



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 651

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 06 79
(21) PV 4144-79

(51) Int. Cl.⁷

C 10 G 49/06

(40) Zveřejněno 14 02 85

(45) Vydáno 01 06 87

(75)

Autor vynálezu

WEISSER OTTO doc.ing.CSc., PRAHA, KUBIČKA RUDOLF doc.ing.CSc., LITVÍNOV,
PECH VÁCLAV ing. CSc., MOSTECKÝ JIŘÍ prof.ing.DrSc., PRAHA,
ZMÍTOK JIŘÍ ing., VÍTEK PAVEL, KRALUPY NAD VLTAVOU,
JONÁŠ JOSEF RNDr. CSc., MOST

(54)

Způsob přípravy suroviny pro pyrolýzu a
alkylaci z pyrolyzních uhlovodíků

Pyrolýza těchto uhlovodíků, vznikajících při výrobě etylenu, nebo krakování, zvláště z nerafinovaných nebo částečně rafinovaných surovin, zejména středních a těžkých destilátů, se provádí po jejich hydrogenaci v plynné, kapalně nebo směsné fázi a za přítomnosti katalyzátorů na bázi platiny a/nebo paladia, nanesených na vhodném nosiči, s výhodou na aktivním kyslíčnicku hlinítem, v koncentraci 0,02 až 5 % hmot., připravených buď účelově a/nebo těch, které byly původně určeny a případně použity pro účely katalytického reformování, hydrogenačního odstraňování acetylenů z pyrolyzních produktů nebo izomerace. Podle vynálezu se použijí katalyzátory s jednou aktivní složkou anebo směsné případně promotované, které byly vyrobeny na bázi sirníků platiny a/nebo paladia a hydrogenace se provádí při teplotě 10 až 250 °C, výhodně při 50 až 200 °C, tlaku 0,1 až 20 MPa, s výhodou do 1 MPa, molárním přebytkem vodíku k olefinům 1,05 až 25 a objemové rychlosti 1 až 30 kg olefinického nástríku/kg/hod.

Způsob je určen pro zvýšení výroby etylenu.)

Vynález se týká způsobu přípravy suroviny pro pyrolýzu z pyrolýzních uhlovodíků a uhlovodíků krakování s počtem uhlíků 3 a 4 nebo jejich směsí, vznikajících při výrobě etylenu jejich hydrogenací v plynné, kapalně nebo smíšené fázi a za přítomnosti katalyzátorů.

Účelem vynálezu je rozšířit surovinovou základnu pro výrobu etylenu, případně též pro alkylaci parafinů nenasycenými uhlovodíky.

Kapacita jednotek pro pyrolýzu primárních ropných frakcí celosvětově neustále roste tak, jak vzrůstá spotřeba základního olefinu - etylenu. Zdroje nejvhodnějších surovin pro pyrolýzu, to je lehkých nasycených uhlovodíků, jsou pro tyto účely velmi omezené a většina procesů proto vychází z primárního ropného benzínu, jehož bilance je však značně napjatá. Přechází se proto na výševroucí frakce, jejichž pyrolýza je ale podstatně složitější a přináší celou řadu provozních a odbytových problémů.

Vznik etylenu při pyrolýze uhlovodíků je spojen se současnou tvorbou vyšších olefinických frakcí, především uhlovodíků s počtem uhlíků 3 a 4 a kromě toho kapalných frakcí širokého destilačního rozmezí, jako jsou pyrolyzní benzín a pyrolyzní olej, které jsou bohaté na aromaty. Do těchto vedlejších produktů se zahrnuje i přebytečný propylen, který vždy v podstatném množství současně s etylenem vzniká a pro ~~něž~~ není vždy plně upotřeben. Z ostatních produktů jsou aktuálně nejvýznamnější butadien a dále cyklopentadien, isopren a některé aromaty, které se z vedlejších pyrolyzních frakcí selektivně izolují. Ostatní chemicky cenné produkty se využívají mnohem méně /v poslední době se zvyšující měrou využívá isobutylen pro výrobu metyl-terc.-butyleteru/ a

slouží především jako palivo, což je vysoce neekonomické. Při pyrolyze termicky labilnějších surovin se jako retardanty koksování používají některé sirné sloučeniny, které se jako takové nebo ve formě H_2S , případně sloučenin vzniklých reakcí H_2S s pyrolyzními produkty, objevují v produktu pyrolyzy. Kromě toho se stále častěji pyrolyzují suroviny s vyšším bodem varu, zejména petroleje a plynové oleje a to často neodsířené nebo částečně odsířené, takže v tomto případě se sirné sloučeniny stávají pravidelnou součástí pyrolyzních produktů.

