



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 945

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 7/04
C 07 C 7/06
C 07 C 15/04

(21) PV 2942-89.H
(22) Přihlášeno 17 05 89

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 25 05 92

(75) Autor vynálezu

FRANĚK FRANTIŠEK,
HEŘMANSKÝ ŠIMON,
JAROŇ ZDENEK,
NOVOTNÝ MILAN,
TALAŠ BOHUMIR, VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54)

Způsob zpracování benzenové frakce
pyrolýzního benzinu

(57)

Způsob zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzinu s využitím zařízení pro hydrogenační rafinaci a následné rektifikační zpracování koksárenského benzolu. Jeho podstatou je, že se benzenová frakce pyrolýzního benzinu katalyticky hydrogenuje separátně s prosazením 85 až 95 % hmot., vztaženo na průměrné prosazení koksárenského benzolu. Vodík se do cirkulačního okruhu rafinace přivádí před odpařovák a přehřívací pec, dávkování vodného kondzátu se provádí v množství do 0,25 % hmot., vztaženo na prosazenou benzenovou frakci pyrolýzního benzinu. Získaný rafinát se opět separátně kontinuální rektifikací s prosazením 45 až 50 % hmot., vztaženo na průměrné prosazení rafinátu z koksárenského benzolu, dělí v benzenové předkoloně při refluxním poměru 10 až 12 na lehčí benzenový řez a těžší n-heptanovou frakci.

Vynález řeší způsob zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu s obsahem 76 až 84 % hmot. benzenu, 15 až 23 % hmot. alkanů a cykloalkanů, z toho 2 až 5 % hmot. n-heptanu a 0,5 až 2 % hmot. metylcyklohexanu, a 0,1 až 1 % hmot. toluenu na benzen o čistotě nejméně 99,8 % hmot., nearomatickou frakci a lakařský toluen s využitím zařízení pro hydrogenační rafinaci a následné rektifikační zpracování koksárenského benzolu.

