



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

254941
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 47/32

(22) Prihlásené 04 05 86
(21) (PV 3238-86.Y)

(40) Zverejnené 11 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

BAJUS MARTIN doc. ing. CSc., BAXA JOZEF doc. ing. CSc., BRATISLAVA,
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, BUČKO MILOŠ ing., HLINŠŤÁK KAROL ing.,
LEXA IVAN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby 1-alkénov C_3 až C_{18}

1

Výroba 1-alkénov C_3 až C_{18} sa uskutočňuje termickým krakovaním pri teplote 500 až 700 °C hlavne nasýtených uhľovodíkov z rozsahu C_9 až C_{30} , získaných hydrokrakovaním ropných frakcií, najmä vákuových destilátov parafinických rôt, ako aj produktov ich fyzikálneho spracovania, napr. gáčov. Spôsob výroby je vhodný na rozšírenie surovinovej bázy vyšších alkénov, zvlášť 1-alkénov v chemickom priemysle.

2

Vynález sa týka spôsobu výroby hlavne 1-alkénov C_6 až C_{18} termickým krakovaním netradičných uhľovodíkových surovín.

Vyššie n-alkény s dvojitou väzbou na konci reťazca (1-alkény) sa vyrábajú katalytickou oligomerizáciou etylénu. Ďalej dehydrogenáciou n-alkánov s následnou metatézou alebo etenolýzou prípadne chloráciou n-alkánov s následnou dehydrochloráciou a etenolýzou interných n-alkénov na 1-alkény ako aj termickým krakovaním tuhých parafínov, vrátane gáčov (Weissermel, K., Arpe, H. J., Průmyslová organická chemie, SNTL Praha [1984]; Macho, V., Chemický průmysl 35, 666 [1985]; Freund, H. a i.: Paraffin Products, Properties, Technologies, Applications. Akadémiai Kiadó, Budapest [1982]). Rovnoreťazcové alkény s internou polohou dvojitej väzby sa priemyselne vyrábajú z n-alkánov, buď chloráciou s následnou dehydrochloráciou alebo katalytickou dehydrogenáciou.

Avšak, napriek evidentným prednostiam uvedených procesov, v prípade výroby vyšších 1-alkénov oligomerizáciou etylénu (tzv. Alfén proces), nevýhodou je energetická náročnosť etylénu ako suroviny a katalytického systému oligomerizácie. Pre termické krakovanie limitujúcim je často nedostatok tuhých parafínov. Postupmi chlorácie n-alkánov s následnou dehydrochloráciou alebo dehydrogenáciou n-alkánov sa získavajú n-alkény prakticky len s internými dvojitými väzbami, pričom obsah 1-alkénov býva pod 4 %. Tek, 1-alkény z nich možno pripraviť len následnou metatézou (Masters K.: Gomogennyy kataliz perechodnymi metallami. „Mir“ Moskva [1983]), či etenolýzou, pričom z n-alkénov vznikajú 1-alkény s oveľa nižšou dĺžkou reťazcov molekúl (pri metatéze, či etenolýze za katalytického účinku najmä zlúčenín Re, Mo, W reagujú alkény svojimi dvojitými väzbami za súčasného štiepenia molekúl na miestach dvojitých väzieb).

V priemyselnom meradle sa dávnejšie vyrábajú prevážne 1-alkény krakovaním tuhých parafínov a gáčov, pričom sa dostatok pozornosti venovalo ako štúdiu technologických parametrov procesu (Jap. patent 7300750 [1973]; C. A. 79, 115 100 f; 72 21083 [1972]; C. A. 79, 78061 w 731882 [1973]; C. A. 79, 81363 b; 7307601 [1973]; C. A. 79, 4975a; Kiričenko S. P. a iní: Tr. Inst. Cim. Nauk Akad. Nauk Kaz. SSR, 32; 87—108; C. A. 79, 92610f; Hrušovský M.: Ropa a uhlí 15, 59 [1973]; Giraud J. a iní: Inform. Chim. č. 184, Dec. [1978]), tak aj reakčnému mechanizmu krakovania (Vinnitskij a iní: Neftechimija 13, 422 [1973]; Kalinenko R. A. a iní: Neftechimija 12, 698 [1972]). Tepelné krakovanie ropných frakcií, najmä však tuhých parafínov, gáčov a zvlášť cez intermediárne adukty s močovinou získané z ropných frakcií n-alkánov o teplote varu v rozsahu 280 až 450 °C, resp. až 500 °C, sa uskutocňuje najčastejšie pri teplote 500 až 650

