



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223 126

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 25 11 81

(21) PV 8650-81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 15/04

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 01 04 84

(75)

Autor vynálezu NAVARA MILAN ing., LITVÍNOV
ZELENKA JAN ing., LITVÍNOV
TEJML JAN, LITVÍNOV

(54) Způsob výroby benzenu vysoké čistoty

Vynález se týká způsobu výroby benzenu čistoty nejméně 99,92 % hmot. z aromatické frakce pyrolýzního benzínu hydrodealkylací při teplotě 570 až 650 °C a tlaku 5,0 až 6,5 Mpa za přítomnosti vodíkového plynu a katalyzátoru obsahujícího kysličník chromitý na slumině a následující rektifikací, při němž se podrobí hydrodealkylací hydrogenovaná aromatická frakce pyrolýzního benzínu obsahující C₆ až C₉ aromáty a pouze malé množství C₁₀ nearomátů, výhodně 1 %, oddělené rektifikací, výhodně při tlaku 20 až 28 kPa, teplotě v hlavě kolony 64 až 75 °C a ve spodku kolony 154 až 165 °C. Etan vznikající hydrodealkylací je možno zavádět do porolýzy C₁ a C₃ uhlovodíky je možno zavádět na nízko-temperaturní rozdělení a nedealkylovaný zbytek se recykluje.

Vynález se týká výroby benzenu vysoké čistoty min. 99,92 % hm. z aromatů obsažených v pyrolýzním benzínu postupem katalytické hydrodealkylace při teplotě 570 - 650 °C, tlaku 5,0 - 6,5 MPa na katalyzátoru, jehož aktivní složkou je kysličník chromitý na alumině. Postup výroby benzenu vysoké čistoty z produktu pyrolýzy uhlovodíků je založen na zpracování aromatické, tzv. BTX frakce z pyrolýzního benzínu, jenž vzniká jako vedlejší produkt při výrobě etylénu postupem pyrolýzy plyných uhlovodíků, např. metanu, etanu a LPG a kapalných uhlovodíků, např. benzínu, petroleje, plynového oleje, vakuového oleje, při teplotách 740 až 860 °C. Pyrolýzní benzin je směs kapalných uhlovodíků s 5 až 10 uhlíky v molekule a rozmezí destilační křivky přibližně 45 až 190 °C.

Pyrolýzní benzin se nejdříve hydrogenuje do 1. stupně za účelem odstranění nejreaktivnějších uhlovodíků jako jsou diolefiny a styreny, které způsobují vznik pryskyřic a nestabilitu surového pyrolýzního benzínu. Hydrogenace probíhá ve směšené fázi při teplotách 57 až 200 °C, tlaku cca 4,3 MPa na katalyzátoru, jehož aktivní složkou je paládium na alumině. Z hydrogenovaného pyrolýzního benzínu se nejdříve rektifikačně oddělí nearomatická C₅ frakce a na další destilační koloně se jako hlavový produkt získává tzv. BTX frakce, tj. benzen, toluen, xylenová frakce, ze které se vyrábí benzen vysoké čistoty. Oddělení BTX frakce probíhá ve vakuové koloně např. při tlaku 20 až 28 kPa a teplotách například 56 až 60 °C na hlavě kolony a 140 až 143 °C ve spodku kolony. Destilační zbytek, tzv. C₉₊ frakce se používá jako komponenta pro motorová paliva, případně se používá jako chemická surovina.

Složení pyrolýzního benzínu a tedy i BTX frakce závisí na ostrosti režimu pyrolýzy, typu a původu pyrolyzované suro-

viny. Složení BTX frakce se pohybuje v tomto rozmezí :

| | | |
|----------------------------|---------|------------|
| C ₅ uhlovodíky, | % hmot. | max. 1 |
| C ₆ nearomáty, | % hmot. | 3,5 - 16,7 |
| C ₇ nearomáty, | % hmot. | 2,5 - 8,4 |
| C ₈ nearomáty, | % hmot. | 1,4 - 5,1 |
| benzen, | % hmot. | 32 - 47 |
| toluen, | % hmot. | 24 - 28 |
| C ₈ aromáty, | % hmot. | 14 - 16 |
| C ₉ nearomáty, | % hmot. | max. 1 |

