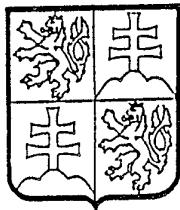


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

277 023

(21) Číslo přihlášky : 1492-89

(22) Přihlášeno : 12.12.89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 10 G 69/06

(40) Zveřejněno : 12.10.90

(47) Uděleno : 30.09.92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18.11.92

(73) Majitel patentu : Chemopetrol s.p., Litvínov, CS

(72) Původce vynálezu : Bajus Martin doc.ing.CSc., Bratislava, CS; Baxa
Jozef doc.ing.CSc., Bratislava, CS; Hliněšák
Karol ing., Bratislava, CS; Janáček Leoš ing.CSc.,
Most, CS; Lederer Jaromír ing.CSc., Teplice, CS;
Ohánka Vlastimil ing., Litvínov, CS; Pecka
Karel prof.ing.CSc., Praha, CS;
Soldát Miroslav ing., Litvínov, CS

(54) Název vynálezu : Spôsob výroby olefinov pyrolýzou ťažkých podielov

(57) Anotace :

Vynález sa týka výroby olefinov strednetep-
lotnou pyrolýzou hydrogennačne upravených
surovín so zameraním na ťažké podiely
z hydrokrakovania. Za účelom zväčšenia pre-
meny na žiaduce nízkomolekulové olefiny
/etylén, propén/ a zmenšenia priebehu kok-
sovania sa k surovine pred pyrolýzou pridá-
va vákuový destilát s teplotou varu 50 až
330 °C v množstve 0,05 až 5 % hmotnostných.

Vynález sa týka spôsob výroby olefínov pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania.

Doteraz sa nízkomolekulové alkény, akými sú etylén a propán, v rozhodujúcej miere získavajú za podmienok stredneteplotnej pyrolýzy uhľovodíkových surovín. Nedostatok uhľovodíkových plynov /etán, propán/ a primárnych benzínov spôsobil, že sa pyrolyzujú i stredné ropné destiláty typu petroleja a plynového oleja. Vákuové destiláty majú vysoký BMCI(50), ktorý je spôsobený veľkým obsahom arómatov a polyarómatov a preto priama pyrolýza vákuových destilátov je technicky veľmi náročná a obtiažna, pričom výťažky žiadaných alkénov sú nízke. Väčšina problémov súvisí s prítomnosťou kondenzovaných arómatov, ktoré poväčšine v procese pyrolýzy zostávajú nerozložené, spôsobujú pri kondenzácii vyššieviaciach podielov z pyrolýzy vo výmeníkoch tepla a v chladiacom systéme tvorbou vysokomolekulárnych látok, smôl a koksu. Tvorba týchto látok je obmedzujúcim faktorom predovšetkým z hľadiska využiteľnosti časového fondu pyrolýz.

Vhodnosť stredných ropných frakcií, ťažkých ropných destilátov, odasfaltovaných zvyškových olejov a mazutov ako surovín pre pyrolýzu sa môže zlepšiť odstránením aromatických uhľovodíkov a podstatným zmenšením obsahu heteroatómových látok, predovšetkým sírnych a dusíkatých /Charitonov B.E., Volochova G.S., Vasilieva J.J., Furer S.M., Chrancova E.V., Muchina T.N.,: Neftechimija 26 (4), 522 (1986); Zimmermann G., Gunschel H., Nowak S., Nette W." Erdöl und Kohle - Erdgas 37 (9), 411 (1984)/. Aromáty sa izolujú buď extrakciou rozpúšťadlami alebo ich premenou v hydrogenačnom procese, v ktorom sa viacjadrové aromáty a cykloalkány postupne nasycujú a štiepia (Nowak S., Gunschel H.: Pyrolysis: Theory and Industrial Practice, Edited L.F., Albright, B.L., Crynes, W.H., Corcoran, Academic Press, London, p. 277, 1983/. Hydrogenačne upravené suroviny poskytujú nielen zvýšené výťažky etylénu, ale v dôsledku zvýšeného obsahu cykloalkánov aj väčšie výťažky diénov. Obzvlášť prítiažlivé je hydrokrakovanie vákuových destilátov v prítomnosti katalyzátorov s minimálnou izomerizačnou aktivitou, ktoré produkuje suroviny pre pyrolýzu poskytujúce vysoké výťažky etylénu/Ričánek M., Nowak V.: Ropa a uhlie 28, 129/1986/; Nowak V., Vybihal J., Vitvar M., Ohánka V., Kratochvílová J.: Ropa a uhlie 28, 137/1986/; Jurčacko M.: Ropa a uhlie 27, 69/1985/; Gallei E.F., Dreyer H.D.; Himmel W.: Hydrocarbon Processing, p. 97, November 1982; Geessens A.G.: Hydrocarbon Processing, p. 84, November 1986; Muchina T.N., Furer S.M., Čumačenko T.P., Tarahanova L.A., Losochina G.P.: Neftepererabotka i neftechimija No 3, str. 13/1986/; Rhoe A., Fernandez-Baujin J.M., Dorn R.K., Neuwirth O.: Oil Gas J., Jan. 26, p. 164/1981//.

