

až na 1300 °C došlo k vytvoření kapalné směsi. V průběhu odpařování krystalové vody směs postupně tuhla a dále se tepelně rozkládala.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Způsob zavádění dopantů v množství

do 20 % hmot. do síranu amonno-hlinitého obsahujícího 6,5 až 12 molů krystalické vody na mol síranu amonno-hlinitého, s volnou vlhkostí do 30 % hmot. a obsahující do 20 % hmot. dalších příměsí, vše vztaženo na sušinu síranu amonno-hlinitého, vyznačený tím, že mísení hydrátu síranu amonno-hlinitého a dalších složek se provádí před, během nebo po převodu hydrátu síranu amonno-hlinitého zahřátím do kapalné fáze, načež se zhomogenizovaná tekutá směs hydrátu síranu amonno-hlinitého a dalších složek převede zpět do tuhé fáze.



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263 039

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20. 07. 87
(21) PV 5466-87.C

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 3/58,
C 07 C 7/04,
C 07 C 7/14

(40) Zveřejněno 16. 08. 88

(45) Vydáno 1.3.1990

(75)

Autor vynálezu

NOVROUČEK JAN ing. CSc., VALAŠSKÉ MEZIRŮČÍ,
LEDERER JAROMÍR ing. CSc., TEPLICE V ČECHÁCH,
ŘEHÁK JINDŘICH ing., OSTRAVA,
ČERVENKA ZDENĚK ing., MICHALOVCE,
NOVROUČÍKOVÁ MARIA ing., VALAŠSKÉ MEZIRŮČÍ,
HOLÍK ŠTĚPÁN ing., OSTRAVA.
KRUPÍČKA MICHAEL ing., LITVÍNŮV

(54)

Způsob zpracování výševroucích aromatů

Způsob zpracování výševroucích aromatů z katalytické hydrodealkylace pyrolýzního benzínu. Při výrobě etylénu a propylénu pyrolýzou uhlovodíkových surovin vzniká vedle dalších vedlejších produktů rovněž tak zvaný pyrolýzní benzin, z něhož po zpracování destilací a katalytickou dealkylací odpadá destilační zbytek, který se vrací dosud neúčelně do hydrodealkylačního procesu. Účelnější využití představuje způsob jeho zpracování podle vynálezu. Jeho podstatou je rektifikační rozdělení výševroucích aromatů za tlaku 6,5 až 100 kPa na koloně s účinností 25 až 45 teoretických pater. Destilační násada se rozdělí na předkap s rozpětím bodu varu 138 až 210 °C, naftalénovou frakci s rozpětím bodu varu 211 až 227 °C, mezifrakci s rozpětím bodu varu 228 až 247 °C, bifenylovou frakci s rozpětím bodu varu 248 až 260 °C, Alkylbifenylovou frakci s rozpětím bodu varu 260 až 290 °C, fluorenovou frakci s rozpětím bodu varu 291 až 303 °C a destilační zbytek. Bifenylová a fluorenová frakce se následně podrobí každá odděleně krystalizaci z nízkovroucích rozpouštědel.

Opravy ve vytištěných popisech vynálezů

**Ve vytištěném popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 263 039
(PV 5466-87.C) je chybně vytištěno příjmení pátého autora.**

Správně : NOVROČÍKOVÁ MARTA ing.

20.3.1990

Tisk - Konrátová

Vynález řeší způsob zpracování výševroucích aromatů z katalytické hydrodealkylace pyrolýzního benzínu.

Při výrobě etylénu a propylenu pyrolýzou uhlovodíkových surovin vzniká vedle dalších vedlejších produktů rovněž tak zvaný pyrolýzní benzin, což je směs především aromatických uhlovodíků vroucí v rozmezí 30 až 215 °C. Z tohoto pyrolýzního benzínu se nejprve oddělí destilací tzv. C₅ frakce a zbytek se podrobí hydrogenaci k odstranění alkadienů. Někdy se katalytickou hydrogenací zpracuje celý pyrolýzní benzin bez předchozího oddělení C₅ frakce. Po oddělení nezreagovaného vodíku a nízkomolekulárních podílů hydrogenačního štěpení se takto stabilizovaný hydrogenovaný pyrolýzní benzin destilačně rozděluje na tzv. BTX frakci (destilát obsahující C₆₋₈ aromatické uhlovodíky) a C₉ frakci (zbytek po destilaci obsahující C₉ a vyšší aromatické uhlovodíky). Získaná BTX frakce se poté zpracovává katalytickou hydrodealkylací při 540 až 660 °C a tlaku 3,0 až 10 MPa na katalyzátoru Cr₂O₃ + Al₂O₃ na benzen jako hlavní produkt a destilační zbytek obsahující výševroucí aromatické uhlovodíky (zejména C₈, C₉, naftalen a bifenyl), který se recykluje zpět do hydrodealkylačního procesu jako tzv. vratné aromáty za účelem zvýšení celkové výtěžnosti benzenu. Tento postup, kdy se celková směs vratných aromatů recykluje do hydrodealkylace, je spojen se zvýšenou spotřebou energií a procesního vodíku a snížením délky životnosti katalyzátoru. Životnost katalyzátoru je snižována vznikem koksu, který je produktem katalytické hydrodealkylace naftalenu a dalších výševroucích aromatických uhlovodíků. Produkce benzenu z těchto vysokovroucích aromatických uhlovodíků je přitom minimální. Nevýhody tohoto uspořádání technologického procesu řeší autorské osvědčení E.253773, podle níž se destilační zbytek z destilace produktu hydrodealky-