Z této frakce se vyrábí benzen vysoké čistoty postupem, jenž je založen na třech typech reakcí, jež probíhají při teplotách 570 až 650 °C, tlaku 5,0 až 6,5 MPa na chromovém katalyzátoru v systému vodíkového okružního plynu. V tomto reakčním systému probíhá hydrodesulfurace sírných sloučenin obsažených v surovině ze vzniku H₂S, hydrokrakování C₅ až C₉ nearomátů za vzniku směsi lehkých uhlovodíků C₁ až C₄, v nichž převládá metan a etan a hydrodealkylace toluenu a C₈ aromátů.

Všechny tyto reakce jsou hydrogenační a tedy exotermní. Hlavní podíl vodíku se spotřebovává při hydrokrakování nearomátů, chemická spotřeba vodíku tedy roste s rostoucím obsahem nearomátů v BTX frakci.

Benzen vysoké čistoty se z reakčního produktu získává rektifikací. Nejdříve se z reakční směsi oddělí nearomáty na stabilizační koloně a aromatický zbytek, jenž obsahuje převážně benzen a část toluenu a C₈ aromátů se nastříkuje do další kolony, kde při atmosferickém tlaku odchází jako hlavový produkt benzen vysoké čistoty a jako destilační zbytek odchází tzv. vratné aromáty, které se vrací zpět do nástřiku reakční části.

Destilační zbytek kolony, na níž je získávána BTX frakce, obsahuje významné množství C₉ aromátů.

Bylo zjištěno, že při ostré pyrolýze uhlovodíkových surovin pocházejících z rop, probíhající při 760 až 860 °C je výtěžek C_9 aromátů srovnatelný s výtěžkem C_8 aromátů a dosahuje 8 až 9 % hmot. vztaženo na pyrolýzní benzin. Dále bylo zjištěno, že v C_9 aromátech převládají etyltolueny. Podíl jednotlivých skupin C_9 aromátů po hydrogenaci je následující:

| | |
|-----------------------|---------|
| i, n propylbenzeny, % | 10 |
| o, m, p etyltolueny | 50 - 60 |
| trimethylbenzeny | 20 |
| indan | 10 - 17 |
| inden | 1 - 3 |

Dále bylo zjištěno, že vedle C_9 aromátů, které tvoří podstatnou část tj. 50 až 60 % hmot. tzv. C_{9+} frakce je součástí této frakce asi 20 % hmot. C_{10} aromátů a zbytek je tvořen $C_{10} - C_{11}$ aromáty. Výtěžky C_{10} a C_{11} nearomátů vzniklých přímo při pyrolýze jsou velmi nízké a pohybují se v desetinách % hmot. vztaženo na pyrolýzní benzin. Tyto nearomaty jsou zastoupeny především dekanem a undekanem, jejichž obsah v C_{9+} frakci je asi 1 % hmot.

V C_{9+} frakci jsou však ve významné míře zastoupeny hydroderiváty dicyklopentadienu, které vznikají hydrogenací dicyklopentadienu při hydrogenaci pyrolýzního benzínu do 1. stupně. Dicyklopentadien není obsažen v produktech pyrolýzy, ale vzniká postupně dimerizací cyklopentadienu, jenž je v produktech pyrolýzy obsažen ve významném množství. Důležitou vlastností hydroderivátů dicyklopentadienu je, že jejich bod varu je vyšší než bod varu většiny C_9 aromátů a na tomto zjištění je založena možnost oddělit C_9 aromáty od C_{10} aromátů a zejména od C_{10} nearomátů jednoduchým způsobem destilací na běžném zařízení.

Dále bylo zjištěno a pokusem na provozním zařízení ověřeno, že z C_9 aromátů lze rovněž hydrodealkylací získávat benzen vysoké čistoty a to rovněž na katalyzátoru jehož aktivní složkou je kysličník chromitý na alumině a za podobných provozních podmínek jako při výrobě benzenu z BTX frakce bez obsahu

C₉ aromátů.

