



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218948
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 69/00

(22) Přihlášeno 18 12 80
(21) (PV 8971-80)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV, VITVAR MILAN ing., JIČÍN,
POKORNÝ PETR ing., LITVÍNOV

(54) Způsob získávání směsí prakticky čistých nasycených uhlovodíků z ropy

1

Vynález se týká získávání směsí prakticky čistých nasycených uhlovodíků z ropy kombinací destilace, destilační hydrogenolýzy, hydrogenace a superfrakcionační izolace. Surovinou je nasycená uhlovodíková frakce s uhlovodíky o počtu atomů uhlíku 5 a 6 nebo 8, 9 a 10, znečištěná příměsemi olefinů, aromátů a s obsahem síry 10 až 1000 ppm. Hydrogenační zpracování probíhá na polysulfidickém katalyzátoru, sirovodík a voda se odstraní destilací a aromáty se odstraní na dioxidickém katalyzátoru další hydrogenací.

Získá se hygienicky nezávadné uhlovodíkové rozpouštědlo.

2

Vynález se týká postupu výroby směsí prakticky čistých nasycených uhlovodíků z ropy, přičemž se k izolaci použije kombinace destilační izolace, hydrogenolýzy a hydrogenace s modifikovanými katalyzátory s konečnou destilační úpravou.

Udržování a zlepšování životního prostředí při všech druzích lidské činnosti nabývá stále na větší důležitosti a vytváří se trvale větší tlak na odstraňování škodlivých látek působících na přírodu a lidské organismy. V souladu s těmito tendencemi se také technologické procesy upravují tak, aby úspora materiálů a energií se trvale zvětšovala, tzn., aby se pracovalo s minimálními teplotami, tlaky a s nejefektivnějším využitím všech materiálů, surovin i katalyzátorů.

Jedním z typických příkladů je stále se zvyšující potřeba hygienicky nezávadných rozpouštědel neobsahujících aromatické uhlovodíky a další nečistoty, jako sirné sloučeniny nebo nenasyčené uhlovodíky. Tyto uhlovodíkové směsi se hodí pro technologické procesy s citlivými katalyzátory i pro odstraňování nečistot zvláště olejovitého charakteru z povrchu různých zařízení, kde člověk přichází do styku s jejich výpary nebo do přímého kontaktu s kapalnou fází.

Je známa řada postupů získávání takových rozpouštědel obsahujících převážně nasycené uhlovodíky. Postupy jsou náročné především na energii a na kvalitu suroviny. Například nasycené uhlovodíky se izolují na molekulových sítích, extrakcí rozpouštědly, anebo několikastupňovými katalytickými postupy; přitom účinnost čištění nebývá často na požadované úrovni. Získávají se například uhlovodíkové směsi znečištěné ještě desetinami až procenty aromátů, případně olefinů a spotřeba energie, zvláště páry i kapalných nebo plynných paliv, je vysoká.

Vynález představuje nový způsob zdokonaleného získávání směsí prakticky čistých nasycených uhlovodíků z ropy, zvláště C_6 až C_{10} alkanů a/nebo cyklanů kombinací destilace, hydrogenolýzy, hydrogenace a superfractionační izolace a spočívá v tom, že se destilačně izoluje z ropy frakce obsahující převážně nasycené uhlovodíky stejného uhlovodíkového čísla, znečištěné 50 až 5000 ppm olefinů a 0,5 až 20 % hmot. aromátů a 10 až 1000 ppm síry vázané v organických sloučeninách, zvláště v thiofenických nebo merkaptanických typech. Směs se zbavuje nejprve síry, olefinů a částí aromátů tlakovou hydrogenací na vysoceaktivním polysulfidickém katalyzátoru, pak sirovodíku a částí vody destilací pod tlakem 0,1 až 0,5 MPa a pak se zbavuje aromátů na aktivním a stabilním bimetalickém katalyzátoru hydrogenací pod tlakem v ultrasuchém prostředí s vlhkostí plynu pod 5 ppm obj. v jednom až ve čtyřech stupních s postupně stoupající vstupní teplotou. Vzniklý produkt se nakonec upraví redestilací na koloně s 30 až 100 teoretickými patry. Stejně uhlíkové čís-

lo suroviny a pak produktu může být 5 nebo 6, případně 8 nebo 9 nebo 10. Vysoce aktivní polysulfidický katalyzátor pro hydrogenolýzu a hydrogenaci se skládá z disulfidu molybdenu a nestechiometrických sulfidů kobaltu nebo niklu obecného vzorce Me_xS_y , kde Me je nikl nebo kobalt a x je větší než y, na gama alumině. Přitom se dosahuje vysoké aktivity polysulfidického katalyzátoru zahříváním oxidů kovů na uvedeném nosiči v proudu směsi vodíku a sirovodíku pod tlakem 1 až 4 MPa postupně z 20° Celsia na 250 až 450 °C, výhodně 350 až 400 °C.