Benzenové frakce pyrolýzního benzínu naznačeného složení jsou petrochemického původu, většinou již prošly předhydrogenačním zpracováním, takže obsah síry se pohybuje obvykle v rozmezí 30 až 100 ppm a bromové číslo zpravidla nepřesahuje hodnotu 0,1 g/100 ml. S přihlédnutím k množství a složení není další petrochemické zpracování těchto frakcí většinou atraktivní, takže se dosud využívaly nejčastěji jako nepřilíš vhodná součást pohonných hmot. Vysoký obsah benzenu ve frakci uvedeného typu však vedl ke snaze o její efektivnější zhodnocení, v této souvislosti se jako velmi výhodné jeví využití jednotek pro zpracování koksárenského benzolu, jejichž kapacita se z nemalé části uvolnila v důsledku prohlubujícího se poklesu zdrojů koksárenských surovin. Separátní zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu technologickým postupem používaným pro koksárenský benzol však není technicky možné. V hydrogenační rafinaci totiž s ohledem na nízký obsah hydrogenovatelných látek není možno udržet takový teplotní režim reaktorů, aby hydrogenace probíhala do požadovaného stupně, a zvýšený zbytkový obsah síry i nenasycených alifatických a alicyklických látek neumožní vyrobit kvalitní čistý benzen. Benzenová frakce pyrolýzního benzínu navíc ani není rektifikačně zpracovatelná s využitím technologického postupu pro destilaci rafinátu získaného hydrogenační rafinací koksárenského benzolu. Proto se přistoupilo ke zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu ve směsi s koksárenským benzolem. Provozní využití tohoto způsobu zhodnocení benzenové frakce pyrolýzního benzínu však záhy ukázalo jeho závažné nedostatky. Koksárenský benzol má totiž odlišné složení, po hydrogenační rafinaci obsahuje 2 až 4 % hmot. nearomátů, 65 až 70 % hmot. benzenu, 13 až 17 % hmot. toluenu, 5 až 7 % hmot. izomerů xylenu a 5 až 7 % hmot. vyšších aromátů, zejména alkylbenzenů. Benzenová frakce pyrolýzního benzínu tedy obsahuje cca desetnásobek nearomatických uhlovodíků, naopak obsah toluenu je cca patnáctinásobně nižší a uhlovodíky nad C_7 zcela chybějí. Při rektifikačním zpracování rafinátu získaného hydrogenační rafinací koksárenského benzolu, a jak se zjistilo, stejně tak při zpracování rafinátu získaného hydrogenační rafinací směsi koksárenského benzolu a benzenové frakce pyrolýzního benzínu, se v benzenové předkoloně rozdělí rafinát na benzenový řez, odtahovaný z její hlavy, a těžší frakci, odtahovanou z její paty a obsahující především C_7 až C_{10} homogy benzenu. Zatímco z těžší frakce se vícestupňovou frakční destilací získá zejména toluen, xylén a solventní nafta, benzenový řez se azeotropickou destilací s acetonem dělí na čistý benzen a nearomatickou frakci. Do benzenového řezu však přecházejí, vzhledem ke značnému obsahu toluenu a vyšších homologů benzenu v rafinátu z koksárenského benzolu, mimo benzen také nearomatické uhlovodíky, a to včetně uhlovodíků C_7 , jako je zejména n-heptan, a také metylcyklohexan. Právě vysoký obsah nearomátů, zejména n-heptanu a metylcyklohexanu s vyšším bodem varu než má benzen, v benzenové frakci pyrolýzního benzínu způsobuje při zpracování směsi koksárenského benzolu a benzenové frakce pyrolýzního benzínu snížení účinnosti azeotropické destilace s acetonem natolik, že se v žádoucí míře neoddělí nearomáty, v čistém benzenu vzroste několikanásobně obsah nearomátů, zejména n-heptanu a metylcyklohexanu, a zhorší se tak výrazně kvalita tohoto výrobku. Provozní ověření ukázalo, že směs koksárenského benzolu a benzenové frakce pyrolýzního benzínu zpracovatelná azeotropickou destilací, aniž by byla neúnosně zhoršena kvalita vyráběného benzenu, může obsahovat nejvýše 4,5 % hmot. nearomatických látek C_5 až C_7 , což v praxi znamená, že je možno zpracovávat koksárenský benzol ve směsi nejvýše s 7 až 12 % hmot. benzenové frakce pyrolýzního benzínu, a to podle obsahu nearomatických složek, zejména nearomátů C_7 . Přitom celkové prosazení této suroviny v destilaci musí