Způsob výroby benzenu vysoké čistoty z aromatické frakce pyrolýzního benzínu, vznikajícího při pyrolýze uhlovodíkové sfuroviny při 760 až 860 °C a následující hydrogenaci, hydrodealkylaci při teplotě 570 až 650 °C a tlaku 5, 0 až 6,5 MPa za přítomnosti vodíkového plynu a na katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složku kysličník chromitý na alumině a následující rektifikací spočívá podle vynálezu v tom, že hydrodealkylaci se podrobí hydrogenovaná aromatická frakce pyrolýzního benzínu, obsahující C₆ až C₉ aromáty a 0,2 až 2,5 % hmot. C₁₀ nearomátů oddělená rektifikací při tlaku na příklad 20 až 28 kPa a teplotě v hlavě kolony 64 až 75 °C a ve spodku kolony 154 až 165 °C. C₁ až C₃ uhlovodíky vznikající hydrodealkylací je možné s výhodou zavádět do nízkoteplotního dělení a podle okolností je využívat pro pyrolýzu případně jiné účely. ^{Zbytek se} ~~Nedealkylovaný~~ kycykluje. V C₉ aromátech převládají aromáty s jednou nebo dvěma alkylovými skupinami. Kinetika hydrodealkylace těchto aromátů je podobná kinetickému chování odpovídajících C₉ aromátů, tedy etylbenzenu a xylenů. Ostatní C₉ aromáty, tedy trimethylbenzeny, indan a inden podléhají rovněž hydrodealkylaci, ale stupeň konverze těchto aromátů je za stejných podmínek nižší než u aromátů s jednou nebo dvěma alkylovými skupinami. Tato skutečnost je kompenzována tím, že všechny aromáty, které při jednom průchodu reaktory nepřejdou na benzen, se vracejí zpět do nástřiku jako tzv. vratné aromáty.

Studiem distribuce C₉ aromátů a C₁₀ nearomátů mezi destilát a zbytek bylo dále zjištěno, že lze oddestilovat až 90 % C₉ aromátů od destilátu, aniž by byly doprovázeny významným množstvím nežádoucích C₁₀ nearomátů. Ze srovnání jednotlivých C₉ aromátů vyplývá, že prakticky kvantitativně přecházejí do destilátu 1, n propylbenzeny, o, m, o etyltolueny, 1, 3, 5 trimethylbenzen a 1, 2, 4 trimethylbenzen.

Zhruba z 50 % přechází do destilátu 1, 2, 3 trimethylbenzen a indan. Inden zůstává prakticky výlučně v destilačním zbytku.

Množství C_{10} nearomátů přešlých společně s C_9 aromáty do destilátu je velmi malé a vzrůstá s podílem C_9 aromátů v destilátu. Při oddestilování 90 % C_9 aromátů do destilátů je podíl C_{10} nearomátů v destilátu asi 10 %, vztaženo na sumu C_9 aromátů přešlých do destilátu.

Přítomnost C_{10} nearomátů zejména hydroderivátů dicyklopentadienu v aromatické frakci určené k výrobě benzenu je nežádoucí vzhledem k tomu, že chemická spotřeba vodíku pro hydrokrakování těchto uhlovodíků je velmi vysoká a dále proto, že tyto uhlovodíky podléhají za uvedených provozních podmínek ve vyšší míře kokeování ve srovnání s nižšími nearomáty.

Vzhledem k relativně malému podílu C_{10} nearomátů, které doprovázejí C_9 aromáty v případě, že jsou odháněny do BTX frakce, je chemická spotřeba vodíku stejná nebo mírně nižší, vztaženo na BTX frakci.

