



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 592

(21) PV 4081-88.K
(22) Prihlásené 13 06 88

(40) Zverejnené 12 09 89
(45) Vydané 29 01 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl⁴
C 10 G 9/14

(75) Autor vynálezu BAJUS MARTIN doc. ing. CSc.,
TESAR ILJA ing. CSc.,
MAŇÁK JIŘÍ ing.,
HLINŠTÁK KAROL ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob spracovania benzínu na nízkomolekulové alkény a vysokooktánové zložky

(57) Účelom riešenia je efektívne spracovanie benzínu na nízkomolekulové alkény a vysokooktánovú frakciu. Frakcia C₅ sa vydolí z benzínu, pričom obsahuje propán, butány a metylbután s profilujúcim zastúpením metylbutánu. Zvyšok benzínu s teplotou varu nad 36 °C sa výhodne využíva ako východisková surovina pre pyrolýzu, pretože poskytuje viac než žiadúcich alkénov ako pôvodný benzín. Riešenie sa môže uplatniť v odbore chemického spracovania ropy a petrochémie.

Vynález sa týka spôsobu spracovania benzínu na nízkomolekulové alkény a vysokooktánovú frakciu s profilujúcim zastúpením metylbutánu.

Doteraz sú pre výrobu etylénu najvýhodnejšími surovinami etán a propán. Prichádzajú do úvahy tam, kde je dostatok zemného plynu, napríklad v USA. Primárne benzíny sú najrozšírenejšou surovinou pre výrobu etylénu a propánu, predovšetkým v krajinách RVHP, Západnej Európe a Japonsku. Pri pyrolýze benzínových zmesí odpovedajú výťažky pomernému zastúpeniu uhľovodíkov. Pri štiepení na etylén sú preto alkanické benzíny najvýhodnejšou surovinou. K výraznému pozitívnemu skoku v procese pyrolýzy na nízkomolekulové alkény dôjde, keď sa ako východisková surovina použijú rovnoreťazové alkány C_5 až C_{10} , izolované v ropných frakciách pomocou separačných procesov. V porovnaní s pyrolýzou primárnych benzínov sa vyššie výťažky alkénov dosiahnu na úkor pyrolýzneho oleja.

V dôsledku nedostatku uhľovodíkových plynov a benzínov sa pyrolyzujú stredné ropné destiláty, hlavne petroleje, plynové oleje a zatiaľ ojedinele i vákuové destiláty, dokonca samotná ropa. Všetky tieto suroviny dávajú menom plyných splodín ako plyny a benzíny a ďaleko zložitejšiu zmes kvapalných pyrolýzných produktov, vrátane ťažších pyrolýzných podielov smôl a koksu. Súvisí to so zložením týchto surovín, kde so stúpajúcou teplotou varu klesá obsah vodíka, resp. alkánov a zväčšuje sa obsah aromatických podielov.

Vhodnosť stredných ropných frakcií ako surovín pre pyrolýzu sa môže zlepšiť odstránením aromatických uhľovodíkov a podstatným znížením obsahu heteroatómových látok. Aromáty sa izolujú buď extrakciou rozpúšťadlami alebo ich premenou v hydrogenačnom procese, v ktorom sa viacjadrové aromáty a cykloalkány postupne nasycujú a štiepia. Hydrogenačne upravené suroviny poskytujú nielen zvýšené výťažky etylénu, ale v dôsledku zvýšeného obsahu cykloalkánov aj vyššie výťažky diénov. Obzvlášť pritažlivé je hydrokrakovanie vákuových destilátov v prítomnosti katalyzátorov s minimálnou izomerizačnou aktivitou, ktoré produkuje suroviny pre pyrolýzu poskytujúce vysoké výťažky etylénu.

Okrem úpravy ropných surovín, pri ktorých dochádza k výrazným kvalitatívnym zmenám je vhodná tiež úprava zloženia suroviny frakcionáciou. Jednotlivé frakcie sa môžu štiepiť za tvrdších podmienok, čo sa priaznivo prejavuje na tvorbe etylénu.

