



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243166

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 49/06

(22) Přihlášeno 27 08 84
(21) PV 6443-84

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 07 87

(75)
Autor vynálezu

NOVÁK VÁCLAV ing. CSc.; KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV;
ZELENKA JAN ing., MOST; NAVARA MILAN ing., MEZIBOŘÍ;
KVAPIL ZDENĚK, LITVÍNOV

(54) Způsob zpracování dehtového rektisolového benzínu

Způsob zhodnocení dehtového rektisolového benzínu katalytickou selektivní hydrogenací s následným štěpením na benzen, při němž se rektisolový benzín rafinuje ve směsi s pyrolýzním benzinem v poměru 0,5 : 99,5 až 10 : 90 na katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složky vzácné kovy VIII. skupiny periodické soustavy na aktivním oxidu hlinitém, při teplotě 50 až 200 °C a tlaku 2 až 6 MPa, přičemž 80 až 95 % kapalného produktu selektivní hydrogenace recykluje a zbytek se podrobí destilaci, jíž se získá koncentrát aromátů C₆ až C₈, který se katalyticky štěpí na benzen.

Vynález se týká zpracování rektisolového benzínu, který vzniká při tlakovém zplyňování uhlí na generátorový plyn.

Tento benzín se z ochlazeného surového generátorového plynu vypírá podchlazeným metanolem spolu se sirovodíkem a kyslíčnickem uhličitým; tvoří jej níževroucí dehtové podíly vzniklé v karbonizační zóně tlakového generátoru.

Dosud se obvykle tento rektisolový benzín dále zhodnocuje spolu s dehtovým benzínem, vdestilovaným z nízkoteplotního dehtu, vroucího do cca 220 °C, z kterého byly vyizolovány obsažené jednomocné fenoly C₆ až C₈. Směs odfenolovaného dehtového benzínu a rektisolového benzínu se např. hydrogenačně rafinuje a dále využívá při výrobě paliv.

Rovněž se navrhuje směs po hydrogenační rafinaci nebo frakci do 180 °C z této směsi mísit s benzen-toluen-xylenovou (BTX) frakcí ze selektivně rafinovaného pyrolýzního benzínu a dále katalyticky štěpit na benzol. Nevýhodou tohoto postupu je to, že míšením rektisolového benzínu s dehtovým se snižuje obsah aromátů v porovnání s obsahem v samotném rektisolovém benzínu a další snížení nastává při oddělené hydrogenační rafinaci této směsi ve snaze vyrafinovat dusíkaté sloučeniny. Výsledný poměrně vysoký obsah nearomátů se potom nepříznivě projevuje při katalytickém štěpení ve směsi s BTX frakcí na benzen.

Nyní bylo zjištěno, že samotný rektisolový benzín, získávaný v tlakových plynárnách, zplyňujících uhlí bez dehtového benzínu, je výhodné selektivně hydrogenačně rafinovat přímo ve směsi s pyrolýzním benzínem a získaný směsný rafinát, respektive benzen-toluen-xylenovou frakcí dále štěpit na benzen, a to katalyticky nebo termálně.

Množství produkovaného rektisolového benzínu je obvykle značně menší než množství produkovaného pyrolýzního benzínu, získávaného ve velkokapacitní pyrolýzní jednotce na pyrolýzu primárního ropného benzínu, petroleje a atmosférického plynového oleje a tak přídavek rektisolového benzínu ovlivňuje výslednou směs jen z části. Přesto je přídavek rektisolového benzínu do pyrolýzního benzínu ekonomicky velmi výhodný.

Oba benzíny - pyrolýzní i rektisolový - mají obdobnou charakteristiku, a to v tom, že obsahují nestabilní, snadno polymerizující podíly, charakterizované jako dienové číslo.

Tyto nestabilní podíly je nutno před dalším zpracováním odstraňovat. Jak bylo ověřeno, lze rektisolový benzín selektivně hydrogenovat ve směsi s pyrolýzním benzínem na zařízení, které je obvyklou součástí pyrolýzní jednotky.

Způsob zhodnocení dehtového rektisolového benzínu katalytickou selektivní hydrogenací s následným štěpením na benzen spočívá podle vynálezu v tom, že se rektisolový benzín selektivně rafinuje ve směsi s pyrolýzním benzínem v poměru 0,5 : 99,5 až 10 : 90, výhodně v poměru 3 : 97 až 6 : 94 na katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složku vzácné kovy VIII. skupiny periodické soustavy, zvláště paládium, nanesené na aktivním oxidu hlinitém, při teplotách 50 až 200 °C, tlaku 2 až 6 MPa, přičemž se 80 až 95 % kapalného produktu selektivní hydrogenace recykluje a část suroviny, 20 až 5 %, se podrobí destilaci a získá se z ní koncentrát aromátů C₆ až C₈, který se katalyticky štěpí na benzen. Selektivní hydrogenace se provádí v kapalné fázi.