V hydrogenačním stupni je pak význakem procesu přítomnosti bimetalického dioxidického katalyzátoru, který obsahuje platinu a rhenium na alumině s titandioxidem, jehož vysoká aktivita a stabilita pro pochod se dosahuje zahříváním pod tlakem 1 až 4 MPa v rozmezí teplot 350 až 520 °C postupně s dusíkem, vodíkem a opět vodíkem, nakonec za přítomnosti sirouhlíku. Výhodné provedení dohydrogenace spočívá v cirkulaci vodíkatého plynu přes vrstvu desikátoru, zvláště alumogelu při normální teplotě a pod tlakem 0,2 až 5,0 MPa. Oba následné katalytické pochody se provádějí při tlaku 1,0 až 5,0 MPa, přičemž na hydrogenolýze se udržují teploty 220 až 450 °C, hodinová prostorová rychlost kapaliny 0,5 až 0,8 obj./obj, objemový poměr plynu k surovině 50 až 5000 obj. : 1 a při dohydrogenaci 100 až 350 °C, hodinová prostorová rychlost kapaliny 0,5 až 2,5 obj./obj a objemový poměr plynu k surovině 500 až 2000 : 1. Konečným stupněm je redestilace produktů na koloně o 30 až 100 teoretických pater. Postup se provede tak, že konečný produkt má například více než 80 % hmot. n-hexanu, méně než 0,1 % hmot. benzenu, méně než 0,01 % hmot. olefinů a pod 1 ppm S nebo má více než 99 % hm. alkanů a cyklanů C_8 až C_{10} , méně než 0,1 % hmot. olefinů a méně než 0,5 % aromátů.

Postup podle vynálezu má řadu výhod proti jiným postupům, z nichž některé je vhodné blíže osvětlit.

Postup podle vynálezu využívá prakticky kompletní reformingové linky s předchozí a následnou destilační úpravou. Přitom vychází úspěšně z ropných frakcí se širším destilačním řezem (rozmezí 30 až 250 °C), než vyžaduje hotový produkt a s poměrně vysokým obsahem nečistot. Nejvýznamnější složkou procesu jsou katalyzátory a podmínky obou katalytických stupňů; jde přitom o postupy používané v reformingové jednotce i pro jiné suroviny, zvláště pro široké benzinové frakce. Vysoce aktivní úprava hydrogenolytického a hydrogenačního katalyzátoru dovoluje z širšího rozsahu podmínek vybrat energeticky nejméně náročné: nižší tlak, nižší cirkulaci a vysokou objemovou rychlost.

Významným hlavním rysem je vysoká su-

chost prostředí dehydrogenace a způsob jejího dosahování. Produkty jsou vhodné například jako hexanové rozpouštědlo pro polymerační reakce nebo jako nearomatické rozpouštědlo v čištění kovových i nekovových předmětů a zařízení.

V příkladech jsou uvedeny praktická složení surovin, katalyzátorů a podmínky z celého rozsahu vynálezu jako typické.

Příklady

Z ropy byla izolována frakce vroucí v rozmezí 65 až 85 °C, jejíž složení je uvedeno v tabulce 1 a frakce 130 až 180 °C, jejíž složení je v tabulce 2.

Z obou frakcí se hydrogenolyticky a hydrogenačně odstranily nečistoty za těchto podmínek:

Katalyzátor	Hydrogenolýza 12% MoO ₃ , 3,5% CoO na alumině	Dohydrogenace 0,30% Pt a 0,30% Re na alumině s 0,15 % TiO ₂
tlak [MPa]	3,0	2,0
LHSV*) [h ⁻¹]	4,0	1,5
poměr plynu sur; [obj.]	100 : 1	1000 : 1
teplota [°C]	300	180

*) LHSV = hodinová prostorová rychlost kapaliny

V tabulce 3 a 4 jsou uvedeny meziprodukty za jednotlivými stupni z obou surovin a v tabulce 5 a 6 kvalita hotových produktů upravených destilačně.

Z pokusů vyplývá, že lze připravit vysoce čisté produkty z ropy za poměrně mírných podmínek s katalyzátory, jejichž obsah kovů, zvláště v dehydrogenačním stupni, byl snížen na technicky únosné minimum.

Proti dosavadním postupům (kombinace

destilace, vysokotlaké hydrogenace a extrakce nebo kombinace katalyzátorů v jednotce neefektivně aktivovaných) se dosáhlo:

— čistšího produktu až o 1 řád, zvláště v obsahu aromatů a olefinů,
— snížené spotřeby energie o 20 až 30 %.

Lepší produkt dal v následujících procesech a použitích další výhody v úspoře citlivého polymeračního katalyzátoru a ve zlepšených hygienických podmínkách při používání těžšího rozpouštědla.