stupňov Celzia bez tlaku alebo za tlaku len mierne zvýšeného, s pomerne dlhou zdržnou dobou (7—17 s) a za prítomnosti vodnej pary. Konverzia na jeden prechod sa udržiava v rozsahu 20 až 50 %, najčastejšie v rozsahu 25 až 30 % tak, aby sa zachovala linearita reťazcov alkénov a dvojité väzby boli hlavne v polohe 1.

Štiepenie alkanických reťazcov môže nastať štatisticky, teda v ľubovoľnej polohe, avšak zo vzniknutých alkénov 85 až 90 % rel. býva 1-alkénov. Zvyšok tvoria alkény s vnútornou polohou dvojitej väzby, rozvetvené alkény, diény, naftény, v nepatrnej miere i aromáty. Z individuálnych vyšších n-alkánov sa značná pozornosť venovala n-hexadekánu a to nielen v krakovaní na vyššie 1-alkény, ale aj v pyrolýze na etylén a propylén (Depeyre D. a iní: Ind. Eng. Chem. Proces. Des. Dev. 24, 1251 [1985]). Ďalej tetrakozánu, 6-metylokozánu a dodacylbenzénu, pričom sa potvrdil rozhodujúci vplyv štruktúry štiepeného uhľovodíka na selektivitu tvorby produktov (Blouri B. a iní: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20, 307 [1981]). Uvedené spôsoby si však vyžadujú technicky náročnú prípravu, či izoláciu n-alkánov, podobne, ako je to známe (Lacko R. a iní: Ropa a uhlí 24, 699 [1932]) použitím n-alkánov C_{10} až C_{18} adsorpčne izolovaných zo stredných ropných frakcií na krakovanie. Spôsob si však vyžaduje energeticky náročnú izoláciu n-alkánov z ropných frakcií. Na získavanie n-alkánov nad C_{19} je vhodná izolácia cez intermediárnu tvorbu aduktov s močovinou, ktorá je náročná hlavne z energetického hľadiska.

Navyše chýba dostatok vhodných surovín, vákuových destilátov parafinických rôp, ako aj produktov ich následného fyzikálneho spracovania.

Uvedené problémy však rieši spôsob výroby 1-alkénov C_6 až C_{18} hlavne z nasýtených uhľovodíkov termickým krakovaním pri teplote 500 až 700 °C, s výhodou za prítomnosti vodnej pary v množstve od 5 do 200 % hmot. na uhľovodíkový nástrek s následným oddelením jednotlivých frakcií, s výhodou s recirkuláciou neskonvertovaných uhľovodíkov tak, že sa termicky krakuje zmes uhľovodíkov z rozsahu C_9 až C_{50} , získaná hydrokrakovaním ropných frakcií, s výhodou vákuových destilátov parafinických rôp a/alebo produktov ich fyzikálneho spracovania, s výhodou gáčov.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je surovinová dostupnosť, rozšírenie surovinovej bázy, bezprostredné použitie frakcií nad 180 °C, najmä však nad 300 °C z produktov hydrokrakovania na termické krakovanie. Odpadá nutnosť energeticky náročnej izolácie n-alkánov z ropných frakcií, či už cez intermediárne adukty s močovinou alebo adsorpciou na zeolitoch s následnou desorpciou. Pritom výťažky 1-alkénov z krakovania frakcií z hydrokrakova-

nia sú prakticky podobné, ako zo samotných n-alkánov. Ďalšou výhodou je zhodnotenie produktov hydrokrakovania nielen na výrobu plynných (propán, bután, izobután a iných) a kvapalných (benzíny, petroleje, motorová nafta) palív, ale aj petrochemicky na výrobu vyšších 1-alkénov. Tieto, na rozdiel od pripravených krakovaníh tuhých parafrínov alebo gáčov ako si z n-alkánov získaných izoláciou cez adukty s močovinou, si spravidla nevyžadujú následnú rafináciu.

