

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 183

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C10B 55/02 (2006.01)
C10C 1/19 (2006.01)
C10C 1/00 (2006.01)
C10B 57/04 (2006.01)
C10B 47/06 (2006.01)
C08J 11/12 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2008-701**
(22) Přihlášeno: **03.11.2008**
(40) Zveřejněno: **12.05.2010**
(Věstník č. 19/2010)
(47) Uděleno: **03.08.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **14.09.2016**
(Věstník č. 37/2016)

(56) Relevantní dokumenty:
(Zur thermischen Spaltung von Teeren aus Pyrolyse und Verkokung; W. Hodek; Erdoel Erdgas Kohle/EKEP, Vol. 108, No. 5, ISSN: 0179-3187) 1992
US 2916432 A; JP H07233378 A; CS 274699 B6; CS 198624 B1.

(73) Majitel patentu:
Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most, CZ

(72) Původce:
Jaroslav Kusý, Litvínov, CZ
Ing. Marcela Šafářová, Meziboří u Litvínova, CZ
Ing. Lukáš Anděl, Louny, CZ
RNDr. Ing. Josef Valeš, Černčice, CZ

(74) Zástupce:
JUDr. Miroslav Kupka, Levého 1532, 269 01
Rakovník

(54) Název vynálezu:
**Způsob štěpení vysokovroucích organických
látek na pyrolýzním zbytku po zpracování
odpadního polyetylentereftalátu**

(57) Anotace:
Způsob štěpení dehtů spočívá v tom, že předehtý dehet je nejprve nanesen na uhlíkatý zbytek ze zpracování odpadního polyetylentereftalátu, takto připravená štěpná surovina je zahřáta na teplotu 750 až 1000 °C a ze štěpných produktů jsou ochlazením získávány kapalné produkty a energetický plyn, který je odváděn k rafinaci.

CZ 306183 B6

Způsob štěpení vysokovroucích organických látek na pyrolýzním zbytku po zpracování odpadního polyetylentereftalátu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu štěpení vysokovroucích organických látek, zejména dehtů, na uhlíkatém zbytku po zpracování odpadního polyetylentereftalátu.

10

Dosavadní stav techniky

Vysokovroucí látky, jako je ropa nebo dehty, vzniklé při tepelném zpracování uhlí, se štěpí na lehčí kapalné podíly pomocí vysokých tlaků a teplot v přítomnosti vodíku technologickými postupy označovanými jako hydrogenace a hydrokrak. Generátorový hnědouhelný dehet, fenolový koncentrát a surový benzín se spaluje za přítomnosti vodní páry a kyslíku na plyn v generátoru Siemens.

Hydrogenace – surovinou pro výrobu motorových paliv je hnědouhelný dehet. Přeměna dehtu ve směs čistých uhlovodíků se provádí hydrogenací za vysokého tlaku vodíku (až 32 MPa) a vysoké teplotě (až 400 °C) za přítomnosti katalyzátoru ve třech stupních (těžká, střední a lehká fáze). Surový benzín se rafinuje praním louhem s následnou destilační úpravou. Pro výrobu vysokootanových benzínů se používá dehydrogenace.

Hydrokrak, tj. katalytické hydrokrakování, se provádí v přítomnosti katalyzátorů a za velkého parciálního tlaku vodíku. Pomocí jednostupňového i dvoustupňového hydrokrakování destilátů se zpracovávají těžké plynové oleje z atmosférické a vakuové destilace ropy, vakuové destiláty, lehké a těžké cirkulační oleje (destiláty) z fluidního katalytického krakování, visbreakingu a koksování a někdy i oleje z deasfaltizace vakuových zbytků. Těmito procesy se vyrábí také hydrogenovaný vakuový destilát, který se používá jako surovina pro výrobu nízko vroucích alkenů pyrolýzou. Podobné procesy se používají také na výrobu základových mazacích olejů.

Při hydrokrakování lze, ve srovnání s katalytickým krakováním, získat větší výtěžky žádaných štěpných produktů, zejména plynového oleje, který se používá jako komponenta motorové nafty. Získané produkty jsou vysoce rafinované, tj. neobsahují ve větším množství heteroatomy, což je velká výhoda tohoto procesu, protože povolené množství síry v pohonných hmotách se výrazně zmenšuje. Nevýhodou hydrokrakování jsou větší investiční a provozní náklady i to, že je třeba mít k dispozici zdroj vodíku. Hydrokrakování se často používá jako doplněk katalytického a termického krakování ke štěpení vysoce aromatických surovin, jako jsou lehké a těžké plynové oleje z visbreakingu, koksování a fluidního katalytického krakování.

