



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255695

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 G 63/04

(22) Přihlášeno 18 06 86

(21) PV 4494-86.V

(40) Zveřejněno 16 07 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV, LEDEKERER JAROMÍR ing. CSc.,
TEPLICE

(54) Způsob výroby benzenu z produktů katalytického reformování

Řešení se týká způsobu výroby benzenu z produktů katalytického reformování termickým štěpením za přítomnosti vodní páry a následující hydrodealkylací hydrogenačně rafinované frakce produktu termického štěpení na oxidu chromitém na alumině, při němž se termickému štěpení podrobí směs reformátu vroucího v rozmezí 30 až 220 °C nebo jeho frakce a ulovodíková směs vroucí v rozmezí bodu varu 20 až 360 °C s hmotnostním poměrem reformátu k uhlovodíkové směsi 1:5 až 50.

Vynález se týká výroby čistého benzenu z produktů katalytického reformování benzinových frakcí, přičemž se reformát nejprve termicky štěpí a pak C_6 a C_9 aromáty bohatá frakce se katalyticky hydrodealkyluje.

Čistý benzen je trvale základní surovinou pro řadu petrochemických výrobků a ve světě je ho nedostatek, což způsobuje, že se ekonomickými stávají i kombinace procesů vedoucí k jeho výrobě.

Hlavním zdrojem pro výrobu benzenu zůstává produkt pyrolýzy ropných benzinů, případně ropných frakcí středního bodu varu (motorová nafta). Zdrojem přestal být katalytický reformát, v němž bývá jen několik procent benzenu a reformování benzenových řezů dává špatné výtěžky a maximálně 10 až 15 % benzenu v produktu. Zvažují se však hydrodealkylace vyšších aromatů C_7 až C_9 získaných z aromatických koncentrátů extrakcí rozpouštědly, např. dietylglykolem, a někdy se také provozně realizují. Takto izolované aromáty však mohou obsahovat vedle vody také dietylenglykol, příp. produkty jeho rozkladu. Tyto nečistoty působí korozivně, koksotvorně a deaktivují katalyzátor pracující při teplotách přes 600 °C. Hydrodealkylace vyšších aromatů je náročná i na spotřebu cenného vodíku pod tlakem, jehož se pro C_7 až C_9 aromáty spotřebuje cca 200 až 600 m³N/t podle uhlíkového čísla.

Přitom v alkylaromátech převažují metylhomology dávající především metan jako vedlejší produkt.

Vynález řeší způsob výroby benzenu z produktů katalytického reformování termickým štěpením při 700 až 850 °C za přítomnosti páry, přičemž se z plynného produktu vyisluje benzin, který se dále hydrogenačně rafinuje od dienu, vinylbenzenů a indenů a produkt hydrogenace se redestiluje na frakci s rozmezím teplot varu 60 až 180 °C, obsahující převážně C_6 až C_9 monocyklické aromáty a tato frakce se pak katalyticky hydrodealkyluje na katalyzátoru, kterým je oxid chromu a hliníku a z reakčního produktu se vyisluje čistý benzen tak, že termickému štěpení za přítomnosti vodní páry se podrobí produkt katalytického reformování benzinu s oktanovým číslem výzkumnou metodou 88 až 98, vroucí v rozmezí 30 až 220 °C nebo jeho frakce vroucí do 170 °C, případně v rozmezí 70 až 170 °C ve směsi s uhlovodíkovými směsami vroucími v rozmezí teploty bodu varu 20 až 360 °C v hmotnostním poměru reformátu k uhlovodíkové směsi 1:5 až 50. Výhodně se katalytický reformát mísí před termickým štěpením s primárním benzinem vroucím v rozmezí 20 až 200 °C a/nebo se střední ropnou frakcí vroucí v rozmezí 150 až 360 °C, přičemž hmotnostní poměr reformátu k ropné frakci je 1:5 až 1:20.

Z plynného produktu termického štěpení se pak o sobě známým způsobem izoluje benzin vroucí mezi 60 až 210 °C kombinací kondenzace a případně destilace, který se podrobuje hydrogenační rafinaci např. na Pd katalyzátoru při 80 až 180 °C pod tlakem 2 až 10 MPa, rafinovaný produkt se redestiluje na produkt s teplotou varu 60 až 180 °C, který se katalyticky hydrodealkyluje při teplotách 550 až 650 °C pod tlakem 4 až 10 MPa na katalyzátoru obsahujícím oxidy chromu na alumině. Po izolaci benzenu se nerozštěpené alkylaromáty částečně nebo úplně vracejí do pyrolýzního benzinu nebo do jeho řezů.

Rozbor postupu výroby podle vynálezu ukazuje výhody proti stávajícím koncepcím. Ušetří se energie na izolaci řezu např. 150 až 155 °C z reformátu a na jeho extrakci, která je energeticky velmi náročná. Termické štěpení reformátu obsahujícího cca 55 až 70 % hmot. aromatů a 30 až 45 % hmot. alkanů dá při zředění vysoký výtěžek C_6 až C_9 aromatů a z alkanů vzniknou převážně C_2 až C_4 olefiny se zvýšeným výtěžkem propylenu. Poměr mezi aromáty bude posunut na stranu benzenu, případně toluenu, termickou dealkylací. Monocyklické aromáty přitom za podmínek pyrolýzy nezvyšují koksování. Hydrodealkylaci se pak podrobí aromáty se sníženými koncentracemi alkylhomologů a tím se spotřebuje méně vodíku. Vodík přitom poskytne pyrolýza alkanů.

