

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

264 748

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 G 9/00

(22) Prihlášené 05 02 88

(21) PV 740-88.E

(40) Zverejnené 15 11 88

(45) Vydané 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

BAJUS MARTIN doc. ing. CSc., BAXA JOZEF doc. ing. CSc.,
DANILO FRANTIŠEK ing., KRIVULKA IVAN ing., RYBÁR IVAN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby nízkomolekulových alkénov a arómátov

(57) Účelom riešenia je využitie zbytkovej frakcie C_3 , ktorá je k dispozícii na etylénových jednotkách po oddelení propénu z frakcie C_3 . Podľa riešenia sa zbytková frakcia C_3 zhodnocuje pyrolýzou nielen na etylén, ale aj propén, benzén, toluén a ďalšie aromatické uhľovodíky. Pri pyrolýze zbytkovej frakcie C_3 s ropnými frakciami pri krátkych reakčných časoch, prípadne v prítomnosti sírovodíka sa potláča priebeh sekundárnych reakcií v dôsledku ktorých vzniká koks v pyrolýznom systéme. Riešenie sa môže uplatniť v odbore chemického spracovania ropy a petrochémie.

Vynález sa týka spôsobu výroby nízkomolekulových alkénov a arómatov pyrolýzou zmesi nasýtených a nenasýtených uhľovodíkov C_3 a C_4 .

V súčasnosti nútia všetkých spracovateľov vo väčšej miere zdokonaľovať zhodnocovanie ropnej suroviny energetické a surovinové problémy. Spracovanie ropy a zemného plynu nastúpilo cestu chemickú. Vyspelé priemyselné štáty znižujú množstvo spracovanej ropy a prístupujú k jej hlbkému spracovaniu, pre ktoré je charakteristická inovácia existujúcich technológií, vývoj nových procesov a nových látok špecifických vlastností.

Jednou z možností rozšírenia surovinovej základne pre pyrolýzu uhľovodíkov na alkény je využitie zbytkovej frakcie C_3 , ktorá je k dispozícii na etylénových jednotkách po oddelení propénu z frakcie C_3 . Alkanicko-alkénická frakcia C_3 , ktorá sa doteraz v rozhodujúcej miere využíva energeticky, je dostupná v značných množstvách. Pyrolýza zbytkovej frakcie C_3 , pri obmedzenej možnosti jej hlbšieho chemického spracovania, môže priaznivo ovplyvniť produkciu etylénu a propénu.

Obmedzujúcim činiteľom pri pyrolýze zbytkovej frakcie C_3 na nízkomolekulové alkény a arómaty je tvorba koksu, ktorá prebieha rôznou intenzitou v závislosti od obsahu uhľovodíkov odlišnej termickej stability resp. reaktivity. Hlavnými prekursorami koksu sú nenasýtené zlúčeniny acetylénového, diénového a polyalkénového typu. Predovšetkým propén, metylacetylén, propadién a 1,3-butadién sa v rozhodujúcej miere podieľajú na priebehu sekundárnych reakcií, napríklad Diels-alderového typu, v dôsledku ktorých vzniká koks.

Suroviny, ktoré obsahujú nenasýtené uhľovodíky sa obvykle samotné nepyrolyzujú, ale v hydrogenačnom procese sa premieňajú buď parciálnou hydrogenáciou na žiadúce alkény, alebo totálnou hydrogenáciou sa konvertujú na nasýtené uhľovodíky, alebo sa zvýšenému nebezpečenstvu koksovania zabraňuje špeciálnymi opatreniami. Takým je dávkovanie alkenického podielu až za konvenčnú sekciu (CS autorské osvedčenie 221 137) pyrolýzneho reaktora. Známa je tiež zmesná pyrolýza zbytkovej frakcie C_3 s vodíkom, plynými uhľovodíkmi a ropnými frakciami (CS autorské osvedčenie 245 193). Za účelom potlačenia tvorby koksu sa pri výrobe etylénu pyrolýzou alkénov C_3 a C_4 pridáva sírovodík a elementárna síra (CS autorské osvedčenie 230 053).

