PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2002 - 1302

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 10 G 45/64
C 10 G 35/095
C 10 G 65/08
C 10 G 59/02
B 01 J 29/035

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.10.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.10.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19949211**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.09.2002**
(Věstník č. 9/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/09698**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/27223**

(71) Přihlašovatel:
VEBA OIL REFINING & PETROCHEMICALS
GMBH, Gelsenkirchen-Hassel, DE;

(72) Původce:
Weitkamp Jens, Horb am Neckar, DE;
Bischof Hilmar, Marl, DE;
Döhler Werner, Gelsenkirchen, DE;
Laege Jürgen, Haltern, DE;
Fuder Franz, Bottrop, DE;
Raichle Andreas, Esslingen, DE;
Traa Yvonne, Stuttgart, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby n-alkanů z frakcí minerálních olejů a katalyzátor k provádění tohoto způsobu

(57) Anotace:

Způsob výroby n-alkanů z frakcí minerálních olejů a frakcí ze zařízení pro tepelnou nebo katalytickou konverzi obsahujících cyklické alkany, alkeny, cyklické alkeny a/nebo aromáty. Zeolitový katalyzátor k provádění tohoto způsobu.

CZ 2002 - 1302 A3

JUDr. Miloš VSETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

2002 - 1302
24.05.02

Způsob výroby n-alkanů z frakcí minerálních olejů a katalyzátor k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

Předmětem vynálezu je způsob výroby n-alkanů z frakcí minerálních olejů a frakcí ze zařízení pro tepelnou nebo katalytickou konverzi obsahujících cyklické alkany, alkeny, cyklické alkeny a/nebo aromáty, a nový katalyzátor k provádění tohoto způsobu.

Dosavadní stav techniky

V uplynulých letech se změnily specifikace minerálních olejů a motorových paliv vyplývající z toho, že například přísady obsahující olovo již nejsou jako antidetonátor přípustné. To vyvolává nutnost poskytnout výrobcům motorových paliv modifikované postupy, které vedou k vysokým oktanovým číslům a dostatečné odolnosti motorového paliva proti klepání. Pomocí těchto modifikovaných postupů se dnes vyrábějí motorová paliva s poněkud vyšším obsahem aromátů, takže současná motorová paliva vždy podle druhu (např. Normal nebo Super) mají obecně obsah aromátů až asi 60 % obj. nebo více. Přitom je v současné době v Německu přípustný obsah benzenu maximálně 5 % obj.

Pro budoucnost se uvažuje stanovení mezních hodnot pro obsahy aromátů v motorových palivech. Tím by se měly snížit emise aromátů a sloučenin vytvářejících radikály. Motorová paliva, která vyhovují těmto specifikacím, musí mít snížený tlak par, nízkou teplotu bodu varu a snížené obsahy olefinů, benzenu a jiných aromátů. Takováto motorová paliva by měla mít obsah aromátů 35 % obj. nebo nižší.

Této specifikaci je možno vyhovět jen tehdy, když je

24.06.02

velký podíl aromátů nahrazen rovnocennými alifatickými sloučeninami nebo přísadou např. methylterc.butyletheru (MTBE). Podle dosavadního stavu techniky je výroba motorových paliv bohatých na alifatické látky náročná a drahá. Obsah aromátů v motorovém palivu byl dosud prostředkem volby, jak dosáhnout nezbytného oktanového čísla bez přísady olova. V budoucnosti proto vyvstane zvýšená potřeba přísad pro výrobu motorových paliv. Trvalé nakupování přísad znamená ale pro výrobce motorových paliv také nezanedbatelnou ekonomickou nevýhodu.

Na základě snížení obsahu aromátů v motorových palivech je nutno nalézt nové použití pro frakce bohaté na aromáty. V Evropě hlavním způsobem výroby ethylenu a propylenu je tepelné štěpení nafty v olefinových jednotkách. Při tomto procesu vzniká mimo jiné pyrolýzní (těžký) benzin bohatý na olefiny a aromáty. Ty se v minulosti přimíchávaly jako vysokooktanové složky k motorovým palivům. Se zaváděním nových specifikací paliv bude třeba obsah aromátů v motorových palivech omezit, takže se hledají možnosti jiného využití pyrolýzního (těžkého) benzinu s vysokým zhodnocením.

Ze stavu techniky jsou známé různé způsoby výroby necyklických uhlovodíků resp. iso-alkanů z frakcí minerálních olejů, které obsahují cyklické alkany a aromáty.

Tak například US 5 831 139 popisuje způsob výroby alifatických motorových paliv s malými koncentracemi aromátů a nízkou teplotou bodu varu. Při tomto způsobu se vysokovroucí naftová frakce převádí na izobutan a jiné isoparafiny, a značně se snižuje obsah cyklických sloučenin. Pro výrobu této složky motorového paliva se naftová frakce nejprve podrobuje hydrogenaci pomocí hydrogenačního katalyzátoru, pro převedení obsažených aromatických sloučenin na cyklické alkany. Pro tuto hydrogenaci se

24.06.02

používá obvyklý hydrogenační katalyzátor, který s výhodou obsahuje kov ze skupiny platinových kovů jako například platinu, paladium, ruthenium, rhodium, osmium a iridium. Tyto kovy se nacházejí na nosiči z anorganických oxidů, s výhodou z oxidu hlinitého.