Radikálový rozklad alkánov C_5 podľa Riceovej teórie poskytuje údaje, podľa ktorých je termický rozklad metylbutánu (izopentánu) málo selektívny, pričom žiadaného produktu - etylénu vzniká trojnásobne menej v porovnaní s pyrolýzou rovnoreťazového pentánu. Podobný obraz poskytuje výpočet podľa Riceovej teórie aj pre alkány a rozvetvené alkány C_6 až C_{10} . Naproti tomu hodnotenie tých istých uhľovodíkov z hľadiska oktánového čísla, vyznieva veľmi priaznivo pre rozvetvené uhľovodíky. Napríklad metylbután má oktánové číslo 93 (VM) resp. 90 (MM) a po pridaní 0,839 g Ph/l sa zväčší na 104 (VM) resp. 107 (MM). Rovnoreťazový pentán má oktánové číslo 62 (VM) resp. 61 (MM) a po pridaní 0,839 g Ph/l sa zväčší na 85 (VM) resp. 84 (MM) (AO ČSSR 227556). Napriek tomu sa v súčasnosti metylbután pyrolyzuje spolu s primárnym benzínom, pričom jeho rozklad na etylén je nevýrazný. Prítom ide o veľmi cenný komponent v hľadiska oktánového čísla. Prítomnosťou metylbutánu vo východiskovej surovine pre pyrolýzu sa zhoršuje aj tak vysoká nnergetická náročnosť etylénovej jednotky.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom spracovania benzínu na nízkomolekulové alkény a vysokooktánovú frakciu oddelenú z benzínu obsahujúcu propán, butány a metylbután s profilujúcim zastúpením metylbutánu a teplotou varu do 36°C , ktorého podstata spočíva v tom, že sa zvyšok z delenia benzínu s teplotou varu nad 36°C podrobí pyrolýze pri teplote 700 až 900°C , výhodne 800 až 850°C v prítomnosti vodnej pary v množstve 25 až 100 % hmotových na východiskovú surovinu a zdržnej dobe kratšej ako jedna sekunda.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa benzinická surovina zhodnocuje vo väčšej

miere rafinérsky a petrochemicky. Izolovaná frakcia C_5 s profilujúcim zastúpením metylbutánu sa vzhľadom na vysoké aktánové číslo pridáva k motorovým palivám. Vplyv frakcie C_5 na kvalitu automobilových benzínov je v tom, že sa dosahuje vysoké aktánové číslo, v dôsledku čoho dochádza k úspore drahého benzínu z reformovania. Metylbután znážiže ΔR_{100} , čo je mimoriadne priaznivé pre rýchlobežné malé motory európskeho typu. Nepri-
tomnosťou uhľovodíkov s teplotou varu do 36°C vo východiskovej surovine pre pyrolýzu sa zlepšuje energetická bilancia a výrobná kapacita etylénovej jednotky.

Predmet vynálezu je ozrejmnený na príkladoch prevedenia bez toho, aby sa iba na uvedené príklady vzťahoval. Pyrolýza sa uskutočnila na laboratórnom prietochnom zariadení s rúrkovým reaktorom z nehrdzavejúcej ocele. Zariadenie modelovalo reálny pyrolýzny proces.

Príklad 1

Ako východisková surovina na pyrolýzu sa použil ľahký primárny benzín z destilácie ropy nasledujúcich vlastností a skupinového zloženia:

Rovnoreťazové alkány	50,8 % hmot. (z toho 23,71 % hmot. pentánu)
Rozvetvené alkány	38,23 % hmot. (z toho 15,63 % hmot. metylbutánu)
Cyklo-alkány	10,37 % hmot.
Aromáty	0,59 % hmot.
Obsah síry	0,013 % hmot.
Hustota, kg.m^{-3}	650
Relatívna molekulová hmotnosť	74,92
Destilačné rozmedzie	30 až 90°C

