



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

208 575  
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita  
(22) Prihlášené 07 08 79  
(21) PV 5415 - 79

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 07 C 7/09  
//C 07 C 15/00

(40) Zverejnené 31 10 80  
(45) Vydané 01 12 83

(75)

Autor vynálezu JAROŠEK KAROL ing., NOVÁKY, POGORIELOV KONŠTANTÍN ing., PRIEVIDZA,  
NOVÁK FRANTIŠEK ing., NOVÁKY, BENZÍR ŠTEFAN ing., KRÁL BOHUMIL ing.CSc.,  
a ŠURÍKOVÁ JANA ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob izolácie aromatických uhl'ovodíkov

1

Vynález sa týka spôsobu izolácie aromatických uhl'ovodíkov zo zmesi alifatických a aromatických uhl'ovodíkov v pyroplýne, využitím deliaceho účinku zložitých azeotropných zmesí zriedených pyroplýnom pri postupnom ochladzovaní a kondenzácií uvedených zložiek v plynnom stave.

Výsledkom, predstavujúcim predmet vynálezu, je izolácia frakcie aromatických uhl'ovodíkov, navzájom oddeliteľných jednoduchou destiláciou.

Aromatické uhl'ovodíky, predovšetkým benzén a toluén sa vyrábajú jednak priamym oddeľovaním z ropy alebo úpravou jej jednotlivých frakcií (cca 80 % vo svete vyrobeného množstva) alebo vznikajú pri výrobe koksu z uhlia (cca 15 % vyrobeného množstva) a pri pyrolýze niektorých ropných frakcií ako vedľajší výrobok.

Pri výrobe benzénu, resp. ďalších aromatických uhl'ovodíkov z ropnej suroviny, základným problémom izolácie je popri vyčistení od sírnych zlúčenín oddeľovanie od alifatických uhl'ovodíkov. Alifatické uhl'ovodíky predstavujú vo väčšine delených zmesí širokú paletu zlúčenín s rôznym bodom varu, často veľmi blízkym žiadaným aromatickým uhl'ovodíkom. Z tohto dôvodu nie je možné ich vydeliť z uhl'ovodíkovej zmesi jednoduchou destiláciou. V súčasnosti sa používajú nasledovné metódy v priemyselnej praxi:  
- extrakcia rozpúšťadlom (procesy Edeleanu, Sulfone, UDEX, DMSO atď.)

208 575

- adsorpcia (procesy Hypersorption, Cyclo Adsorption, Arosorb atď.)
- extrakčná destilácia (procesy Distapex, Morphilane atď.)
- azeotropická destilácia (viaceré systémy za použitia najmä acetónu a metanolu)
- kryštalizácia (proces Newton).

Výber a účinnosť jednotlivých metód sú závislé na pomere alifatických a aromatických uhlíkovodíkov, a tiež na množstvách ich jednotlivých zložiek. Všetky tieto metódy sú náročné na investičné a prevádzkové náklady dané ich zložitou.

Jedným zo zdrojov získavania aromatických uhlíkovodíkov sú aj pyrolýzy uhlíkovodíkov, kde aromatická, resp. aromaticko-alifatická frakcia (pyrobenzín) odpadá z pyrolýzy ako bočný produkt. Čím sú podmienky pyrolýzy tvrdšie, t.j. vyššie teploty, tým je obsah arómatov v pyrobenzínovej vyšší. Pri vysokoteplotných pyrolýzách na výrobu acetylénu a etylénu sa obsah aromatickej frakcie v pyrobenzínovej pohybuje v rozmedzí 70 až 90 % váh. Spracovanie takéhoto pyrobenzínu je v zásade možné dvoma spôsobmi:

- vydelenie benzénu ako najvhodnejšej zložky vyššie uvedenými spôsobmi
- použitie pyrobenzínu na úpravu motorových benzínov (zvyšovanie oktanového čísla).

Pyrobenzín sa oddeľuje z pyroplynu chladením vodnými nepriamymi príp. priamymi chladičmi v intervale 20 až 200 °C. V procese HTP sa získava po frakcionácii olejov nepriamym a priamym chladením vodou pri spáde teplôt 80 až 40 °C spolu s vodnou fázou najprv pri normálnom tlaku a následne pri komprimovaní pyroplynu na 1,5 MPa.