Po hydrogenaci se ve druhém reakčním kroku provádí selektivní syntéza isoparafinů. K tomu se používá katalyzátor pro syntézu isoparafinů, který může sestávat například ze zeolitu typu MOR, FAU, LTL, MAZ, MEL, MFI, MTW a Beta. Přitom se dává přednost zeolitům MOR, FAU, MAZ a Beta. Tyto typy zeolitů jsou ze stavu techniky známy a jsou popsány v následujících patentových spisech (US 4 083 886 a US 4 826 801 (MOR), US 3 130 007 a US 4 401 556 (FAU), US 3 216 789 a US 4 503 023 (LTL), US 4 241 036 a US 5 192 727 (MAZ), US 3 709 979 (MEL), US 3 702 886 (MFI) a US 3 832 449 (MTW) US 3 308 069/Re 28 341 a US 5 095 169 (Beta)).

Lehké produkty syntézy isoparafinů se oddělují a těžký podíl se přivádí do stupně otevírání kruhových řetězců. Pro otevírání kruhového řetězce se použije nekyselý katalyzátor, který sestává z Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir nebo jejich směsí na anorganickém oxidu a/nebo zeolitu, s výhodou však 0,9 % hmotn. Pt a 0,8 % hmotn. K na theta-oxidu hlinitém. Jako zeolit se použije nekyselý zeolit s širokými póry, tzn. neselektivní zeolit, s výhodou zeolit L. Produkty otevírání kruhového řetězce se opět přivádějí k selektivní syntéze isoparafinů.

Tímto způsobem se vyrábějí alifatické složky benzinu prostřednictvím otevírání kruhových řetězců a syntézy isoparafinů, přičemž se mají vyrobit co možná nejrozvětvenější iso-alkany bez snížení počtu atomů uhlíku oproti výchozímu uhlovodíku. Oktanové číslo produktu má být co možná nejvyšší. Jako výchozí uhlovodík se s výhodou použije methylcyklopentan, který snadněji podléhá otevření

24.06.02

kruhového řetězce než alkany s šestičlenným kruhovým řetězcem.

WO 97/09288 rovněž popisuje způsob otevírání kruhového řetězce naftenů, při kterém se frakce uvádí do styku s kovovým katalyzátorem, který obsahuje iridium nebo ruthenium nebo jejich směsi. Frakce obsahuje 20 % hmotn. n-butylcyklohexanu v heptanu a přeměňuje se na směs s alespoň 10 % C_{10}-parafinů se selektivitou alespoň 0,2, přičemž selektivita je definována jako výtěžek C_{10}-parafinů v % k podílu otevření C_{10}-kruhových řetězců v %. Tento způsob se provádí při teplotách 150 až 400 °C v přítomnosti vodíku a celkovém tlaku 0 až 3000 psig.

Použitý katalyzátor obsahuje jako kovový podíl s výhodou iridium, ruthenium a rhodium. Jako katalyzátory se používají zeolity, které mají faujasitovou strukturu s jen málo kyselými centry a nejsou tvarově selektivní. Když se jako zeolit použije zeolit ECR-32, je přídavek kovu s výhodou kolem 0,9 % hmotn. iridia.

Tímto způsobem se mají vyrobit hodnotná dieselová paliva nebo letecká paliva prostřednictvím zmenšení kruhového řetězce ze šestičlenného na pětičlenný s následným otevřením kruhového řetězce na kovu. Ani při tomto způsobu nedochází k žádnému zmenšení počtu atomů uhlíku oproti výchozímu uhlovodíku. Vznik vyšších alkanů je žádoucí. Produkt tak má vyšší rozmezí varu. Produkt má mít také co možná nejvyšší cetanové číslo.

Jako výchozí uhlovodík se s výhodou používá butylcyklohexan.

US 5 334 792 popisuje, jako US 5 831 139, způsob otevírání kruhového řetězce aromátů a cykloalifatických sloučenin a způsob izomerizace alifatických uhlovodíků. Výchozí frakce pro tento proces zahrnuje C_6-cykloparafiny

24.06.02

nebo benzen. Způsob se provádí v alespoň dvou reaktorech, které jsou zařazeny za sebou. V prvním reaktoru je obsažen zeolitový katalyzátor, za reakčních podmínek, které vedou k otevírání kruhových řetězců. V následujícím reaktoru se udržují reakční podmínky, které vedou k izomerizaci alifatických sloučenin. Jako katalyzátor pro první reakční zónu (reakce otevírání kruhových řetězců) se používá bifunkční zeolitový katalyzátor s obsahem kovu 0,01 až 20 % hmotn. Jako zeolity se používají zeolity s omezovacím indexem 12 nebo méně. Tento katalyzátor pro otevírání kruhových řetězců je s výhodou zeolit typu Beta nebo Y s odpovídajícím obsahem platiny. Jako katalyzátor pro druhý reakční krok, izomerizaci, se používá oxid hlinitý s obsahem platiny.

