



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 664

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 03 82
(21) PV 2085-82

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 2/38

(40) Zveřejněno 16 07 85
(45) Vydáno 01 06 87

(75)
Autor vynálezu

NAVARA MILAN ing., LITVÍNOV;
GOPPOLDOVÁ MILUŠE ing., TŘEBENICE;
ZELENKA JAN ing., MOST

(54)

Způsob výroby dicyklopentadienu jako vedlejšího
produktu při zpracování pyrolýzního benzínu

Vynález se týká způsobu zpracování pyrolýzního benzínu při němž se z celého nebo pouze lehkého pyrolýzního benzínu destilačně oddělí pentanová frakce obohacená o cyklopentadien při teplotě v hlavě kolony 65 až 75 °C, ve spodku kolony 120 až 150 °C při tlaku 220 až 350 kPa a době zdržení destilačního zbytku v destilační koloně 1 až 3 hodiny, přičemž dochází k dimeraci cyklopentadienu na dicyklopentadien, od destilačního zbytku s obsahem dicyklopentadienu, který se dále destilačně zpracovává, případně spolu se selektivně hydrogenovaným pyrolýzním benzinem. Jako destilát se při tom získává aromatická BTX frakce, která se může selektivně hydrogenovat, jako destilační zbytek se získává dicyklopentadienová frakce, případně C9+ frakce s vysokým obsahem dicyklopentadienu

Vynález se týká způsobu výroby dicyklopentadienu jako vedlejšího produktu při zpracování pyrolýzního benzinu.

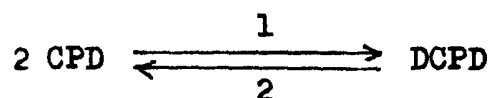
Pyrolýzní benzin je směsí C_5 až C_{10} uhlovodíků o destilačním rozmezí 40 až 190°C. Vzniká při výrobě etylénu pyrolýzou plyných a kapalných uhlovodíkových surovin, při teplotách 760 až 850°C, jako kapalná fáze při dělení pyrolýzního plynu a při dělení kapalných pyrolýzních produktů. Obsahuje pentanovou frakci, aromáty C_6 až C_{10} a mimo jiné také značné množství nenasycených pryskyřicotvorných uhlovodíků. Proto se před jakýmkoliv používáním pyrolýzního benzinu nejprve při šetrných podmínkách nasytí dvojnásobnou vazbou nejreaktivnějších uhlovodíků tzv. selektivní hydrogenací.

Pyrolýzní benzin představuje směs uhlovodíkových podílů, které odpadávají v procesu kondenzace a dělení produktů pyrolýzy. Nejtěžší podíl pyrolýzního benzinu kondenzuje ve vodní pračce, navazující na technologický stupeň, v němž dochází k oddělení pyrolýzních olejů z pyrolýzního plynu. Kondenzace probíhá při teplotě 30 až 45°C na hlavě a 75 až 85°C ve spodku prací kolony při tlaku 0,03 až 0,08 MPa. Další podíl těžkého pyrolýzního benzinu je tvořen uhlovodíkovými kondenzáty, které vypadávají za jednotlivými stupni komprese pyrolýzního plynu v tlakových úrovních 0,5 až 1,2 MPa při teplotách 35 až 45°C. Lehký pyrolýzní benzin je tvořen uhlovodíkovými kondenzáty, které vypadávají ze jednotlivými stupni komprese při tlacích vyšších než 0,5 až 1,2 MPa. Tyto kondenzáty se dále rektifikačně zpracovávají společně se zkapalněnými podíly pyrolýzního plynu, přičemž vlastní lehký pyrolýzní benzin je získáván jako destilační zbytek debutanizéru, kde se zbavuje C_4 uhlovodíků

Před selektivní hydrogenací se oddestilovává pentanová frakce. Její celkové množství, vztažené na pyrolýzní benzin, je 15 až 25 %. Její složení je přibližně následující:

