



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 388

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 18 12 80

(21) PV 8970-80

(51) Int. Cl.³ C 10 G 61/10

(40) Zveřejněno 26 03 82

(45) Vydáno 01 09 84

(75)

Autor vynálezu ŠVAJGL OLDŘICH ing.CSc., LITVÍNOV

VITVAR MILAN ing., JIČÍN

POKORNÝ PETR ing., LITVÍNOV

(54) Způsob získávání vysokokoncentrovaných aromatických směsí z kapalných produktů pyrolýzy

Vynález se týká úpravy olefinických síru obsahujících produktů pyrolýzy vroucích v rozmezí 30 až 220 °C na aromatické směsi obsahující převážně C₆ až C₈ aromáty, vhodné pro petrochemické syntézy. Postup spočívá v tom, že frakce pyrolyzního benzínu bohaté na C₆ až C₈ aromáty se nejprve hydrogenuje, kapalný produkt se zbavuje sirovodíku a vody a v dalším stupni se podrobí reformování, jehož produkt se extrahuje dietylglykolem a extrakt se redestiluje na čisté aromáty. Produktem je cenná petrochemická surovina.

Vynález se týká způsobu získávání vysokokonzentrovaných směsí z kapalných produktů pyrolýzy úpravou olefinických, síru obsahujících produktů pyrolýzy vroucích v rozmezí 60 až 160 °C, zvláště však v rozmezí 75 až 150 °C.

Čisté aromatické uhlovodíky, benzen, toluen a C₈-aromáty jsou trvale žádané pro řadu organických syntéz a produkty jsou využívány pro nejrůznější finální produkty. Existují dva zdroje tohoto uhlovodíků a to produkt reformování a produkt pyrolýzy uhlovodíků. Každý z nich má své specifické složení a způsoby úpravy před získáním aromátů.

Náročnějším úpravám je nutno podrobit pro získávání aromátů pyrolyzní produkty. Pyrolyzní benzin získávaný jako vedlejší produkt tepelného štěpení uhlovodíků obsahuje relativně vysoké koncentrace sirných sloučenin, nenasycené složky a aromáty. Z nenasycených složek jsou pro další zpracování nejškodlivější diolefiny, které tvoří při zahřívání pryskyřice, kondenzační produkty a koks. Proto se musí před dalším zpracováním selektivně odstranit v maximální míře obvykle nízkoteplnou hydrogenací. Teprve produkt tohoto pochodu slouží k dalšímu zpracování obvykle na aromáty. Hydrogenačních způsobů, jichž lze k tomuto účelu využít, je řada a mohou být katalytické i termické s předchozí redestilací nebo bez ní. Známé jsou například přeměny frakce 75 až 150 °C termokatalyticky na benzen a metan za přítomnosti vodíku nebo hydrogenační rafinací s následnou extrakcí aromátů z produktů. První způsob má řadu problematických bodů, zejména nutnost práce při teplotách nad 550 °C, koksování katalyzátoru apod. Druhý způsob má slabiny především v nízké účinnosti hydrorafinačního stupně a nevyužití cyklanů, které vznikají hydrogenací cyklických olefinů případně částečně aromátů. Cyklický rafinát je špatnou surovinou pro pyrolýzu a výtěžky žádaného etylenu jsou nižší než u alkanů.

Vynález řeší způsob získávání vysokokonzentrovaných aromatických směsí z kapalných produktů pyrolýzy komplexním postupem zahrnujícím izolaci nejbohatších frakcí, jejich stabilizaci, odsíření a saturaci olefinů i přeměnu vznikajících cyklanů na aromáty s využitím nových katalyzátorů.

Komplexní postup pro získávání vysoce koncentrované aromatické směsi z kapalných produktů pyrolýzy uhlovodíkových plynů, benzinů a středních destilátů zbavených předtím diolefinů předřazenou nízkoteplotní hydrogenací spočívá podle vynálezu v tom, že se pyrolyzní benzin vroucí mezi 60 až 160 °C vede za přítomnosti 300 až 2 000 objemů plynu obsahujícího vodík a s 0,5 až 200 ppm hm. antioxydantu na bázi substituovaného fenolu nebo aromatického aminu nejprve do hydrogenační rafinace. Tam přichází do styku s katalyzátorem obsahujícím aktivní sirníky nejméně dvou kovů šesté a osmé skupiny periodické soustavy na aluminěv gama formě, při tlaku 3 až 6 MPa při LHSV 1,0 až 2,5 obj./obj. h, při teplotách 320 až 420 °C.