Krakovanie vyšších frakcií produktov hydrokrakovania s cieľom výroby vyšších 1-alkénov je vhodné robiť za prítomnosti vodnej pary nielen z dôvodu prívodu tepla pre endotermické reakcie krakovania, ale aj pre zabránenie alebo aspoň podstatné retardovanie koksovania. Zdržná doba býva obvykle v rozsahu 1 až 15 s, avšak z hľadiska ako konverzie krakovania na jeden priechod, najmä však selektivity na 1-alkény a zabránenie následným reakciám, je vhodná zdržná doba 2 až 4 s.

Delenie jednotlivých frakcií krakovania sa robí známymi metódami a postupmi, ako je destilácia, rektifikácia, extrakcia, kryštalizácia s extrakciou. Izolácia nenasytených uhľovodíkov najmä vyšších alkénov a s nimi hlavne 1-alkénov od alkánov a ďalších uhľovodíkov s prekrývajúcimi sa teplotami varu sa robí kryštalizáciou spojenou s extrakciou (Šerbina E. I. a iní: Izv. Vyšš. učeb. zavedenij neft i gaz, 1973, č. 4, s. 61; čl. autorské osvedčenie 179 874 a 203 457; NDR pat. 124 800; Macho V., Žiak J.: Chem. prům. 29, 249 [1979]), adsorpciou a desorpciou na zeolitoch (USA patent 3733261), chemisorpciou s následnou desorpciou na zlúčeninách kovov prvej skupiny periodického systému ap.

Na výrobu 1-alkénov C₆ až C₁₆ možno brať jednak celú zmes uhľovodíkov C₁ až C₅₀ z produktov hydrokrakovania, jednak užšie frakcie z uvedeného rozsahu. Pretože cieľom je vyrábať hlavne 1-alkény C₁₁ až C₁₆, najvhodnejšie je brať frakcie z produktu hydrokrakovania nad 280, resp. až nad 350 °C.

Na výrobu vhodných produktov na termické krakovanie za účelom výroby vyšších 1-alkénov je vhodné ako nástrek na hydrokrakovanie použiť vákuové destiláty rôp, najmä vákuové destiláty parafrinických rôp. Ďalej produkty ich následného fyzikálneho spracovania, ako parafrinické gáče ap. Podobné, možno podľa tohto vynálezu použiť aj zvyškové frakcie z destilácie ropy — mazuty, hlavne ak ide o mazuty z parafrinických rôp, avšak je to menej vhodné ako v prípadoch použitia vákuových destilátov.

Ďalšie výhody spôsobu podľa tohto vynálezu ako aj ďalšia jeho podrobnejšia charakteristika je zrejmä z príkladov.

Príklad 1

V prietochom vysokotlakovom zariadení

sa hydrokrakuje vákuový destilát z ropy pri teplote 410 ± 3 °C, tlaku 11,3 MPa, objemovej rýchlosti 1,6 h⁻¹ na katalyzátore Ni-Mo/amorfný aluminosilikát. Získavaný reakčný produkt z hydrokrakovania sa frakcionuje, pričom frakcia s teplotou varu 200 až 350 °C má túto charakteristiku: priemerná molekulová hmotnosť = 232,4 g.mól⁻¹; hustota pri 20 °C = 793,1 kg.m⁻³; obsah n-alkánov (v % hmot.) a to n-C₁₁ = 0,30; n-C₁₂ = 1,38; n-C₁₃ = 3,36; n-C₁₄ = 4,90; n-C₁₅ = 6,50; n-C₁₆ = 8,41; n-C₁₇ = 7,98; n-C₁₈ = 8,78; n-C₁₉ = 8,23; n-C₂₀ = 6,78; n-C₂₁ = 4,01; n-C₂₂ = 0,94, t. j. celkove v uvedenej frakcii je 61,44 % hmot. n-alkánov, pričom zvyšok do 100 % tvoria hlavne rozvetvené alkány a alkylcykloalkány.