být nižší, než 75 % optimálního prosazení při separátním zpracování koksárenského benzolu. Přes uvedená omezení přináší snížená účinnost destilačních pochodů při zpracování směsi koksárenského benzolu a benzenové frakce pyrolýzního benzínu nejen značné provozní potíže, zejména při řízení azeotropické destilace, ale především nižší výtěžnost benzenu ze zpracovaného koksárenského benzolu o 0,7 až 0,8 % hmot., navíc není většinou možno dosáhnout prvního stupně jakosti vyráběného čistého benzenu vzhledem k více než dvojnásobnému obsahu nearomátů, hlavně n-heptanu, a k hodnotě bodu krystalizace, pohybující se nejvýše v rozmezí 5,36 až 5,38 °C. Ukazuje se, že k dosažení požadované kvality benzenu, tj. zejména jeho bodu krystalizace s hodnotou nejméně 5,40 °C, by bylo nutno snížit množství benzenové frakce pyrolýzního benzínu, přidávané ke koksárenskému benzolu, až k hranici 4 % hmot. Z uvedených skutečností vyplývá, že i při trvalém zpracování směsi benzenové frakce pyrolýzního benzínu v uvedeném rozsahu s koksárenským benzelem by bylo zpracovatelné jen omezené množství benzenové frakce pyrolýzního benzínu, navíc za cenu snížené výtěžnosti benzenu, zvýšených jednicových nákladů na zpracování, snížení kapacity výrobního zařízení, provozních potíží, snížení kvality hlavního výrobku a v neposlední řadě za cenu zhoršených ekologických podmínek výroby. Za normálních podmínek provozu hydrogenační rafinace koksárenského benzolu se totiž sirovodík, vzniklý hydrogenací přítomných sirných látek, s velkou účinností z koncového plynu vypírá a zpracovává se dále na čistou kyselinu sírovou. Při zpracování směsi koksárenského benzolu s benzenovou frakcí pyrolýzního benzínu však obsah síry vlivem sníženého prosazení a značně sníženého obsahu síry v benzenové frakci pyrolýzního benzínu vesměs klesá natolik, že zpracování sirovodíku na kyselinu sírovou není možno úspěšně provozovat. Proto nezbyvá, než spalovat odpadající sirovodík společně s koncovým plynem, takže vznikající oxid siřičitý znečišťuje ovzduší.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se benzenová frakce pyrolýzního benzínu katalyticky hydrogenuje separátně s prosazením 85 až 95 % hmot., vztaženo na průměrné prosazení koksárenského benzolu rafinační částí zařízení. Vodík se do cirkulačního okruhu rafinace přivádí před odpařovák a předeheřivá pec, dávkování vodného kondenzátu se provádí v množství do 0,25 % hmot., vztaženo na prosazenou benzenovou frakci pyrolýzního benzínu. Získaný rafinát se opět separátně kontinuální rektifikací s prosazením 45 až 50 % hmot., vztaženo na průměrné prosazení rafinátu z koksárenského benzolu destilační částí zařízení, dělí v benzenové předkoloně při refluxním poměru 10 až 12 na lehčí benzenový řez a těžší n-heptanovou frakci. V přímé návaznosti se benzenový řez kontinuální azeotropickou destilací s acetonem dělí v benzenové koloně na nearomatický předkap a benzen o čistotě nejméně 99,8 % hmot. Těžší n-heptanová frakce, které je podstatně méně, se shromažďuje v jímadle a dělí se dále diskontinuálně frakční destilací v toluenové koloně na toluenovou a nearomatickou frakci. Úpravy technologického procesu podle vynálezu v rafinaci spočívají vedle sníženého prosazení o 5 až 15 %, především v tom, že se čerstvý vodík na rozdíl od zpracování koksárenského benzolu přivádí do cirkulačního okruhu již před odpařovák a předeheřivací pec, takže se ohřívá na reakční teplotu společně s odpařovanou benzenovou frakcí pyrolýzního benzínu, a že dávkování vodného kondenzátu do cirkulačního okruhu je omezeno proti zpracování koksárenského benzolu nejméně o 75 %, popřípadě je odstaveno úplně. Zatímco při zpracování koksárenského benzolu se exothermní metanizační reakce vodíku s oxidy uhlíku, přítomnými v cirkulačním okruhu, vysokým dávkováním vodného kondenzátu inhibuje, při zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu podle vynálezu se radikálním omezením, popřípadě u frakcí zvláště chudých na hydrogenovatelné látky až úplným odstavením dávkování vodného kondenzátu se metanizační reakce naopak promotuje. Popsané technologické změny umožňují v hydrogenačních reaktorech udržovat potřebný teplotní režim i při separovaném zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu. Zcela zásadní úpravy technologického režimu jsou uplatněny při provozování destilační části jednotky. Rafinát ze se-

parátčního zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu se zpracovává s prosazením o 50 až 55 % nižším a s vyšším refluxním poměrem, než rafinát ze separátčního zpracování koksárenského benzolu. Také destilační mechanismus je zcela odlišný. Při destilaci rafinátu ze zpracování surového benzolu se z hlavy benzenové předkolony odtahují spolu s benzenem všechny přítomné nearomáty do C_7 a z paty zejména homology benzenu od C_7 . Při destilaci rafinátu ze zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu se destilace vede tak, že se z hlavy benzenové předkolony odtahuje benzen ve směsi s nearomatickými uhlovodíky do C_6 , zatímco nearomatické uhlovodíky C_7 , zejména n-heptan a metylcyklohexan se odtahují z paty kolony ve směsi s toluenem. V benzenové koloně se potom azeotropickou destilací s acetonem oddělí od benzenu lehčí nearomatické uhlovodíky jako předkap a v toluenové koloně se od toluenu oddělují C_7 nearomatické uhlovodíky. Kolony pro zpracování homologů benzenu od C_8 jsou při zpracování rafinátu z benzenové frakce pyrolýzního benzínu mimo provoz. Součástí úprav je vybudování alternativních potrubních rozvodů a doplnění nebo úprava systému měření a regulace tak, aby bylo možno operativně přejíždět ze separátčního zpracování koksárenského benzolu na separátní zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu.