Probíhá-li frakce v adiabatických podmínkách, přidává se výhodně 5 až 50 % obj. stabilní uhlovodíkové suroviny s b.v. 80 až 200 °C bez olefinů k regulaci teplotních diferencí, naopak přídavek této frakce není nutný při izotermních podmínkách.

Získaný kapalný produkt se zbavuje sirovodíku a vody při 0,15 MPa až 2,0 MPa a uvádí se do několika za sebou zařazených reformingových stupňů, kde se zahřívá na teplotu 505 až 540 °C při tlaku 2,5 až 5,0 MPa s molárním poměrem vodíku k uhlovodíkům nejméně 3 : 1 s LHSV 0,5 až 2,5 obj./obj. . h. za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího 0,20 až 0,50% hm. platiny a stejný obsah rhenia na gama alumině obsahující 0,05 až 2,0 % hm. titandioxidu. Produkt z poslední reakční stupně, který bývá obvykle třetí a obsahuje 4 díly katalyzátoru, zatímco v prvních dvou jsou 1 a 2 díly katalyzátoru složeného výhodně z 0,30% až 0,35% hm. každého z obou aktivních kovů na gama alumině. Pro oba zařazené katalytické pochody lze jako výhodné uvést, že odsiřovací katalyzátor před nasířením obsahuje 6 až 15% hm. MoO_3 a 2 až 4% hm. oxidu kobaltu nebo/a oxidu niklu, a že reformingové stupně pracují výhodně při 480 až 510 °C a při tlaku 2 až 3 MPa.

K této základní podstatě vynálezu lze uvést další detaily, které prohloubí výhody vynálezu. Úroveň předčištění C_6 až C_8 frakce za podmínek hydrorafinace je dána kvalitou katalyzátoru. K získání aktivních sirníků je nutno vést síření oxidů kovů tak, aby nevznikaly kovy, zvl. kobalt nebo nikl, místo sulfidů. Ty sice lépe hydrogenují olefiny, jsou však otravovány sirnými sloučeninami. Vzhledem k dalšímu kroku, reformování vzniklých cyklanů a alkanů za přítomnosti vysoce aktivního a stabilního katalyzátoru, je nutno kombinací podmínek hydrorafinace dosáhnout odstranění sirných sloučenin na úroveň min. 2 až 3 ppm síry, výhodně pod 1 ppm a současně snížit obsah olefinů pod 0,1 až 0,5% hm.

Uvedené podmínky dovolují pracovat s cirkulací plynu, popř. používat i jednoho průtoku s nižším poměrem vodíku k uhlovodíkům. Kombinace zvýšeného tlaku, který je výhodně nad 3,0 MPa a inhibitoru oxidace zaručují, že zbytky potenciálních pryskyřic se nepřeměňují na koksovitě tuhé látky, které by mohly zanášet výměníky tepla, pec i vstup do katalytického prostoru. Je výhodou navrženého reformovacího katalyzátoru, že pracuje uspokojivě i při několika ppm S v surovině, což je způsobeno i když princip není zatím zcela vysvětlen, kombinací s titandioxidem přítomným v gama alumině. Také v podmínkách reformování lze vybrat nejvýhodnější pro odstranění vyšších alkanů hydrokrakováním i dehydrocyklizací a převést cyklany selektivně na další aromáty. Podmínky reformování i katalyzátor dovolují isomerizovat přítomné C_8 -aromáty a v případě širších frakcí provést částečně i transalkylační reakce. Složení suroviny po hydrogenační rafinaci dává předpoklad práce při velmi nízkých poměrech vodíku k uhlovodíkům bez ovlivnění stability katalyzátoru.