Výsledky z pyrolýzy ľahkého primárneho benzínu 30 - 90 sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Pyrolýza ľahkého primárneho benzínu 30 - 90

Teplota, $^\circ\text{C}$	820	820	820	820	820
Množstvo suroviny, g.h ⁻¹	50,43	39,84	30,10	20,02	10,15
Množstvo vody, g.h ⁻¹	25,01	19,78	14,93	10,00	5,00
Pomer voda/surovina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zdržná doba, s	0,041	0,051	0,063	0,096	0,17
Výťažok pytoplynu, % hmot.	60,59	64,01	76,96	83,49	94,01
Výťažky uhľovodíkov v % hmot.					
Metán	5,48	7,72	9,18	11,22	17,65
Etán	1,74	2,07	2,61	3,04	4,60
Etylén	12,15	15,19	18,51	22,47	32,68
Propén	9,37	11,32	13,29	13,39	14,54
Butény	3,91	4,97	5,68	5,88	4,69
1,3-butadién + metylbután	5,91	5,57	6,54	6,66	5,52
Zvyšok (plynový + kvap.)	61,44	53,16	44,16	37,34	20,32

Príklad 2

Z ľahkého primárneho benzínu s teplotou varu 30 až 90°C sa destilačne na rektifikačnej kolóne oddelí propán, butány a metylbután. Destilačný zvyšok s teplotou varu

naď 36 °C mal nasledujúce vlastnosti a skupinové zloženie:

Rovnoreťazové alkány	45,67 % hmot. (z toho 25,34 % hmot. pentánu)
Rozvetvené alkány	36,26 % hmot. (z toho 5,77 % hmot. metylbutánu)
Cykloalkány	16,42 % hmot.
Aromáty	0,80 % hmot.
Hustota, kg.m ⁻³	676
Relatívna molekulová hmotnosť	82,17
Destilačné rozmedzie	36 až 90 °C

Výsledky z pyrolýzy destilačného zvyšku 36 až 90 °C získaných vlastností sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Pyrolýza destilačného zvyšku 36 - 90 °C z ľahkého primárneho benzínu

Teplota, °C	820	820	820	820	820
Množstvo suroviny, g.h ⁻¹	50,52	40,01	30,01	19,95	9,91
Množstvo vody, g.h ⁻¹	25,07	20,13	14,93	9,93	5,01
Pomer voda/surovina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zdržná doba, s	0,041	0,052	0,069	0,088	0,163
Výťažok pyroplynu, % hmot.	60,71	67,83	80,99	87,68	94,69

Výťažky produktov v % hmot.

Metán	6,31	8,38	10,70	14,51	20,82
Etán	2,39	2,94	4,06	4,60	5,41
Etylén	15,92	19,45	25,91	31,94	35,40
Propán	12,11	14,26	16,30	16,60	13,29
Butény	5,12	5,87	5,66	4,86	3,04
1,3-butadién + metylbután	4,02	4,15	4,80	4,84	4,35
Zvyšok (plyn + kvapal.)	54,05	44,95	32,57	22,65	17,69

Príklad 3

V tomto prípade sa pyrolýze podrobil primárny benzín s vyšším koncom destilácie (30 - 120 °C), ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

Skupinové zloženie:

Rovnoreťazové alkány	39,67 % hmot. (z toho 12,74 % hmot. pentánu)
Rozvetvené alkány	33,41 % hmot. (z toho 8,43 % hmot. metylbutánu)
Cykloalkány	15,85 % hmot.
Aromáty	6,31 % hmot.
Obsah síry	0,0078 % hmot.
Hustota, kg.m ⁻³	680
Relatívna molekulová hmotnosť	83,12
Destilačné rozmedzie	30 až 120 °C

Výsledky z pyrolýzy primárneho benzínu, ktorý vrie v destilačnom rozmedzí 30 až 120 °C sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Pyrolýza primárneho benzínu 30 - 120

Teplota, °C		820			
Množstvo suroviny, g.h ⁻¹	49,89	40,02	30,29	20,00	9,99
Množstvo vody, g.h ⁻¹	24,94	19,93	15,06	9,99	5,00
Pomer voda/surovina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zdržná doba, s	0,044	0,055	0,061	0,089	0,185
Výťažok pyroplynu, % hmot.	53,45	83,36	80,37	81,72	84,93

Výťažky uhľovodíkov v % hmot.