Cílem tohoto způsobu je zmenšení obsahu aromatických sloučenin v motorových palivech a zejména výroba vysokooktanových parafinických benzinů z aromátů otevíráním kruhových řetězců na bifunkčních zeolitových katalyzátorech s následnou isomerizací. Preferována je výroba isoalkanů. Zmenšení počtu atomů uhlíku rovněž nenastává.

Způsoby podle stavu techniky přeměňují aromatické nebo cykloalifatické sloučeniny obecně buď na isoalkany nebo na vyšší C_5-C_8-alkany, přitom při žádné z obou reakcí se nemění, nebo jen nepatrně zmenšuje, počet atomů uhlíku oproti výchozím sloučeninám.

Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu je poskytnout způsob přepracování frakcí minerálních olejů bohatých na aromáty, při kterém se cyklické alkany získané hydrogenací aromátů přeměňují na n-alkany s menší délkou řetězce než mají výchozí uhlovodíky.

24.06.02

Tento úkol je řešen způsobem výroby n-alkanů z frakcí minerálních olejů a frakcí ze zařízení pro tepelnou nebo katalytickou konverzi obsahujících cyklické alkany, alkeny, cyklické alkeny a/nebo aromáty, který zahrnuje následující kroky.

Minerální olejová frakce se zreaguje na zeolitovém katalyzátoru se sterickým indexem SI≤20 a modifikovaným omezovacím indexem CI^*>1. Tlak vodíku činí při reakci 5 až 200 bar, s výhodou 40 až 80 bar, zvláště výhodně 50 až 70 bar a nejvýhodněji 60 bar. Reakční teplota činí 150 až 550 °C, s výhodou 300 až 500 °C a nejvýhodněji 400 °C. Zatížení katalyzátoru (WHSV) je 0,1 až 20 h^{-1}, s výhodou 0,5 až 3,0 h^{-1} a zvláště výhodně 1,3 až 1,9 h^{-1} a nejvýhodněji 1,66 h^{-1}. Prostřednictvím tohoto způsobu se cyklické uhlovodíky přeměňují na n-alkany, zejména ethan, propan a n-butan.

Jako cyklické alkany nebo aromáty se s výhodou volí sloučeniny ze skupiny substituovaného nebo nesubstituovaného benzenu, toluenu, xylenu, methylcyklohexanu.

Podle výhodného provedení činí podíl n-alkanů bez methanu a bez H_2 v reakčním produktu 50 až 95 % hmotn., s výhodou 66 až 90 % hmotn., a podíl cykloalkanů v reakčním produktu je ≤0,2 % hmotn., přičemž obsah aromátů není zvýšen oproti výchozímu produktu.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že aromáty se přemění převážně na n-alkany s menším počtem atomů uhlíku než má výchozí látka. Tak vznikají převážně n-alkany, jako ethan, propan a n-butan. Tyto sloučeniny mohou být pomocí parního krakovacího zařízení převedeny s vysokým výtěžkem na cílové produkty propylen a ethylen. Další výhodou je, že prostřednictvím velkého množství propanu je zvýšen výtěžek propylenu v parním krakovacím zařízení. Tento způsob tak

24.06.02

otevírá možnost ovlivnit strukturu výtěžku v parním krakovacím zařízení v širším rozsahu než podle stavu techniky.

Minerální olejová frakce nebo frakce z konverzních zařízení se zpravidla hydrogenuje v předřazeném reakčním kroku. V dalším reakčním kroku se pak tato minerální olejová frakce podrobuje způsobu podle vynálezu a vyrábí se příslušné n-alkanové sloučeniny.

V zásadě je také možné, krok hydrogenace a způsob podle vynálezu provádět v jednom reaktoru. Přitom je však třeba dbát na to, aby hydrogenace byla prováděna obecně při nižších teplotách než výroba n-alkanu způsobem podle vynálezu. Provádění v jednom reaktoru je proto možné když je teplota v oblasti vstupu do reaktoru kolem 250 °C a v oblasti výstupu kolem 400 °C. Násyp katalyzátoru v reaktoru se pak musí kontinuálně měnit od známého hydrogenačního katalyzátoru podle stavu techniky ke katalyzátoru pro způsob podle vynálezu. Takovéto vedení teploty a uspořádání katalyzátoru umožňuje využití hydrogenačního tepla vznikajícího při hydrogenaci pro ohřev plynu na teplotu nezbytnou pro vytváření parafinů. V jiném případě by bylo nutno vznikající hydrogenační teplo odvádět, aby bylo zamezeno přehřátí systému a tím poškození katalyzátoru.

Aby bylo v případě reakce vsázky obsahující aromáty maximálně zamezeno vzniku vedlejších produktů, přivádí se k hydrogenaci v relativně chladném stavu, a teprve bezprostředně před reakční zónou se uvádí na hydrogenační teplotu. To se provádí s výhodou prostřednictvím přimísení horkého již hydrogenovaného produktu v horkém cirkulačním okruhu. Tento způsob umožňuje velmi přesné řízení teploty, poskytuje krátké doby zdržení při teplotě nezbytné pro hydrogenaci a vede dále ke zředění složek ve vsázce, které

24.06.02

mají sklon k tvorbě vedlejších produktů. Není k tomu nutný tepelný výměník nebo podobné zařízení.

