



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251 016

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 12 84
(21) PV 10544-84

(51) Int. Cl.4

C 07 C 13/36

(40) Zveřejněno 16 10 86
(45) Vydáno 01 09 88

(75)
Autor vynálezu

SOLDÁT MILOSLAV ing., TŘEBENICE,
RYBÁR PETR ing., PRAHA,
KRUPÍČKA MICHAEL ing., LITVÍNOV,
LEDERER JAROMÍR ing. CSc., TEPLICE

(54)

Způsob zpracování kapalných pyrolýzních frakcí

Způsob zpracování kapalných pyrolýzních frakcí vroucích v rozmezí 38 až 205 °C spočívá v tom, že tato pyrolýzní frakce se zahřeje po dobu 10 minut až 3 hodin na teplotu 100 až 150 °C při tlaku par systému a v následujícím stupni se oddělí rektifikací destilační zbytek vroucí nad 150 °C, obohacený dicyklopentadienem, který se zpracovává jako petrochemická surovina, a frakce do 150 °C, zbavená diénových složek, ze které se odstraní C₅-frakce a která se dále zpracovává hydrogenací nebo/a na aromáty.

Vynález se týká zpracování kapalných pyrolyzních produktů vroucích v rozmezí 36-205°C termickou dimerizací cyklopentadienu přítomného v těchto frakcích. Přitom se zvýší kvalita vyráběné, tzv. nehydrogenované C₅-frakce, která obsahuje převážně isopentan, cyklopentadien, dicyklopentadien, n-pentan, penteny, izopren, pentadieny, cyklopentan a cyklopenten a kde cyklopentadien a dicyklopentadien jsou nežádoucí a dále se sníží spotřeba vodíku při následném hydrogenačním zpracování těchto frakcí.

V petrochemickém průmyslu vzniká při pyrolýze uhlovodíků velké množství frakcí 36 až 205°C, které obsahují různé nenasycené uhlovodíky. Některé z nich je výhodné získávat před následující hydrogenací těchto frakcí, která je zaměřena na jejich další úpravu, např. pro výrobu složek autobenzinů. Jde především o izopren, cyklopentadien, (dále jen CPD) a dicyklopentadien (dále jen DCPD), které slouží k dalším petrochemickým výrobám.

Nevýhodou získávání CPD a DCPD z těchto pyrolyzních frakcí je obvykle nízká koncentrace individuálních látek ve výchozích uhlovodíkových frakcích nepřevyšující zpravidla 10 % hm. Nevýhodou následné hydrogenační úpravy lehkých pyrolyzních frakcí s b.v. 36 až 205°C, které nejsou dostatečně zbaveny CPD a DCPD, je i poměrně velká spotřeba vodíku potřebného pro hydrogenaci přítomných dienů, která je zaměřena na jejich odstranění jakožto nežádoucích látek ztěžujících další zpracování.

Při průmyslové výrobě DCPD z těchto frakcí se postupuje tak, že se nejprve vydestilováním připraví úzký destilační rež - tzv. C₅-frakce - obsahující většinu uhlovodíků s pěti atomy uhlíku a neobsahující

DCPD, který přechází do výševroucích produktů. Takto získaná C_5 -frakce obsahuje obvykle podle podmínek pyrolýzy a destilace 10 až 30 % hm. CPD. Po termickém zpracování v reaktoru při teplotách 100 až 150°C a reakčních dobách 1 až 3 hodiny, kdy probíhá dimerizace cyklopentadienu na DCPD, a následujícím oddestilováním lehkých složek se získává asi 85 % DCPD jako destilační zbytek. Při tomto postupu je vyloučeno využití primárně vzniklého DCPD z výchozí pyrolyzní frakce. Tento DCPD přechází spolu s jinými nenasycenými uhlovodíky do hydrogenačního stupně, kde se zvyšuje spotřeba vodíku a rostou nároky na katalytický systém. V případě, kdy nedochází k získávání CPD a DCPD představují tyto uhlovodíky nežádoucí složky v tzv. C_5 -frakci. Bylo již také navrženo, podrobit dimerizaci cyklopentadien obsažený v celé frakci tzv. lehkém pyrolyzním benzínu včetně C_5 -frakce. Tento postup provádějící dimeraci a současně rektifikace však neumožňuje dobrý průběh dimerizační reakce, která při podmínkách v depentanizéru neproběhne do žádoucího stupně, část cyklopentadienu přechází do C_5 -frakce se všemi důsledky pro další zpracování a výtěžky dicyklopentadienu jsou nízké.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob zpracování kapalných pyrolyzních frakcí vroucích v rozmezí 38 až 205°C, zejména lehkého pyrolyzního benzínu vroucího v rozmezí 38 až 180°C, termickou dimerizací cyklopentadienu přítomného ve těchto frakcích na dicyklopentadien a následující destilační úpravou, který spočívá v tom, že uvedená pyrolyzní frakce se bez předchozího oddestilování C_5 -frakce zahřeje na teplotu 100 až 150°C, ponechá se při tlaku par systému reagovat za vzniku dicyklopentadienu po dobu 10 minut až 3 hodin, výhodně 1 hodinu a v následujícím stupni se rektifikací oddělí destilační zbytek vroucí nad 150°C, který je obohacen dicyklopentadienem a dále se zpracovává jako petrochemická surovina, a podíly vroucí do 150°C, zbavené dienových složek, které se rektifikačně zbavují frakce C_5 a dále zpracují hydrogenací nebo/a na aromáty BTX. Destilační zbytek obohacený dicyklopentadienem se zpracuje dle specifických požadavků. Jednou možností je výroba DCPD-koncentrátu kombinací atmosférické a va-

