



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253866

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 G 69/06

(22) Přihlášeno 30 10 85

(21) PV 7735-85

(40) Zveřejněno 16 04 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)
Autor vynálezu

SOLDÁT MILOSLAV ing., LITVÍNOV, STANĚK VLADIMÍR, MOST,
ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSC., VITVAR MILAN ing.,
KOČVAPA LUDĚK ing., PRAŽÁK VÁCLAV ing., LITVÍNOV

(54) Způsob výroby vysokooktanové složky nízkoolovnatých nebo
bezolovnatých autobenzínů

Řešení popisuje výrobu vysokooktanové složky autobenzínů s nižším obsahem olova nebo bez olova využitím kapalných uhlovodíků vznikajících při pyrolýze benzínu a motorové nafty hydrogenační rafinací pyrolyzního benzínu a destilační úpravou hydrogenovaného produktu, jehož lehká frakce, obsahující C₅ a C₆ uhlovodíky a těžká frakce vroucí nad 160 °C tvoří vysokooktanovou složku autobenzínu z reformátu a isomerátu.

Vynález se týká výroby vysokooktanové složky autobenzínů využitím kapalných uhlovodíků vznikajících při pyrolýze benzínu a motorové nafty kombinací hydrogenace v kapalně fázi a destilace.

Lehké a střední destiláty z ropy jsou významnou surovinou pro základní petrochemické sloučeniny - etylen a propylen. Jejich termickým rozkladem vznikají však také cenné meziprodukty hodící se pro výrobu celé řady důležitých chemických výrobků. Je to jednak C_4 -frakce a v ní zvláště butadien, jednak C_5 -frakce, z níž se zužitkuje nejčastěji isopren. Vyšší frakce C_{6+} se nejvíce využívají pro výrobu aromátů, zvláště pak benzenu.

Problematické je využívání zbytkové těžké C_{9+} -frakce. Při izolaci C_5 -frakce z kapalného produktu pyrolýzy destilačně totiž dochází ke značnému snížení jejího výtěžku v důsledku oligomeračních reakcí diénů, zvláště cyklických. Výtěžek klesá až o 30 % hmotnosti a stejně stoupá výtěžek frakcí vroucích nad 160 °C, neboť vzniká dicyklopentadien a jeho homology s bodem varu mezi 160 až 230 °C. Protože lehčí C_9 -aromáty se dají katalyticky dealkylovat na benzen, zbylá těžká frakce po jejich oddestilování se již nehodí do autobenzínů, neboť má až 30 % obj. podílů nad 250 °C. Dává se proto do motorové nafty, jejíž jakost zhoršuje zvláště v cetanovém čísle. Tím dochází k znehodnocení cenných aromátů C_9 až C_{11} , které by bylo možno uplatnit v autobenzínu.

Další snížení výtěžku cenné lehké frakce nastává při zakoncentrování isoprenu dimerizací cyklopentadienu i destilačně, čímž se do těžkých frakcí obsahujících aromáty dostávají i ne-aromáty C_5 a C_6 . Při dalším zpracování těchto uhlovodíků dochází k jejich degradaci, např. při hydrogenační dealkylaci aromátů se nearomatické uhlovodíky mění na plyny, zvláště metan a butan, a na polymery, kondenzační produkty a na koks. Náklady na výrobu základních aromátů rostou, neboť se spotřebuje drahý vodík a pracovní cykly katalyzátoru se snižují.

V současné době se přesouvá pozornost výrobců autobenzínů na kvalitní složky potřebné pro výrobu nízkoolovnatých případně bezolovnatých typů autobenzínů. Olefinické frakce z termických a katalytických procesů se obzvláště hodí pro tyto výrobky. Jsou vysokooktanové s oktanovými čísly VM nad 90 jednotek a příznivě působí jako lehká složka na rozdíl oktanových čísel celého autobenzínu a jeho frakce do 100 °C (tzv. delta R. 100 °C).