	% mol
i-pentan	6 - 9
n-pentan	8 - 12
alifatické olefiny	16 - 20
cis- a trans-1,3-pentadieny	10 - 13
izoprén	15 - 20
cyklopentan	1 - 3
cyklopenten	2 - 4
cyklopentadien	30 - 40

Z pentanové frakce se obvykle získává izoprén, nebo se zpracovává na tzv. benzinové pryskyřice. V obou případech je nutné z pentanové frakce dříve odstranit cyklopentadien, který působí při polymeraci rušivě. I když má cyklopentadien vyšší bod varu, nelze jej odstranit destilací vzhledem k tomu, že tvoří azeotropy s minimálním bodem varu. Např. s n-pentanem tvoří azeotrop z bodem varu 36°C, obsahující 27 % cyklopentadienu. Byly proto vypracovány různé technologické procesy na odstraňování cyklopentadienu z pentanové frakce, přičemž se nejčastěji používá převedení cyklopentadienu na di-cyklopentadien v polymerátoru. Přitom se využívá toho, že cyklopentadien při nižší teplotě snadno dimeruje. Až do 150°C probíhá dimerizace bez vedlejších reakcí. Arrheniovy rovnice pro dimerizaci a depolymeraci



mají následující tvar:

$$\lg K_1 = 6,3 - \frac{3647}{T}$$

$$\lg K_2 = 13,3 - \frac{7588}{T}$$

Pracovní podmínky pro dimerizaci cyklopentadienu obsaženého v pentanové frakci bývají nejčastěji voleny v dále uvedeném rozmezí: teplota 80 až 150°C, tlak 2 až 3 MPa, reakční doba 0,5 až 30 hodin. Získaný dicyklopentadien se vakuovou destilací zbavuje pryskyřic.

Cyklopentadien se používá např. k výrobě speciálních kaučuků, kyseliny hexachlorendometylen tetrahydroftalové, organokovových sloučenin atd.. Nejrozsáhlejší možnosti použití má cyklopentadien po reakci s maleinanhydridem nebo s kyselinou maleinovou jako kyselina 5-norbornen-2,3-dikarbonová nebo její anhydrid. V této formě se používá k výrobě plastifikátů, změkčovadel, nenasycených polyesterových a alkydových pryskyřic, cyklopentan tetrakarbonové kyseliny atd.

Přítomnost cyklopentadienu v pyrolýzní pentanové frakci určené k výrobě izoprenu je nežádoucí z celé řady důvodů. Pyrolýzní pentanová frakce se ke zpracování na izopren často přepravuje na velké vzdálenosti s ohledem na ekonomickou nutnost soustřeďovat ji z několika velkých pyrolýz. Cyklopentadien, jako nejreaktivnější uhlovodík, tvoří během přepravy dimery a polymery peroxidického a gumovitého typu. Aby se tomu předešlo, je nutné přidávat k pentanové frakci velké množství inhibitorů. Nežádoucí cyklopentadien zvyšuje kromě toho náklady na dopravu. Další nevýhodou je, že se cyklopentadien dělí mezi pentanovou frakci a výševroucí podíly pyrolýzního benzinu v poměru asi 1:1, což je nevýhodné jak pro záměr získávání cyklopentadienu, tak při zpracování uvedených surovin.

Při zpracování pyrolýzního benzinu dochází k dimerizaci cyklopentadienu. Cyklopentadien přechází pak do hydrogenované C₉₊ frakce jako dihydro-, případně tetrahydrodicyklopentadien (tricyklodecen, tricyklodekan). Část cyklopentadienu tvoří polymery a látky pryskyřičného charakteru, které rovněž přecházejí do C₉₊ frakce. Produkty dimerizace a polymerace cyklopentadienu tak zhoršují kvalitu C₉₊ frakce zvyšováním odparku a snižováním

oktanového čísla, čímž se tato frakce stává nevhodnou jako komponenta autobenzinu. Navíc se zvyšují náklady na selektivní hydrogenaci pyrolýzního benzinu.

