



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256 308

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 04 86
(21) PV 2677-86.T

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 59/02

(40) Zveřejněno 13 08 87
(45) Vydáno 01 01 89

(75)
Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV, LEDERER JAROMÍR ing. CSc., TEPLICE,
ČERNÝ JAROSLAV ing., SCHÖNGUT JIŘÍ ing. CSc., LITVÍNOV
RYBÁR PETR ing., PRAHA, MACEK VLADIMÍR ing., LITVÍNOV,
ECKERT EGON ing. CSc., PRAHA, FILIP PETR, LITVÍNOV

(54)

Způsob zpracování polyalkylbenzenů
obsahujících chlorované uhlovodíky

Způsob zpracování polyalkylbenzenů,
které jsou z Friedel-Kraftsovy syntézy
etylbenzenu znečištěny chlorovanými uhlo-
vodíky, na složku pro autobenziny, příp.
pro výrobu C₆ - C₈ - aromatů kombinací
hydrogenační rafinace, vydestilování leh-
kých složek, vody, HCl a H₂S a kataly-
kého reformování ve směsi s těžkým rop-
ným benzinem.

Vynález se týká způsobu zpracování polyalkylbenzenů, znečištěných chlorovanými deriváty uhlovodíků, odpadajících při výrobě etylbenzenu alkylací benzenu etylenem kombinací katalytické hydrorafinace a katalytického reformování ve směsi s těžkým ropným benzinem.

Při výrobě etylbenzenu z benzenu alkylací etylenem Friedel-Kraftsovým postupem za přítomnosti chloridu hliní-
tého se získává jako odpadní produkt v množství okolo 5 % výšealkylovaných benzenů, případně diaromátů typu difenyl-
etanu. Při podmínkách reakce vznikají také chlorované deri-
váty uhlovodíků, které znesnadňují využití odpadajícího ve-
dlejšího produktu. Proto se tento produkt používá jako málo-
hodnotné palivo nebo se mísí s ropou v rafinerii a rozdě-
luje se při její destilaci, přičemž cenné alkylbenzeny se
dostávají do motorové nafty. Těžký zbytek z této frakce lze
také výhodně využívat jako dielektrické kapaliny.

Vynález řeší využití lehčí části polyalkylbenzenů ob-
sahujících chlorované uhlovodíky odpadajících při výrobě
ethylbenzenu alkylací benzenu etylenem za přítomnosti Friedel-
Kraftsova katalyzátoru tak, že se připraví destilát vroucí
do 210 až 260°C s výtěžkem 40 až 70 % odpadajících poly-
alkylbenzenů obsahující převážně dietyl-, trietyl- a butyl-
benzeny znečištěné 50 až 500 ppm chlorovaných uhlovodíků a
ten se vede spolu s těžkým benzinem z ropy v hmotovém pomě-
ru 1:5 až 100 do dvoustupňového kompletního reformovacího
procesu, v němž se v prvním rafinačním stupni zahřívá na
teploty mezi 250 až 400°C za přítomnosti hydrorafinačního
katalyzátoru pod tlakem vodíku 2 až 3,5 MPa, z produktu se

pak destilačně při tlaku 0,15 až 1,8 MPa oddělují lehké složky, voda, chlorovodík HCl a sirovodík H₂S, kapalný produkt se vede dále do vlastního troj- až čtyřreaktorového reformovacího systému, v němž se zahřívá na teplotu mezi 420 až 530°C za přítomnosti reformovacího katalyzátoru obsahujícího platinu nebo platinu s rheniem na gama alumině pod tlakem vodíku 1 až 4 MPa. Destilát obsahující polyalkylbenzeny má bod varu mezi 150 až 250°C a těžký benzin mezi 80 až 200°C, výhodně 110 až 180°C. Hydrorafinační katalyzátor obsahuje 15 až 25 % hmot. sulfidů molybdenu, kobaltu a/nebo niklu na gama alumině a reformovací katalyzátor 0,3 až 0,4 % hmot. platiny a příp. rhenia. Objemové rychlosti jsou 2 až 6 h⁻¹ na hydrorefinaci, 1 až 2,5 h⁻¹ na reformingu, přičemž objemový poměr cirkulujících plynů je v obou stupních mezi 100 až 1800.

Rozbor postupu podle vynálezu ukazuje, že lze část odpadních polyalkylaromátů dechlorovat a částečně dealkylovat i isomerizovat za podmínek katalytického reformování s předřazenou hydrogenační rafinací. Vzniklá HCl se odvádí při strippingu produktu od H₂S a lehkých uhlovodíků a neovlivňuje Pt-katalyzátor. Z podmínek reformování je výhodné pracovat na vyšší hranici tlaku, kdy dealkylace a isomerizace probíhají rychleji. Pod termínem těžký benzin z ropy se může jednat také o benziny získané sekundárně, např. hydrokrakováním nebo jinými postupy.

Příklad

Destilací odpadního produktu z výroby etylbenzenu se získal hlavový produkt, jehož analýza je v tab. 1, s výtěžkem 50 % hmot.

Produkt se smísil s těžkým benzinem na 10%ní roztok. V tab. 2 jsou analýzy obou surovin.