Pyrobenzín sa od vody oddeľuje v dekantéroch a čiastočne sa vracia do frakcionácie olejov, resp. na primárne chladenie pyroplynu pri teplotách nad 600 °C. Spôsob manipulácie s kondenzátom pyroplynu poukazuje na rôzny pomer obsahu aromatických a alifatických uhlíkovodíkov v pyrobenzínovej v beztlakej (9:1 v prospech arómatov) a v tlakovej kondenzácii (7:1).

Spôsob izolácie aromatických uhlíkovodíkov, podstatne jednoduchší a málo náročný na zariadenie a energiu predstavuje vynález, podľa ktorého sa izolujú aromatické uhlíkovodíky z pyroplynu s obsahom zmesi alifatických a aromatických uhlíkovodíkov, s výhodou alifatickej frakcie s počtom uhlíkov v molekule 5 až 8 a aromatickej frakcie s počtom uhlíkov v molekule 5 až 8 tak, že sa oddeľujú kvapalné podiely z pyroplynu najprv postupným znižovaním teploty v rozmedzí od 100 do 10 °C pri konštantnom tlaku 0,1 až 0,11 MPa a potom postupným zvyšovaním tlaku od 0,1 MPa do 2,0 MPa pri konštantnej teplote 20 až 60 °C. Zvlášť dobré výsledky sa dosiahnú, ak postupné oddeľovanie prebieha najprv znižovaním teploty od 80 do 40 °C a potom pri zvyšovaní tlaku od 0,11 MPa do 1,5 MPa pri konštantnej teplote 40 °C. Frakcia sa najvyšším obsahom arómatov, najmä benzénu, toluénu a xylénu o teplote 60 až 100 °C, s výhodou 65 až 85 °C sa zo systému vydeľuje a je ďalej schopná rozdelenia jednoduchou destiláciou. Ostatné frakcie sa známym spôsobom spracovávajú s pyroplynom.

Kondenzácia jednotlivých zložiek pyrobenzínu neprebieha iba v závislosti na bode varu zložiek, ale sa tvoria zložité azeotropické systémy, ktoré prenášajú alifatické

uhl'ovodíky do zóny kondenzácie pri nižšej teplote a vyššom tlaku a kondenzácia aromatických uhl'ovodíkov sa sústreďuje pri teplotách 50 až 80 °C. Pri izolácii frakcií pri týchto teplotách sa podarilo zvýšiť obsah aromatických uhl'ovodíkov až nad 95 % váh., čo dovoľuje použiť na ich rozdestilovanie (benzén a vyššie aromáty) jednoduchú destiláciu. Pri takejto izolácii benzénu odpadajú zložité deliace systémy na izoláciu aromatických od alifatických uhl'ovodíkov.

Ďalej uvedené príklady ilustrujú, ale nevyčerpávajú možnosti použitia.

#### Príklad 1.

Do parciálnej kondenzácie prichádza pyroplyn o teplote 85 °C, tlaku 1,03 MPa o nasledovnom zložení:

|                                        |           |                                        |           |
|----------------------------------------|-----------|----------------------------------------|-----------|
| vodík                                  | 11 % mol  | metán                                  | 4 % mol   |
| CO                                     | 5 % mol   | CO <sub>2</sub>                        | 5 % mol   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>          | 3,5 % mol | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>          | 3,5 % mol |
| C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> frakcia | 1 % mol   | C <sub>5</sub> -C <sub>3</sub> frakcia | 4 % mol   |
| aromáty C <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> | 35 % mol  | voda                                   | 28 % mol  |
| sírne zlúčeniny                        | 50 ppm    |                                        |           |

Nízkotlaká parciálna kondenzácia sa uskutočňuje v 4 stupňoch postupným chladením s nasledovným obsahom arómatov vo vykondenzovanom pyrobenzín:

1. stupeň - 72 °C - 97 % 1,060 MPa
2. stupeň - 65 °C - 96,5 % 1,045 MPa
3. stupeň - 55 °C - 91 % 1,030 MPa
4. stupeň - 40 °C - 85 % 1,015 MPa

Tlaková parciálna kondenzácia prebieha rovnako v 4 stupňoch, pričom kompresiou v príslušnom stupni sa zmes ohreje na 60 °C a ochladením opäť na 40 °C vypadáva kondenzát s nasledovným obsahom arómatov v kondenzáte:

