



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 825467

(61) Дополнительное к авт. свид-ву № 726073

(22) Заявлено 27.03.78 (21) 2625709/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.04.81. Бюллетень № 16

Дата опубликования описания 05.05.81

(51) М. Кл.³

С 07 С 4/18

С 07 С 7/04

С 07 С 15/02

(53) УДК 665.65
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. Д. Селезнев, И. И. Сабылин, Г. Н. Маслянский,
Г. Л. Рабинович, М. А. Харисов, Н. С. Бадина и В. Х. Гохман

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1

Изобретение относится к области нефтехимической технологии, конкретно к способам получения бензола, толуола и ксилолов каталитической переработкой ароматизированных бензинов риформинга.

По основному авт. св. № 726073 известен способ получения ароматических углеводородов путем гидродеалкилирования - гидрокрекингом фракции C_7-C_{11} бензинов риформинга в присутствии бифункционального катализатора, содержащего синтетический цеолит-морденит в водородной форме или частично замещенной на щелочноземельные или редкоземельные металлы, окись алюминия и металлы или их окислы VI и/или VII группы.

Процесс осуществляют при 470-580°C и давлении 10-50 атм.

В качестве сырья используют фракции катализаторов риформинга, содержащие ароматические и неароматические углеводороды C_7-C_{11} . Такое сырье полу-

2

чают отгонкой от катализатора риформинга широких бензиновых фракций легкой фракции, выкипающей до 103-105°C.

В данных условиях высокомолекулярные ароматические углеводороды, особенно C_9-C_{10} , подвергаются деалкилированию с образованием более ценных низкомолекулярных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилола). Неароматические (парафиновые) углеводороды, присутствующие в сырье, в условиях процесса подвергаются гидрокрекингу с образованием газообразных углеводородов (C_1-C_4).

Катализатор процесса содержит лишь незначительные количества парафиновых углеводородов C_8-C_{10} , образующих азеотропы с толуолом и ксилолами, поэтому указанные углеводороды могут быть выделены обычной ректификацией (без дорогостоящей экстракции); для выделения бензола достаточна экстрактивная ректификация.

Для увеличения выхода наиболее ценных продуктов бензола и ксилолов, менее ценные (толуол и непревращенную ароматику C_9-C_{10}) можно возвращать в процессе в смеси с исходным сырьем [1].

Однако данному способу характерна невысокая стабильность катализатора, обусловленная его зауглероживанием при осуществлении процесса при оптимальных температурах ($490-520^\circ C$). При проведении процесса при относительно низкой температуре (около 470° и ниже), при которой обеспечивается не- 20 большой уровень коксообразования (1-2% кокса) в продуктах реакции в 2-3 раза повышается остаточное содержание парафиновых углеводородов $H-C_3$ и $H-C_9$ затрудняющих выделение чистых ароматических углеводородов.

Цель изобретения - снижение коксо- 20 образования на катализаторе.

Цель достигается тем, что в способе получения ароматических углеводородов исходное сырье предварительно подвергают ректификации с отделением углеводородной фракции с температурой кипения $180-195^\circ C$.

Способ осуществляется следующим образом.

Фракцию катализата риформинга с пределами кипения $105-195^\circ C$, перегоняют на ректификационной колонне эффективностью 8-15 теоретических тарелок при флегмовом числе равном 2, отделяя от кубового продукта, выкипающего при $180-195^\circ C$. В кубовом продукте содержатся ароматические углеводороды: нафталин, метил и диметилнафталины, дурол, пренитол и другие. Эти углеводороды вызывают повышение коксообразования на катализаторе.

Отделение этих углеводородов от сырья позволяет снизить содержание кокса на катализаторе примерно на 25-40% относительных.

Протекает почти полный гидрокрекинг парафиновых углеводородов $H-C_8$ и изо- C_9 , $H-C_9$ даже при низких температурах процесса.

Эффективность применения данного изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Фракцию катализата риформинга, выкипающую в пределах $105-195^\circ$, нагревают до $180^\circ C$ на ректификационной колонке эффективностью 10 теоретических тарелок при флегмовом числе 2.

Количество кубового продукта составляет около 1,5 вес.% от сырья. Полученная фракция имеет следующий состав, вес.%: парафиновые 11,5; толуол 24,1; ароматические C_8 38,2 и C_9-C_{10} 26,2.