Metán	5,80	7,90	10,01	12,98	17,03
Etán	1,82	2,49	2,96	2,85	3,46
Etylén	13,70	19,24	23,39	25,71	25,99
Propén	11,72	14,13	15,90	13,84	11,96
Butény	5,10	5,72	6,51	4,09	2,64
1,3-butadién + metylbután	4,94	5,29	6,13	4,67	3,81
Zvyšok (plyn + kvapalina)	56,92	45,23	35,10	35,86	35,11

Príklad 4

Z primárneho benzínu s teplotou varu 30 až 120 °C sa na rektifikačnej kolóne oddestiloval propán, butány a metylbután. Destilačný zvyšok s teplotou varu nad 36 °C mal nasledujúce vlastnosti:

Skupinové zloženie:

Rovnoreťazové alkány	35,59 % hmot. (z toho 12,80 % hmot. pentánu)
Rozvetvené alkány	31,1 % hmot. (z toho 2,14 % hmot. metylbutánu)
Cykloalkány	19,86 % hmot.
Aromáty	8,30 % hmot.
Hustota, kg.m ⁻³	699
Relatívna molekulová hmotnosť	90,19
Destilačné rozmedzie	36 až 120 °C

Výsledky z pyrolýzy destilačného zvyšku 36 až 120 °C uvedených vlastností sú v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Pyrolýza destilačného zvyšku 36 - 120 °C z primárneho benzínu

Teplota, °C		820			
Množstvo suroviny, g.h ⁻¹	50,04	39,87	30,08	20,01	9,95
Množstvo vody, g.h ⁻¹	25,08	19,96	15,05	9,97	4,99
Pomer voda/surovina	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zdržná doba, s	0,047	0,058	0,067	0,110	0,192
Výťažok pyroplynu, % hmot.	56,98	66,43	81,00	86,76	90,90

Výťažky uhľovodíkov v % hmot.

Metán	6,04	8,42	10,23	13,34	18,65
Etán	3,15	2,22	3,80	3,60	4,41
Etylén	13,05	16,20	23,54	27,49	32,38
Propén	11,59	14,57	17,02	16,04	12,44
Butény	5,38	6,67	6,89	6,06	3,08
1,3-butadién + metylbután	3,74	4,89	6,17	6,25	3,84
Zvyšok (plyn + kvapalina)	57,05	47,03	32,35	27,22	25,20

Z porovnania výsledkov z pyrolýzy pôvodných primárnych benzínov (príklad 1 a 3) a ich destilačných zvyškov s teplotou varu nad 36 °C (príklad 2 a 4) vyplýva, že dochádza k zväčšeniu konverzie na plynné pyrolýzne produkty za súčasného zvýšenia výťažkov etylénu a propénu, pri zdržných dobách nad 0,06 sekúnd.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob spracovania benzínu na nízkomolekulové alkény a vysokooktánovú frakciu oddelenú z benzínu obsahujúcu propán, butány a metylbután s profilujúcim zastúpením metylbutánu s teplotou varu do 36 °C, vyznačujúci sa tým, že sa zvyšok z delenia benzínu s teplotou varu nad 36 °C výhodne nad 32 °C podrobí pyrolýze pri teplote 700 až 900 °C, výhodne 800 až 850 °C v prítomnosti vodnej pary v množstve 25 až 100 % hmotnostných na východiskovú surovinu a zdržnej dobe kratšej ako 1 sekunda.