



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

200 679
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 27 02 78
(21) PV 1225-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 4/20
C 07 C 15/02

(40) Zverejnené 31 01 80
(45) Vydané 30 04 83

(75)
Autor vynálezu JAROŠEK KAROL ing., NOVÁKY, KOPERNICKÝ IVAN RNDr.ing., BRATISLAVA
BENZÍR ŠTEFAN ing. a POGORIELOV KONŠTANTÍN ing., PRIEVIDZA

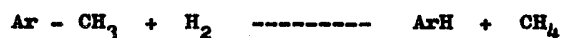
(54) Spôsob prípravy nesubstituovaných aromatických uhl'ovodíkov

1

Vynález rieši prípravu nesubstituovaných aromatických uhl'ovodíkov hydrogenačnou dealkyláciou alkylsubstituovaných aromatických a naftenických uhl'ovodíkov využitím tepla pyroplynu z pyrolýzy ropy, ropných frakcií a uhl'ovodíkov. Zmes aromatických uhl'ovodíkov, najmä BTX-frakcia, naftalén, a jeho alkylované homológy sa oddeľujú pri spracovaní ropy v rafinériách a vzniká tiež pri pyrolýze ropy, ropných frakcií a uhl'ovodíkov ako vedľajší produkt pri výrobe C₁ až C₆ uhl'ovodíkov.

Zo zmesi arómatov je výhodné extrahovať pri väčšom množstve benzén, xylény, príp. naftalén, ktoré sú ďalej spracovateľné. Ďalšie aromatické uhl'ovodíky, najmä toluén a metyl-naftalény nemajú širšie použitie a je potrebné ich zo zmesi oddeliť a zhodnotiť iným spôsobom.

V súčasnej dobe je vo svete vyvinutých niekoľko technologických postupov, spracúvajúcich alkylované aromatické uhl'ovodíky, najmä toluén na benzén, príp. metylan-naftalén na naftalén hydrogenačnou dealkyláciou:



resp. na benzén a xylén kombináciou dealkylácie a alkylácie (tzv. "Xylenesplus" proces):



Hydrogenačné dezalkylačné procesy sú:

- katalytické na báze kyslíčnikov prechodných kovov (Houdry Litel, UOP Pyrotel, Soheli Bextrol atď.)
- termické bez katalyzátorov pri teplote 600 až 800°C a tlaku 3 až 6 MPa (HDA proces, THD proces atď.).

Ich spoločným znakom je vysoká náročnosť na prevádzkové náklady. Hydrogenácia sa uskutočňuje s komprimovaným vodíkom, alebo vodík obsahujúcim plynom v niekoľkonásobnom prebytku.

Pri pyrolytickej výrobe uhľovodíkov z ropy, resp. jej frakcií na ochladenie pyroplynu sa reaktorom sa používa u niektorých procesov (napr. HTP proces Hoechst) kvenčovanie aromatickými olejmi, ktoré sú tepelne stálejšie ako benzíny a pri teplote do 1 200°C sa prakticky nerozkladajú. Aromatické oleje, prevažne BTX-frakcia sa pri nastreknutí úplne odparia, pričom odoberá pyroplynu príslušné výparné teplo. Po kondenzácii arómatov pri ochladení pyroplynu chladiacou vodou sa väčšia časť vracia na skrápanie a časť sa odvádza ako vedľajší výrobok z pyrolýzy.

Pri tomto technologickom procese, ale aj iných, kde sa používa prudkému ochladeniu pyroplynu vody, sa nezhodnocuje vysoký tepelný obsah pyroplynu v teplotách 800 až 1 300°C a ani iným spôsobom sa nevyužíva teplotný spád 1 300 až 600°C.

Vysokú teplotnú hladinu na začiatku chladiacej zóny využíva predmet vynálezu, podľa ktorého sa k ochladeniu pyroplynu použije substituovaných aromatických a naftenických uhľovodíkov v skrápacom systéme pyrolýzneho procesu. Hydrogenačná dezalkylácia alkylsubstituovaných aromatických a naftenických uhľovodíkov, s výhodou alkylderivátov benzénu a naftalénu, prebieha s využitím energie pyroplynu u vysokotepeľných pyrolýz skrápanie uvedeného pyroplynu o teplote 500 až 1 300°C aromatickým olejom s obsahom alkylsubstituovaných aromatických a naftenických uhľovodíkov na teplotu 200 až 600°C a následným delením arómatov po ich kondenzácii s pyroplynu a oddelení vody.