Frakcia produktu z hydrokrakovania o teplote varu 200 až 350 °C sa vedie na termické krakovanie v prietochných rúrkových reaktoroch z nehrdzavejúcej ocele pri teplote 580 ± 4 °C, hmotnostnom pomere vodná para/surovina = 0,2 a zdržnej dobe = 3,3 s, pričom konverzia suroviny dosahuje na jeden priechod 22,3 % hmot.; výťažok alkénov C₅ až C₂₀ = 15,5 % hmot. a výťažok 1-alkénov C₅ až C₂₀ = 14,25 % hmot. Distribúcia 1-alkénov C₅ až C₂₀ (v %) je takáto: C₅ = 11,30; C₆ = 14,32; C₇ = 8,98; C₈ = 6,39; C₉ = 6,10; C₁₀ = 6,67; C₁₁ = 6,32; C₁₂ = 7,02; C₁₃ = 8,23; C₁₄ = 7,37; C₁₅ = 5,33; C₁₆ = 4,28; C₁₇ = 3,72; C₁₈ = 2,32; C₁₉ = 0,98; C₂₀ = 0,56.

Uhľovodíková frakcia C₅ až C₁₀ sa oddelí rektifikáciou na kolóne o počte teoretických stupňov 20 a refluxnom pomere 5 : 1, pričom alkény s tejto frakcie sa oddelia adsorpciou a desorpciou na zeolitoch (USA pat. 3733261), resp. chemisorpciou na aktívnom uhlí, impregnovanom octanom mednatým. Alkény C₁₁ až C₁₉ sa zo zmesi s nasýtenými uhľovodíkmi (prekrývanie teplôt varu) izolujú nízkoteplotnou extrakciou acetónom tak, že sa k zmesi uhľovodíkov pridá hmotnostne dvojnásobné množstvo acetónu a celá zmes sa ochladí na -15 °C. Vylúči sa tuhá fáza, ktorá sa odfiltruje a kvapalná fáza sa destiluje. Po oddelení acetónu sa získa zmes alkénov C₅ až C₂₀ o koncentrácii 92 % hmot.

Príklad 2

Frakcia uhľovodíkov o teplote varu nad 360 °C získaná z produktu hydrokrakovania vákuových destilátov ropy, uvedeného v príklade 1 má priemernú mólovú hmotnosť 406 g.mól⁻¹ a hustotu pri 20 °C 859,9 kg.m⁻³. Pozostáva z 96,4 % hmot. alkanocykánov, 1,5 % hmot. monoaromátov, 1,6 % hmot. biaromátov, zvyšok tvoria vyššiemolekulové a bližšie neidentifikovateľné zlúčeniny. Zo štruktúrnej typovej analýzy vykonanej pomocou NMR vyplýva, že počet nafiťených kruhov v alkylsubstituentoch = 1,09; priemerný počet uhlíkov v alkyl-

substituentoch = 19,8; podiel aromatických uhlíkov = 0,8; počet alkylskupín v priemernej molekule = 1,46 a počet nafténových kruhov v priemernej molekule = 1,59.

Teplým krakovaním frakcie s teplotou varu nad 360 °C ako suroviny pri 620 ± 5 °C, hmotnostnom pomere vody k surovine 0,50 a zdržnej dobe 1,32 s sa dosahuje výťažok kvapalného podielu 75 % hmot. pričom výťažok 1-alkénov C₅ až C₂₂ na jeden priechod dosahuje 17,81 % hmot.