Frakce minerálního oleje, bohatá na aromáty, vstupující do hydrogenace, obsahuje asi 80 až 95 % hmotn. aromatických sloučenin a 1 až 20 % hmotn. olefinických sloučenin. Hydrogenací se prakticky úplně přeměňují na cyklické alifatické sloučeniny.

Způsobem podle vynálezu je možné tyto frakce obsahující cyklické alkany přeměnit až z 95 % hmotn. na C_2-C_4 n-alkany. Přitom je zamezeno vzniku aromátů, ke kterému dochází při vyšších teplotách. Také obsah isoalkanů a cykloalkanů je velmi malý.

Jako katalyzátor pro způsob podle vynálezu se použije zeolitový katalyzátor. Tento katalyzátor má sterický index SI≤20 a modifikovaný omezovací index CI^*>1. Tyto hodnoty indexů jsou obvyklými parametry, kterými je možno zeolity charakterizovat. V souvislosti s tím je možno poukázat na J.Weitkamp, S.Ernst, R.Kumar, Appl. Catal. 27(1986), 207-210, nebo J.A.Martens, M.Tielen, P.A.Jacobs, J.Weitkamp, Zeolites 4(1984), 98-107. Pojem "zeolit" je zde v nejširším smyslu definován jako mikroporézní materiál. Zahrnuje zejména nejen zeolity s chemickým složením hlinitokřemičitanů, ale libovolného chemického složení, tedy např. také aluminofosfáty ($AlPO_4$), silikoaluminofosfáty (SAPO), galosilikáty atd. Ačkoliv katalyzátory pro způsob podle vynálezu jsou všechny zeolitické materiály, jejichž sterický index SI a modifikovaný omezovací index CI^* spadají do výše uvedené oblasti, k výhodným katalyzátorům patří zeolit ZSM-5 ve své H-formě. Tento katalyzátor je popsán například v US 3 702 886.

Zeolitový katalyzátor ve formě podle vynálezu může být použit bezprostředně ve své H-formě, tzn. aniž by byl

modifikován hydrogenačně působícím kovem. Vynález zahrnuje rovněž zeolitové katalyzátory, libovolným způsobem doplněné hydrogenačně aktivním kovem. Jestliže je katalyzátor modifikován hydrogenačně působícím kovem, pohybuje se obsah kovu mezi 0,0001 až 5 % hmotn., s výhodou mezi 0,001 a 2 % hmotn. Kovy jsou s výhodou zvoleny ze skupiny Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V.

Obsah kovu je s výhodou 0,01 % hmotn.

Dále je výhodné použít tvarově selektivní zeolitový katalyzátor. To znamená, že katalyzátor je zvolen tak, že velikosti pórů zeolitu a velikost molekul reagujících látek jsou téhož řádu. To vede k vyššímu podílu n-alkanů ve srovnání s poněkud rozměrnějšími isoalkany ve směsi produktů. Kromě toho je zamezeno vzniku prekurzorů tvorby aromátů a koksu, který vede k desaktivaci katalyzátoru. Zeolity se strukturou faujasitu, které se někdy používají podle stavu techniky, se naproti tomu desaktivují velmi rychle a jsou charakteristické $CI^* \leq 1$ a SI>20. Katalyzátor se s výhodou použije ve své H-formě. Na rozdíl od katalyzátorů podle stavu techniky tak má katalyzátor silně kyselá centra, která vedle otevírání kruhových řetězců umožňují kysele katalyzované krakování nebo hydrokrakování na produkty s menším počtem atomů uhlíku, než má výchozí uhlovodík. Tím je silně zvýšen podíl n-alkanů s nižším počtem atomů uhlíku v produktu.

Při vývoji způsobu podle vynálezu bylo zjištěno, že při použití katalyzátorů bez obsahu kovu vznikají při vyšších teplotách aromáty. Optimální reakční teplota těchto katalyzátorů je proto poněkud nižší než u katalyzátorů s odpovídajícím malým obsahem kovu.

Dalším předmětem vynálezu je katalyzátor pro výrobu n-alkanů z frakcí minerálního oleje, které obsahují

24.06.02

cykloalkany a/nebo aromáty. Tento katalyzátor sestává ze zeolitu se sterickým indexem SI≤20 a modifikovaným omezovacím indexem CI^*>1, přičemž katalyzátor obsahuje 0,0001 a 0,1, s výhodou 0,01 % hmotn. kovu ze skupiny Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V nebo jejich směsi. Katalyzátor je s výhodou zeolit struktury MFI, například ZSM-5, popsaný v US 3 702 886. Katalyzátor je s výhodou ve své H-formě.