Při separátním zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu na zařízení pro hydrogenační a rektifikační zpracování koksárenského benzolu dochází ve srovnání se zpracováním benzenové frakce pyrolýzního benzínu ve směsi s koksárenským benzelem k výrazným přínosům ve výtěžnosti a kvalitě výrobků, zejména čistého benzenu, ke snížení celkové energetické náročnosti výroby na daném výrobním zařízení, k přínosům vyplývajícím ze zvýšené kapacity výrobního zařízení i k přínosům ekologickým. V provozní praxi to znamená, že zatímco dosud by bylo nutno trvale zpracovávat směs koksárenského benzolu a benzenové frakce pyrolýzního benzínu s uvedenými nevýhodami, využití vynálezu přináší možnost zpracovávat separátně benzenovou frakci pyrolýzního benzínu po dobu cca jedné pětiny fondu pracovní doby výrobního zařízení, zatímco zbylý fond pracovní doby je k dispozici pro zpracování koksárenského benzolu s prosazením o 25 až 40 % vyšším, než je možno použít při jeho zpracování ve směsi s benzenovou frakcí pyrolýzního benzínu. V celoroční bilanci to potom znamená zvýšení kapacity zařízení o 12 až 24 % a odpovídající snížení jednicových nákladů na zpracování. Vyšší účinnost azeotropické destilace přináší trvale, tj. při separátním zpracování koksárenského benzolu i separátním zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu, vysokou kvalitu čistého benzenu a zvýšení jeho úhrnné výtěžnosti o cca 0,5 % hmot. Po celou dobu separátčního zpracování koksárenského benzolu se sirovodík, odpadající z hydrogenace, ekologicky výhodně využije k výrobě čistého kyseliny sírové.

Praktické provedení způsobu využití zařízení pro hydrogenační rafinaci a následnou rektifikaci koksárenského benzolu ke zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzínu podle vynálezu je patrné z následujících příkladů.

Příklad 1

Benzenová frakce pyrolýzního benzínu o složení 76,8 % hmot. benzenu, 22,3 % hmot. nearomatických látek, z toho 4,9 % hmot. n-heptanu a 1,9 % hmot. metylcyklohexanu, a 1,0 % hmot. toluenu byla separátně zpracovávána na zařízení pro hydrogenační rafinaci koksárenského benzolu s prosazením 20 t.h⁻¹. Přívod čerstvého vodíku byl zaveden do cirkulačního okruhu před vstup do šestistupňového odpařovačku, který byl provozován s uzavřeným nástřikem vody na deflegmátor i s uzavřenou recirkulační reakční směsí z horní do dolní části. Uzavřen byl také nástřik kondenzátu do cirkulačního okruhu. Hydrogenace byla provedena na kobaltmolybdenovém katalyzátoru za tlaku 4,4 MPa a při teplotě 346 °C na vstupu a 369 °C na výstupu. Vzniklý rafinát byl kontinuálně rektifikován na benzenové předkoloně s nástřikem 10 t.h⁻¹ a s refluxním poměrem 12. Lehčí benzenový řez, odtahovaný z hlavy benzenové předkolony, byl dále kontinuálně zpracováván azeotropickou destilací s acetonem na nearomatickou frakci (předkap) a na čistý ben-

zen. Těžší n-heptanová frakce, odtahovaná z paty benzenové předkolony, byla shromažďována v jímadle a následně diskontinuálně rektifikována na nearomatickou frakci, která byla přidána k nearomatické frakci z benzenové části destilace, a na lakařský toluen. Při uvedeném zpracování bylo získáno 71,2 % hmot. čistého benzenu, 22,9 % hmot. nearomatické frakce a 1,0 % hmot. lakařského toluenu. Hlavní frakce, tj. čistý benzen, měla následující kvalitativní parametry:

Obsah benzenu	99,81 % hmot.
Obsah nearomátů	0,19 % hmot.
Bod krystalizace	5,40 °C
Specifická hmotnost při 20 °C	878 kg . m ⁻³
Obsah síry	1,2 ppm