Distribúcia 1-alkénov C₅ až C₂₂ v produkte je takáto: (v % hmot.) C₅ = 12,97; C₆ = 15,22; C₇ = 13,03; C₈ = 8,48; C₉ = 7,47; C₁₀ = 7,47; C₁₁ = 5,95; C₁₂ = 4,60; C₁₃ = 4,72; C₁₄ = 5,28; C₁₅ = 3,76; C₁₆ = 3,14; C₁₇ = 2,47; C₁₈ = 2,02; C₁₉ = 1,40; C₂₀ = 0,95; C₂₁ = 0,62 a C₂₂ = 0,45.

Rektifikáciou sa oddelí frakcia s teplotou varu do 200 °C, ďalej za sníženého tlaku (2,67 kPa) prepočítané na atmosférický tlak, frakciu 200 až 320 °C, z ktorej sa izolujú alkény extrakciou acetónu pri teplote 0 °C. Získa sa frakcia o teplote varu 200 až 320 °C s obsahom 89 % hmot. alkénov, pričom z nich 79,6 % hmot. tvoria 1-alkény.

Príklad 3

Zmes n-alkánov C₁₀ až C₁₇ sa termicky krakuje za účelom porovnania tvorby 1-alkénov termickým štiepením produktov hyd-

rokrakovania. n-alkány C₁₀ až C₁₇ pochádzajú z adsorpčnej dealkanizácie na zeolitoch zo stredných ropných frakcií. Zmes n-alkánov C₁₀ až C₁₇ má pri teplote 20 °C hustotu 755,0 kg . m⁻³ a priemernú mólovú hmotnosť 226,4 g . mól⁻¹. Zmes n-alkánov má toto zloženie (v % hmot.): n-C₁₀ = 6,15; n-C₁₁ = 28,40; n-C₁₂ = 28,69; n-C₁₃ = 33,09; n-C₁₄ = 1,67; n-C₁₅ = 1,19; n-C₁₆ = 0,60; a n-C₁₇ = 0,29.

Termickým krakovaním tejto zmesi n-alkánov pri teplote 580 ± 4 °C a hmotnostnom pomere vodnej pary k zmesi n-alkánov 0,20, zdržnej dobe 3,72 s sa dosahuje na jeden priechod reaktorom konverzia n-alkánov 36,80 % hmot., pričom celkový výťažok nenásýtených uhľovodíkov C₅ až C₁₄ dosahuje 17,3 % hmot., z ktorých 15,51 % hmot. tvoria 1-alkény C₅ až C₁₄. Distribúcia 1-alkénov C₅ až C₁₄ v produkte je nasledujúca (v perc.): C₅ = 12,27; C₆ = 19,82; C₇ = 21,37; C₈ = 15,75; C₉ = 15,24; C₁₀ = 9,88; C₁₁ = 4,91; C₁₂ = 0,26; C₁₃ = 0,39; C₁₄ = 0,13.

Za inak podobných podmienok, ale pri zdržnej dobe 3,3 s, ktorá je porovnateľná so zdržnou dobou krakovania frakcie 200—360 stupňov Celzia produktov z hydrokrakovania (príklad 1) sa dosahuje na jeden priechod reaktorom konverzie 26,24 % hmot., pričom celkový výťažok alkénov C₅ až C₁₆ dosahuje 11,75 % hmot., z ktorých 10,80 % hmot. tvoria 1-alkény C₅ až C₁₆.

PREDMET VYNALEZU

Spôsob výroby 1-alkénov C₆ až C₁₈ hlavne z nasýtených uhľovodíkov termickým krakovaním pri teplote 500 až 700 °C, s výhodou za prítomnosti vodnej pary v množstve od 5 do 200 % hmot. na uhľovodíkový nástrek, s následným oddelením jednotlivých frakcií, s výhodou s recirkuláciou ne-

skonvertovaných uhľovodíkov vyznačený tým, že sa termicky krakuje zmes uhľovodíkov z rozsahu C₉ až C₅₀, získaná hydrokrakovaním ropných frakcií, s výhodou vákuových destilátov parafinických rôt a/alebo produktov ich fyzikálneho spracovania, s výhodou gáčov.