Katalyzátor je naplněn do adiabatického reaktoru v pevně uloženém loži; selektivní rafinace je exotermní, a aby nárůst reakční teploty byl pomalý a rovnoměrný, přidává se k čerstvému nástřiku jako ředidlo, cirkulující selektivně rafinovaný produkt. Na vstupu do hydrogenačního reaktoru se udržuje teplota nástřiku, resp. směsného nástřiku obvykle v rozmezí 50 až 200 °C, a to v závislosti na aktivitě naplněného katalyzátoru.

Aktivita používaného katalyzátoru se postupně zmenšuje tím, že se na jeho povrchu usazují polymerační a pryskyřičné látky. Snížení aktivity katalyzátoru se čelí postupným zvyšova-

váním teploty nástřiku; to se dosáhne tím, že se méně chladí recyklovaný produkt selektivní hydrogenace.

Když se dosáhne horní hranice pracovní teploty naplněného katalyzátoru, např. 150 až 200° Celsia, pak se naplněný katalyzátor oxidačně reaktivuje směsí vzduchu a vodní páry.

Jak bylo zjištěno, přidavek rektisolového benzínu k pyrolýznímu benzínu nemá za důsledek vynucené změny reakčních podmínek. Není ani zapotřebí zvyšovat přebytek vodíku potřebného pro selektivní hydrogenaci dienů, styrenu a dalších látek.

Z části selektivně hydrogenovaného produktu se vydestiluje koncentrát aromátů C₆ až C₈, který se termicky nebo katalyticky štěpí s cílem získat benzen.

Přidavek rektisolového benzínu se nijak nepříznivě neprojevuje na ukazatelích kvality vyráběného benzenu. Rektisolový benzín lze též před přimíšením podrobit odsíření pomocí mono- etanolaminu a snížit obsah síry o 30 až 50 %. Například při rafinaci rektisolového benzínu 10% roztokem MEA (poměr 1 : 1, po dobu 5 minut) se sníží obsah síry o 36,5 %.

Průběh selektivní hydrogenace rektisolového benzínu ve směsi s pyrolýzním benzínem je zřejmý z příkladu.

P ř í k l a d

Do hydrogenačního reaktoru naplněného 16 t hydrorafinačního katalyzátoru (0,3 % Pd na kysličníku hlinitém) se nástřikuje 28 t/h pyrolýzního benzínu, z kterého byla předem destilačně oddělena pyrolýzní C₅ frakce a současně 300 t/h selektivně hydrogenovaného recyklu.

K tomuto nástřiku se přidává 1,65 t/h rektisolového benzínu; současně se dává asi 500 kg vodíku, obsahujícího kolem 4 % metanu. Pracovní tlak se udržuje na 4,2 MPa. Teplota směsného nástřiku se postupně zvyšuje z cca 50 °C na asi 120 °C.

Přidaný rektisolový benzín na tyto vlastnosti:

hustota při 20 °C		0,809
dest. křivka	začátek destilace	62 °C
	25 %	86 °C
	50 %	96 °C
	75 %	115 °C
	konec destilace	162 °C
obsah benzenu		30 %
obsah toluenu		19 %
obsah xylenu		4,5 %
bromové číslo		56
dienové číslo		2,1
obsah síry	ppm kolísá, např.	12 570
obsah organických zásad	mg/l	1,7

Získaný směsný produkt po selektivní hydrogenaci má obvyklé vlastnosti jako bez přídavku rektisolového benzínu, např.:

Hustota při 20 °C		0,857
bromové číslo		17,3
dienové číslo		1,05

Z rafinovaného produktu vydestilovaná frakce vroucí do 145 °C má tyto vlastnosti:

hustota při 20 °C	0,846
výtěžek destilátu	67,5 %
obsah síry	340 ppm
obsah org. zásad mg/l	0

P R Ě D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Způsob zpracování dehtového rektisolového benzínu katalytickou selektivní hydrogenací s následným štěpením na benzen vyznačený tím, že se rektisolový benzín selektivně rafinuje ve směsi s pyrolýzním benzínem v poměru 0,5 : 99,5 až 10 : 90 výhodně v poměru 3 : 97 až 6 : 94 na katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složku vzácné kovy VIII. skupiny periodické soustavy, zvláště paládium nanesené na aktivním oxidu hlinitém při teplotách 50 až 200 °C, tlaku 2 až 6 MPa, přičemž se 80 až 95 % kapalného produktu selektivní hydrogenace recykluje a část v množství 20 až 5 % se podrobí destilaci a získá se z ní koncentrát aromátů C₆ až C₈, který se katalyticky štěpí na benzen.