lace přidává do nástřiku primárního destilačního dělení zplodin pyrolýzy uhlovodíkových surovin, anebo do nástřiku destilačního vydělování BTX frakce z pyrolýzního benzínu. Tímto způsobem lze zajistit účelné vracení pouze některých uhlovodíků do hydrodealkylace, zatímco jiné technologicky nevýhodné složky (naftalen, bifenyly) se zpět do procesu nedostávají. Tato směs výševroucích aromatických uhlovodíků není v současné době technologicky využívána navzdory tomu, že obsahuje uhlovodíky technicky dále využitelné, ať už v čisté formě nebo jako směsi. Výroba těchto uhlovodíků je technicky i energeticky velmi náročná, protože v určitých případech (např. naftalen) se vychází z obsahově chudších surovin, v jiných (bifenyly) je surovinou již čistá chemikálie připravená náročným procesem. V případě bifenyly přistupuje navíc extrémní energetická náročnost procesu, neboť tento uhlovodík je získáván tepelnou dimerizací benzenu. Tento proces je předmětem řady patentů, např. německých 555 079 (katalyzátor uhličitán lithný a hořečnatý, teplota 500 °C), 586 878 (katalyzátor oxid ceričitý a wolframový, teplota 760 °C) a 584 762 (oxid hořečnatý na aktivním uhlí, teplota 775 °C) a amerického 1 957 762. Výsledkem současného stavu je paradox, že při zpracování destilačního zbytku z hydrodealkylace obsahujícího bifenyly recyklací do hydrodealkylačního reaktoru se za značných energetických nároků bezúčelně štěpí bifenyly (a další kondenzované aromatické uhlovodíky) z valné části na koks za současné nežádoucí deaktivace katalyzátoru, zatímco benzen, tedy hlavní produkt procesu se zpracovává na tentýž uhlovodík energeticky i technicky náročnou dimerizací a následující rektifikací nutnou k oddělení isomerních terfenylů.

Nevýhody současného stavu odstraňuje způsob zpracování výševroucích aromátů z katalytické hydrodealkylace pyrolýzního benzínu podle vynálezu. Jeho podstatou je rektifikační rozdělení výševroucích aromátů za tlaku 6,5 až 100 kPa na koloně s účinností 25 až 45 teoretických pater. Destilační násada se rozděluje na předkap s rozpětím bodu varu 138 až 210 °C, naftalénovou frakci s rozpětím bodu varu 211 až 227 °C, mezifrakci s rozpětím bodu varu 228 až 247 °C, bifenylovou frakci s rozpětím bodu varu 248 až 260 °C, alkylbifenylovou frakci s rozpětím

bodů varu 260 až 290 °C, fluorenovou frakci s rozpětím bodů varu 291 až 303 °C a destilační zbytek. Bifenylová a fluorenová frakce se následně podrobí každá odděleně krystalizaci z nízkovroucího alkanického, isoalkanického nebo cykloalkanického rozpouštědla, případně ze směsi těchto rozpouštědel. Poslední zbytky rozpouštědla se odstraní z izolovaného uhlovodíku po jeho roztavení profoukáním inertním plynem nebo vakuovou destilací. Matečné louhy z krystalizací se nejméně jednou recyklují a následně se destilací regeneruje čisté rozpouštědlo. Destilační zbytek po oddestilování čistého rozpouštědla z matečných louhů po izolaci bifenyly se přidá do alkylbifenylové frakce. Část tepelné energie je možno do destilační násady výševroucích aromatů přivádět přímým způsobem, s výhodou vodní parou.