Významným zdrojem C_3 a C_4 uhlovodíků jsou rovněž procesy krakování vyšších ropných frakcí. Krakování se většinou provádí s neodsířenými surovinami, takže obsah sirných sloučenin v krakových produktech je pravidlem a to v koncentracích, určených počátečním obsahem síry v krakových nástřicích.

V řadě shora uvedených případů může obsah sirných sloučenin dosáhnout různých koncentrací, od několika ppm až do stovek ppm, tj. koncentrací, které při hydrogenační úpravě těchto surovin omezují nebo zcela blokuji účinnost katalyzátorů se vzácným kovem, zejména platinových nebo paladiových. Při tom zvláště citlivé jsou reformingové kontakty, zejména polymetalické, s výraznou oxidačně-redukční aktivitou a to zejména v oblasti nejvyšší reakční citlivosti, tj. při nižších teplotách /do $350^\circ C$ /, vyšších objemových rychlostech a nízkých molárních přebytecích vodíku.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob přípravy suroviny pro pyrolyzu nebo alkylaci z uhlovodíků s počtem atomů uhlíků 3 a 4 nebo jejich směsí, vznikajících při výrobě etylenu nebo při krakování, zvláště z nerafinovaných nebo částečně rafinovaných surovin, zejména středních a těžkých ropných destilátů, nebo těch, jejichž pyrolyza se provádí v přítomnosti sirovodíku nebo jiných sirných sloučenin, přidávaných za účelem snížení koksování, jejich hydrogenací v plynné, kapalně nebo smíšené fázi a za přítomnosti katalyzátorů na bázi platiny a/nebo paladia, nanesených na vhodném nosiči, s výhodou na aktivním kyslíčnicku hlinitém, v koncentraci 0,02 až 5 % hmot., připravených

buď účelově a/nebo těch, které byly původně určeny a případně použity pro účely katalytického reformování, hydrogenačního odstranění acetylenů z pyrolyzních produktů nebo isomerisace. Jeho podstata spočívá v tom, že se použijí katalyzátory s jednou aktivní složkou nebo směsné případně promotované, které byly vyrobeny na bázi siričků platiny a/nebo paladia, při teplotě 10 až 250 °C, výhodně při 50 až 200 °C, tlaku 0,1 až 20 MPa, s výhodou do 1 MPa, molárním přebytkem vodíku k olefinům 1,05 až 25 a objemové rychlosti 1 až 30 kg olefinického nástřiku/kg/hod.

Základní účinek způsobu podle vynálezu spočívá tedy v tom, že umožňuje shora zmíněné produkty vracet do pyrolýzy a zvyšovat tím výtěžek žádaného etylenu. K zajištění vysokého výtěžku etylenu je výhodné tyto frakce převést na parafiny hydrogenací. Je tedy možno hydrogenovat přímo směsi olefinických vedlejších produktů a tento hydrogenát vést přímo do pyrolyzní pece, přičemž nasycení dvojných vazeb je možno vést do potřebného stupně.

Podle dalšího význaku vynálezu se regulace teploty v hydrogenacním reaktoru provádí mísením výchozí olefinické frakce a hydrogenátu, přičemž obsah olefinů v surovině činí 5 až 45 % hmot.

Pro hydrogenaci lze použít jednak Pt a/nebo Pd katalyzátory účelově připravené nebo katalyzátory, obsahující stejné účinné složky, ale původně určené pro reformování benzinových frakcí na autobenzin, pro hydrogenační odstranění acetylenů v pyrolyzních produktech a to buď čerstvé nebo použité, přičemž aktivní složkou může být vedle Pt nebo Pd i další promotor, např. Re apod.

K hydrogenaci lze využít vodík nebo koncentráty vodíku z jiných procesů. Vhodný je koncentrát vodíku odpadající při reformování benzinových frakcí na autobenzin, vodík z výroby styrenu, vodík z elektrolytické výroby chloru a pod.

Pro realizaci záměru lze použít nevyužívané zařízení původně například určené pro hydrogenační odstranění acetylenů z pyrolyzní frakce před izolací 1,3-butadienu a tím ušetřit investiční náklady.

