



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

238891
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 5/22

[22] Prihlášené 21 11 83
[21] [PV 8641-83]

[40] Zverejnené 15 05 85

[45] Vydané 15 05 87

[75]

Autor vynálezu

NOVANSKÝ JOZEF doc. ing. CSc., MORÁVEK ŠTEFAN doc. ing. CSc.,
HUDEC PAVOL ing. CSc., ŽIDEK ZDENO ing. CSc.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob získavania koncentrátov n-hexánu izomerizáciou

1

2

Vynález sa týka výroby koncentrátov n-hexánu hydroizomerizáciou C₈ uhľovodíkových frakcií, ochudobnených o n-hexán a bohatých na 2-metylpentán a 3-metylpentán, za prítomnosti katalyzátora, obsahujúceho aspoň jeden z kovov VIII. skupiny periodickej tabuľky na alumíne alebo alumosilikáte, a to pri teplote 250 až 480 °C, tlaku 0,1 až 10,0 MPa a priestorovej rýchlosti 0,2 až 5,0 V/V h⁻¹ za prítomnosti vodíka, pričom n-hexán sa z produktov izomerizácie izoluje destilačne alebo adsorpčne.

Vynález sa týka spôsobu získavania n-hexánu a jeho koncentrátov izomerizáciou vodíkových frakcií obsahujúcich prevažne izohexány.

V technickej praxi sa izomerizácia alkylých uhľovodíkov C₅ a C₆ využíva na výrobu ľahkej vysokooktánovej komponenty do automobilových benzínov. Cieľom týchto procesov je čo najúčinnnejšie izomerizovať n-alkány a získať zmesi s prevažným obsahom izopentánu a izohexánov, najmä dimetylbutánov.

V poslednej dobe však na trhu chemikálií vzrastá tiež dopyt po nearomatických hexánových koncentrátoch obsahujúcich viac ako 80 % n-hexánu, ktoré sa používajú najmä ako rozpúšťadlá v niektorých polymerizačných procesoch.

Vhodné nearomatické hexánové frakcie sa získavajú extrakčnými, adsorpčnými alebo hydrogenačnými postupmi z ropných frakcií.

Podstata spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa n-hexán alebo jeho koncentráty získavajú jednostupňovou alebo viacstupňovou izomerizáciou uhľovodíkových frakcií s rozsahom bodov varu 25 až 80 °C a o chudobných o n-hexán, v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu na heterogénnych katalyzátoroch obsahujúcich vo forme oxidačno-redukčnej zložky kovy VIII. skupiny periodických prvkov samotné, v zmesiach a prípadne promótované kovmi IV. a VI. skupiny alebo ich zlúčeninami a vo forme kyslej zložky alumínosilikáty alebo alumíny samotné, v zmesiach a prípadne aktivované halogénmi, pričom izomerizácia prebieha pri teplotách 250 až 480 °C, pri parciálnom tlaku vodíka 0,1 až 10,0 MPa a pri hodnotách objemovej rýchlosti 0,2 až 5,0 V/V h⁻¹.

Autori uvedenej prihlášky vynálezu zistili, že n-hexán alebo jeho koncentráty je možné efektívne vyrábať tiež izomerizáciou uhľovodíkových frakcií obsahujúcich prevažne metylpentány. Vychádza sa pritom z poznatku, že vzájomné premeny 2-metylbutánu, 3-metylbutánu a n-hexánu, ktoré predstavujú elementárne štádiá procesu izomerizácie prebiehajú v prítomnosti kyslých alebo difunkčných katalyzátorov veľmi ľahko a v reakčnej zmesi sa tieto uhľovodíky nachádzajú vždy vo vzájomných pomeroch približne odpovedajúcich príslušným termodynamickým údajom.

Naopak, rýchlosti štádií izomerizácie vedúce k tvorbe rozvetvených uhľovodíkov, 2,3-dimetylbutánu a najmä 2,2-dimetylbutánu sú podstatne nižšie a obsah dimetylbutánov v produktoch izomerizácie spravidla nedosahuje hodnoty odpovedajúce termodynamickým hodnotám pre dané podmienky.