Nevýhodou je jejich citlivost na změnu otáček motorů (nízké oktanové číslo motorovou metodou). Pyrolýzní lehká frakce má po obvyklém odstranění diénů selektivní hydrogenací lepší vlastnosti než nejlepší lehké frakce z katalytického krakování. Přitom je zájem dosáhnout co největšího výtěžku této frakce při vysoké antidetonační kvalitě a namístit ji do nízkoolovnatého a výhodně bezolovnatého autobenzínu. Odpadající těžké frakce s rozmezím bodu varu mezi 170 až 270 °C se již vůbec do autobenzínu nehodí a svým olefinicko-aromatickým charakterem kazí i motorovou naftu, v níž se utápí v mnoha rafineriích.

Předložený vynález řeší způsob výroby vysokooktanové složky nízkoolovnatých nebo bezolovnatých autobenzínů obsahujících jako hlavní složku reformát a isomerát C_5 - C_6 uhlovodíků vedle dalších ropných, případně neropných, i kyslíkatých složek a spočívá v tom, že pyrolýzní benzín vroucí v rozmezí 30 až 200 °C se bezprostředně po kondenzaci ochlazením na 20 až 50 °C vede do selektivní hydrogenace k odstranění diénů, vinylbenzenů a indenů a po hydrogenaci se z něj vydělí lehká frakce, obsahující C_5 -uhlovodíky a 5 až 90 % C_6 uhlovodíků vroucích před benzenem, a zbytková frakce vroucí v rozmezí 160 až 250 °C, které v množství nejvýše 25 % obj. lehké frakce a nejvýše 10 % obj. zbytkové frakce, počítáno na hotový autobenzín, tvoří vysokooktanovou složku autobenzínu.

Produkt selektivní hydrogenace pyrolýzního benzínu obsahuje výhodně pod 0,5 % hmot. diénů, vinylbenzenů a indenů. Výhodný objemový poměr lehké frakce a zbytkové frakce ve vysokooktanové složce autobenzínů je 1,5 až 5:1. Střední frakce hydrogenačně rafinovaného pyrolýzního benzínu s bodem varu do 160 až 170 °C, obsahující C_6 až C_8 uhlovodíky včetně části C_9 -aromátů tedy netvoří součást vysokooktanové složky autobenzínu a využívá se k jinému účelu.

Vysokooktanová složka připravená podle tohoto vynálezu se mísí s hlavními složkami autobenzínů, které tvoří reformáty a isomeráty C_5 - C_6 uhlovodíků vedle dalších ropných, případně neropných, i kyslíkatých složek a to tak, že se lehká i zbytková frakce přidávají odděleně, nebo již smísené.

Další doplňující složky autobenzínů mohou být lehké primární benzíny, neropné benzínové frakce, případně kyslíkaté sloučeniny, jejichž koncentrace nepřesahuje 10 až 15 % obj. Výsledný autobenzín s obsahem olova do 0,25 g Pb/l jako tetraetylolovo nebo směs tetraetylolova (TEO) a tetrametylolova (TMO) s maximálním obsahem TMO 50 % hmot. dosahuje oktanových čísel 90 až 98 VM, autobenzín bez olova dosahuje oktanového čísla 90 až 95 VM.

Rozborem způsobu výroby vysokooktanové složky autobenzínu podle vynálezu lze vytknout hlavní rozdíly před obvyklými postupy oproti postupu, při němž se odděluje před hydrogenací C_5 -frakce bohatá isoprenem destilací spojenou s přehříváním a oligomerizací dienů, zvláště cyklických. Postup podle vynálezu dosahuje vysokého výtěžku lehké olefinické frakce zbavené dienů jen hydrogenací a význačným rysem je zvýšení výtěžku o C_6 -alkeny a alkeny vroucí před benzenem, jichž může být v produktu až 10 % na C_5 -frakci. To má pozitivní účinek i na zpracování střední frakce na benzen hydrokrakovacími a destilačními postupy, při nichž z nearomátů vznikají plynné nasycené uhlovodíky s vysokým výtěžkem metanu a s velkou spotřebou vodíku.