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby nízkomolekulových alkénov a arómatov zo zmesi nasýtených a nenasýtených uhľovodíkov C_3 a C_4 pyrolýzou v prítomnosti vodnej pary pri teplote 700 až 900 °C v zmesi s vodíkom alebo etánom alebo primárnym benzínom alebo petrolejom alebo plynovým olejom, pričom táto zmes obsahuje 0,1 až 90 % hmot. nasýtených a nenasýtených uhľovodíkov C_3 a C_4 , ktorého podstata spočíva v tom, že sa pyrolýza uskutočňuje pri zdržnej dobe kratšej ako 1 sekunda, výhodne 0,2 sekundy. Spôsob podľa vynálezu je možné zlepšiť tým, že sa za účelom zväčšenia výťažkov nízkomolekulových alkénov a arómatov a potlačenia tvorby koksu pyrolýza uskutočňuje v prítomnosti sírovodíka v množstve 0,3 až 50 % hmot. na východiskovú surovinu.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa zbytková frakcia C_3 zhodnocuje pyrolýzou nielen na etylén, ale aj propén, benzén, toluén a ďalšie aromatické uhľovodíky. Potláča sa priebeh sekundárnych reakcií v dôsledku ktorých vzniká koks. Takéto pracovné podmienky vznikajú pri pyrolýze zbytkovej frakcie C_3 pri veľmi krátkych reakčných časoch (zdržných dobách), prípadne v prítomnosti sírovodíka. Pri aplikácii sírovodíka ako účinnej homogénnej prísady podľa vynálezu sa pozoruje dokonca prírastok propénu z 39,2 % na 40,6 % hmot. (+ 1,4 %), pričom sa získalo 8,7 % hmot. etylénu. Sírovodík zrejme svojím iniciačným účinkom favorizuje dehydrogenáciu propánu na propén a súčasne retarduje jeho rozklad sekundárnymi reakciami na koks.

Vzhľadom na súčasnú spotrebu propénu sa pracovné podmienky pyrolýzy volia tak, aby nedochádzalo k následnému termickému rozkladu propénu. Jeho hladinu je možné udržať minimálne na takej úrovni, aká je v zbytkovej frakcii C_3 . Na etylén resp. propén sa v rozhodujúcej miere štiepi propán. Termický rozklad propadiénu a metylacetátu na nízkomolekulové alkény, akými sú etylén a propén, je málo pravdepodobný. Vysoká reaktivita ich predurčuje ako reaktanty

pre bimolekulové (sekundárne) reakcie Diels-alderového typu, v dôsledku ktorých vznikajú aromatické uhľovodíky, ktoré sú tiež cenné a žiaduce. Pyrolýza zbytkovej frakcie C_3 za podmienok podľa vynálezu sa realizuje tak, aby štiepenie propánu prebiehalo v maximálnej miere na etylén a propén a propadién s metylacetylénom na aromáty a nie až na koks. To vyžaduje nie tvrdé, ale mierne podmienky pyrolýzy, krátke zdržné doby, nižšie teploty a vyšší hmotnostný pomer vodnej pary k zbytkovej frakcii C_3 a prítomnosť sírnej látky, výhodne sírovodíka. Za tvrdých podmienok pyrolýzy dochádza k zväčšenej tvorbe koksu v pyrolýznom systéme.

Predmet vynálezu je ozrejmnený na príkladoch prevedenia bez toho, aby sa iba na uvedené príklady vzťahoval.

Pyrolýza zbytkovej frakcie C_3 sa uskutočnila v prietokovom rúrkovom reaktore z nehrdzavejúcej ocele v teplotnom intervale 700 až 900 °C. Tlak sa pohyboval od 0,05 do 0,5 MPa, výhodne od 0,1 do 0,2 MPa a zdržná doba bola kratšia ako 1 sekunda. Ako zriedovadlo sa použila vodná para v množstve 20 až 150 % na uhľovodíkový nástrek.

Zbytková frakcia C_3 po oddelení väčšiny propénu v destilačnej kolóne z frakcie C_3 obsahuje 10 až 80 % hmot. propánu, 5 až 60 % hmot. propénu, 2 až 20 % hmot. metylacetylénu, 4 až 20 % hmot. propadiénu a 1 až 15 % hmot. vyšších uhľovodíkov.