Při hydrokrakování se používají bifunkční katalyzátory, které mají krakovací a hydrogenační funkci. Krakovací funkce je poskytována kyselým nosičem, jako nosiče se používají amorfní hlinitokřemičitany, krystalické hlinitokřemičitany (zeolity) a jejich směsi. Nositeli hydrogenační funkce jsou hlavně sulfidy molybdenu, wolframu, kobaltu a niklu. Tyto sulfidy katalyzují hydrogenaci suroviny, která pak snadněji podléhá krakování a odštěpování heteroatomů a hůře podléhá kondenzačním reakcím vedoucím k tvorbě koksu.

Hydrokrakování destilátů se obvykle provádí při teplotách 400 až 450 °C, při relativně velkých tlacích 5 až 20 MPa, a velkém přebytku vodíku (500 až 1500 m³ H₂/m³ suroviny, při spotřebě 100 až 500 m³ H₂/m³ suroviny), aby se maximálně potlačila tvorba koksu a jednotka se nemusela často odstavovat kvůli regeneraci katalyzátoru.

Lehké benziny, petroleje a plynové oleje získané při hydrokrakování destilátů jsou obvykle odsířené a mohou se přímo mísit do příslušných pohonných hmot. Těžký benzin se obvykle podrobuje reformování, aby se zvýšilo jeho oktanové číslo, a poté mísí do autobenzínů.

- 5 Patentový spis US 2 916 432 popisuje způsob termického krakování nízkoteplotního dehtu na pohybujícím se koksovém loži, přehřátém na teplotu od 700 do 900 °C. Aby se zamezilo oxidačnímu spalování koksu při krakování, probíhá způsob v inertním prostředí plynů, jako oxid uhelnatý, vodík, metan či dusík. Těkavé produkty krakování procházejí kondenzačním systémem, kde se oddělí například frakce lehkého oleje, který se dále zpracovává, a procesní plyny mohou
10 být recyklovány do krakování jako inertní prostředí, nebo mohou být využity jako palivo. Koks, který již není recyklován do pohyblivého lože krakování nízkoteplotního dehtu, může být vypálen, čímž poskytuje vysoce kvalitní materiál pro výrobu uhlíkových elektrod.

- Patentový spis CZ 296 379 řeší způsob přepracování odpadního polyetylantereftalátu jeho tepelným rozkladem za nepřístupu vzduchu na směs kyseliny tereftalové, kyseliny benzoové a tuhého uhlíkatého zbytku s obsahem nejméně 90 % uhlíku. Tento uhlíkatý zbytek je možno používat neaktivovaný, nebo jej dále zpracovávat k různým účelům aktivací. Například podle užitého vzoru CZ 16 277 lze volbou procesních podmínek aktivace získat z tuhého uhlíkatého zbytku sorbent typu aktivního uhlíku, který je vhodný pro zachyt polychlorovaných dibenzodioxinů a
20 dibenzofuranů z odpadních plynů.

Podstata vynálezu

- 25 Způsob podle tohoto vynálezu poskytuje další možnost, jak z organických vysokovroucích látek získat nízkovroucí sloučeniny, vhodné jako pohonné hmoty pro motorová vozidla. Způsob spočívá v tom, že se vysokovroucí organické látky nanášejí na neaktivovaný uhlíkatý zbytek po tepelném zpracování odpadního polyetylantereftalátu o specifickém povrchu 50 až 200 m².g⁻¹, tepelné stálosti do 1500 °C a obsahu uhlíku 90 až 96 %, kyslíku do 4 %, dusíku do 2 %, chloru maximálně do 0,01 % a s příměsí stopových prvků do 0,5 %, vše jako procenta hmotnostní, který je následně zahříván na teplotu 750 až 1000 °C. Na povrchu uhlíkatého substrátu dochází při této teplotě k termickému štěpení velkých organických molekul za vzniku nižších uhlovodíků a sekundárního uhlíku, který se vyloučí na původní uhlíkaté náplni reaktoru. Kapalně uhlovodíky následně kondenzují ochlazením a vzniklý plyn se čistí, zejména od sirných a dusíkatých sloučenin.
30 Způsob je možno provádět kontinuálně, a to tak, že se přehřívá vysokovroucí látka nastříkuje do nízkotlakého reaktoru, zahřátého na teplotu štěpení a naplněného uhlíkatým zbytkem.

