



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226142
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 47/04

(22) Přihlášeno 23 03 82

(21) [PV 1991-82]

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)

Autor vynálezu

NAVARA MILAN ing., LITVÍNOV, ZELENKA JAN ing., MOST,
NÁJEMNÍK JIŘÍ ing., LITVÍNOV

(54) Způsob zpracování pyrolýzního benzínu vznikajícího jako vedlejší produkt pyrolýzy uhlovodíků

1

Vynález se týká způsobu zpracování pyrolýzního benzínu, vznikajícího jako vedlejší produkt pyrolýzy uhlovodíků hydrodealkylací alkylaromátů na benzen vysoké čistoty a současně hydrokrakováním obsažených nearomátů na nasycené C₁ až C₄ uhlovodíky, zejména etan, vhodné jako surovina pro pyrolýzu, při teplotách 570 až 650° Celsia a tlaku 5,0 až 6,5 MPa na katalyzátoru, jehož aktivní složkou je kysličník chromitý na alumině a za přítomnosti plynu s obsahem vodíku.

Surový pyrolýzní benzin, jenž vzniká jako vedlejší produkt při výrobě etylénu postupem pyrolýzy plyných (LPG, etan) a kapalných (benzin, petrolej, plyn, olej, vakuový olej) uhlovodíkových surovin při teplotách 740 až 860 °C je směs kapalných uhlovodíků C₅ až C₁₀, s rozmezím destilační křivky přibližně 45 až 190 °C. Obsah C₅ uhlovodíků závisí na složení suroviny a režimu pyrolýzy a pohybuje se například v tomto rozmezí:

Výtěžek C ₅	14 až 20 % hm. vztaženo na pyrol. benzin
------------------------	--

Podíl jednotlivých uhlovodíků	% mol.
-------------------------------	--------

i-pentan	8 až 11
----------	---------

2

n-pentan	10 až 15
alifatické olefiny	20 až 25
cis, trans 1,3-pentadieny	13 až 16
izoprén	19 až 23
cyklopentan	1 až 3
cyklopenten	2 až 4
cyklopentadien	14 až 15

Je obvyklé C₅ frakci rektifikačně oddělit od pyrolýzního benzínu tak, že obsah C₆ uhlovodíků v C₅ frakci se pohybuje kolem 1,0 % hm. a v destilačním zbytku prakticky žádné C₅ uhlovodíky nejsou obsaženy.

C₅ frakce nehydrogenovaná se obvykle využívá jako zdroj izoprénu a po hydrogenaci do prvního stupně (odstranění diolefinů) ji lze použít jako složky do motorových paliv. Destilační zbytek se rovněž podrobuje hydrogenaci do prvního stupně a potom se destilačně rozdělí na frakci C₆ až C₈ a frakci C₉. Lze rovněž hydrogenovat do prvního stupně celou frakci surového pyrolýzního benzínu a poté destilačně rozdělí rovněž na frakce C₅, C₆ až C₈ a C₉.

Frakce C₆ až C₈ (tzv. BTX frakce) je vydatným zdrojem aromátů. Jedním z postupů, kterým lze získat maximální množství benzenu z této frakce, je hydrodealkylace, při které se toluen a C₈ aromáty dealkylují za vzniku benzenu při teplotě 570 až 650 °C

a tlaku 5,0 až 6,5 MPa na katalyzátoru, jehož aktivní složkou je kysličník chromitý na alumině. Při tomto procesu probíhá rovněž hydrodesulfurace sirných sloučenin za vzniku H_2S a hydrokrakování C_6 až C_8 nearomátů za vzniku směsi lehkých nasycených uhlovodíků C_1 až C_4 . Vysokotlaký vodíkový odplyn lze výhodně nízkoteplotně rozdělit na vodík, metan a další uhlovodíky a vodík se bude vracet do reakčního okruhu. Benzen vysoké čistoty se z reakčního produktu získá rektifikací.