S výhodou sa hydrogenačná dezalkylácia skrápaním aromatickým olejom uskutočňuje do teplôt 400 až 600°C a plyn sa vedie do frakcionátora, kde sa oddeľujú ochladzovaním ťažšie frakcie arómatov. Tepelného spádu do 150°C sa využíva s výhodou k výrobe pary. Na výstupe z frakcionátora má pyroplyn teplotu 60 až 100°C a odvádza sa do chladičov na kondenzáciu. Vykondenzovaná BTX-frakcia sa oddelí v deliči fázy od vody a odvádza sa do zariadenia na oddelovanie benzénu. Predné a zadné podiely po oddelení benzénu sa vracajú nazad do skrápacieho systému.

Z ťažších frakcií získaných vo frakcionátore sa s výhodou dajú izolovať nesubstituované arómaty, najmä naftalén na špeciálnom zariadení.

Za týchto podmienok (800 až 1 300°C, 0,12 MPa, 18 až 22 % obj. H₂) dochádza k čiastočnej hydrogenačnej dezalkylácii alkylsubstituovaných uhľovodíkov, napr. toluén, metyl-cyklohexán, xylénov na benzén. Pri neustálom obhacovaní skrápacieho oleja s alkylsubstituentami, najmä toluénom a sa kondenzáciou odvádzaním časti aromatického

oleja obohateného o benzén, je možné vyrábať účinne na uvedenom pyrolyznom procese s alkylsubstituovaných arómátov nesubstituované arómáty, najmä v priemyselnom merítku benzén hydrogenačnou dezalkyláciou toluénu.

Podstatu vynálezu osvetľuje obrázok, kde je schématicky znázornený proces hydrogenačnej dezalkylácie arómátov pri pyrolyze ľahkého benzínu:

Horúce plyny z pyrolyzy o teplote 500 až 1 300°C sa privádzajú vedením 1 do skrápania 2, kde sa ochladia aromatickým olejom 4 s prídavkom alkylsubstituovaných derivátov 16, s výhodou čistými alkylsubstituovanými arómátmi a/alebo nafténmi na teplotu 200 až 600°C. Pyroplyny s odparenými arómátmi sú vedené vedením 3 na delenie 5, kde sa oddelujú ťažšie arómáty 8, z ktorých s výhodou sa separujú ťažšie nesubstituované arómáty. Spätným tokom aromatického oleja 6 sa udržiava teplota pri delení v rozmedzí teplôt 20 až 200°C. Pyroplyn s obsahom arómátov sa ďalej vedením 7 dostáva do ochladzacej sekcie 9, kde z neho pri teplote 10 až 70°C vykondenzováva voda a aromatické uhľovodíky a postupuje vedením 11 na ďalšie spracovanie. Kondenzát vedením 10 postupuje do deliča fáz 12, kde sa oddeluje vodná fáza 13 od aromatického oleja 14, ktorý sa recirkuluje vedením 4 a 6 a časť 15 je odvádzaná na separáciu benzénu.

Príklady prevedenia

Príklad 8. 1

Pri vysokotepelnej pyrolyze benzínu (HTP proces) štiepením ľahkého benzínu na destilačnom rozmedzí 30 až 120°C vzniká pyroplyn o zložení:

vodík	18 až 22 % mol.	kyslíčník uhoľnatý	8 až 10 mol.
kyslíčník uhličitý	8 až 12 % mol.	metán	7 až 10 % mol.
etylén	5 až 8 % mol.	acetylén	5 až 8 % mol.
voda	45 až 50 % mol.		

pri teplote 1 200°C a tlaku 0,13 MPa. Na ochladenie pyroplynu a tým zastavenie chemických reakcií prebiehajúcich v ňom sa používa ľahký arómátový olej o zložení:

benzén	30 až 40 % mol.	toluén	30 až 40 % mol.
vyššie arómáty	10 až 20 % mol.	benzín	5 až 10 % mol.

