

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254946
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 10 G 9/14

[22] Prihlášené 28 05 86
[21] [PV 3881-86.X]

[40] Zverejnené 11 06 87

[45] Vydané 15 11 88

[75]

Autor vynálezu

BAJUS MARTIN doc. ing. CSc., LEXA IVAN ing.,
BAXA JOZEF doc. ing. CSc., KRIVULKA IVAN ing., KŘÍŽKA PAVEL ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby nízkomolekulových alkénov

1

2

Výroba nízkomolekulových alkénov sa uskutočňuje kopyrolýzou výhodne pri teplote 750 až 850 °C ropných frakcií, akými sú benzín, petrolej, plynový olej, najmä petrolejovej frakcie s teplotou varu okolo 200 °C spolu s gáčom, ktorý obsahuje uhľovodíky C₁₅ až C₃₀ v množstve 3 až 50 % hmot. na východiskovú surovinu. Spôsob výroby je vhodný hlavne na rozšírenie surovinovej základne pre etylén, propylén, 1,3-butadién a aromátov v chemickom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu výroby nízkomolekulových alkénov kopyrolýzou uhľovodíkových zmesí.

Pri pyrolýze zmesí uhľovodíkov dochádza k vzájomným reakciám medzi reaktantmi i medzi reaktantmi a splodinami. Preto sa okrem pyrolýzy individuálnych uhľovodíkov sleduje aj pyrolýza skupinovo jednotných i skupinovo pestrejších frakcií uhľovodíkov. Za účelom optimalizácie pyrolýzneho procesu sa študovala kinetika tepelného rozkladu: metylpropánu s n-butánom [Illes V.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **72**, 117 [1972]; ibid. **72**, 133 [1972]], binárnej a ternárnej zmesi n-heptánu, izooktánu a cyklohexánu a šesťzložkovej zmesi, v ktorej mali zastúpenie: 2-metylpentán, n-hexán, cyklohexán, 2,4-dimetylpentán, n-heptán, 2,2,4-trimetylpentán [Illes V.: ACTA Chim. Acad. Sci. Hung. **80**, 267 [1974]; ibid. **80**, 407 [1974]]. Vzájomné ovplyvňovanie rýchlosti a zloženia sa potvrdilo pri pyrolýze binárnych zmesí vytvorených z etánu, propánu, n-butánu, izo-butánu a neopentánu [Murata M.: a iní: J. Chem. Eng. Japan **7**, 286 [1974]], n-hexánu — cyklohexánu, n-hexánu-izooktánu a ternárnych zmesí vytvorených z n-hexánu-cyklohexánu-izooktánu a n-hexánu-cyklohexánu-2-metylpentánu [Muchina T. N., a iní: Proizvodstvo nižších olefinov, NIIS, str. 7, Moskva, 1974].

Zo štúdia vzájomného vplyvu alkanických uhľovodíkov pri pyrolýze zmesi, napríklad etánu, propánu a butánu s nenasýtenými uhľovodíkmi akými sú propylén, metylpropén a butadién vyplýva, že rýchlosť rozkladu nasýtených uhľovodíkov klesá s rastúcim obsahom nenasýteného uhľovodíka v reakčnej zmesi za súčasného poklesu rýchlostných konštánt premeny nenasýtených uhľovodíkov [Kalinenko R. A. a iní: Neftechimija **12**, 698 [1972]]. Najväčšie vzájomné ovplyvňovanie sa pozorovalo pri pyrolýze zmesi etán-nenasýtené uhľovodíky. Rozhodujúci je účinok atomárneho vodíka, ktorý reaguje s nasýtenými uhľovodíkmi za vzniku metylových radikálov. Z tohto pohľadu je samotný etán výdatným zdrojom atomárneho vodíka a metylových radikálov uplatňujúcich sa pri kopyrolýze. Tým sa všeobecne prijatý názor na etán ako ideálnu surovinu pre pyrolýzu rozšíril o skutočnosť, že za určitých podmienok môže etán modifikovať pyrolýzny proces najmä zväčšením jeho flexibility.

Rastúci podiel etánu v nástreku v množstve do 50 % hmot. na primárny benzín sa priaznivo prejavuje na tvorbe etylénu. Súčasne sa pozoruje pokles hladiny propylénu, uhľovodíkov C_4-C_5 a metánu. Pri ďalšom zvýšení pomeru etán/benzín klesá výťažok etylénu, pričom sa favorizuje tvorba väčších produktov [Patent USA 3470263; Barabanov N. L. a iní: Neftepererabotka i neftechimija č. 2, 25 [1975]], Disproporciačný účinok etánu sa využíva pri kopyrolýze s amylénmi a s dearomatizovaným kvapal-

ným podielom z pyrolýzy [Patent USA 3565970]. Výhodou kopyrolýzy etánu s amylénmi je zväčšenie výťažkov propylénu o 2,2 % hmot., nevýhodou zmenšenie tvorby 1,3-butadiénu, uhľovodíkov C_5 a vodíka. Inhibičný účinok na tvorbu koksu má etán pri kopyrolýze s toluénom [Cajlingo A. L. a iní: Aut. osved. ZSSR 149415].