Nyní bylo zjištěno a na provozním zařízení ověřeno, že na katalyzátoru, jehož aktivní složkou je kysličník chromitý na alumině, probíhá prakticky kvantitativně hydrokrakování C_5 uhlovodíků, a to nasycených a olefinů, a to ve směsi s normální surovinou (BTX frakcí) za podmínek, které nenařušují běh hydrodealkylace C_7 a C_8 aromátů a výtěžek cenného produktu benzenu. Tímto způsobem je možno zhodnotit C_5 frakci za vzniku nasycených uhlovodíků C_1 až C_4 , přičemž uhlovodíky C_2 až C_4 jsou vhodným zdrojem pro pyrolýzu a poskytují vysoké výtěžky etylénu, propylenu a butadienu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že způsob zpracování pyrolýzního benzínu, vznikajícího jako vedlejší produkt pyrolýzy uhlovodíků se provádí hydrodealkylací alkylaromátů na benzen vysoké čistoty a současně hydrokrakováním obsažených nearomátů na nasycené C_1 až C_4 uhlovodíky, zejména etan, vhodné jako surovina pro pyrolýzu, při teplotách 570 až 650 °C a tlaku 5,0 až 6,5 MPa na katalyzátoru, jehož aktivní složkou je kysličník chromitý na alumině a za přítomnosti plynu s obsahem vodíku, přičemž se na katalyzátor uvádí frakce pyrolýzního benzínu hydrogenované do 1. stupně, obsahující vedle C_6 až C_8 aromatických uhlovodíků C_5 až C_8 nasycené a olefinické uhlovodíky v množství 1 až 15 % hm., společně s vodíkem v množství 20 až 30 kmol H_2 /t, suroviny při zatížení 0,2 až 0,35 t suroviny na t katalyzátoru a hodinu, načež se z reakční směsi oddělí C_1 až C_4 uhlovodíky a dále se destilačně získá benzen vysoké čistoty a nezreagovaný aromatický zbytek se recykluje zpět do nástřiku. Frakce pyrolýzního benzínu použitá pro výrobu benzenu vysoké čistoty obsahuj část C_5 uhlovodíků, která přechází do této frakce při destilačním oddělování C_5 frakce ze surového pyrolýzního benzínu, výhodně při tlaku 220 kPa, teplotách 65 až 68 °C, na hlavě a 134 až 137 °C ve spodku. Při těchto podmínkách nedochází ke ztrátám izoprenu do této frakce. Frakce pyrolýzního benzínu použitá pro výrobu benzenu vysoké čistoty může však obsahovat veškeré C_5 uhlovodíky z pyrolýzního

benzinu hydrogenované do 1. stupně, nebo se k ní mohou přidat C_5 až C_8 nearomatické nasycené a olefinické uhlovodíky i z jiného zdroje, než je pyrolýzní benzin.

To platí zejména o etanu, který je ve vysokotlakém odplynu zastoupen nejvíce a z něhož na pyrolýze vzniká až 90 % etylénu. Nasycené uhlovodíky C_2 až C_4 oddělené nízkoteplotně z vysokotlakého odplynu je možno využívat pro pyrolýzu.

Složení vysokotlakého odplynu je například následující:

	mol. %
metan	35 až 50
etan	30 až 55
propan	9 až 15
C_4 alkany	1 až 3

Další podmínka vysokého účinku podle tohoto postupu spočívá ve snaze nadále využívat z C_5 frakce cenný izoprén. Bylo zjištěno, že lze na běžném rektifikačním zařízení získávat C_5 frakci se zvýšeným obsahem izoprénu tak, že část C_5 uhlovodíků s vyšším bodem varu zůstává v destilačním zbytku, aniž by do destilačního zbytku přecházel izoprén. Tímto způsobem lze cca 20 procent C_5 uhlovodíků převádět do BTX frakce. Přitom je možné podle situace na trhu s izoprénem převádět do destilačního zbytku záměrně i část izoprénu. Zvýšení koncentrace izoprénu je výhodné pro přepravu i pro zpracování C_5 frakce.

Podobným způsobem je možno přimíchávat k surovině pro hydrodealkylaci na výrobu benzenu C_5 až C_8 nearomatické nasycené nebo olefinické uhlovodíky z jiného zdroje než je pyrolýzní benzin a procesem hydrokrakování, probíhající souběžně s hydrodealkylací aromátů je převáděn prakticky kvantitativně na nasycené uhlovodíky C_1 až C_4 , bez narušení průběhu procesu hydrodealkylace aromátů na benzen.

Hydrokrakováním C_5 uhlovodíků obsažených v pyrolýzním benzínu a využitím vzniklých C_2 až C_4 uhlovodíků pro pyrolýzu je dosaženo efektivnějšího zhodnocení vstupních surovin použitých pro pyrolýzu. Způsob provedení a účinek vynálezu je zřejmý z následujícího příkladu.

Příklad

Provoz rektifikační kolony pro oddělování nehydrogenované C_5 frakce z pyrolýzního benzínu v režimu, kdy C_5 uhlovodíky nepřechází do destilačního zbytku a v režimu, kdy část C_5 uhlovodíků zůstává v destilačním zbytku.