P r í k l a d 1

Zbytková frakcia C_3 , ktorá sa pyrolyzovala, mala nasledujúce vlastnosti:

Stredná molekulová hmotnosť: 42,73 g.mol⁻¹

Hustota: 1,76 g.l⁻¹

Zloženie, % hmot.:	Propán	36,25
	propén	39,24
	Metylpropán	0,02
	Bután	0,40
	Propadién	10,50
	Metylpropén + 1-butén	0,06
	Metylacetylén	13,46
	1,3-butadién	0,08

Vplyv reakčných podmienok pri pyrolýze samotnej zbytkovej frakcie C_3 , ako aj v prítomnosti sírovodíka je uvedený v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Pyrolýza zbytkovej frakcie C_3

Teplota, °C	830		
Hmotnostný pomer H_2O /sur.	0,3		
Zdržná doba, s	0,06	0,12	0,05
Prídavok H_2S , % hmot.	-	-	16,50
Výťažok pyroplýnu, % hmot.	87,54	77,68	88,97
Zloženie pyrolýzných produktov, % hmot.			
Vodík	0,70	0,99	0,40
Metán	8,27	13,77	6,48
Etylén	12,15	20,28	8,68
Propán	18,64	9,12	20,35
Propén	30,10	20,26	40,59
Propadién	1,96	0,52	2,27
Metylacetylén	4,66	1,59	4,94
1,3-Butadién	1,30	1,97	1,74
Benzén	0,54	0,66	0,90
Toluén	0,53	1,11	0,61
Aromáty C_8	0,84	2,03	1,76
Plynný a kvapalný zvyšok	20,31	27,70	11,28

P r í k l a d 2

Výsledky kopyrolýzy zbytkovej frakcie C_3 s primárnym benzínom sú uvedené v tabuľke 2. Vlastnosti zbytkovej frakcie C_3 boli rovnaké ako v príklade 1. Primárny benzín mal nasledujúce vlastnosti:

Stredná molekulová hmotnosť: $99,9 \text{ g.mol}^{-1}$
 Hustota: 705 kg.m^{-3}
 Obsah síry: $0,018 \%$ hmot.
 Začiatok destilácie: 33°C
 Koniec destilácie: 173°C
 Zloženie, $\%$ hmot.:
 Rovnoretazové alkány: 29,77
 Rozvetnené alkány: 39,84
 Cykloalkány: 25,04
 Aromáty: 5,35

Tabuľka 2. Kopyrolýza zbytkovej frakcie C_3 s primárnym benzínom

Teplota, $^\circ\text{C}$	820	
Zdržná doba, s	0,12	
Hmotnostný pomer $\text{H}_2\text{O/sur.}$	0,5	
Množstvo frakcie C_3 na primárny benzín, $\%$ hmot.	-	10
Výťažok pyroplynu, $\%$ hmot.	69,10	79,30
Metán	8,87	10,12
Etylén	27,39	28,63
Propén	14,49	17,72
1,3-Butadién	4,03	4,28
Benzén	2,11	2,71
Toluén	1,08	1,81
Aromáty C_8	3,42	4,43
Plynný a kvapalný zvyšok	38,61	30,30

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby nízkomolekulových alkénov a aromatických zlúčenín zo zmesi nasýtených a nenasýtených uhľovodíkov C_3 a C_4 pyrolýzou v prítomnosti vodnej pary pri teplote 700 až 900°C v zmesi s vodíkom alebo etánom alebo primárnym benzínom alebo petrolejom alebo plynovým olejom, pričom táto zmes obsahuje $0,1$ až 90% hmot. nasýtených a nenasýtených uhľovodíkov C_3 a C_4 vyznačujúci sa tým, že sa pyrolýza uskutočňuje pri zdržnej dobe kratšej ako 1 sekunda, výhodne $0,2$ sekundy.

2. Spôsob výroby nízkomolekulových alkénov a aromatických zlúčenín podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa pyrolýza uskutočňuje po pridaní sírovodíka v množstve $0,3$ až 50% hmot. na surovinu.