Pri pyrolýze hydrogenačne upravených surovín prebiehajú v značnom rozsahu i sekundárne reakcie v dôsledku ktorých vznikajú vysokomolekulárne látky, smoly, karbidy, ktoré sa vo forme koksu ukladajú predovšetkým v teplovýmennom systéme /TLE/. Nežiaduca je tiež reakcia ťažkých pyrolýznych produktov a koksu s vodou za vzniku oxidov uhlíka. Tuhé pyrolýzne produkty sa usadzujú v pecných rúrach a zanášajú najmä vnútorné plochy výmenníka tepla chladiaceho systému /TLE/ v dôsledku čoho narastajú teplotné a tlakové straty. Tým sa skracujú prevádzkové cykly pyrolýznych pecí.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby olefinov pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania v prítomnosti vodnej pary pri teplote 750 až 900 °C, ktorého podstata spočíva v tom, že k produktu hydrokrakovania s teplotou varu nad 330 °C, výhodne nad 360 °C, získaného hydrokrakovaním na dvoch katalyzátoroch obsahujúcich oxidy alebo sulfidy kovov 6. a 8. skupiny v množstve 0,2 až 20 % hmotnostných nanesených na alumine a aluminosilikáte, výhodne zeolite, sa pred pyrolýzou pridá v množstve 0,05 až 5 % hmotnostných nehydrogenovaná ropná frakcia z vákuovej destilácie s teplotou varu 50 až 330 °C, výhodne 80 až 270 °C, ktorá vzniká čiastočným termickým rozkladom častí nástreku v podmienkach vákuovej destilácie.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa pri pyrolýze produktov z hydrokrakovania s teplotou varu nad 330 °C v prítomnosti rôznych typov organických sírnych zlúčenín na jednej strane zväčšuje premena na plynné pyrolýzne produkty, zlepšuje selektivitu na žiadané alkény akými sú etylén a propén a na strane druhej účinne zabraňuje konverzii alkánov, alkylovaných cykloalkánov a arómatov na vysokomolekulárne podiely a pyrouhlík, takže sa neukladajú vo forme koksu na vnútornom povrchu pyrolýzneho reaktora a teplovýmenných plôch chladiacich agregátov, najmä TLE. Tým sa umožní predĺženie využitia časového fondu pyrolýznych zariadení na etylénovej jednotke. Prínosom vynálezu je aj zmenšená tvorba oxidov uhlíka, v dôsledku priebehu sekundárnych gazifikačných reakcií s vodnou parou. Aplikácia spôsobu podľa vynálezu prispieva k lepšiemu zhodnocovaniu uhľovodíkovej suroviny na nízkomolekulové alkény.

Ďalším prínosom vynálezu je využitie vákuového destilátu A, ktorý vzniká priamo vo vákuovotvornom systéme čiastočne termickým rozkladom častí nástreku zo sírno-parafinickej ropy za podmienok vákuovej destilácie. Celkový obsah síry vo vákuovom destiláte A sa pohybuje okolo jedného percenta. Jedná sa prevažne o tioly, sulfidy a disulfidy. Tým sa vákuový destilát A z hľadiska kvality a kvantity sírnych látok odlišuje od priamodestilátových frakcií. Zásadný rozdiel je v tom, že okrem iných sírnych látok obsahuje vo zvýšenej miere tioly a disulfidy. Rozhodujúce pritom je, že sú zastúpené také sírne látky, ktoré sa za podmienok pyrolýzy rozkladajú na tioradikály favorizujúce rozklad na žiadané alkény a inhibujúce priebeh nežiadúcich sekundárnych reakcií, najmä koksu. Pritom nemožno vylúčiť ani spoločný účinok /synergizmus/ sírnych látok prítomných vo vákuovom destiláte. Doterajšie využitie vákuového destilátu je problematické, predovšetkým z dôvodu značného obsahu sírnych látok, ktoré sa prezrádzajú nepríjemným zápachom. Je to jeden z dôvodov prečo sa vákuový destilát nedá pridávať priamo do finálnych rafinérskych výrobkov. Pri jeho spracovaní v hydrogenačných procesoch, vysoký obsah síry značne zaťažuje jednotlivé rafinačné stupne. Okrem toho, že vákuový destilát A obsahuje sírne látky, má aj výhodné skupinové uhľovodíkové zloženie. Obsahuje najmä rovnoreťazové a rozvetvené alkány. Obsah cykloalkánov a arómatov je na úrovni primárneho petroleja. Aromáty sú prevažne jednojadrové, obsah kondenzovaných arómatov je pod 1,5 % hmot. Alkány z vákuového destilátu A sa za podmienok pyro-