Uvedeným hydrogenačním postupem lze rovněž výhodně získávat surovinu pro alkylaci parafinů olefiny. Tímto způsobem lze jednoduše získávat potřebný přebytek isobutanu hydrogenací isobutylenu do potřebného stupně tak, aby byl zajištěn vysoký výtěžek alkylátu. V případě, kde se použije čistý isobutylen nebo směs s jeho vysokou koncentrací získává se přímo surovina, vhodná pro katalytickou alkylaci.

Podle vynálezu se dosahuje žádoucí technicko-ekonomická účinnost, postup není aparaturně a energeticky náročný.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn na několika příkladech.

Příklad 1

Isobutylen byl hydrogenován v plynné fázi za přítomnosti katalyzátoru vyrobeného na bázi sulfidu Pt /označen PtS/Al₂O₃, 0,45 % Pt/, v průtokovém reaktoru za atmosférického tlaku. Konverze isobutylenu na isobutan byla řízena v širokém rozmezí použitím různé reakční teploty /50 až 200 °C/, různého molárního přebytku vodíku /1,1 až 25/; výhodou vysokých přebytků vodíku je možnost regulace teplotního režimu v reaktoru/ a různé objemové rychlosti. Tak např. při teplotě 100 °C, nástřiku 13 kg isobutylenu/kg katalyzátoru, hod. a při molárním poměru isobutylenu k vodíku 1 : 20, bylo dosaženo 80% konverze na isobutan.

Příklad 2

Za podmínek uvedených v příkladu 1 bylo pro porovnání při použití reformovacího katalyzátoru Pt/Al₂O₃, /0,6 % Pt/ dosaženo při teplotě 100 °C, nástřiku isobutylenu 13 kg/kg katalyzátoru /hod. a molárním poměru isobutylenu k vodíku 1 : 20 80% konverze na isobutan.

Příklad 3

Isobutylen byl hydrogenován v diskontinuálním míchaném autoklávu v přítomnosti 1 % hm. katalyzátoru PtS/Al₂O₃ /katalyzátor stejný jako v příkladu 1/; při počátečním tlaku vodíku 11 MPa /mol. poměr H₂ k isobutylenu byl 1,3 : 1/; teplotě 100 °C a re-

akční době 60 min. bylo dosaženo kvantitativní konverze na isobutan.

Příklad 4

Za podmínek, uvedených v příkladu 3, bylo pro porovnání v přítomnosti katalyzátoru Pt/Al₂O₃/katalyzátor stejný jako v příkladu 2/ dosaženo při 100 °C kvantitativní konverze na isobutan.

Příklad 5

Za podmínek, uvedených v příkladu 3, bylo na směsném katalyzátoru vyrobeném na bázi sirníků paladia a platiny na Al₂O₃ /poměr Pt ku Pd 1 : 1, obsah obou kovů na alumině byl 0,6 %/ dosaženo kvantitativní konverze na isobutan.

Příklad 6

Za podmínek uvedených v příkladu 1 byla místo čistého isobutylenu hydrogenována C₄ frakce /složení: 1,8 % isobutanu, 12,3 % n-butanu, 75,2 % isobutylenu, 7,8 % 1-butenu, 2,5 % cis-2-butenu a 0,2 % trans-2-butenu/, přičemž došlo k 78% nasycení dvojných vazeb v surovině.

Příklad 7

Za podmínek uvedených v příkladu 3 bylo při hydrogenaci C₄ frakce dosaženo kvantitativního nasycení dvojných vazeb.

Příklad 8

V kontinuálně pracujícím průtokovém adiabatickém reaktoru byl při 2 MPa hydrogenován propylen, obsahující v průměru 50 ppm sirovodíku. Hydrogenace probíhala v přítomnosti sířeného Pt/Al₂O₃ katalyzátoru při nástřiku 10 l kapalného propylenu/l katalyzátoru/hod., při mol. poměru propylen : H₂ = 1 : 1,2 a vstupní teplotě směsi 150 °C; bylo dosahováno 85% konverze propylenu na propan.

Příklad 9

Za reakčních podmínek stejných jako v příkladě 8 bylo v přítomnosti Pt-Pd/Al₂O₃ katalyzátoru/celkový obsah kovových složek

1,2 % hm., vahový poměr Pt : Pd = 1 : 3/, vyrobeného ze sulfidické formy, dosahováno konverse propylenu nad 95 %.