	Provoz bez C ₅ uhlovodíků v dest. zbytku		Provoz s částí C ₅ uhlovodíků v dest. zbytku	
Tlak, kPa př.	219,5		216	
Teplota				
— na hlavě kolony, °C	71,0		67,5	
— na spodku kolony	139,0		135,5	
Refluxní poměr	4,2		4,8	
Distribuce C ₅ uhlovodíků mezi destilát a zbytkem, mol. %	destilát	zbytek	destilát	zbytek
C ₅ uhlovodíky celkem	99,3	0,7	83,1	16,9
izoprén	100,0	0,0	99,3	0,7
trans 1,3-pentadien	100,0	0,0	88,0	12,0
cis 1,3-pentadien	96,2	3,8	68,9	31,1
cyklopentan	91,1	8,9	7,2	92,8
cyklopenten	96,5	4,5	45,1	54,9
cyklopentadien	99,0	1,0	65,7	14,3

Provoz jednotky pro výrobu benzenu vysoké čistoty na surovinu bez C₅ uhlovodíků
a s obsahem C₅ uhlovodíků

	Provoz bez C ₅ uhlovodíků		Provoz na směs C ₅ uhlovodíků a BTX frakce	
Obsah C ₅ uhlovodíků ve směsi, % hm.	0,1		5,0	
Tlak, MPa	5,3		5,3	
Zatížení katalyzátoru t surovi- ny/h, t katalyzátoru	0,215		0,226	
Δ t na reaktorech, °C chem.	84		95	
spotřeba vodíku kmol H ₂ /t BTX frakce	20,5		22,1	
Výtěžek benzenu vztažený na pyrolýzní benzin, % hm.	40,2		40,3	
Množství C ₁ až C ₄ nasycených uhlovodíků v odplynu vztaže- ných na 1 tunu pyrolýzního benzinu, kg.				
C ₁ až C ₄ celkem	253,2		288,4	
metan	99,5		110,4	
etan	113,0		130,0	
propan	36,3		42,8	
C ₄ alkany	4,4		5,2	
Produkce C ₁ až C ₄ nasycených uhlovodíků z C ₅ uhlovodíků:				
	metan	kg/t PyBi	10,9	
	etan	kg/t PyBi	17,0	
	propan	kg/t PyBi	6,5	
C ₁ až C ₄ celkem	kg/t PyBi	35,2	C ₄ alkany	kg/t PyBi 0,8

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování pyrolýzního benzinu, vznikajícího jako vedlejší produkt pyrolýzy uhlovodíků hydrodealkylací alkylaromátů na benzen vysoké čistoty a současně hydrokrakováním obsažených nearomátů na nasycené C₁ až C₄ uhlovodíky, zejména etan, vhodné jako surovina pro pyrolýzu, při teplotách 570 až 650 °C a tlaku 5,0 až 6,5 MPa na katalyzátoru, jehož aktivní

složkou je kysličník chromitý na alumině a za přítomnosti plynu s obsahem vodíku, vyznačený tím, že se na katalyzátor uvádí frakce pyrolýzního benzinu hydrogenovaná do 1. stupně obsahující vedle C₆ až C₈ aromatických uhlovodíků C₅ až C₈ nasycené a olefinické uhlovodíky v množství 1 až 15 procent hm., společně s vodíkem v množ-

ství 20 až 30 kmol H₂/t suroviny při zatížení 0,2 až 0,35 t suroviny na t katalyzátoru a hodinu, načež se z reakční směsi oddělí C₁ až C₄ uhlovodíky a dále se destilačně získá benzen vysoké čistoty a nezreagovaný aromatický zbytek se recykluje zpět do nástríku.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že frakce pyrolýzního benzinu použitá pro výrobu benzenu vysoké čistoty obsahuje část C₅ uhlovodíků, která přechází do této frakce při destilačním oddělování C₅ frakce ze surového pyrolýzního benzinu, výhod-

ně při tlaku 220 kPa, teplotách 65 až 68 °C na hlavě a 134 až 137 °C ve spodku.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že frakce pyrolýzního benzinu použité pro výrobu benzenu vysoké čistoty obsahuje veškeré C₅ uhlovodíky z pyrolýzního benzinu hydrogenované do 1. stupně.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že k frakci pyrolýzního benzinu, použité pro výrobu benzenu, se přidávají C₅ až C₈ nearomatické nasycené a olefinické uhlovodíky z jiného zdroje, než je pyrolýzní benzin.