TABULKA 1

Charakteristika lehké ropné frakce

d ₂₀	0,698	
Br. index	150	mg Br/100 g
benzen	1,1	% hmot.
toluen	1,0	% hmot.
destilační křivka — začátek	63	°C
10 % obj.	71	°C
30 % obj.	73	°C
50 % obj.	76	°C
70 % obj.	80	°C
90 % obj.	87	°C
95 % obj.	90	°C
konec	96	°C
síra	50	ppm

TABULKA 2

Charakteristika těžké benzinové frakce

d ₂₀	0,729	
Br. index	2000	mg Br/100 g
aromáty	1,8	% hmot.
destilační křivka — začátek	143	°C
50 % obj.	150	°C
98 % obj.	165	°C
konec	171	°C
síra	1	ppm

TABULKA 3

Meziprodukty z lehké frakce za jednotlivými stupni podle vynálezu

Meziprodukt stupně	hydrogenolytického	hydrogenačního
Br. index (mg Br/100 g)	96	5
benzen + toluen (% hmot.)	1,8	0,005
S (ppm)	pod 1	pod 1

TABULKA 4

Meziprodukty z těžké frakce za jednotlivými stupni podle vynálezu

Meziprodukt stupně	hydrogenolytického	hydrogenačního
Br. index (mg Br/100 g)	130	5
aromáty (% hmot.)	1,7	0,1

TABULKA 5

Kvalita hotového produktu z lehké frakce

Uhlíkové číslo	6	stv. běžné výroby
Br. index (mg Br/100 g)	pod 10	50 — 100
aromáty (% hmot.)	pod 0,01	0,1 — 0,2
S (ppm)	pod 1	pod 1

TABULKA 6

Kvalita hotového produktu z těžké frakce

Uhlíkové číslo	9 + 10	stv. běžné výroby
Br. index (mg Br/100 g)	pod 10	200 — 300
aromáty (% hmot.)	pod 0,1	0,8 — 1,8

PŘEDMET VYNÁLEZU

1. Způsob získávání směsi prakticky čistých nasycených uhlovodíků z ropy kombinací destilace, destilační hydrogenolýzy, hydrogenace a superfrakcionační izolace vyznačený tím, že se destilačně izoluje z ropy požadovaná frakce obsahující převážně nasycené uhlovodíky stejného uhlíkového čísla znečištěné 50 až 5000 ppm olefinů a 0,5 až 20 % hmot. aromátů a 10 až 1000 ppm síry vázané v organických sloučeninách, zvláště v thiofenických nebo merkaptanových typech, směs se zbavuje nejprve síry, olefinů a části aromátů hydrogenací na vysoce aktivním polysulfidickém katalyzátoru, sirovodíku a části vody destilací pod tlakem 0,1 až 0,5 MPa a pak zbytku aromátů na vysoce aktivním a stabilním bimetalickém dioxidickém katalyzátoru hydrogenací pod tlakem v prostředí s vlhkostí plynu pod 5 ppm obj. v jednom až čtyřech stupních s postupně stoupající vstupní teplotou a následující redestilací na koloně s 30 až 100 teoretickými patry.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že

stejně uhlíkové číslo uhlovodíku je 5 nebo 6, případně 8 nebo 9 a 10.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že vysoceaktivní polysulfidický katalyzátor se skládá z disulfidu molybdenu a nestechiometrických sulfidů kobaltu nebo niklu obecného vzorce Me_xS_y , kde Me je nikl nebo kobalt a x je větší než y, na gama alumině, přičemž vysoké aktivity polysulfidického katalyzátoru se dosahuje zahříváním oxidů kovů na uvedeném nosiči v proudu směsi vodíku a sirovodíku pod tlakem 1 až 4 MPa postupně z 20 °C na 250 °C až 410 °C, výhodně 350 až 400 °C.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že bimetalický dioxidický katalyzátor obsahuje platinu a rhenium na alumině s titandioxidem a vysoká aktivita a stabilita se dosahuje zahříváním pod tlakem 1 až 4 MPa a v rozmezí teplot 350 až 520 °C postupně s dusíkem, vodíkem, vzduchem a opět vodíkem, nakonec za přítomnosti sirovodíku v rozmezí teplot 350 až 520 °C.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že cirkulující vodíkatý plyn při hydrogenaci je výlučně veden přes vrstvu desikátoru, zvláště alumogelu, při teplotě 0 až 30 °C a pod tlakem 0,2 až 5,0 MPa.

6. Způsob podle bodů 1, 3 a 4 vyznačený tím, že při hydrogenolýze se udržují teploty 220 až 450 °C, tlak 1,0 až 5,0 MPa, hodi-

nová prostorová rychlost kapaliny 0,5 až 0,8 obj/obj a objemový poměr plynu k surovině je 50 až 5000 : 1 a při hydrogenaci jsou vstupní teploty 100 až 350 °C, tlak 1,0 až 5,0 MPa, hodinová prostorová rychlost kapaliny 0,5 až 2,5 obj/obj a objemový poměr plynu k surovině 500 až 2000 : 1 obj.