kuové destilace bez překročení max. teplot v aparátech 110°C .
Jiným způsobem využití frakcí s obohaceným obsahem DCPD je výroba transparentních petrochemických pryskyřic pro další účely.

Některé varianty konkrétního řešení jsou znázorněny na přiloženém schématu (obr.1), kde

- 1 - lehký pyrolyzní benzin (b.v. 38 až 180°C)
- I - dimerizační reaktor
- 2 - reakční produkt z dimerizačního reaktoru
- II - rozdělení produktu na lehké a těžké podíly
- 3 - lehké podíly do 150°C - dle režimu aparátu - DCPD nesmí přecházet do destilátu
- 4 - těžký podíl (frakce obohacená DCPD)
- III - depentanizer - oddělení C_5 -frakce
- 5 - C_5 -frakce ochuzená o CPD a DCPD
- 6 - těžký pyrolyzní benzin
 - varianta A : 6a - zavedení těžkého pyrolyzního benzínu do depentanizeru
 - varianta B : 6b - zavedení těžkého pyrolyzního benzínu mimo depentanizer
- 7 - zbytek z depentanizeru (frakce zbavená C_5 -uhlovodíků), resp. dle varianty
- 8 - směs pyrolyzních benzínů (nehydrogenovaných)
 - varianta C : 8c - nástřik spojených proudů na hydrogenaci
- IV - hydrogenační reaktor
- 9 - hydrogenovaný pyrolyzní benzin pro další standardní zpracování
 - varianta D : 8d - nástřik na BTX-kolonu (oddělení C_6 až C_8 aromatů od těžších podílů pyrolyzního benzínu)
- V - BTX-kolona
- 10 - zbytek z BTX-kolony (tzv. C_9^+ -nehydrogenovaná frakce)
- 11 - hlavový produkt BTX-kolony pro standardní zpracování (na hydrogenaci)
 - varianta E : 4e - nástřik do destilační kolony VI
 - varianta F : 4f - frakce obohacená DCPD pro výrobu petrochemických pryskyřic (nástřik do reaktoru VIII)

varianta G : 12 g - hlavový produkt destilační kolony VI
(společný nástřik do depentanizeru)

varianta H : 12 h - zpracování smísením do pyrolyzního
benzinu

VI - destilační kolona

VII - destilační kolona

13 - hlavový produkt kolony VII (DCPD-koncentrát - dle požadavků)

14 - zbytek z kolony VII (mísení do těžkých pyrolyzních zbytků)

VIII- polymerizační reaktor pro výrobu petrochemických pryskyřic
termickou oligomerizací

IX - destilační oddělení nezreagovaných podílů z polymerizačního
reaktoru

16 - nezreagované produkty zavedeny do směsi pyrolyzních benzinů

Pozn.: Pro výrobu petrochemických pryskyřic možno využít i proudy
13 a 10.

