaného extrakcí aromatů dietylglykolem nebo etylglykolem s N-metylpyrrolidinem a uvedený koncentrát má rozmezí bodu varu 65 až 85 °C, výhodně 68 až 78 °C.