Postup podle vynálezu naopak omezuje vznik výševroucích podílů v pyrolýzním benzínu hydrogenací oligomerů a dimerů, zvláště cyklopentadienu. Tím se v těžké frakci více koncentrují C_9 a C_{10} -aromáty, které mají vynikající antidetonační vlastnosti zvláště při mísení. Těžká frakce má také nižší konec bodu varu, neboť oligomerizace homologů cyklopentadienu je ještě pomalejší a koncentrace jejich hydrogenovaných produktů prudce klesá. Navíc ubývá v těžké frakci také olefinů, takže antidetonační charakteristika tzv. C_{9+} těžké frakce se zlepšuje i při vysokých otáčkách (oktanové číslo motorovou metodou).

V níže uvedeném příkladu se na praktickém provedení postupu podle vynálezu ukazují všechny jeho výhody.

P ř í k l a d

Při pyrolýze benzínu a středních destilátů z ropy v paralelních pecích odpadal kapalný pyrolýzní benzín vroucí do 190 °C obsahující 25 % hmotnosti C_5 -uhlovodíků a 3,9 % hmotnost. C_6 -uhlovodíků vroucích před benzenem (do 79 °C). Složení těchto uhlovodíků, počítáno na celý kondenzát, je uvedeno v tab. 1. Podle běžného postupu se z kondenzátu destilací při tlaku 420 kPa a při teplotě ve vařáku 154 °C izolovalo cca 20 % hmot. C_5 -frakce tzv. isoprenové, v níž se zvýšil obsah isoprenu na 25 % hmot. Destilační zbytek se podrobil hydrogenaci v kapalné fázi na paládiovém katalyzátoru při 80 až 170 °C pod tlakem 4,2 MPa a z produktu se získala BTX frakce, zahrnující část C_9 -uhlovodíků a část C_5 a C_6 -uhlovodíků neoddělených před hydrogenací, a tzv. těžké C_{9+} frakce obsahující C_9 až C_{10} -aromáty a C_{10} a vyšší tricyklické olefiny a naftény vzniklé hydrogenací oligomerů a dimerů z C_5 případně C_6 -frakce pyrolýzního produktu (tab. 2). Nearomáty přešlé do BTX frakce se pak hydrogenačně štěpily na katalytické dealkylační jednotky a vznikly z nich převážně C_1 až C_4 nasycené uhlovodíky. V tab. 3 je uvedena bilance postupu včetně spotřeby vodíku na štěpení.

Výroba se pak přeměnila na postup podle vynálezu. Celý kondenzační produkt vroucí do 190 °C se vedl bezprostředně po zchlazení na 35 °C do hydrogenační jednotky, kde se na stejném paládiovém katalyzátoru při 120 °C, 4,2 MPa a při obj. rychlosti 4 h⁻¹, zbavil dienů, vinylaromátů případně indenů a destilačně se rozdělil na lehkou frakci vroucí do 60 až 75 °C obsahující všechny C_5 -uhlovodíky a C_6 -uhlovodíky vroucí do 75 až 80 °C prakticky prosté benzenem.

BTX frakce s částí C_9 -aromátů se pak katalyticky štěpila stejně jako v původním případě a C_{9+} těžká frakce s počátkem bodu varu 162 °C se získala v menším výtěžku, jak je patrné

z bilance v tab. 2. V tab. 3 jsou pak srovnány výtěžky přeměn C_5 - C_6 frakce při obou alternativách. V alternativě 1 vzniká z C_5 frakce přešlé do BTX frakce vysokotlaký plyn obsahující C_1 až C_3 -uhlovodíky, je však vydělen etan, který se vrací do pyrolýzy a vzniká z něj etylen. Ačkoliv se isoprenová frakce bohatá na dieny selektivně nehydrogenuje, spotřeba vodíku na štěpení činí přesto 75 % spotřeby při hydrogenaci. Postup podle vynálezu přinesl tak o 63 % rel. více lehké frakce. Kvalita lehké frakce je uvedena v tab. 4 a je patrné, že je to výtečná vysokooktanová složka pro autobenzíny.

V tab. 5 jsou srovnány těžké C_{9+} frakce získané při obou postupech. Je patrné, že frakce podle vynálezu má méně hydrogenovaných produktů dicyklopentadienu, méně výševroucích podílů a vyšší oktanová čísla.