Rozhodujícím účinkem je, ale absolutní zvýšení výtěžku benzenu z pyrolýzního benzínu, které při zpracování C_9 aromátů představuje zvýšení. Tímto způsobem je dosaženo podstatně lepšího zhodnocení pyrolýzního benzínu. Využitím C_9 aromátů pro výrobu benzenu vysoké čistoty vzniká hydrodealkylací etyltoluenů odpovídající množství etanu. Tento etan se vrací k pyrolýze na etylenovou jednotku, kde přímo zvyšuje množství vyrobeného etylenu, který je nejžádanějším produktem etylenové jednotky. Způsob provedení a účinek vynálezu je zřejmý z následujícího příkladu.

Příklad

Provoz rektifikační kolony pro oddělování aromatické BTX frakce z hydrogenovaného pyrolýzního benzínu v režimu, kdy nejsou C_9 aromáty odháněny do destilátu a v režimu, kdy C_9 aromáty přechází do destilátu.

| | provoz bez C ₉ aromátů v destilátu | provoz s C ₉ aromáty v destilátu |
|--|---|---|
| ----- | | |
| Tlak v zásobníku zpětného toku, kPa abs. | 20 | 20 |
| Teplota na hlavě kolony, °C | 58 | 66 |
| Teplota ve spodku kolony, °C | 142 | 154 |
| Refluxní poměr | 1,0 | 0,8 |
| Výtěžek BTX frakce vztažený na pyrolýzní benzin, % hmot. | 60,7 | 68,4 |
| Výtěžek C ₉₊ frakce, vztažený na pyrolýzní benzin, % hmot. | 15,0 | 6,7 |
| Obsah C ₉ aromátů v destilátu, % hmot. | 0,9 | 9,7 |
| Podíl C ₉ aromátů v destilátu, % mol. | 4,0 | 86,5 |
| Obsah C ₁₀ nearomátů v destilátu, % hmot. | 0,0 | 0,95 |
| Podíl C ₉ aromátů ve zbytku, % mol. | 96,0 | 13,0 |
| Podíl C ₁₀ nearomátů v destilátu, % mol. | 0,0 | 15,0 |
| Podíl C ₁₀ nearomátů ve zbytku, % mol. | 100,0 | 85,0 |
| ----- | | |

Provoz jednotky pro výrobu benzenu vysoké čistoty na surovinu bez obsahu C₉ aromátů a s obsahem C₉ aromátů.

| | Provoz bez C ₉ aromátů v surovině | Provoz s C ₉ aromáty v surovině |
|---|--|--|
| Obsah C ₉ aromátů v surovině, % hmot. | 0,9 | 9,7 |
| Zatížení katalyzátoru t suroviny/h t katalyzátoru | 0,202 | 0,226 |
| Poměr okružní plyn/nástřík, t/t | 1,17 | 1,04 |
| Poměr H ₂ / aromáty za reakční části, mol/mol | 10,6 | 9,3 |
| Chem. spotřeba vodíku k mol H ₂ /t suroviny | 20,5 | 20,8 |
| Adiabatický ohřev, °C | 171 | 183 |
| Konverze aromátů | 71,3 | 68,5 |
| Tlaková ztráta reakční části, kPa | 159 | 164 |
| t na reaktorech, °C | 78,6 | 91 |
| Výtěžek benzenu, vztažený na pyrolyzní benzin, % hmot. | 38,3 | 42,9 |
| Čistota benzenu, % hmot. | 99,98 | 99,98 |

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby benzenu vysoké čistoty z aromatické frakce pyrolýzního benzínu, vznikajícího pyrolýzou uhlovodíkové suroviny při 760 až 860 °C a následující hydrogenací, hydrodealkylací při teplotě 570 až 650 °C a tlaku 5,0 až 6,5 MPa za přítomnosti vodíkového plynu a na katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složku kysličník chromitý na alumině a následující rektifikací, vyznačený tím, že hydrodealkylaci se podrobí hydrogenovaná aromatická frakce pyrolýzního benzínu, obsahující C₆ až C₉ aromáty a 0,2 až 2,5 % hm. C₁₀ nearomátů, oddělená rektifikací při tlaku 20 až 28 kPa, teplotě v hlavě kolony 64 až 75 °C a ve spodku kolony 154 až 165 °C.