Nyní byl nalezen způsob výroby dicyklopentadienu z pyrolýzního benzinu, který umožňuje získávat dicyklopentadien při zpracování pyrolýzního benzinu jako vedlejší produkt. Současně se vyrábí pentanová frakce s nízkým obsahem cyklopentadienu.

Způsob výroby dicyklopentadienu jako vedlejšího produktu při zpracování pyrolýzního benzinu dimerizací cyklopentadienu spočívá podle vynálezu v tom, že z lehkého pyrolýzního benzinu, obsahujícího uhlovodíky z pyrolýzy nejvýše s obsahem 7 uhlíků, se rektifikačně oddělí pentanová pyrolýzní frakce za tlaku 320 až 450 kPa abs., a při teplotě ve spodku rektifikační kolony 120 až 150°C a době zdržení 1 až 5 hodin, přičemž dochází k dimerizaci cyklopentadienu minimálně ze 75 % a zbytek z rektifikace se dále rektifikačně rozdělí při teplotě 15 až 25 kPa abs., teplotě na hlavě kolony 130 až 150°C, kde se po oddělení C₆ až C₈ uhlovodíků získá jako destilační zbytek dicyklopentadienový koncentrát s obsahem dicyklopentadienu minimálně 80 % hmot.

Způsob výroby dicyklopentadienu jako vedlejšího produktu při zpracování pyrolýzního benzinu vychází dle vynálezu ze zjištěné skutečnosti, že vhodným smíšením jednotlivých podílů, tak jak odpadají v procesu kondenzace a dělení produktů pyrolýzy, a volbou provozních podmínek lze dosáhnout vhodného rozdělení pyrolýzního benzinu na lehký a těžký pyrolýzní benzin tak, že prakticky veškeré C₅ pyrolýzní uhlovodíky, včetně cyklopentadienu, se soustřeďují do lehkého pyrolýzního benzinu a naopak C₈ a těžší uhlovodíky z pyrolýzy zůstávají téměř výlučně v těžkém pyrolýzním benzinu. Způsob výroby dicyklopentadienu jako vedlejšího produktu při zpracování pyrolýzního benzinu spočívá v tom, že se dicyklopentadien rektifikačně oddělí pouze z lehkého pyrolýzního benzinu za podmínek, při kterých je při vlastním rektifikačním dělení dosahován maximální stupeň konverze dimerizace cyklopentadienu na dicyklopentadien. Dimerizace cyklopentadienu probíhá v zařízení, které slouží k desti-

lačnímu oddělení pyrolýzní pentanové frakce z lehkého pyrolýzního benzínu za podmínek: 320 až 450 kPa abs., teplotě 120 až 150°C ve spodku depentanizéru a době zdržení 1 až 5 hodin, přičemž se získává pentanová frakce se sníženým obsahem cyklopentadienu max. 10 % hmot. a dosažený stupeň konverze dimerizace cyklopentadienu je min. 75 %. Destilační zbytek se dále rektifikačně dělí ve vakuové koloně za tlaku 15 až 25 kPa abs., teplotě na hlavě 50 až 75°C, ve spodku 130 až 150°C, kde se po oddělení lehčích uhlovodíků získává jako zbytek dicyklopentadienový koncentrát s obsahem dicyklopentadienu min. 80 % hmot.. Destilát se dále zpracovává společně s těžkými pyrolýzními benzíny.

Hlavním účinkem dle vynálezu je možnost získat uhlovodíkovou frakci s vysokým obsahem dicyklopentadienu, v níž nejsou přítomny těžké uhlovodíky z pyrolýzy, především C₉ a C₁₀ aromáty, které jsou ve významném množství obsaženy v těžkém pyrolýzním benzínu. Vpřípadě společného zpracování těžkého a lehkého pyrolýzního benzínu podstatně snižují C₉ a C₁₀ aromatické uhlovodíky koncentraci dicyklopentadienu, ale především přítomné aromatické olefiny - inden a jeho deriváty a deriváty styrenu komplikují využití dicyklopentadienu obsaženého ve zbytkové frakci pyrolýzního benzínu.