Postupem podle vynálezu se získá fluoren a bifenyl jako čisté uhlovodíky, další frakce jsou buď surovinou k izolaci uhlovodíků již známými způsoby (naftalenová frakce), nebo jsou již jako takové technicky dále využitelné (alkylbifenylová frakce). Z dosud neúčelně zpracovávaného vedlejšího produktu petrochemických procesů lze takto získat čtyři technicky významné produkty, z čehož dva jsou čisté chemikálie. Technologický proces je nenáročný a umožňuje recyklaci použitých rozpouštědel ke krystalizaci. Isolace bifenyly a fluorenu způsobem podle vynálezu je technologicky výhodnější ve srovnání s jinými potenciálními zdroji těchto uhlovodíků, např. černouhelného dehtu, neboť použitou surovinu není nutno před destilací upravovat odfenolováním a odbázováním.

Způsob zpracování výševroucích aromatů z katalytické hydrodealkylace pyrolýzního benzínu je patrný z následujících příkladů.

Příklad 1

Násada 2970 g výševroucích aromatů z katalytické hydrodealkylace pyrolýzního benzínu obsahující 23 % C₉ aromatů, 19,2 % naftalenu, 2,6 % isomerních methylnaftalenů, 19,3 % bifenyly, 13,8 % isomerních alkylbifenyly (alkyl je methyl nebo ethyl)

a dalších C_{13-14} aromatických uhlovodíků, 6,4 % fluorenu, 3,6 % fenantrenu a 0,4 % antracenu (uvedeno vše v % hmotnostních) byla rektifikována na koloně s účinností 35 teoretických pater za atmosférického tlaku při refluxním poměru 30 : 1. Bylo přitom získáno 621,7 g předkapu (tj. 20,9 % násady) s rozpětím bodu varu 138 až 210 °C, 452,3 g (tj. 15,2 % násady) naftalenové frakce s obsahem 89,4 % naftalenu (rozpětí bodu varu 211 až 227 °C, bod krystalizace 71 °C), 56,4 g mezifrakce s obsahem 21,7 % isomerních methylnaftalenů (tj. 1,9 % násady), 11,1 % naftalenu a 57,1 % bifenyly (rozpětí bodu varu 228 až 247 °C), 564,3 g (tj. 19,0 % násady) bifenylové frakce (rozpětí bodu varu 248 až 260 °C) s obsahem 76,8 % bifenyly, 624 g (tj. 21 % násady) alkylbifenylové frakce (rozpětí bodu varu 260 až 290 °C) obsahující 14,6 % bifenyly, 30,2 % alkylbifenyly a 16,8 % ostatních C_{13-14} alkylaromatických uhlovodíků a 9,0 % fluorenu a 360 g (tj. 12,1 % násady) fluorenové frakce (rozpětí bodu varu 291 až 303 °C) obsahující 40,0 % fluorenu. Naftalenová a alkylbifenylová frakce byly použity k dalším technickým účelům, bifenylová frakce a fluorenová frakce byly překrystalovány z technického hexanu. Navážka 564 g bifenylové frakce byla zahřáta na 60 °C a v roztaveném stavu byla naráz vlita do 558 ml (tj. 368 g) hexanu za míchání v nádobě opatřené zpětným vodním chladičem. Směs byla ochlazená na 15 °C za míchání a vykrystalizovaný bifenyl byl oddělen a promyt dalšími 150 ml hexanu. Poslední zbytky rozpouštědla byly z bifenyly odstraněny po jeho zahřátí na 90 °C proudem oxidu uhličitého probublávaným po dobu 1 hodiny. Tímto způsobem bylo získáno 368,3 g 98,5 %ního bifenyly, bod tání 70,0 °C (tj. 63,3 %ní výtěžnost vztaženo na obsah bifenyly v základní surovině). Matečný louh z krystalizace bifenylové frakce byl po spojení s promývacím hexanem použit ke krystalizaci dalších 564 g bifenylové frakce z jiných násad. Po dvojím použití v krystalizaci byl tento matečný louh vzhledem k vyššímu obsahu nečistot předestilován prostou destilací a takto recyklován hexan nebo spálen. Zbytek po oddestilování hexanu byl vzhledem ke složení přidán k alkylbifenylové frakci. Stejným způsobem bylo překrystalováno 360 g fluorenové frakce s tím rozdílem, že fluorenová frakce byla před krystalizací roztavena zahřevem na 70 °C. Tímto způ-

sobem bylo získáno 90 g 97 %ního fluorenu, bod tání 116 °C (tj. 45,9 %ní výtěžnost vztaženo na obsah fluorenu v základní surovině).