V priemyslovom meradle sa realizuje kopyrolýza primárneho benzínu s recyklovaným propylénom (25 % hmot. na nástrek), pričom tvorba etylénu sa pohybuje od 32 do 41 % hmot. [Anglický patent 1105866]. Okrem zväčšenia výťažkov etylénu sa pri kopyrolýze propylénu alebo alkénov C_4 s primárnou ropnou frakciou súčasne potláča koksovanie [Bajus M. a iní: Aut. osvedč. ČSSR 230053]. Na kopyrolýzu sa využíva tiež široké spektrum produktov z recirkulácie, ktoré sa v presne určených pomeroch vstrekujú v jednotlivých miestach pozdĺž pyrolýzneho reaktora [Patent USA 3711563]. Tak je tomu pri pyrolýze n-butánu v zmesi s recyklovaným propylénom, etánom a propylénom a tiež propylénom a vodíkom.

Z predchádzajúceho prehľadu sú zrejmé výhody i nedostatky kopyrolýzy. Medzi príťažlivé uhľovodíkové suroviny, ktoré prichádzajú do úvahy ako nástreky pre strednetepelnú pyrolýzu patria gáče. Hlavným dôvodom je skutočnosť, že gáče obsahujú ako hlavnú zložku tuhé uhľovodíky od C_{15} do C_{30} , ktoré predstavujú zložitú zmes rovnoreťazových a rozvetvených uhľovodíkov ako aj cyklických uhľovodíkov s rovnoreťazovým aj s rozvetveným alkylom. Sú mikrokryštalickej povahy a majú teplotu topenia obvykle do 65 °C. Získavajú sa v rôznej kvalite odparafinovaním ropných destilátov alebo rafinátov. Doteraz sa rovnoreťazové alkány, ktoré sú zastúpené v gáčoch, spracovávajú tepelným krakovaním na vysokomolekulárne 1-alkény C_5-C_{20} . Samotné gáče sa ako východisková surovina pre strednetepelnú pyrolýzu na etylén doteraz nepoužívajú. Hlavným dôvodom je výrazný priebeh reakcií, v dôsledku ktorých vzniká koks. Gáče, ktorých molekulová hmotnosť sa pohybuje od 320 do 500 g.mól⁻¹ totiž obsahujú 3 až 30 % olejových podielov. Pre ich využitie za podmienok kopyrolýzy na nízkomolekulové alkény sa doteraz nenašla vhodná uhľovodíková frakcia, ktorá by splnila funkciu „nosiča“. Dá sa predpokladať, že by to mala byť predovšetkým taká ropná frakcia, s ktorou sú úspešné prevádzkové skúsenosti pri pyrolýze na nízkomolekulové olefiny. Tieto predpoklady by mohla spĺňať petrolejová frakcia s teplotou varu od 170 do 240 °C [Hlinšťák, K., a iní: Autor-ské osvedčenie ČSSR 230053].

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby nízkomolekulových alkénov kopyrolýzou uhľovodíkových zmesí v teplotnom intervale 600 až 900 °C prednostne 750 až 850 °C v prítomnosti vodnej pary,

ktorého podstata spočíva v tom, že sa pyrolyze podrobia benzín, petrolej, plynový olej, výhodne petrolejová frakcia s teplotou varu 170 až 240 °C, ktoré sa získavajú z fyzikálo-chemického spracovania ropy a zo štiepných procesov v prítomnosti gáču obsahujúcom uhľovodíky z rozsahu C₁₅ až C₁₆ v množstve 3 až 50 % hmot., výhodne 5 až 30 % hmotových na východiskovú surovinu.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa gáče zhodnocuje aj petrochemicky na nízkomolekulové olefiny. Doteraz sa väčšina gáčov z odparafínovania využíva energeticky ako komponenta vykurovacích olejov. Ďalším prínosom postupu podľa vynálezu je výhodné použitie ropných frakcií, ktoré sa pri kopyrolýze s gáčmi zhodnocujú na olefiny vo väčšej miere. Zvýšené výťažky etylénu možno získať bez toho, aby bolo treba nadmerne zvyšovať teplotu výstupu z reaktora. Počas kopyrolýzy ropných frakcií s gáčmi dochádza k menšej tvorbe koksu v reaktore, čím sa predlži dĺžka pracovnej periódy.

Predmet vynálezu je ozrejmený na príklade prevedenia, bez toho, aby sa iba na uvedených príkladoch vzťahoval.