Způsob provedení a účinek vynálezu je zřejmý z následujících příkladů:

Příklad 1 - Společné zpracování těžkého a lehkého pyrolýzního benzínu

Destilační zbytek po oddělení C₅ pyrolýzní frakce je hydrogenován do prvního stupně a dále rektifikačně dělen na tzv. BTX a C₉₊ frakci.

Provozní podmínky:

depentanizér:	nástřik, t/h	35,1
	tlak, kPa	320
	teplota hlavy, °C	69
	spodku, °C	140
	refluxní poměr	4,2

BTX kolona:	tlak, kPa	20
	teplota hlavy, °C	58
	spodku, °C	142
	refluxní poměr	0,8
	podíl C ₉ aromátů v BTX frakci, mol %	0,7
	podíl C ₉ aromátů v C ₉₊ frakci, mol %	99,3

chem. spotřeba H ₂ při selektivní hydrogenaci kmol H ₂ /1 t PyBi	2,85
stupeň konverze dimerizace CPD, %	69,8

	t/h	% hm.			
Proud	t/h	CPD	DCPD	CPD	DCPD
lehký PyBi	16,5	1,6	0,8	9,7	4,8
těžký PyBi	18,6	0,2	0,05	1,1	0,25
C ₅ frakce	5,5	0,8	-	14,2	-
zbytek depentanizéru	29,6	-	1,85		6,4
C ₉₊ frakce	6,4	-	1,85 ^x		28,9 ^x

^x hydroderiváty DCPD

Složení C₉₊ frakce, % hmot.

C ₈ aromáty	0,1
C ₉ aromáty	48,2
dihydrodicyklopentadien	23,5
tetrahydrodicyklopentadien	5,4
C ₁₀₊ uhlovodíky	22,8

Příklad 2 - Samostatné zpracování lehkého pyrolýzního benzínu

Lehký pyrolýzní benzin je nastříkovan do depentanizéru, kde je oddělena C₅ pyrolýzní frakce. Destilační zbytek je nastříkovan do BTX kolony, kde je po oddělení lehčích uhlovodíků získávána

jako destilační zbytek dicyklopentadienová frakce. Těžký pyrolýzní benzin je zpracováván samostatně.

Provozní podmínky:

depentanizér: nástřik, t/h 16,5
 tlak, kPa 400
 teplota hlavy, °C 77
 spodku, °C 136
 refluxní poměr 4,5

BTX kolona: tlak, kPa 20
 teplota hlavy, °C 62,5
 spodku, °C 135
 refluxní poměr 0,7

stupeň konverze dimerizace CPD, % 77,5

	t/h	% hm.			
	t/h	CPD	DCPD	CPD	DCPD
lehký PyBi	16,5	1,6	0,8	9,7	4,8
C ₅ frakce	5,05	0,5	-	9,9	-
zbytek depentanizéru	11,45	-	1,9	-	16,6
DCPD frakce	2,24	-	1,9	-	85,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 884

Způsob výroby dicyklopentadienu jako vedlejšího produktu při zpracování pyrolyzního benzinu dimerizací cyklopentadienu vyznačený tím, že z lehkého pyrolyzního benzinu, obsahujícího uhlovodíky z pyrolýzy nejvýše s obsahem 7 uhlíků, se rektifikačně oddělí pentanová pyrolýzní frakce za tlaku 320 až 450 kPa abs. a při teplotě 120 až 150°C ve spodku rektifikační kolony a době zdržení 1 až 5 hodin, přičemž dochází k dimeraci cyklopentadienu minimálně ze 75 % a zbytek z rektifikace se dále rektifikačně rozdělí při tlaku 15 až 25 kPa abs., teplotě na hlavě kolony 130 až 150°C, kde se po oddělení C₆ až C₈ uhlovodíků získá jako destilační zbytek dicyklopentadienový koncentrát s obsahem dicyklopentadienu minimálně 80 % hmot.