Autori tejto prihlášky vynálezu zistili, že ako dôsledok tejto skutočnosti sa pri izomerizácii frakcií obsahujúcich prevažne uhľovodíky C₆ a o chudobných o n-hexán sa v prítomnosti vhodných katalyzátorov získajú

produkty s obsahom až 25 % n-hexánu, ktorý sa môže oddeliť a zvyšok sa môže znovu podrobiť izomerizácii.

Ďalšou výhodou takto uvedenej izomerizácie je skutočnosť, že vo frakcii izohexánov sa zvýši podiel dimetylbutánov, ktoré v porovnaní s metylpentánmi majú omnoho vyššie hodnoty oktanového čísla a teda izočasť bohatá na dimetylbutány sa môže efektívne odstrániť n-hexánu alebo jeho tívne použiť ako cenná ľahká komponenta do benzínov.

V izomerizačných procesoch C₅ a C₆ uhľovodíkov sa popri typických kyslých katalyzátoroch používajú difunkčné katalyzátory vyznačujúce sa mimoriadne silnou kyslou aktivitou a umožňujúce priebeh reakcie pri nízkych teplotách favorizujúcich vznik rozvetvených izomérov.

V navrhovanom procese izomerizácie zameranom na získavanie n-hexánu je účelné pracovať pri vyšších teplotách, s výhodou pri 380 až 480 °C a preto sa môžu veľmi výhodne uplatniť i katalyzátory s menej výraznou kyslou aktivitou, napríklad typické reformovacie platínové alebo platinu obsahujúce polymetalické katalyzátory obsahujúce vo funkcii nosiča a kyslej zložky halogenované alumíny.

Všeobecne sa však v procese môžu uplatniť všetky difunkčné katalyzátory obsahujúce vzácne kovy na rôznych kyslých nosičoch, výhodou použitia reformovacích katalyzátorov je skutočnosť, že sa môžu používať na izomerizáciu priamo v reformovacích jednotkách bez nárokov na výstavbu zvláštnych izomerizačných zariadení.

Proces izomerizácie prebieha tak, že sa izomerizuje 0,2 až 5,0 objemových dielov spracovávanej suroviny na jeden objemový diel katalyzátora pri teplotách 250 až 480 °C, s výhodou pri 380 až 420 °C pri parciálnom tlaku vodíka 0,1 až 10 MPa, s výhodou pri 0,7 až 4,0 MPa.

Spracované suroviny nevyžadujú žiadnu predbežnú úpravu ak je v nich obsah síry nižší ako 25 ppm, pri vyššom obsahu síry je nutné suroviny podrobiť hydrodesulfurizácii. Najvhodnejšími nástrekmí pre takto vedený proces sú zvyškové frakcie získavané v rôznych procesoch výroby n-hexánu po jeho vydelení.

Spôsobom podľa vynálezu sa rozširuje surovinová báza pre výrobu n-hexánových rozpúšťadiel a umožňuje sa intenzifikovať doteraz používané hydrogenačné extrakčné alebo adsorpčné procesy.

Príklad

Bola izomerizovaná uhľovodíková zmes, získaná z procesu dearomatizácie benzínovej frakcie po destilačnom oddelení n-hexánu, ktorej zloženie je uvedené v tabuľke 1. Proces prebiehal v prietochom tlakovom zariadení pri nasledovných reakčných pod-

mienkach: teplota 410 °C, parciálny tlak vodíka 2,0 MPa, objemová rýchlosť 1,0 V/V h⁻¹, mólový pomer vodík : surovina bol 5,5. Pri izomerizácii boli za uvedených podmienok testované nasledovné katalyzátory:

A — reformovací katalyzátor typu Pt/Al₂O₃ s obsahom 0,5 % hmot. Pt,

B — reformovací bimetalický katalyzátor typu Pt-Re/Al₂O₃ s obsahom 0,3 percenta hmot. Pt a 0,3 % hmot. Re,

C — polymetalický katalyzátor obsahujúci 0,4 % hmot. Pt, 0,1 % hmot. W a 0,1 % Ti na Al₂O₃,

D — katalyzátor typu Pt/zeolit obsahujúci 0,4 % hmot. Pt nasýtenej na matrici tvorenej zmesou — Al₂O₃ a zeolitu typu HY v pomere 2 : 1.