Základní účinek způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se využije téměř veškerý cyklopentadien v monomerní i dimerní formě pro výrobu DCPD z široké pyrolyzní frakce 38 až 205°C. Další účinek spočívá ve zkvalitnění nehydrogenované C₅-frakce, kde obsah těchto látek je nežádoucí. Další účinek spočívá v tom, že se snižuje obsah hydrogenovatelných látek, tedy i množství potřebného vodíku pro hydrogenaci. Dá se rovněž očekávat, že snížením obsahu polymerizovatelných látek se zvýší doba chodu hydrogenačního katalyzátoru.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech získávání DCPD z lehkého pyrolyzního benzinu. Syntézy byly prováděny v laboratorním autoklávu s možností regulace teploty. Laboratorně bylo potvrzeno i destilační získávání DCPD-koncentrátu. ve dvoustupňovém laboratorním destilačním zařízení.

Příklad 1

251 018

Lehký pyrolyzní benzin byl tepelně zpracován na uvedeném zařízení za následujících podmínek:

Teplota: 120°C

Reakční doba: 2 hod.

Tabulka 1

Složení vstupní suroviny a produktu jejího tepelného zpracování

vstupní surovina	označení	% hmot.	produkt	% hmot.
C ₄ -uhlovodíky	(C ₄)	pod 0,1		pod 0,1
C ₅ -uhlovodíky	(C ₅)	52,2		43,8
C ₆ -C ₈ nearomáty	(C ₆ -C ₈)	10,8		7,6
C ₉ -uhlovodíky	(C ₉ ⁺)	7,7		15,9
Benzen	(B)	25,9		28,1
Toluen	(T)	3,4		3,9
Xylen	(X)	pod 0,1		pod 0,1
Etylbenzen	(EB)	0,2		0,2
Styren	(ST)	0,1		0,1
Izopren	(IZ)	11,53		10,08
Cyklopentadien	(CPD)	6,59		0,99
Dicyklopentadien	(DCPD)	5,96		11,25

Příklad 2

Táž surovina jako v příkladu 1 byla v popsaném zařízení tepelně zpracovávána za podmínek uvedených v tabulce 2, ve které je rovněž uvedeno složení produktů

Tabulka 2

podmínky reakce		Složení produktů tepelného zpracování v závislosti na reakčních podmínkách									
T °C	t hod	C ₅	C ₆ -C ₈	C ₉ ⁺	B	T	X	IZ	CPD	DCPD	
110	1,5	47,2	9,3	12,5	27,5	3,4	pod 0,1	11,15	1,94	8,99	
110	2,5	46,7	10,7	12,5	26,5	3,4	pod 0,1	10,62	1,72	9,01	
130	1,0	47,1	6,5	14,1	28,4	3,8	pod 0,1	10,22	0,87	9,78	
130	2,5	42,7	9,2	16,7	27,3	3,9	pod 0,1	9,78	1,19	11,33	
150	2,0	39,0	6,8	19,6	30,2	4,3	pod 0,1	7,33	1,18	10,67	
150	4,0	44,3	9,5	19,2	27,3	3,6	pod 0,1	8,69	1,50	8,52	
120	1,0	46,4	9,8	13,0	27,0	3,6	pod 0,1	10,50	1,60	9,05	
120	2,5	43,8	7,6	15,9	28,6	3,9	pod 0,1	10,08	0,99	11,45	
130	0,25	44,8	6,7	16,3	28,1	3,9	pod 0,1	10,17	1,78	11,25	
130	5,75	38,0	6,9	19,5	31,0	4,4	pod 0,1	7,48	0,87	11,89	
100	0,5	49,1	11,5	10,1	26,5	3,5	pod 0,1	11,49	3,26	8,62	
100	0,75	47,1	10,1	12,7	26,4	3,5	pod 0,1	10,90	3,13	8,12	
125	1,5	47,2	5,6	15,2	28,1	3,8	pod 0,1	10,80	0,97	11,38	
120	0,5	48,5	13,2	11,2	26,9	3,6	pod 0,1	11,35	2,92	8,71	
120	1,0	47,6	6,9	13,6	28,1	3,8	pod 0,1	11,21	1,93	10,27	
115	10 min.	40,7	7,6	16,1	31,0	4,4	pod 0,1	9,56	2,06	12,33	
115	20 min.	44,0	7,9	14,1	29,7	4,1	pod 0,1	9,82	2,06	10,54	
135	10 min.	49,2	8,2	10,9	27,8	3,7	pod 0,1	11,41	4,38	8,94	