Příklad 10

Za podmínek stejných jako v příkladě 8 /mol. poměr olefiny : H₂ = 1 : 1,5, nástřik 10 l/l/hod/ byla hydrogenována C₄ frakce, obsahující 25 % hm. olefinů a 30 ppm S /ve formě dimetylsulfidu/; bylo dosahováno cca 90% hydrogenace přítomných nenasycených uhlovodíků.

Příklad 11

K hydrogenaci pyrolyzní C₄ frakce lze využít také trubkový reaktor, který byl původně určen k hydrogenační rafinaci, při které se z C₄ frakce před izolací 1,3-butadienu odstraňovaly obsažené acetyleny.

Jako surovinu lze dávkovat pyrolyzní frakci C₄ tak, jak odpadá z dělení pyrolyzních produktů, dále pyrolyzní C₄ frakci po oddělení obsaženého 1,3-butadienu pomocí extraktivní destilace, pomocí dimetylformamidu anebo pyrolyzní frakci C₄ po oddělení butadienu a obsaženého isobutylenu, přičemž obsažený isobutylem byl převeden na etyl-terc.-butyleter.

Složení zpracovávané C₄ frakce bylo následující:

Pyrolyzní C ₄ frakce	po oddělení	po oddělení 1,3-
	1,3-butadienu	-butadienu a isobutylenu
	/ % hm. /	/ % hm. /
alkany	20,76	35,83
propadien, metylacetylen		
a zbytkový 1,3-butadien	0,88	1,52
alkeny	78,36	62,65

Zpracovávaná C₄ frakce obsahovala převážně C₄ uhlovodíky; obsah uhlovodíků C₂ a C₃ byl 4,13 resp. 7,13 % hm.

Aby bylo možné udržet reakční teplotu v požadovaných mezích, byla čerstvá C₄ frakce ředěna hydrogenátem a to tak, aby výsledná směs obsahovala nenasycené uhlovodíky obvykle v rozmezí 5 až 30 %.

Při hydrogenaci pyrolyzní C_4 frakce po oddělení 1,3-butadienu a isobutylenu se pracovalo za těchto podmínek:

trubkový reaktor obsahující 30 trubek s vnitřním průměrem 57 mm, délky 1 m obsahoval 250 l tabletovaného PtS/Al_2O_3 katalyzátoru obsahujícího cca 0,6 % hm. Pt.

Hodinově bylo dávkováno 2 330 kg pyrolyzní C_4 frakce zředěné 3 300 kg hydrogenátu a 1 650 Nm³ vodíku z reformování benzinu obsahujícího 75 % obj. vodíku, 17,1 % obj. metanu, 6,9 % obj. etanu a 6 % obj. dalších uhlovodíků.

Reakční teplota byla v rozmezí 60 až 183 °C a vstupní tlak byl 0,45 MPa. Získaný hydrogenát obsahoval 1,9 % hm. nenasycených uhlovodíků. Oddělený vodík nebyl recirkulován. Mezitrubkový prostor byl chlazen vodou.

1. Způsob přípravy suroviny pro pyrolyzu nebo alkylaci z pyrolyzních uhlovodíků s počtem uhlíků 3 a 4 nebo jejich směsí, vznikajících při výrobě etylenu, zvláště z nerafinovaných nebo částečně rafinovaných surovin, zejména středních a těžkých ropných destilátů, nebo těch, jejichž pyrolyza se provádí v přítomnosti sirovodíku nebo jiných sirných sloučenin, přidávaných za účelem snížení koksování, jejich hydrogenací v plynné, kapalně nebo smíšené fázi a za přítomnosti katalyzátorů na bázi platiny a/nebo paladia, nanesených na vhodném nosiči, s výhodou na aktivním kysličníku hlinitém, v koncentraci 0,02 až 5 % hmot., připravených buď účelově a/nebo těch, které byly původně určeny a případně použity pro účely katalytického reformování, hydrogenačního odstraňování acetylenů z pyrolyzních produktů nebo isomerisace, vyznačující se tím, že se použijí katalyzátory s jednou aktivní složkou nebo směsné případně promotované, které byly vyrobeny na bázi sirníků platiny a/nebo paladia, při teplotě 10 až 250 °C, výhodně při 50 až 200 °C, tlaku 0,1 až 20 MPa, s výhodou do 1 MPa, molárním přebytkem vodíku k olefinům 1,05 až 25 a objemové rychlosti 1 až 30 kg olefinického nástřiku/kg/hod.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se regulace teploty v hydrogenačním reaktoru provádí mísením výchozí olefinické frakce a hydrogenátu, přičemž obsah olefinů v surovině činí 5 až 45 % hm.