Úplně se odstraní nebezpečí z přívodu katalytických jedů, zvláště zbytků extrakčních činidel a jejich produktů. Postup je výhodný zejména v situacích, kdy je k dispozici volná kapacita moderní pyrolýzní jednotky, v níž je energetická náročnost snížena velmi dokonalými

způsoby výměny tepla. Kapacita jednotky však je zvýšena jen o aromáty z reformátu, neboť nearomáty získávané při extrakci aromáty z reformátů se obvykle vedou také na pyrolýzu k výrobě etylenu a propylenu.

V předloženém příkladu jsou dokumentovány výhody vynálezu. Zvolené frakce a podmínky slouží k ilustraci, avšak nemají omezovat rozsah nároků.

P ř í k l a d

Katalytickým reformováním těžkého benzinu se připravil kapalný produkt, jehož analýzy jsou uvedeny v tabulce 1.

Reformát se smísil v 10 až 20% koncentraci s lehkým benzinem obsahujícím převážně C_6 uhlovodíky s rozmezím teploty bodu varu 60 až 90 °C, prakticky prostým benzenem. Lehký benzin se použil pro přesné a správné sledování přeměn C_6 až C_8 aromátů z reformátu.

Směsi se termicky štěpily při 790 až 830 °C za přítomnosti vodní páry v poměru $m_{H_2O}:m_{CH_4} = 0,7$ při zdržné době menší než 1 s. Tlak na výstupu byl 30 kPa.

V tabulce 2 jsou uvedeny poměry BTX v produktech termického rozkladu reformátu a vliv teploty a zředění na úroveň termické dealkylace aromátů z reformátu.

Destilačně se izolovala frakce 65 až 165 °C z benzinu a po hydrogenačním odstranění diénů, vinylbenzenů a indenů se známým způsobem hydrodealkylovala při 630 °C pod tlakem 5,5 mPa na katalyzátoru $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ za přítomnosti vodíku na čistý benzen, např. na jednotce Pyrotol.

Byla dále provedena řada pyrolýzních pokusů směsí reformátu s celými ropnými benziny a těžkými benziny. Poměry B:T:X u produktů pyrolýzy při uvedených teplotách s lehkým benzinem se prakticky nelišily od poměrů dosažených bez přidavku reformátu. Zvýšený vznik těžkých podílů pyrolýzy nebyl zaznamenán.

T a b u l k a 1

Produkt katalytického reformování

d_{20}	0,792	složení hmot.	
dest. křivka zač. °C	51	nearomáty	
10 % obj. do °C	84	benzen	2,2
50 % obj. do °C	126	toluen	16,5
95 % obj. do °C	174	C_8 -aromáty	17,1
konec °C/% obj.	204/99	C_9 -aromáty	22,6

T a b u l k a 2

Poměry BTX v produktech termického rozkladu reformátu[†] a jeho směsí s lehkým benzinem

Ředění s lehkým benzinem (hmotnostní poměr reformátu k benzínům)	samotný reformát	1:4	1:9
	B:T:X	B:T:X	B:T:X
teplota 790 °C	12,8:44,9:42,3	27,0:40,5:32,5	35,7:39,3:25,0
teplota 830 °C	18,9:41,5:39,6	33,3:36,7:30,0	45,5:36,4:18,1

[†]B:T:X = 6,1:46,1:47,8

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby benzenu z produktu katalytického reformování termickým štěpením při 700 až 850 °C za přítomnosti vodní páry, přičemž se z plynného produktu vyizoluje benzin, který se dále hydrogenačně rafinuje od dienů, vinylbenzenů a indenů a produkt hydrogenace se redestiluje na frakci s rozmezím teplot varu 60 až 180 °C, obsahující převážně C₆ až C₉ monocyklické aromáty a tato frakce se pak katalyticky hydrodealkyluje na katalyzátoru, kterým se oxid chromu a hliníku a z reakčního produktu se vyizoluje čistý benzen, vyznačený tím, že termickému štěpení za přítomnosti vodní páry se podrobí produkt katalytického reformování benzinu s oktanovým číslem výzkumnou metodou 88 až 98, vroucí v rozmezí 30 až 220 °C nebo jeho frakce vroucí do 170 °C, popřípadě v rozmezí 70 až 170 °C ve směsi s uhlovodíkovými směsami vroucími v rozmezí teploty bodu varu 20 až 360 °C v hmotnostním poměru reformátu k uhlovodíkové směsi 1:5 až 50.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se katalytický reformát mísí před termickým štěpením s primárním benzinem s rozmezím teplot varu 20 až 200 °C, nebo/a se střední ropnou frakcí vroucí v rozmezí 150 až 360 °C, přičemž hmotnostní poměr reformátu k ropné frakci je 1:5 až 1:20.