V podmínkách je zahrnut i velmi výhodný vzestupný režim teploty třech reakčních stupňů za sebou zařazených. V prvním stupni se při nízké teplotě uvádějí do rovnováhy olefinické složky a selektivně se dehydrogenují vzniklé šestičlenné cyklany, v dalších stupních se pak selektivně vedou reakce dehydrocyklizace, transalkylace a isomerizace. Produkt je prakticky vhodný pro přímou izolaci aromátů destilací, pouze olefiny je nutno odstranit perkolací na hliníkových. Výhodnost smísení suroviny s primárními benzíny

spočívá především v zajištění nízké koncentrace síry v produktu a upravení produktu mezi C_6 až C_8 aromáty, neboť z těžkého benzínu vznikají především C_7 a C_8 aromáty. Lze tak připravit ideální vyrovnané složení suroviny pro extrakci aromátů. K tomuto komplexnímu pochoďu lze využít reformovací jednotku pracující i za poměrně nevýhodných podmínek, tj. při vysokých tlacích a s nízkým poměrem vodíku k uhleводíkům. Složení suroviny zajišťuje zvýšenou isotermitnost reformingového stupně a naopak exotermní reakce hydrogenace olefinů lze využít k energetickému zvýhodnění postupu, přičemž míchání obou surovin reguluje teplotní vzrůst v hydrogenaci.

Dále jsou uvedeny příklady intenzivního využití suroviny z tepelného štěpení kombinací hydrogenace a reformování na více než 90 %ní aromatické koncentráty v případě samostatného zpracování. Podmínky ilustrují celý výsledek, neomezují však jeho rozsah.

Příklady

Pyrolýzou směsi benzínu a středních destilátů byl získán jako vedlejší produkt benzin s rozmezím bodu varu 30 až 220 °C. Jeho redestilací po nízkoteplné hydrogenaci se připravila frakce obsahující C_6 až C_8 aromáty. Její charakteristika je uvedena v tabulce .1. Ke studiu změn uhleводíků z frakce C_6 až C_8 nebyla přidávána stabilizující surovina bez olefinů, neboť pokusy se prováděly v první fázi za isotermních podmínek. Přídavek stabilizující suroviny se volí v adiabatickém systému k regulaci teplotních diferencí.

Tabulka 1

Charakteristika suroviny pro výrobu aromátů (dále BTX)

d_{20}^{20}	0,836
dest. křivka °C	
zač.	78
10 % obj.	88
50 % obj.	101
90 % obj.	129
95 % obj.	132
k. dest.	149
Br. číslo gBr/100 g	16,7
S ppm	440

Tato surovina bez přídavku stabilizující suroviny prosté olefinů stabilizovaná 60 mg antioxidantu na bíli aromatického aminu/l', se podrobila isotermické hydrogenační rafinaci na kobaltomolybdenovém katalyzátoru obsahujícím aktivní sulfidy obou kovů za těchto podmínek:

tlak	4,0 MPa
LHSV	2,0 obj./obj. . h ⁻¹
cirkulace plynu	250 obj. : obj. benzínu
složení katalyzátoru	12 % MoO ₃
(před sířením)	3,5 % CoO na gama alumině

V tabulce 2 jsou uvedeny hydrogenace při různých teplotách.

Tabulka 2

Vliv teploty na hydrogenaci BTX

reakční teplota °C	300	325	350	375	400
produkt:					
Br. číslo gBr/100g	4,9	2,7	2,0	1,2	0,5
S ppm	2,9	-	2,2	-	1,6

Je patrné, že lze odstranit 95 % olefinů a prakticky veškerou síru, takže se získá surovina vhodná pro reformovací stupeň. Na katalyzátoru, který obsahoval v oxidickém stavu 12 % MoO₃, 2 % CoO a 2 % NiO na gama alumině se dosáhlo stejné úrovně hydrogenace při teplotách o 20 až 30 °C nižších.

V tabulce 3 je uveden podrobný rozbor meziprojektu kapilární plynovou chromatografií.

Tabulka 3

Podrobný rozbor meziprojektů (po hydrogenaci BTX)

složení	C ₅	1C ₆	nC ₆	MoC ₅	oC ₆	B	1C ₇	nC ₇	oC ₇	T	C ₈ + near.
% hmot.	0,1	1,0	1,7	4,7	1,5	31,9	0,8	1,0	3,6	23,8	2,3
složení	EB	MX	PX	OX	neidentif.						
% hmot.	13,4	6,3	2,3	3,0	2,3						

Tento produkt se dále zpracoval v seriově zařazených třech stupních reformingu.

Při reformování se upravily tyto konstantní podmínky:

tlak	3 MPa
LHSV	1,5 obj./obj. . h
cirkulace plynu	1 000 obj. : obj. suroviny
složení katalyzátoru	0,30 % hmot. Pt + 0,30 % hmot. Re + + 0,15 % hmot. TiO ₂ na gama alumině rozložený ve třech vrstvách 1:2:4.