Ochladenie pyroplynu na 600°C sa dosiahne splynením ľahkého arómátového oleja a dezalkyláciou jeho alkylovanej časti. Ďalšie ochladenie pyroplynu sa uskutočňuje cirkulačným ťažkým arómátovým olejom o strednom bode varu 250 až 350°C na teplotu 250°C. Vo frakcionačnej časti sa pyroplyn vypiera od ťažších frakcií skrápaním cirkulačnými olejmi:

- ťažkým stredným olejom o strednom bode varu 150 až 250°C
- ľahkým stredným olejom o strednom bode varu 100 až 120°C.

V ochladzacej a kompresnej časti sa pyroplyn ochladí na 40°C a komprimuje na 1,5 MPa a vykondenzuje z neho voda a ľahký arómátový olej, ktorý po oddelení od vody má zloženie:

benzén	60 až 80 % mol.	toluén	10 až 20 % mol.
vyššie arómáty	3 až 5 % mol.	benzín	5 až 10 % mol.

Časť ľahkého aromatického oleja po kondenzácii ide na separáciu benzénu a časť po doplnení teluénom sa vracia na ochladenie pyroplynu.

Príklad 8. 2

Pri vysokotepelnej pyrolýze benzínu ako v príklade 8. 1 sa pyroplyn po ochladení na 600°C skrápa ťažkým aromatickým olejom o zložení:

benzén	0,2 až 2 % mol.	naftalén	13 až 20 % mol.
alkylnaftalény	10 až 15 % mol.	vyššie aromáty	8 až 15 % mol.
živcové podiely (maltény atď.)			60 až 70 % mol.

Ťažký aromatický olej po oddelení od pyroplynu a odvádzaní tepla, odohádza na separáciu na oddelenie naftalénu a po doplnení alkylnaftalénmi sa vracia na skrápacie.

Príklad 8. 3

Pri vysokotepelnej pyrolýze benzínu ako v príklade 8. 1 sa benzén a naftalén izoluje z cirkulačných stredných olejov frakcionažnej časti a úbytok sa dopĺňa do ľahkého a ťažkého skrápacieho oleja.

Príklad 8. 4

Pri vysokotepelnej pyrolýze ropy, ropných frakcií a/alebo uhľovodíkov sa z ťažkého aromatického oleja, ktorý vzniká ako odpad, izolujú nealkylované a alkylované aromáty, pričom alkylované aromáty sa používajú na primárne ochladenie pyroplynu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy nesubstituovaných aromatických uhľovodíkov hydrogenačnou dealkyláciou alkylsubstituovaných aromatických a/alebo naftenických uhľovodíkov, s výhodou metyl-derivátov benzénu a naftalénu, vyznačujúci sa tým, že do pyroplynu z pyrolýzy ropy, ropných frakcií a/alebo uhľovodíkov, obsahujúcim 10 až 70 % mol. vodíka o teplote 500 až 1 300°C sa nasťrekujú aromatické a/alebo naftenické uhľovodíky s obsahom 10 až 100 % mol. alkylsubstituovaných uhľovodíkov a ochladzujú ho na teplotu 200 až 600°C, ďalším ochladením pod 100°C sa získava kvapalný podiel, frakcionáciou ktorého sa získavajú nealkylované aromatické uhľovodíky a zvyšok sa recirkuluje späť na ochladenie pyroplynu.
2. Spôsob prípravy nesubstituovaných aromatických uhľovodíkov podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že do pyroplynu z vysokotepelnej pyrolýzy benzínu obsahujúcim 20 až 60 % mol. vodíka o teplote 800 až 1 300°C sa nasťrekujú monocyklické aromatické a/alebo naftenické uhľovodíky s obsahom 20 až 60 % mol. alkylsubstituovaného benzénu a cyklohexánu a ochladzujú ho na 500 až 700°C, pričom ochladenie na teplotu 200 až 400°C prebieha ďalším nasťrekovaním aromatických ťažkých olejov s obsahom 30 až 70 % mol. alkylsubstituovaných aromatických a/alebo naftenických uhľovodíkov s výhodou alkylnaftalénov.