Příklad 2

Násada 3000 g výševroucích aromatů z katalytické hydrodealkylace pyrolýzního benzinu o složení stejném jako v příkladu 1 byla rektifikována na koloně s účinností 45 teoretických pater při tlaku 12,9 kPa při refluxním poměru 40 : 1. Bylo získáno 623 g (tj. 20,8 % násady) předkapu s rozpětím bodu varu 86 až 140 °C, 460 g (tj. 15,3 % násady) naftalenové frakce s rozpětím bodu varu 140 až 155 °C s obsahem 70,6 % naftalenu, 56 g mezifrakce (tj. 1,9 % násady) s obsahem 22 % isomerních methylnaftalenů, 11,5 % naftalenu a 56,5 % bifenyly (rozpětí bodu varu 156 až 176 °C), 587 g (tj. 18,9 % násady) bifenylové frakce s rozpětím bodu varu 177 až 190 °C obsahující 76 % bifenyly, 13,0 % alkylbifenyly (kde alkyl je methyl nebo ethyl), 5,8 % ostatních C₁₃₋₁₄ aromatů, 4,9 % isomerních methylnaftalenů a 0,3 % fluorenu, 580 g alkylbifenylové frakce (tj. 19,3 % násady) s rozpětím bodu varu 191 až 220 °C obsahující 12,0 % bifenyly, 30,7 % alkylbifenyly, 17 % ostatních C₁₃₋₁₄ aromatů a 9,1 % fluorenu a 362 g (tj. 12,0 % násady) fluorenové frakce obsahující 41 % fluorenu vroucí v rozpětí 221 až 230 °C. Naftalenová a alkylbifenylová frakce byly použity k dalším technickým účelům, bifenylová a fluorenová frakce byly překrystalovány z heptanu způsobem uvedeným v příkladu 1. Poslední zbytky rozpouštědla byly z bifenyly odstraněny po jeho zahřátí na 90 °C oddestilováním při tlaku 12,9 kPa. Tímto způsobem bylo získáno 365 g 98,9 %ního bifenyly (tj. 63 %ní výtěžnost, vztaženo na bifenyl obsažený v základní surovině). Způsobem uvedeným v příkladu 1 bylo překrystalováno i 362 g fluorenové frakce, čímž bylo získáno 90 g 97,1 %ního fluorenu, bod tání 115,5 °C (tj. 45,5 %ní výtěžnost vztaženo na fluoren obsažený v základní surovině). Veškeré procentuální údaje jsou uvedeny v % hmotnostních.

Příklad 3

Násada 2950 g výševroucích aromatů z katalytické hydrodealky-

lace pyrolýzního benzinu o složení stejném jako v příkladu 1 byla rektifikována na koloně s účinností 35 teoretických pater při tlaku 25,8 kPa při refluxním poměru 30 : 1. Baňka s násadou byla vyhřívána jednak elektricky, jednak vodní parou přehřátou na teplotu 200 až 220 °C a uváděnou do násady v množství 20 až 25 g.hod⁻¹. Bylo získáno 616 g (tj. 20,8 % násady) předkapu s rozpětím bodu varu 91 až 154 °C, 443 g (tj. 15,0 % násady) naftalenové frakce s rozpětím bodu varu 155 až 167 °C s obsahem 89,0 % naftalenu (bod krystalizace 71 °C), 53 g mezifrakce (tj. 1,8 % násady) s obsahem 22,0 % isomerních metyl-naftalenů, 11,3 % naftalenu a 56 % bifenyly (rozpětí bodu varu 168 až 199 °C), 575,2 g (tj. 19,5 % násady) bifenylové frakce s rozpětím bodu varu 200 až 211 °C obsahující 76,3 % bifenyly, 13,1 % alkylbifenyly (kde alkyl je methyl nebo ethyl), 5,2 % ostatních C₁₃₋₁₄ alkylaromatických uhlovodíků, 5,0 % isomerních metyl-naftalenů a 0,4 % fluorenu, 605 g alkylbifenylové frakce (tj. 20,5 % násady) s rozpětím bodu varu 211 až 240 °C obsahující 12,0 % bifenyly, 30,9 % alkylbifenyly (kde alkyl je methyl nebo ethyl), 16,8 % ostatních C₁₃₋₁₄ a 9,0 % fluorenu a 348 g (tj. 11,8 % násady) fluorenové frakce obsahující 42 % fluorenu vroucí v rozpětí 240 až 249 °C. Naftalenová a alkylbifenylová frakce byly použity k dalším technickým účelům, bifenylová a fluorenová frakce byly překrystalovány z cyklohexanu způsobem uvedeným v příkladu 1. Poslední zbytky rozpouštědla byly odstraněny způsobem uvedeným v příkladu 2. Takto bylo získáno 359 g 98,8 %ního bifenyly (tj. 63 %ní výtěžnost vztaženo na bifenyl obsažený v základní surovině). Z fluorenové frakce bylo získáno 83 g 97,4 %ního fluorenu (tj. 44 %ní výtěžnost vztaženo na fluoren obsažený v základní surovině). Veškeré procentuální údaje jsou uvedeny v % hmotnostních.