Katalyzátor podle vynálezu je proti dosud známým zeolitovým katalyzátorům vymezen tím, že má jen velmi nízký obsah kovu. Katalyzátory se zpravidla dělí na monofunkční a bifunkční katalyzátory. Monofunkční katalyzátory obsahují jako katalyticky účinné složky jen kyselá centra, ale žádný kov. Bifunkční katalyzátory jsou naproti tomu charakteristické tím, že mají jak kyselá centra, tak také hydrogenačně/dehydrogenačně aktivní složky, typicky 0,2 až 2 % hmotn. hydrogenačně aktivního vzácného kovu.

Katalyzátory podle vynálezu se na rozdíl od monofunkčních a bifunkčních katalyzátorů vyznačují tím, že obsahují tyto hydrogenačně aktivní kovy jen ve stopách 0,001 až 0,1 % hmotn. Vlastnosti katalyzátorů jsou určeny v podstatě kyselými centry, přičemž obsah kovu je však dostatečný pro hydrogenaci aromatických sloučenin nebo olefinových sloučenin vzniklých na kyselých centrech. Tím se zmenšuje také dezaktivace katalyzátoru, což je další výhoda při použití katalyzátorů podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Obr. 1 představuje změny získaného produktu v závislosti na obsahu kovu v katalyzátorech typu Pd/H-ZSM-5. Reakce byla prováděna při 400 °C, přičemž katalyzátory byly aktivovány při teplotě 300 °C. Zatížení katalyzátoru

24.06.02

(WHSV) bylo 0,71 h^{-1}. Do reakce vstupoval methylcyklohexan. Z výsledků je zřejmé, že katalyzátor bez paládia (levý sloupec) jako typický monofunkční katalyzátor vede k výtěžku n-alkanů, ethanu, propanu, n-butanu a n-alkanů s n_C>4 66,0 %. Vedle i-alkanů a methanu však při této reakci vznikají také aromáty a cykloalkany.

Katalyzátor v pravém sloupci s obsahem kovu 0,19 % hmotn. paladia je typický bifunkční katalyzátor. Zde nevznikají při reakci žádné aromáty a cykloalkany, ale vyšší podíly i-alkanů. Výtěžek n-alkanů je 65,5 %.

Střední sloupec znázorňuje výsledky na katalyzátoru s obsahem kovu 0,01 % hmotn. Při této reakci prakticky nevznikají žádné aromáty a cykloalkany, a výtěžek n-alkanů 78,7 % je značně vyšší než výtěžek n-alkanů s monofunkčními nebo bifunkčními katalyzátory.

Prostřednictvím cíleného zakoksování např. methylcyklohexanu, toluenu nebo 2-methylnaftalenu je možné výtěžek n-alkanů na katalyzátoru ještě dále zvýšit.

Následující tabulka 1 ukazuje složení směsi, získané při reakci methylcyklohexanu na 0,01 Pd/H-ZSM-5 při 400 °C při zatížení katalyzátoru WHSV 0,71 resp. 1,66 h^{-1}, v % hmotn.

Z tabulky je zřejmé, že při reakci methylcyklohexanu vzniká více než 70 % hmotn. alkanů jako ethanu, propanu a n-butanu.

24.06.02

Tabulka 1

WHSV (h^{-1})	0,71	1,66
methan	3,68	2,74
ethan	11,38	10,87
propan	51,19	50,30
n-butan	15,03	14,23
n-pentan	1,03	1,37
n-hexan	0,03	0,04
iso-butan	13,82	13,84
iso-pentan	3,15	4,74
iso-hexan	0,23	0,45
iso-heptan	0,00	0,03
cyklopentan	0,06	0,13
C_6-cykloalkany	0,01	0,02
C_7-cykloalkany	0,11	0,03
C_8-cykloalkany	0,00	0,01
benzen	0,01	0,07
toluen	0,09	0,35
C_8-aromáty	0,12	0,55
C_9-aromáty	0,05	0,24

Oproti známým bifunkčním katalyzátorům je výroba katalyzátoru podle vynálezu značně cenově příznivější v důsledku nižšího obsahu vzácného kovu.

Dalším důležitým faktorem pro kvalitu katalyzátoru je tvarová selektivita. Následující tabulka 2 ukazuje výsledky reakce methylcyklohexanu při 400 °C a 6 MPa na zeolitových katalyzátorech bez vzácných kovů, s různou geometrií pórů. Zeolit Y je zeolit s širokými póry s velkým průměrem pórů a velkými dutinami. Na jeho H-formě mohou snadno vznikat rozměrné isoalkany a koks. Poměr výtěžku n-alkanů k výtěžku isoalkanů je na tomto typu zeolitu relativně nevýhodný ($Y_{n\text{-alk.}}/Y_{i\text{-alk.}}$=1,1). Dále je možno pozorovat silnou desaktivaci (stupeň přeměny po 1/2 hodině trvání procesu 100 %, stupeň přeměny po 8 hodinách 75 %).