Процесс на указанном сырье проводят на пилотной установке при следующих условиях: температура $465^\circ C$, давление 35 атм, объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹, кратность циркуляции водородсодержащего газа 1600 мл/л сырья, скорость подачи водорода 150 мл/л сырья. Загрузка катализатора 30 см³. Состав катализатора, вес.%: MoO_3 7; Н-морденит 39, окись алюминия остальное.

При указанных условиях опыт проводят 42 ч. После его окончания определяют количество кокса на катализаторе, которое составляет 1,6 вес.%. Получают следующие результаты, вес.% на пропущенное сырье:

Выход жидкого катализата C_5^+	83,0
в т.ч.	
бензола	6,5
толуола	27,6
ксилола	31,8
ароматических C_9^+ углеводородов	14,5
неароматических C_5^+ углеводородов	2,6
в т.ч.:	
п- C_8	0,05
и- C_9	0,03
п- C_9	0,01
C_{10}	Отсутствует

Пример 2 (для сравнения, без отделения кубовой части от сырья). Процесс проводят на сырье, состав которого приведен в примере 1, на свежей загрузке катализатора такого же состава, как и в примере 1 и при тех же условиях. Длительность процесса составляет 42 ч. Количество кокса на катализаторе - 2,2 вес.%. Получены следующие результаты, вес.% на пропущенное сырье:

Выход жидкого продукта	84,3
в т.ч.	
бензола	6,2
толуола	26,9
ксилола	32,7
ароматических C_9^+ углеводородов	15,9
неароматических C_5^+ углеводородов	2,6
в т.ч.:	
п- C_8	0,13

i-C ₉	0,17
n-C ₉	0,03

Из сопоставления результатов, приведенных в примерах 1 и 2 видно, что работа на сырье, от которого отделяют углеводороды, выкипающие при 180°, приводит к снижению содержания кокса на катализаторе и уменьшению содержания парафиновых углеводородов C₈-C₉ в жидком продукте.

Пример 3. Процесс проводят из сырья примера 1, от которого предварительно отделена кубовая фракция, выкипающая при 180-195°С. Используют катализатор, содержащий Pt 0,25%; n-морденит 75,0%; окись алюминия остальное.

Опыт проводят при 530°, давлении 25 атм, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, кратности циркуляции газа 1600 пл/л сырья, подачи свежего водорода 200 мл/л сырья. Длительность 48 ч. Количество кокса на катализаторе 7 вес.%.
26

Выход жидкого продукта	81,2	25
в т.ч.:		
бензола	9,2	
толуола	29,5	
ксилолов	30,2	
ароматических C ₉ ⁺ углеводородов	11,0	30
неароматических C ₅ ⁺ углеводородов	1,4	
в т.ч.:		
n-C ₈	0,04	
i-C ₉ и n-C ₉	Следы	35

Пример 4 (сравнительный). При проведении процесса на свежей загрузке

такого же катализатора, в тех же условиях, что и в примере 3, но на сырье без отделения фракции, выкипающей свыше 180°, количество кокса на катализаторе составляет 10,5 вес.%.
5

Выход жидкого продукта	81,9
в т.ч.:	
бензола	9,1
толуола	28,3
ксилолов	30,5
ароматических C ₉ ⁺ углеводородов	12,5
неароматических C ₅ ⁺ углеводородов	1,5
в т.ч.:	
n-C ₈	0,05
i-C ₉ и n-C ₉	Следы

Из сопоставления результатов, приведенных в примерах 3 и 4 видно, что в жестких условиях процесса при использовании сырья, не содержащего тяжелую фракцию, количество кокса на катализаторе снизилось на 3,5 вес. % абсолютных или на 33% относительных.

Формула изобретения

Способ получения ароматических углеводородов по авт. св. № 726073, о т л м ч а ю щ и й с я тем, что, с целью снижения коксообразования, исходное сырье предварительно подвергают ректификации с отделением углеводородной фракции с температурой кипения 180-195°С.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР № 726073, кл. С 07 С 3/42, 1975.

Составитель Л. Боброва

Редактор Е. Лушникова Техред М. Рейвес Корректор Г. Назарова
Заказ 2365/27 Тираж 443 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4