Lehká hydrogenovaná frakce se zavedla do výroby autobenzínů v rafinérii vyrábějící 310 kt benzínu OČVM 90, 20 kt s OČVM 96, oba s 0,25 g Pb/l a 40 kt bezolovnatého benzínu s OČVM 91. Množství frakce bylo 19,5 kt, to je asi 5 %.

Při praktických zkouškách těžkých frakcí uvedených v tab. 5 se ukázalo, že lze dodat do BA - 96 a BA - 91 do 5 % obj. frakce z alternativy podle vynálezu, aniž se překročí normované procento předestilované do 180 °C. U těžké frakce ze starého způsobu zpracování nebylo možno přidat více než 2,5 %, to je o 50 % méně.

Při mísení složek do autobenzínů obsahujících reformát, isomerizát C_5 - C_6 uhlovodíků, reformátové frakce, lehký primární benzín a směsný dehtový benzín se do kvalitnějších benzínů dodalo až 20 % obj. lehké složky a 5 % těžké složky. Snížila se koncentrace ekonomicky náročné reformátu a isomerizátu, získal se oktanový bonus v OČVM asi 1 jednotka a mohlo se namístit až 10 % obj. levného primárního benzínu navíc.

Tabulka 1

Složení benzínu z pyrolýzy, směsí benzínu a středních destilátů

Složka	% hmotnosti
C_5 -frakce	23
z toho isopren	4
cyklopentadien	8
C_6 až C_8 - nearomáty	11
BTX - frakce	53
C_9 - aromáty	9
vyšší uhlovodíky	4

Tabulka 2

Bilance zpracování pyrolýzního benzínu při dosavadním způsobu zpracování a při způsobu podle vynálezu

	dosavadní způsob (I.) t/h	podle vynálezu (II.)	rozdíl II.-I.
isoprenová frakce	131	0	
lehká frakce po hydrogenaci	0	204	+73
střední frakce	763	718	-95
C_{9+} těžká frakce	106	78	-28

Tabulka 3
Porovnání přeměn C₅-C₆ frakce

Produkt	dosavadní způsob t/h	podle vynálezu
isoprenová frakce	131	0
C ₅ -C ₆ hydrogen. frakce	0	204
vysokotlaký plyn	23,6	0
etylen	21,4	0
butany	0,8	0
C ₉₊ frakce	106,2	78,7
spotřeba vodíku	3,2	4,3

Tabulka 4
Kvalita lehké frakce po hydrogenaci (podle vynálezu)

Složka	% hmotnosti
C ₄ - uhlovodíky	0,4
isopentan	6,3
n-pentan	14,0
penteny	46,6
dieny	1,8
cyklopentan	17,2
cyklopenten	8,7
C ₆ -uhlovodíky	5,0
okt. číslo VM	95
okt. číslo s 0,4 g Pb/l	97,5
rozmezí bodu varu °C	25-62

Tabulka 5
Porovnání těžkých frakcí

	dosavadní způsob	podle vynálezu
d ₂₀	0,930	0,910
hydrogenované oligomery dicyklopentadienu % hm.	35	25
destilační křivka		
90 % do °C	230	198
95 % do °C	255	220
konec destilace	275	243
OČVM	93,7	95,5
OČMM	76,5	79,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby vysokooktanové složky nízkoolovnatých nebo bezolovnatých autobenzínů obsahujících jako hlavní složku reformát a isomerát C_5-C_6 uhlovodíků vedle dalších ropných, případně neropných, i kyslíkatých složek, vyznačený tím, že pyrolýzní benzín vroucí v rozmezí 30 až 200 °C se bezprostředně po kondenzaci zchlazením na 20 až 50 °C vede do selektivní hydrogenace k odstranění dienů, vinylbenzenů a indenů a po hydrogenaci se z něj vydělí lehká frakce I., obsahující C_5 -uhlovodíky a 5 až 90 % C_6 -uhlovodíků vroucích před benzenem a zbytková frakce II. vroucí v rozmezí 160 až 250 °C.

2. Způsob výroby podle bodu 1 vyznačený tím, že produkt selektivní hydrogenace obsahuje pod 0,5 % hmot. dienů, vinylbenzenů a indenů a poměr frakcí I. a II. je 5 až 1,5 : 1 objemově.