Výsledky získané na jednotlivých katalyzátoroch sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Zloženie suroviny a reakčných produktov pri izomerizácii dearomatizovanej benzínovej frakcie ochudobnenej o n-hexán

Uhlíkovodík	Zloženie suroviny (% hmot.)	Zloženie produktov na jednotlivých katalyzátoroch			
		A	B	C	D
C ₁ + C ₂	—	0,15	0,20	0,31	1,36
C ₃	0,75	1,83	2,16	2,61	4,05
C ₄	1,70	1,92	2,17	2,12	3,31
C ₅	16,95	16,31	17,37	16,14	18,35
cyklopentán	3,13	2,56	1,98	2,26	1,76
2,2-dimetylbután	0,29	4,80	5,06	3,17	4,05
2,3-dimetylbután	4,09	6,17	6,98	6,01	5,86
2-metylpentán	39,30	28,50	29,07	31,17	28,80
3-metylpentán	31,36	18,11	17,01	20,89	19,27
n-hexán	2,26	19,51	17,86	15,14	13,11
metylcyklopentán	0,09	0,11	0,12	0,12	0,18
cyklohexán	0,01	—	—	0,01	—
benzén	—	0,01	0,02	0,02	—
C ₇ +	0,07	0,02	—	0,03	—

Výsledky ukazujú, že vo všetkých prípadoch sa dosiahlo nielen výrazné zvýšenie obsahu n-hexánu, ale zvýšil sa tiež podiel dimetylbutánov v produkte. Pri izomerizácii surovín obsahujúcich pentány sa podstatne zvyšuje tiež obsah i-pentánu, ktorý môže byť z produktov izomerizácie získavaný separačnými procesami, najvýhodnejšie destiláciou.

Použitie katalyzátorov s vyššou kyslou aktivitou (katalyzátor D) je menej výhodné,

pretože výraznejší priebeh štiepných reakcií znižuje selektivitu procesu. Príklady potvrdzujú, že je možné dosiahnuť až 20 %-ný obsah n-hexánu v produkte, čo po výslednej aplikácii separačných postupov, napríklad destilácie alebo adsorpčného delenia umožňuje získavať koncentráty s obsahom viac ako 85 % n-hexánu, ktoré vyhovujú špecifikácii pre polymerizačné procesy tiež vzhľadom na minimálny obsah benzénu a sírnych látok.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob získavania koncentrátov n-hexánu izomerizáciou uhlíkovodíkových frakcií s rozsahom bodov varu 25 až 80 °C, s výhodou 50 až 70 °C ochudobnených o n-hexán vyznačený tým, že sa suroviny izomerizujú v jednom alebo viacerých stupňoch v prítomnosti vodíka alebo vodíka obsahujúceho plynu na heterogénnych katalyzátoroch obsahujúcich vo forme oxidačno-redukčnej zložky kovy VIII. skupiny periodických prvkov samotné, v zmesiach a prípadne promótované kovmi IV. a VI. skupiny alebo ich zlúčeninami a vo forme kyslej zložky alumínosilikáty alebo alumíny samotné, v zmesiach a prípadne aktivované halogénmi, pričom izomerizácia prebieha pri teplotách 250 až

480 °C, pri parciálnom tlaku vodíka 0,1 až 10,0 MPa a pri hodnotách objemovej rýchlosti 0,2 až 5,0 V/V h⁻¹.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že izomerizácia sa uskutočňuje s výhodou na platinových alebo platínu obsahujúcich polymetalických katalyzátoroch reformovacieho typu.

3. Spôsob podľa bodov 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že izomerizácia prebieha výhodne pri teplotách 380 až 420 °C a parciálnom tlaku vodíka 0,7 až 4,0 MPa.

4. Spôsob podľa bodov 1 a 2 vyznačený tým, že ako nástreky sa môžu použiť uhlíkové frakcie s obsahom síry nižším ako

25 ppm, s výhodou nižších ako 5 ppm, pričom ako najvhodnejšie suroviny sú zbytkové frakcie získavané v rôznych procesoch výroby n-hexánu po jeho vydelení, obsahujúce prevažne 2-metylpentán a 3-metylpentán.

5. Spôsob podľa bodov 1 a 2 vyznačený tým, že n-hexán alebo jeho koncentráty sa získavajú z produktov izomerizácie destilácie alebo delení na adsorbentoch.