24.06.02

Tabulka 2 Reakce methylcyklohexanu ne zeolitech s různými rozměry pórů při 400 °C a 6 MPa

Zeolit	H-ZSM-22	H-ZSM-5	H-ZSM-12	H-Y
Systém pórů (průměr pórů v nm)	1-d 10-R. (0,55×0,44)	2-d 10-R. (0,56×0,53 nebo 0,55×0,51)	1-d 12-R. (0,59×0,55)	3-d 12-R. (0,74) supermřížka d=1,3 nm
n_{Si}/n_{Al}	39	19	58	2,5
WHSV (h^{-1})	0,71	073	0,71	0,92
$X_{1/2h}$[1] (%) $X_{8h}/X_{1/2h}$[2] (%)	23,3 100	100 100	99,6 99,7	100 74,7
Y_{methan}[3] (%) $Y_{n\text{-}alk.}$[3,4] (%) $Y_{iso\text{-}alk.}$[3] (%) $Y_{cykloalk.}$[3] (%) $Y_{aromáty}$[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
$Y_{n\text{-}Bu}$[3]/$Y_{i\text{-}Bu}$[3] $Y_{n\text{-}alk.}$[3,4]/$Y_{i\text{-}alk.}$[3]	1,01 3,00	0,70 3,21	0,54 1,36	0,39 1,08
$\frac{Y_{Et}^{3} + Y_{Pr}^{3}}{Y_{C4+\ uhlov.}^{3}}$	1,03	1,61	0,61	0,47

[1] Stupeň přeměny methylcyklohexanu po 1/2 hodině trvání procesu
[2] Poměr stupně přeměny po 8 h ke stupni přeměny po 1/2 h
[3] Výtěžek po 30 minutách
[4] Bez methanu

Zeolit ZSM-22 je zeolit se střední velikostí pórů s pouze jednodimenzionálním systémem pórů. Na jeho H-formě vzniká vysoký podíl n-alkanů ($Y_{n\text{-}alk.}/Y_{i\text{-}alk.}$=3,0). Systém pórů je ovšem tak úzký, že edukt methylcyklohexan nemá přístup, tzn. nedochází k difúzi do pórů. Z tohoto důvodu je stupeň přeměny při reakci jen 23 %. Třídimenzionální systém pórů zeolitu ZSM-5 je ideálně mezi systémem pórů zeolitu ZSM-22 a Y. Methylcyklohexan může snadno difundovat do zeolitu, takže je pozorován stupeň přeměny 100 %. Póry jsou však dost úzké, takže je vznik rozměrných isoalkanů a koksu silně nevýhodný, což se projevuje tím, že stupeň přeměny zůstává ve sledovaném intervalu 8 hodin konstantní 100 % a poměr výtěžku n-alkanů k i-alkanům je 3,2.

Zeolit ZSM-12 má sice poněkud větší velikost pórů než zeolit ZSM-5, avšak zřetelně menší než zeolit Y; kromě toho

24.06.02

je systém pórů ZSM-12 jednodimezionální a nemá velkou mřížku, jako zeolit Y, takže na H-ZSM-12 je poměr výtěžku n-alkanů k výtěžku isoalkanů 1,4, tedy podstatně menší než na ZSM-5. Přesto je systém pórů ve srovnání se zeolitem Y dost úzký, aby bylo zamezeno rychlému poklesu stupně přeměny prostřednictvím tvorby koksu v uvažovaném časovém intervalu.

Zeolit ZSM-5 slouží jen jako příklad ideálního zeolitu ve smyslu vynálezu. Vždy podle experimentálních podmínek je možno použít každý zeolit, jehož systém pórů poskytuje méně místa než zeolit Y, tzn. pro SI≤20 a modifikovaným omezovacím indexem $CI^*>1$, pokud výchozí látky ještě mohou vstupovat do tohoto systému pórů tohoto zeolitu.

Jak bylo zmíněno výše, může být způsob podle vynálezu prováděn také v jediném stupni. Poté se provádí nejprve hydrogenace výchozí směsi bohaté na aromáty na cyklické alkany a poté přeměna těchto cykloalkanů na n-alkany na témže katalyzátoru. Při tomto způsobu je také možné použít katalyzátor podle vynálezu, když je obsah kovu v katalyzátoru alespoň 0,01 % hmotn. Výhodným kovem je paladium. Následující obr. 2 představuje přeměnu toluenu na H-ZSM-5 s obsahem paladia 0,19 % hmotn. při 400 °C a zatížení (WHSV) 1,59 h^{-1}. Z obrázku je zřejmé, že při přeměně toluenu je podíl n-alkanů v produktu po 30 minutách již 72,9 % hmotn. Bylo získáno 24,9 % hmotn. i-alkanů a 2,3 % hmotn. methanu. S přibývající dobou se zvyšuje podíl n-alkanů bez methanu v důsledku mírného zakoksování katalyzátoru. Přitom se zužují póry katalyzátoru. Podíl n-alkanů roste po době reakce 600 minut až na 77,9 % hmotn., přičemž podíl i-alkanů resp. methanu v produktu klesá na 19,7 resp. 1,8 % hmotn. Obsah cykloalkanů a aromátů je celkem 0,7 % hmotn.