Příklad 4

Násada 2950 g výševroucích aromatů z katalytické hydrodealkylace pyrolýzního benzinu o složení stejném jako v příkladu 1 byla rektifikována na koloně s účinností 25 teoretických pater při tlaku 98,06 kPa a refluxním poměru 20 : 1. Bylo získáno 610 g (tj. 20,6 % násady) předkapu s rozpětím bodu varu 138 až 210 °C, 448 g (tj. 15,2 % násady) naftalenové frakce s rozpětím bodu

varu 211 až 227 °C s obsahem 89,3 % naftalenu (bod krystalizace 71 °C), 52 g mezifrakce (tj. 1,8 % násady) s obsahem 22,0 % isomerních metylnaftalenů, 11,0 % naftalenu a 58,0 % bifenyly (rozpětí bodu varu 228 až 247 °C), 557 g (tj. 18,9 % násady) bifenylové frakce s rozpětím bodu varu 248 až 260 °C obsahující 76,0 % bifenyly, 13,0 % alkylbifenyly (kde alkyl je methyl nebo ethyl), 5,9 % ostatních C₁₃₋₁₄ alkylaromátů, 4,9 % isomerních metylnaftalenů a 0,4 % fluorenu, 620 g alkylbifenylové frakce (tj. 21,0 % násady) s rozpětím bodu varu 260 až 290 °C obsahující 19,1 % bifenyly, 30,3 % alkylbifenyly (kde alkyl je methyl nebo ethyl), 17,0 % ostatních C₁₃₋₁₄ alkylaromátů a 8,9 % fluorenu a 340 g (tj. 11,5 % násady) fluorenové frakce obsahující 41 % fluorenu vroucí v rozpětí 291 až 303 °C. Bifenylová frakce byla jímána do jímadla obsahujícího 370 g pentanové frakce opatřeného míchadlem a vodním zpětným chladičem. Obsah zásobníku byl za současného chlazení promícháván, čímž došlo k vykryštalizování 360 g 98,3 %ního bifenyly, bod tání 70,0 °C (což je 62,1 %ní výtěžnost vztaženo na obsah bifenyly v základní surovině). Stejným způsobem byla zpracována i fluorenová frakce (použito 230 g pentanové frakce) a získáno tak 89 g 97,2 %ního fluorenu, bod tání 116 °C (tj. 45,8 %ní výtěžnost, vztaženo na obsah fluorenu v základní surovině).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

263 039

1. Způsob zpracování výševroucích aromatů z katalytické hydrodealkylace pyrolýzního benzinu, vyznačující se tím, že se rektifikačně za tlaku 6,5 až 100 kPa rozdestilují na koloně s účinností 25 až 45 teoretických pater na předkap s rozpětím bodu varu 138 až 210 °C, naftalenovou frakci s rozpětím bodu varu 211 až 227 °C, mezifrakci s rozpětím bodu varu 228 až 247 °C, bifenylovou frakci s rozpětím bodu varu 248 až 260 °C, alkylbifenylovou frakci s rozpětím bodu varu 260 až 290 °C a fluorenovou frakci s rozpětím bodu varu 291 až 303 °C, načež se bifenylová a fluorenová frakce podrobí samostatným krystalizacím z nízkovroucích alkanických, isoalkanických nebo cykloalkanických rozpouštědel, případně ze směsí těchto rozpouštědel, přičemž poslední zbytky rozpouštědla se odstraní z izolovaného roztaveného uhlovodíku profoukáním inertním plynem nebo vakuovou destilací, matečné louhy z krystalizace se nejméně jednou recyklují, následně se destilací rozdělí na čisté rozpouštědlo a destilační zbytek, který se v případě zpracování bifenylové frakce přidá do alkylbifenylové frakce.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že část tepelné energie se do destilační násady výševroucích aromatů přivádí přímým způsobem, nejlépe vodní parou.