V tabulce 4 jsou uvedeny rozborů produktů při různých teplotách reformování.

Tabulka 4

Vliv teploty na reformování meziprojektů BTX

reakční teplota °C	475	500	514	525	surovina
složení produktu	stanovené chromatografií na selektivní náplni				
nearomáty	16,3	10,9	8,0	5,1	21,5
benzen	31,7	34,2	35,8	38,5	31,8
toluen	25,5	26,7	28,1	29,4	22,4
etylbenzen	12,6	13,8	13,7	13,1	13,4
m-xýlen } p-xýlen }	9,9	10,3	10,5	10,2	8,1
o-xýlen	3,4	3,5	3,4	3,2	2,8
C ₉ + aromáty	0,6	0,6	0,5	0,5	-
zvýšení C ₈ aromátů %	22	27	28	21	-

Lze pozorovat postupné ubývání nearomátů a změnu poměru C_8 -aromátů a jejich množství. Aromáty se stanovily na selektivní náplni plynovou chromatografií, přičemž vzniká určitý rozdíl v analytických hodnotách zvláště zbylých nearomátů oproti výsledkům získaným kapilární plynovou chromatografií.

V tabulce 5 je pak uveden podrobný chromatografický rozbor produktu, z něhož je patrné rozdělení nearomátů a jsou tak naznačeny možnosti izolace aromátů. Po oddestilování lehkých uhlovodíků do $n-C_6$ se získávají prakticky čisté aromáty.

Tabulka 5

Typické vlastnosti a složení produktů komplexní přeměny BTX suroviny po hydrogenaci při podmínkách na str. 3 a teplotě 350 °C a po reformování při podmínkách na str. 4 a teplotě 525 °C.

d_{20}^{20}	0,850
Br.index	870 mg Br/100 g
S	1-2 ppm
dest. křivka-zař.	62 °C
10 %	86
30 %	94

Chromatografický rozbor

kapilární plynovou chromatografií v % hmot.

n- a i-alkany do C_6	2,6
n- a i-alkany od C_7	0,8
cykloalkany do C_6 ^{*)}	0,9
benzen	39,2
toluen	29,5
etylbenzen	12,9
p-xylen	3,0
m-xylen	7,2
o-xylen	3,2
C_9 + aromáty	0,7
neidentifikovány	2,0
*) převážně metyloyklopentan	

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob získání vysocekoncentrovaných aromatických směsí z kapalných produktů pyrolyzy uhlovodíkových plynů, benzínů a středních ropných destilátů sbavených diolefinů předřazenou nízkotepeelnou hydrogenací vyznačený tím, že pyrolyzní frakce vrací mezi 60 až 160 °C, výhodně 75 až 150 °C se vede za přítomnosti 100 až 2 000 obj. % vodík obsahujícího plynu a 0,5 až 200 ppm antioksidantu na bázi substituovaného fenolu nebo aromatického aminu, do kontaktu s katalyzátorem obsahujícím aktivní sirníky nejméně

dvou kovů šesté a osmé skupiny periodické soustavy, na alumině v gama formě při tlaku 3,0 až 6,0 MPa a při LHSV 1,0 až 2,5 obj./obj. . h, při teplotách 320 až 420 °C, kapalný produkt se zbavuje sirovodíku a vody při 0,15 až 2,0 MPa a uvádí se do nejméně dvou za sebou zařazených reformingových reakčních stupňů, kde se zahřívá na teplotu 505 až 540 °C, při tlaku 2,5 až 5,0 MPa s molárním poměrem vodíku k uhlovodíkům nejméně 3 : 1hm., s LHSV 0,5 až 2,5 obj./obj. . h za přítomnosti katalyzátorů obsahujícího 0,20 až 0,50 % hmot. platiny a téže koncentrace rhénia na gama alumině obsahující navíc 0,05 až 2,0 % hmot. titandioxidu.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se před hydrogenací výhodně přidává 5 až 50 % obj. stabilní uhlovodíkové suroviny s bodem varu 80 až 200 °C bez olefinů.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že odsířovací katalyzátor před nasířením obsahuje 6 až 15 % hm. MoO_3 a 2 až 4 % hm. oxidu kobaltu nebo/a oxidu niklu.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že reformovací stupně jsou tři a katalyzátor, který výhodně obsahuje 0,30 až 0,35 % hm. každého z obou přítomných kovů, je v nich rozdělen v poměru 1:2:4.

1 výkres