Následující tabulka 3 ukazuje složení při přeměně toluenu na katalyzátoru 0,01 Pd/H-ZSM-5, který byl aktivován

24.06.02

při 300 °C, resp. 0,19 Pd/H-ZSM-5, který byl aktivován při 400 °C, při reakční teplotě 400 °C a WHSV 0,7 h^{-1}. Tabulka ukazuje, že při poněkud vyšším obsahu kovu nastává prakticky úplná přeměna toluenu na ethan, propan a n-butan, přičemž obsah aromátů je prakticky 0 % hmotn.

Obsah Pd % hmotn.	0,01	0,19
Methan	0,38	2,99
Ethan	1,50	6,51
Propan	4,96	47,54
n-butan	0,99	16,46
n-pentan	0,05	0,32
iso-butan	1,29	25,62
iso-pentan	0,18	0,55
iso-hexan	0,03	0,00
cykloalkany	0,41	0,00
benzen	11,39	0,00
toluen	61,13	0,00
C_8-aromáty	16,06	0,00
C_9-aromáty	1,60	0,00
C_{10}-aromáty	0,03	0,00

Protože na mírně zakoksovaných katalyzátorech je možno dosáhnout vyšších výtěžků n-alkanů bez methanu při současně zřetelně menších výtěžcích methanu, zahrnuje způsob podle vynálezu jak pro přeměnu aromátů, tak také pro přeměnu cykloalkanů, použití cíleně zkoksovaných katalyzátorů např. pomocí methylcyklohexanu, toluenu nebo 2-methylnaftalenu.

Pomocí způsobu podle vynálezu je možno proudy bohaté na aromáty přivést k novému využití. Výsledkem hydrogenace a otevírání kruhových řetězců frakcí bohatých na aromáty jsou nasycené kapalné plyny, které jsou velmi vhodné pro výrobu ethylenu a propylenu. Tím je možno látkový proud, v budoucnosti jako složka motorového paliva nevhodný, zhodnotit prostřednictvím parního krakovacího zařízení, snížit množství obvyklé vsázky parního krakovacího zařízení, a zamezit vzniku nebo alespoň omezit vznik těžkého pyrolýzního benzínu.

24.06.02

Další výhodou způsobu podle vynálezu je, že benzinové frakce bohaté na aromáty mohou být přivedeny k novému hospodářskému využití a dále zpracovány jako hodnotné výchozí látky pro výrobu olefinů.

2002-1302

24.06.02

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby n-alkanů z frakcí minerálních olejů a frakcí ze zařízení pro tepelnou nebo katalytickou konverzi obsahujících cyklické alkany, alkeny, cyklické alkeny a/nebo aromáty, **vyznačující se tím**, že zahrnuje následující kroky:
- minerální olejová frakce se zreaguje na zeolitovém katalyzátoru se sterickým indexem SI≤20 a modifikovaným omezovacím indexem $CI^*>1$,
- tlak H_2 činí při reakci 5 až 200 bar,
- teplota je 150 až 550 °C,
- zatížení katalyzátoru (WHSV) je 0,1 až 20 h^{-1},
- přičemž se cyklické uhlovodíky přeměňují na n-alkany.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že podíl n-alkanů bez methanu a bez H_2 v reakčním produktu je 50 až 95 % hmotn., s výhodou 66 až 90 % hmotn., podíl cykloalkanů v reakčním produktu je ≤0,2 % hmotn., a obsah aromátů není zvýšen oproti výchozímu produktu.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že vznikají převážně n-alkany, zvolené ze skupiny ethan, propan a n-butan.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že jako zeolitový katalyzátor se použije ZSM-5 v jeho H-formě.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že tlak vodíku je 40 až 80 bar, s výhodou 50 až 70 bar.

24.06.02

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že reakční teplota je 300 až 500 °C.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že zatížení katalyzátoru (WHSV) je 0,5 až 3,0 h^{-1}, s výhodou 1,3 až 1,9 h^{-1}.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že zeolitový katalyzátor obsahuje 0,0001 a 5 % hmotn. hadrogenačně aktivního kovu zvoleného ze skupiny Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V nebo jejich směsi.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že zeolitový katalyzátor je tvarově selektivní a je zvolen tak, že velikosti pórů zeolitu a reagujících látek jsou téhož řádu.

10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že minerální olejová frakce nebo frakce z konverzních zařízení se hydrogenuje v předřazeném reakčním kroku.

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že hydrogenace a výroba n-alkanů se provádí v jednom reaktoru, přičemž násyp katalyzátoru je proveden tak, že nejprve je procházen obvyklý hydrogenační katalyzátor a poté zeolitový katalyzátor, přičemž teplota v reaktoru se mění od 250 °C na vstupu ke 400 °C na výstupu.

12. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že se hydrogenace a výroba n-alkanů se provádí na témže katalyzátoru na bázi zeolitu, který má sterický index SI≤20 a modifikovaný omezovací index $CI^{*}>1$, a obsah kovu v hyrogenačním katalyzátoru alespoň 0,01 % hmotn., přičemž

24.06.02

hydrogenačně aktivní kov je zvolen ze skupiny Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V nebo jejich směsí.

13. Způsob podle některého z nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že reakční teplo, které vzniká při hydrogenaci, se použije pro ohřev pro výrobu n-alkanů.