Príklad 1

Kopyrolýza sa uskutočňuje v prietokovom rúrtovom reaktore v teplotnom intervale 600 až 860 °C. Tlak sa pohybuje od 0,05 do 0,5 MPa a zdržná doba je kratšia ako 0,5 s. Pracuje sa v prítomnosti vodnej pary v množstve 20 až 150 % hmotnostných na uhľovodíkový nástrek. Z ropných frakcií sa pyrolyzuje široká benzínová frakcia s teplotou varu od 30 do 180 °C, petrolej s teplotou varu od 132 do 288 °C a plynový olej s teplotou varu od 245 do 360 °C. Pyrolyza uvedených ropných frakcií sa robí v prítomnosti gáču z oleja 631, ktorý má tieto vlastnosti: stredná molekulová hmotnosť 352 g . mól⁻¹, teplota topenia 50 °C, teplota vzplanutia 187 °C, obsah parafínu 87 % hmot. Výsledky z kopyrolýzy gáču z oleja 631 s jednotlivými ropnými frakciami sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Kopyrolýza gáču z oleja 631 s primárnymi ropnými frakciami

Surovina	benzín		petrolej		plyn. olej	
Množstvo gáču na surovinu, % hmot.	—	15	—	20	—	20
Teplota, °C	830	830	300	800	800	800
Zdržná doba, s	0,061	0,060	0,130	0,132	0,153	0,149
Hmot. pomer H ₂ O/surov.	0,5	0,5	0,75	0,75	0,75	0,75
Výťažok pyrop ynu, % hmot.	70,90	77,21	51,13	55,86	52,84	54,01
Metán	12,22	13,50	12,16	13,01	12,92	13,26
Etán	2,03	2,77	3,18	3,56	5,20	5,41
Etylén	29,35	34,52	19,52	23,86	18,63	21,82
Propylén	10,70	12,16	9,20	10,12	7,29	9,13
1,3-butadién	4,16	4,28	3,01	3,84	2,93	3,15
plynný a kvapalný zvyšok	41,54	32,77	52,93	45,61	53,03	47,23

Príklad 2

Za rovnakých pracovných podmienok ako v príklade 1 prebieha kopyrolýza petrolejovej frakcie s teplotou varu 170 až 240 °C má túto charakteristiku: priemerná mólová

hmotnosť = 170 g . mól⁻¹; hustota pri 20 °C rovná sa 792,5 kg . m⁻³; obsah arómatov 19,1 perc. hmot., obsah rovnoreťazových alkánov 28 % hmot. Výsledky kopyrolýzy petrolejovej frakcie s gáčmi sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Kopyrolýza petrolejovej frakcie s gáčmi z olejov 631 a 653

Surovina	petrolej fr.		petrolej fr. a gáč z oleja 631		petrolej fr. a gáč z oleja 653	
Množstvo gáču na surovinu, % hmot.	—	—	20	20	20	20
Teplota, °C	800	800	800	800	800	800
Zdržná doba, ms	74	124	69	114	63	109
Hmot. pomer H ₂ O/surov.	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Výťažok pyroplynu, % hmot.	50,67	60,20	56,18	70,21	64,06	68,98
Metán	6,88	11,43	8,48	12,45	8,89	13,87
Etán	1,92	3,00	3,23	4,91	4,22	6,02
Etylén	18,87	23,95	22,16	29,43	22,42	25,56
Propylén	11,06	12,15	11,59	13,62	12,16	11,35
1,3-butadién	3,08	4,09	4,28	4,12	3,72	3,35
Plynný a kvapalný zvyšok	58,19	45,38	50,26	35,47	48,59	39,85

Príklad 3

Spôsobom podľa príkladu 1 sa uskutočnila kopyrolýza petrolejovej frakcie s gáčom

z oleja 631 bez prítomnosti vodnej pary za účelom získania údajov o koksovaní za podmienok tvrdej pyrolýzy. Výsledky sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Tvorba koksu pri pyrolýze petrolejovej frakcie 170 až 240 °C a kopyrolýze petrolejovej frakcie s 20 % hmot. gáču z oleja 631^{a)}

Doba experimentu, min.	15	30	120
Petrolejová frakcia 170 až 240 °C, g	0,18	0,24	0,74
Petrolejová frakcia s 20% hmot. gáču, g	0,14	0,19	0,50

a) teplota kopyrolýzy: 800 °C
nástretek uhľovodíkovej
suroviny: 26 g . h⁻¹

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby nízkomolekulových alkénov kopyrolýzou uhľovodíkových zmesí v teplotnom intervale 600 až 900 °C prednostne 750 až 850 °C v prítomnosti vodnej pary vyznačujúci sa tým, že sa pyrolýza benzínu, petroleja, plynového oleja, výhodne petrolejovej frakcie s teplotou varu 170 až

240 °C získaných z fyzikálno-chemického spracovania ropy a zo štiepných procesov uskutočňuje spolu s gáčom, ktorý obsahuje uhľovodíky z rozsahu C₁₅ až C₅₀ v množstve 3 až 50 % hmot. s výhodou 5 až 30 % hmotových na východiskovú surovinu.