Příklady uskutečnění vynálezu

40

Příklad 1: Diskontinuální štěpení hnědouhelného dehtu na uhlíku při teplotě 1000 °C

- Pro diskontinuální štěpení hnědouhelných dehtů byla zvolena laboratorní pyrolýzní pec s retortou o vhodném vnitřním objemu. Byl navážen neaktivovaný uhlíkatý zbytek po tepelném zpracování odpadního polyetylantereftalátu o specifickém povrchu 75 m².g⁻¹, tepelné stálosti do 1500 °C a obsahu uhlíku 93,5 %, kyslíku 4 %, dusíku 2 %, chloru maximálně do 0,01 % a s příměsí stopových prvků 0,5 %, který byl zrnitostně upraven drcením na velikost částic 1 až 20 mm a byl vložen do laboratorní nádoby pro smočení hnědouhelným dehtem. Smáčení bylo prováděno za občasného míchání po dobu 24 hodin tak, aby uhlíkatý zbytek byl sypký a nelepivý. Poté byl
50 nasypán do pyrolýzní retorty, která byla vložena do pyrolýzní pece.

Vsázka do retorty:

- | | |
|----------------------------------|---------|
| Hmotnost uhlíkatého zbytku: | 299,2 g |
| 55 Hmotnost hnědouhelného dehtu: | 60,7 g |

Parametry pro diskontinuální štěpení:

Počáteční teplota: 25 °C
 Teplotní nárůst: 7,5 °C
 Teplota štěpení: 1000 °C
 Čas štěpení: 60 min.

Byl proveden rozbor vstupního dehtu a štěpného produktu metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí, stanovení hustoty a kinematické viskozity při 40 °C.

10 Výsledky analýz:

Parametr	původní hnědouhelný dehet	kapalné uhlovodíky diskontinuální štěpení
kinematická viskozita při 40 °C mm ² . s ⁻¹	16,69	6,28
hustota - ρ g . ml ⁻¹	0,99543	0,94518

15 Složení hnědouhelného dehtu a kapalných uhlovodíků vzniklých při štěpení diskontinuálním způsobem – stanoveno metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem

Retenční čas	parametr	původní dehet		diskontinuální štěpení	
		plocha%	jednotka	plocha%	jednotka
29,392	T	2,3243	% hmotn.	1,2166	% hmotn.
39,841	EB	0,6841	% hmotn.	0,4325	% hmotn.
40,739	m-X	1,1426	% hmotn.	0,8108	% hmotn.
40,846	p-X+PhAc	0,4732	% hmotn.	0,3192	% hmotn.
43,055	o-X	0,563	% hmotn.	0,4427	% hmotn.
50,870	fenol	5,2227	% hmotn.	4,3484	% hmotn.
52,972	1,2,4triMB	0,5666	% hmotn.	0,5229	% hmotn.
54,596	nC10	0,4041	% hmotn.	0,3459	% hmotn.
55,465	1,2,3triMB	0,8998	% hmotn.	0,8689	% hmotn.
57,273	2Mfenol	2,186	% hmotn.	1,9584	% hmotn.
59,026	4Mfenol	3,4607	% hmotn.	2,7323	% hmotn.
59,101	3Mfenol	2,4329	% hmotn.	2,2367	% hmotn.
62,218	neznámá složka	0,3569		0,4857	
63,149	nC11	0,3424	% hmotn.	0,3574	% hmotn.
64,155	Et-fenol	0,3737	% hmotn.	0,3838	% hmotn.
65,052	diMfenol	1,2494	% hmotn.	1,2058	% hmotn.
65,202	diMfenol	0,6564	% hmotn.	0,6374	% hmotn.
66,387	Et-fenol	1,2009	% hmotn.	1,1103	% hmotn.
66,577	Et-fenol	1,7146	% hmotn.	1,7517	% hmotn.
67,339	diMfenol	0,3413	% hmotn.	0,3909	% hmotn.
68,471	N	0,9738	% hmotn.	0,6735	% hmotn.
68,617	2Metoxy4Mfenol	0,6967	% hmotn.	0,6163	% hmotn.
70,183	nC12=	0,3298	% hmotn.	0,5592	% hmotn.
71,042	nC12	0,5905	% hmotn.	0,6546	% hmotn.
71,205	neznámá složka	0,4067		0,3986	
71,986	neznámá složka	0,3893		0,4248	
73,479	neznámá složka	0,6552		0,7074	
74,294	triMfenol+x	0,3609	% hmotn.	0,3765	% hmotn.