1. stupeň - 40 °C - 0,3 MPa - 80 %
2. stupeň - 40 °C - 0,7 MPa - 70 %
3. stupeň - 40 °C - 1,15 MPa - 55 %
4. stupeň - 40 °C - 1,6 MPa - 40 %

Ako piaty stupeň tlakovej parciálnej kondenzácie slúži chladenie priamou vodou o teplote 4 °C:

5. stupeň - 8 °C - 1,6 MPa - 30 %

Pri manipulácii s 2 dekantérmi sa spájajú kondenzáty zvlášť z nízkotlakej a vysokotlakej kondenzácie, pričom uhl'ovodíková fáza (pyrobenzín) z nízkotlakej časti má obsah 93 % arómatov a z vysokotlakej časti 77 % arómatov. Pyrobenzín z nízkotlakej časti sa čiastočne vracia do frakcionácie olejov a sčasti dopĺňa pyrobenzín z vysokotlakej časti, ktorý slúži na primárne chladenie pyroplynu. Pyrobenzín sa zo systému odoberá zvyčajne z nízkotlakej časti (max. 93 % arómatov), v množstve cca 0,1 t/t pyrolýznej suroviny (v prípade pyrolýzovania bežných parafinických benzínov). V tomto prípade nie je pyrobenzín vhodný na priame spracovanie na benzén a môže

sa spracovať iba ako prídavok do motorových benzínov, resp. vyššieuvedenými zložitými postupmi je potrebné oddeľovať z neho alifatické uhľovodíky.

#### Príklad 2.

Pri podmiankach a vlastnostiach pyroplynu ako v príklade 1., odtahovaním frakcie z 1. a 2. stupňa nízкотlakej parciálnej kondenzácie a oddelením vodnej fázy sa získava požadovaná čistota minim. 96 % aromátov, spracovateľná na výrobu technického benzénu, príp. toluénu bez dodatočných nákladov na prevádzkovo náročné oddeľovanie alifatických podielov.

Ostatné frakcie pyrobenzínu sa vracajú ako v príklade 1.

#### Príklad 3.

Pyroplyn o parametroch ako v príklade 1. vstupuje do spodku frakcionátora s bočnými chladiacimi okruhmi a s nastaviteľným odberom pyrobenzínu z rôznych etaží. V tomto prípade sa zvýši účinnosť oddeľovania uhľovodíkov v nízкотlakej časti o rektifikačný efekt frakcionátora, čo pri 4 bočných okruhoch sa prejaví nasledovne:

|                |       |        |          |
|----------------|-------|--------|----------|
| 1. bočný okruh | 72 °C | 99,5 % | aromátov |
| 2. bočný okruh | 65 °C | 98 %   | aromátov |
| 3. bočný okruh | 55 °C | 88 %   | aromátov |
| 4. bočný okruh | 40 °C | 82 %   | aromátov |

Tlak frakcionátora sa uvažuje cca 1,05 MPa. Na základe teplôt a analýz vo frakcionátore sa odoberá optimálna frakcia (t.j. 1. príp. 2. bočný okruh) s obsahom 99,5 % aromatických uhľovodíkov, ktorá je schopná spracovania na aromáty vyššej čistoty. Vysokotlaká parciálna kondenzácia je ako v príklade 1.

### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob izolácie aromatických uhľovodíkov z pyroplynu obsahujúceho zmes alifatických a aromatických uhľovodíkov s výhodou alifatickú frakciu s počtom uhlíkov v molekule 5 až 8 a aromatickú frakciu s počtom uhlíkov v molekule 5 až 8, vyznačujúci sa tým, že sa oddeľujú kvapalné podiely z pyroplynu najprv postupným znižovaním teploty v rozmedzí od 100 do 10 °C pri konštantnom tlaku 0,1 až 0,11 MPa a potom postupným zvyšovaním tlaku od 0,1 MPa do 2,0 MPa pri konštantnej teplote 20 až 60 °C.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že oddeľovanie prebieha najprv znižovaním teploty od 80 do 40 °C a potom pri zvyšovaní tlaku od 0,11 MPa do 1,5 MPa pri konštantnej teplote 40 °C.