14. Katalyzátor pro výrobu n-alkanů z frakcí minerálních olejů a frakcí ze zařízení pro tepelnou nebo katalytickou konverzi, obsahujících cyklické alkany a/nebo aromáty, zahrnující zeolit se sterickým indexem SI≤20 a modifikovaným omezovacím indexem $CI^*>1$, přičemž katalyzátor obsahuje 0,0001 až 0,1 % hmotn. kovu zvoleného ze skupiny Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, V, nebo jejich směsi.

15. Katalyzátor podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že zeolit je zeolit struktury MFI (ZSM-5).

16. Katalyzátor podle nároku 14 nebo 15, **vyznačující se tím**, že katalyzátor je ve své H-formě.

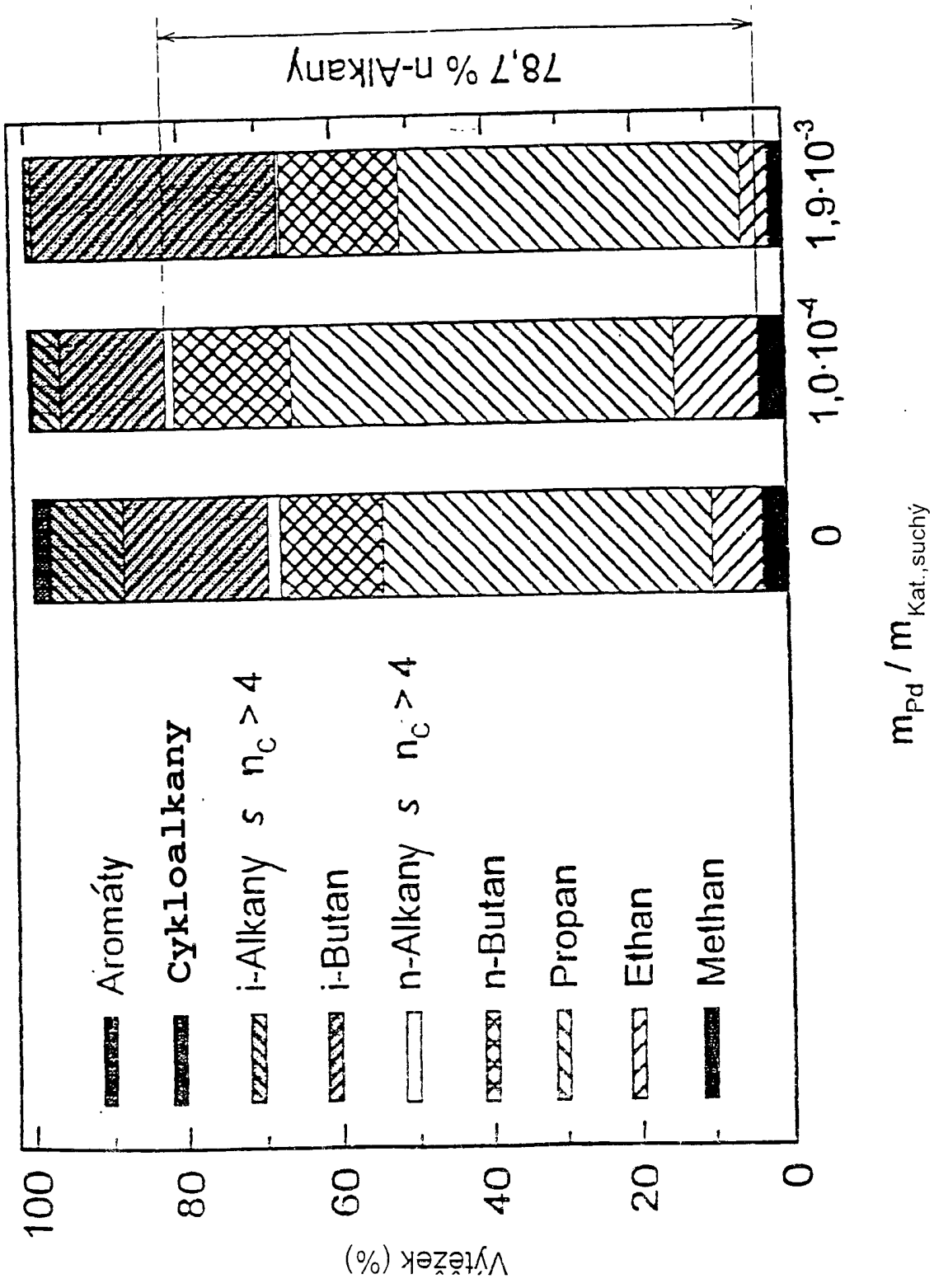
17. Katalyzátor podle některého z nároků 14 až 16, **vyznačující se tím**, že je pro zvýšení výtěžku n-alkanů cíleně zakoksován.

18. Použití katalyzátoru vyrobeného podle některého z nároků 1 až 13 jako výchozí látky pro zařízení na výrobu olefinů (parní krakovací zařízení).

2002 - 1302

24-06-02

obr. 1/2



2002 - 1302

24-06-02

obr. 2/2