Příklad 2

Na hydrogenačním zařízení s úpravou zapojení a etechnologie podle příkladu 1 byla s dávkováním 30 kg . hod⁻¹ vodného kondenzátu do cirkulačního okruhu a s nástřikem 21 t.h⁻¹ zpracovávána benzenová frakce pyrolýzního benzinu s obsahem 79,6 % hmot. benzenu, 19,9 % hmot. nearomatických látek, z toho 3,2 % hmot. n-heptanu a 1,3 % hmot. metylcyklohexanu, a 0,5 % hmot. toluenu. Hydrogenace byla provedena na kobaltmolybdenovém katalyzátoru za tlaku 4,3 MPa a při teplotách 345 °C na vstupu a 368 °C na výstupu. Vzniklý rafinát byl kontinuálně rektifikován na benzenové předkoloně s nástřikem 10,5 t.h⁻¹ a s refluxním poměrem 11, dále stejným postupem jako v příkladě 1. Bylo získáno 74,2 % hmot. čistého benzenu, 20,4 % hmot. nearomatické frakce a 0,5 % hmot. lakařského toluenu, přičemž čistý benzen vykazoval následující vlastnosti:

Obsah benzenu	99,82 % hmot.
Obsah nearomátů	0,18 % hmot.
Bod krystalizace	5,41 °C
Specifická hmotnost při 20 °C	879 kg . m ⁻³
Obsah síry	1,2 ppm

Příklad 3

Postupem podle příkladu 1 byla na hydrogenačním zařízení zpracována s dávkováním 48 kg . h⁻¹ vodného kondenzátu do cirkulačního okruhu a s nástřikem 22 t.h⁻¹ benzenová frakce pyrolýzního benzinu s obsahem 83,2 % hmot. benzenu, 16,6 % hmot. nearomatických látek, z toho 2,3 % hmot. n-heptanu a 0,7 % hmot. metylcyklohexanu, a 0,2 % hmot. toluenu. Hydrogenace probíhala na kobaltmolybdenovém katalyzátoru za tlaku 4,2 MPa a teplotách 348 °C na vstupu a 365 °C na výstupu. Při rektifikačním zpracování vzniklého rafinátu postupem podle příkladu 1, přičemž v benzenové předkoloně byl nástřik udržován na 11 t.h⁻¹ a refluxní poměr 10, bylo získáno 78,0 % hmot. čistého benzenu, 16,9 % hmot. nearomatické frakce a 0,5 % hmot. lakařského toluenu. Kvalitativní ukazatele čistého benzenu byly následující:

Obsah benzenu	99,83 % hmot.
Obsah nearomátů	0,17 % hmot.
Bod krystalizace	5,42 °C
Specifická hmotnost při 20 °C	880 kg . m ⁻³
Obsah síry	1,1 ppm

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování benzenové frakce pyrolýzního benzinu s obsahem 76 až 84 % hmot. benzenu, 15 až 23 % hmot. alkanů a cykloalkanů C_5 až C_7 , z toho 2 až 5 % hmot. n-heptanu a 0,5 až 2 % hmot. metylcyklohexanu, a 0,1 až 0,1% hmot. toluenu na benzen o čistotě nejméně 99,8 % hmot., nearomatickou frakci a lakařský tolueen s využitím zařízení pro hydrogenační rafinaci a následné rektifikační zpracování koksárenského benzolu, vyznačující se tím, že se benzenová frakce pyrolýzního benzinu separátně s prosazením 85 až 95 % hmot., vztaženo na průměrné prosazení koksárenského benzolu, katalyticky hydrogenuje vodíkem, který je do cirkulačního okruhu přiváděn před odpařovák a předehřívací pec, s dávkováním vodného kondenzátu do cirkulačního okruhu v množství do 0,25 % hmot., vztaženo na prosazenou benzenovou frakci pyrolýzního benzinu, potom se získaný rafinát separátně kontinuální rektifikací s prosazením 45 až 50 % hmot., vztaženo na průměrné prosazení rafinátu z koksárenského benzolu, dělí při refluxním poměru 10 až 12 v benzenové předkoloně na lehčí benzenový řez a těžší n-heptanovou frakci.