77,098	2MN	0,6073	% hmotn.	0,7128	% hmotn.
85,260	nC14	0,4547	% hmotn.	0,6001	% hmotn.
85,845	1,3+1,7diMN	0,513	% hmotn.	0,5487	% hmotn.
86,103	1,6diMN+difenylmethan	0,7703	% hmotn.	0,8415	% hmotn.
87,206	1,4+2,3diMN	0,4225	% hmotn.	0,386	% hmotn.
87,338	1,5diMN+x	0,4062	% hmotn.	0,3845	% hmotn.
91,082	neznámá složka	0,5823		0,6781	
91,748	nC15	0,7708	% hmotn.	0,784	% hmotn.
92,547	tetrahydroN	0,6534	% hmotn.	0,7694	% hmotn.
94,127	triMN	0,4338	% hmotn.	0,332	% hmotn.
95,086	triMN	0,4112	% hmotn.	0,511	% hmotn.
96,660	triMN	0,9905	% hmotn.	1,1632	% hmotn.
97,277	nC16	0,4387	% hmotn.	0,48	% hmotn.
97,861	nC16	0,5357	% hmotn.	0,6617	% hmotn.
103,662	nC17	0,4579	% hmotn.	0,5673	% hmotn.
105,460	neznámá složka	0,485		0,5249	
106,052	neznámá složka	0,5377		0,6026	
109,169	nC18	0,4536	% hmotn.	0,6122	% hmotn.
114,419	nC19	0,5095	% hmotn.	0,5983	% hmotn.
119,414	nC20	0,5945	% hmotn.	0,8056	% hmotn.
120,686	neznámá složka	0,4705		0,5168	
122,516	neznámá složka	1,8936		1,7682	
124,199	nC21	0,5057	% hmotn.	0,5769	% hmotn.
128,781	nC22	0,5589	% hmotn.	0,6322	% hmotn.
133,169	nC23	0,5744	% hmotn.	0,6136	% hmotn.

Příklad 2: Kontinuální štěpení hnědouhelného dehtu na uhlíku při teplotě 780 °C

5

Pro kontinuální štěpení hnědouhelných dehtů na neaktivovaném uhlíkatém zbytku po tepelném zpracování odpadního polyetylenetereftalátu o specifickém povrchu $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tepelné stálosti až do 1500 °C a obsahu uhlíku 96 %, kyslíku 3,2 %, dusíku 0,4 %, chloru 0,01 % a s příměsí stopových prvků 0,35 %, vše vyjádřeno v % hmotn. Byl použit laboratorní nízkotlaký reaktor s vestavbou pro uložení pevné vsázky ve dvou patrech. Byl navážen uhlíkatý zbytek, který byl zrnitostně upraven drcením na velikost částic v rozmezí 1 až 20 mm a byl nasypán do nízkotlakého reaktoru ve dvou patrech vždy po 100 g. Předehřátý hnědouhelný dehet byl pomocí čerpadla nastříkován do spodní části reaktoru vyhřátého na teplotu 780 °C.

15

Náplň reaktoru:

Hmotnost uhlíkatého zbytku: 200 g

Kontinuální dávkování hnědouhelného dehtu: $2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Parametry pro kontinuální štěpení:

20

Teplota štěpení: 780 °C

Čas štěpení: 60 min.

Výsledky analýz:

Parametr	původní hnědouhelný dehet	kapalné uhlovodíky kontinuální štěpení
kinematická viskozita při 40 °C mm ² . s ⁻¹	16,69	3,80
hustota - ρ g . ml ⁻¹	0,99543	0,92858

- 5 Složení hnědouhelného dehtu a kapalných uhlovodíků vzniklých při štěpení dehtů kontinuálním způsobem – stanoveno metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem.