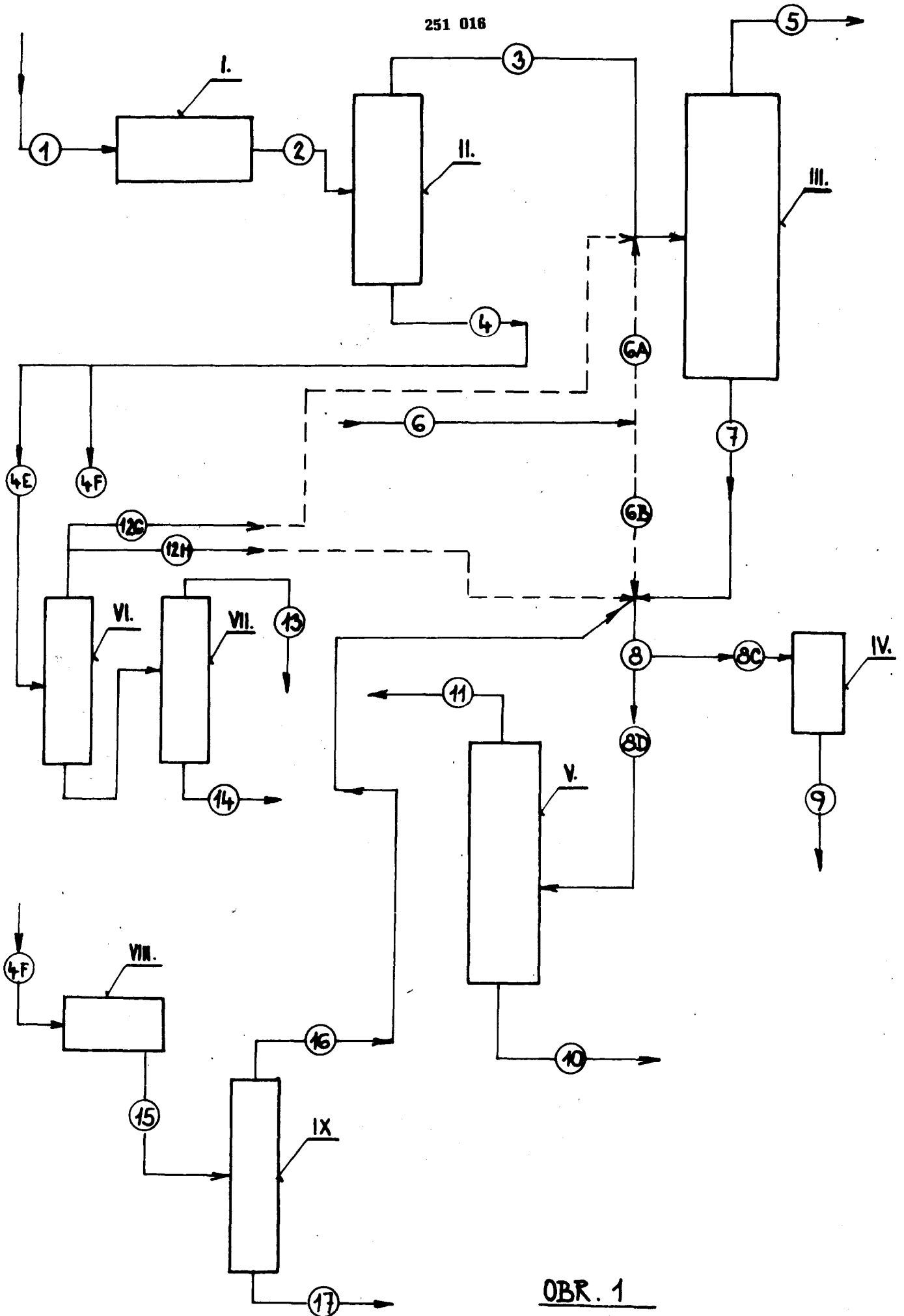
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

251 016

Způsob zpracování kapalných pyrolýzních frakcí vroucích v rozmezí 38 až 205°C, zejména lehkého pyrolýzního benzinu vroucího v rozmezí 38 až 180°C, termickou dimerizací cyklopentadienu přítomného v těchto frakcích na dicyklopentadien a následující úpravou, vyznačený tím, že pyrolýzní frakce se zahřeje na teplotu 100 až 150°C, ponechá se při tlaku par systému reagovat za vzniku dicyklopentadienu po dobu 10 minut až 3 h, výhodně 1 h, a v následujícím stupni se rektifikací oddělí destilační zbytek vroucí nad 150°C, který je obohacen dicyklopentadienem a dále se zpracovává jako petrochemická surovina, a podíly vroucí do 150°C, zbavené dienových složek, které se rektifikačně zbavují frakce C₅, a dále zpracují hydrogenací nebo/a na aromáty BTX.

1 výkres

251 018



OBR. 1