Směs se zavedla na Co-Ni-Mo-katalyzátor při těchto podmínkách:

$$t = 290^{\circ}\text{C}$$

$$p = 3,0 \text{ MPa}$$

$$\text{LHSV} = 3,5 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{poměr } \text{H}_2 : \text{CH} = 250 : 1 \text{ obj.}$$

Produkt se zbavil rozpuštěného H_2S , malého množství $\text{C}_4 - \text{C}_6$ uhlovodíků, H_2O a HCl stabilizací při tlaku 0,15 MPa a obsahoval 0,6 ppm Cl a 0,1 ppm S.

Odsířené produkty hydrogenační rafinace se pak vedly do reformovacího stupně, kde byl katalyzátor s 0,3 % hm. Pt a 0,3 % hm. Re na gama alumině, ve třech vrstvách v poměru 1 : 2 : 4.

Zpracoval se při podmínkách:

$$t = 505^{\circ}\text{C}$$

$$p = 3,5 \text{ MPa}$$

$$\text{LHSV} = 2,0 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{poměr } \text{H}_2 : \text{CH} = 1000 : 1 \text{ obj.}$$

Reakční produkty jsou zanalyzovány v tab. 3. Je patrné, že produkt ze směsné suroviny měl OČVM o 3 jednotky vyšší, neobsahoval pryskyřice a v destilační křivce se zvýšil o 6°C 95%ní bod, avšak konec destilace významně klesl. To se prokázalo i při chromatografické analýze, kde zcela vymizely uhlovodíky nad C_{12} , zvýšila se koncentrace benzenu a etylbenzenu dealkylací vyšších alkylbenzenů. Objevily se též C_8 a C_{10} aromáty s metylskupinami vzniklé isomerizací.

Produkt se hodil jako vysokooktanová složka autobenzinů nebo se z něho dalo získat zvýšené množství aromatů $\text{C}_6 - \text{C}_8$. V závislosti na teplotách a tlacích se měnily výtěžky produktu mezi 90 až 93 % hmot. a OČVM mezi 86 až 96.

Tabulka 1

Složení polyalkylbenzenového destilátu (PABD)

d ₂₀	0,880	chrom. rozbor % hmot.
dest. křivka °C zač.	86	dietylbenzeny 56,1
10 % obj. do	191	butylbenzeny 14,3
50 % obj.	201	trietylbenzeny 29,6
95 % obj.	231	
konec	250/98	

Tabulka 2

Suroviny pro katalytický proces

těžký benzin (TB) TB + 10% PABD

d ₂₀	0,749	0,761
dest. křivka zač. °C	100	102
10 % obj.	113	114
50 % obj.	133	137
90 % obj.	163	179
95 % obj.	168	194
konec	178	221
síra ppm	350	330
chlor ppm	<1	18,6

Tabulka 3

Produkty reformování obou surovin		
	těžký benzin	TB + 10 % PABD
výtěžek produktu % hmot.	88,5	90,2
d_{20}	0,775	0,784
zač. dest. °C	47	37
10 % obj.	85	91
50 % obj.	123	130
90 % obj.	163	178
95 % obj.	172	200
konec	189	208
OČVM	87,5	90,5
OČMM	78,0	80,3
pryskyřice mg/100 ml	0,6	0,4
chlor	<1	<1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

258 308

1. Způsob zpracování polyalkylbenzenů, obsahujících chlorované uhlovodíky, odpadajících při výrobě etylbenzenu alkylací benzenu etylem za přítomnosti Friedel-Kraftsova katalyzátoru, vyznačený tím, že ze zbytku po destilační izolaci etylbenzenu a dietylbzenů se připraví destilát vroucí do 210 až 260°C s výtěžkem 40 až 70 % obsahující převážně dietyl-, trietyl- a butylbenzeny znečištěné 50 až 500 ppm chlorovaných uhlovodíků a tento destilát se vede spolu s těžkým ropným benzinem v hmotovém poměru 1:5 až 100 do dvoustupňového reformovacího procesu, v němž se v prvním rafinačním stupni zahřívá na teploty mezi 250 až 400°C za přítomnosti hydro-rafinačního katalyzátoru pod tlakem vodíku 2 až 3,5 MPa, z produktu se pak destilačně při tlaku 0,15 až 1,8 MPa oddělují lehké složky, voda, chlorovodík HCl a sirovodík H₂S, kapalný produkt se vede dále do vlastního troj až čtyřreaktorového reformovacího systému, v němž se zahřívá na teplotu mezi 420 až 530°C za přítomnosti reformovacího katalyzátoru, obsahujícího platinu nebo platinu s rheniem na gama alumině pod tlakem vodíku 1 až 4 MPa.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že destilát obsahující polyalkylbenzeny má bod varu mezi 150 až 250°C a těžký benzin mezi 80 až 200°C, výhodně 110 až 180°C.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že hydrorafinační katalyzátor obsahuje 15 až 25 % hmot. sulfidů molybdenu, kobaltu a/nebo niklu na gama alumině a reformovací katalyzátor 0,3 až 0,4 % hmot. platiny a příp. rhenia a objemové rychlosti jsou 2 až 6 objemů směsné suroviny/objem hydrorafinačního katalyzátoru za hodinu a 1 až 2,5 h⁻¹ na reformovacím katalyzátoru, přičemž poměr cirkulujících plynů v obou stupních je mezi 100 až 1800 objemově.