		původní dehet		kontinuální štěpení	
Retenční čas	parametr	plocha%	jednotka	plocha %	jednotka
29,392	T	2,3243	% hmotn.	1,0199	% hmotn.
39,841	EB	0,6841	% hmotn.	0,5159	% hmotn.
40,739	m-X	1,1426	% hmotn.	0,8892	% hmotn.
40,846	p-X+PhAc	0,4732	% hmotn.	0,3204	% hmotn.
43,055	o-X	0,563	% hmotn.	0,547	% hmotn.
50,870	fenol	5,2227	% hmotn.	3,9802	% hmotn.
52,972	1,2,4triMB	0,5666	% hmotn.	0,6888	% hmotn.
54,596	nC10	0,4041	% hmotn.	0,4479	% hmotn.
55,465	1,2,3triMB	0,8998	% hmotn.	1,2205	% hmotn.
57,273	2Mfenol	2,186	% hmotn.	2,1047	% hmotn.
59,026	4Mfenol	3,4607	% hmotn.	2,6364	% hmotn.
59,101	3Mfenol	2,4329	% hmotn.	1,7869	% hmotn.
62,218	neznámá složka	0,3569		0,5553	
63,149	nC11	0,3424	% hmotn.	0,4854	% hmotn.
64,155	Et-fenol	0,3737	% hmotn.	0,4538	% hmotn.
65,052	diMfenol	1,2494	% hmotn.	1,2706	% hmotn.
65,202	diMfenol	0,6564	% hmotn.	0,6569	% hmotn.
66,387	Et-fenol	1,2009	% hmotn.	1,005	% hmotn.
66,577	Et-fenol	1,7146	% hmotn.	2,048	% hmotn.
67,339	diMfenol	0,3413	% hmotn.	0,4939	% hmotn.
68,471	N	0,9738	% hmotn.	0,6424	% hmotn.
68,617	2Metoxy4Mfenol	0,6967	% hmotn.	0,536	% hmotn.
70,183	nC12=	0,3298	% hmotn.	0,6994	% hmotn.
71,042	nC12	0,5905	% hmotn.	0,8282	% hmotn.
71,205	neznámá složka	0,4067		0,461	
71,986	neznámá složka	0,3893		0,4904	
73,479	neznámá složka	0,6552		0,7934	
74,294	triMfenol+x	0,3609	% hmotn.	0,377	% hmotn.
77,098	2MN	0,6073	% hmotn.	0,6474	% hmotn.
85,260	nC14	0,4547	% hmotn.	0,8359	% hmotn.
85,845	1,3+1,7diMN	0,513	% hmotn.	0,6077	% hmotn.
86,103	1,6diMN+difenylmethan	0,7703	% hmotn.	0,8895	% hmotn.
87,206	1,4+2,3diMN	0,4225	% hmotn.	0,3704	% hmotn.
87,338	1,5diMN+x	0,4062	% hmotn.	0,4081	% hmotn.
91,082	neznámá složka	0,5823		0,7522	
91,748	nC15	0,7708	% hmotn.	0,9234	% hmotn.

92,547	tetrahydroN	0,6534	% hmotn.	0,884	% hmotn.
94,127	triMN	0,4338	% hmotn.	0,4788	% hmotn.
95,086	triMN	0,4112	% hmotn.	0,53	% hmotn.
96,660	triMN	0,9905	% hmotn.	1,2352	% hmotn.
97,277	nC16=	0,4387	% hmotn.	0,4724	% hmotn.
97,861	nC16	0,5357	% hmotn.	0,7082	% hmotn.
103,662	nC17	0,4579	% hmotn.	0,5989	% hmotn.
105,460	neznámá složka	0,485		0,4342	
106,052	neznámá složka	0,5377		0,5636	
109,169	nC18	0,4536	% hmotn.	0,5958	% hmotn.
114,419	nC19	0,5095	% hmotn.	0,5195	% hmotn.
119,414	nC20	0,5945	% hmotn.	0,6564	% hmotn.
120,686	neznámá složka	0,4705		0,4356	
122,516	neznámá složka	1,8936		1,4494	
124,199	nC21	0,5057	% hmotn.	0,4092	% hmotn.
128,781	nC22	0,5589	% hmotn.	0,3894	% hmotn.
133,169	nC23	0,5744	% hmotn.	0,3276	% hmotn.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob štěpení dehtů na sloučeniny s nižší teplotou varu, **vyznačující se tím**, že
 10 předehrátý dehet se nanáší na neaktivovaný uhlíkatý zbytek po zpracování odpadního polyetylen-
 tereftalátu o specifickém povrchu 50 až 200 m².g⁻¹, tepelné stálosti do 1500 °C a obsahu uhlíku
 90 až 96 %, kyslíku do 4 %, dusíku do 2 %, chloru do 0,01 % a příměsí stopových prvků do
 0,5 %, vyjádřeno jako % hmotn., tato směs je zahřívána na teplotu 750 až 1000 °C, načež jsou ze
 15 štěpných produktů ochlazením odděleny kapalně produkty a nezkondenzovaný energetický plyn
 je odváděn k rafinaci.

20

Konec dokumentu