lýzy v rozhodujúcej miere konvertujú na etylén a propén, čo je ďalším významným prínosom spôsobu podľa vynálezu. Z uvedeného je zrejmé, že vzhľadom na principiálnu rozdielnosť v zložení destilátu A a vysokovriacich podielov z hydrokrakovania sa tu uplatňujú výhody kopyrolýzy uhľovodíkových surovín /Bajus M., Baxa J., Hlinšták K., Lexa V., Danilla F.:PV 03526-89/.

Na rozdiel od spôsobu podľa vynálezu, pridáva firma Lummus k surovine idúcej na pyrolýzu sirovodík, ktorého účinok sa prejavuje v zmenšení obsahu oxidov uhlíka v plyných pyrolýzných produktoch /anglický patent 1077918/. Sirovodík pritom neovplyvňuje premenu a selektivitu pyrolýzy. Za účelom zvýšenia konverzie a potlačania tvorby koksu sa k surovine pred pyrolýzou pridáva elementárna síra, sirovodík a sírne zlúčeniny /autorské osvedčenie ČSSR 230447/. Konvenčné hydrokrakovanie s orientáciou na motorové palivá nie je príliš vhodné na hydrogenačnú úpravu suroviny pre pyrolýzu. Tieto hydrokrakovacie procesy pracujú s recyklom a spotrebúvajú mnoho vodíka k nasycovaniu monoaromátov a k izomerizačným reakciám, čo je vzhľadom k následnej pyrolýze nežiadúce. Pri výrobe suroviny pre pyrolýzu podľa vynálezu sa pracuje bez recyklu. Na rozdiel od väčšiny hydrokrakovacích jednotiek nie je cieľom totálna premena východiskovej suroviny na svetlé produkty, ale len hydrogenačná úprava suroviny pre pyrolýzu na nízkomolekulové alkény. Dôležitá je flexibilita hydrokrakovania z hľadiska konverzie. Z tohto pohľadu sa môže pracovať s konverziou 40 až 70 % na ľahké produkty vriace do 360 °C.

Pri výrobe suroviny pre pyrolýzu podľa vynálezu sa pracuje za podmienok mierneho hydrokrakovania s dvoma difunkčnými katalyzátormi. To je zásadný rozdiel v porovnaní so spôsobom výroby olefínov pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania /autorské osvedčenie ČSSR 230447/, kde sa pracuje len s jedným katalyzátorom.

Z predchádzajúceho je zrejmé, že principiálna rozdielnosť v aplikácii technologických procesov pri príprave suroviny pre pyrolýzu sa prejavuje v kvalite získanej suroviny. Surovina pre pyrolýzu, získaná postupom podľa vynálezu obsahuje menej alkánov a viacej cykloalkánov, z ktorých sa následne za podmienok pyrolýzy favorizuje tvorba aromátov, o ktorých je známe, že sú potenciálnymi prekursorami tvorby vysokomolekulárnych podielov, smôl a koksu.

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

Príklad 1

Vákuovou destiláciou sa z atmosferického zvyšku sírnoparafinovej ropy s teplotou varu 280 až 550 °C získajú jednotlivé frakcie vo vákuovej kolóne, ktorá pracuje pri abs. tlaku v odparovacej zóne 9 kPa a teplote 393 °C. Z vákuovotvorného systému sa získa podiel /destilát A/, ktorého vlastnosti sú uvedené v tabuľke 1. Množstvo získaného destilátu A vzhľadom na nástrek atmosferického zvyšku sa pohybuje od 0,3 do 0,5 % hmot.

Tabuľka 1. Vlastnosti destilátu A

Hustota, kg.m ⁻³	800,3
Začiatok destilácie, °C	83
Destilácia, 10 % obj.	137,7
50 % obj.	195,3
90 % obj.	245,3
Koniec destilácie	260,0
Obsah síry, % hmot.	1,11
BMCI	29,6

Frakcia s teplotou varu 320 až 552 °C je surovina pre hydrokrakovanie. Její vlastnosti sú uvedené v tabuľke 2. Technologické podmienky hydrokrakovania sú uvedené v tabuľke 3. Surovina po predohreve sa mieša s horúcim vodíkovým okružným plynom a vstupuje do hydrorafinačného reaktora, v ktorom je umiestnený katalyzátor typu Ni-Mo/ γ -alumina. V tomto reaktore prebieha najmä štiepenie väzieb uhlíka s heteroatómami, akými sú síra, dusík a kyslík za vzniku sírovodíka, amoniaku a vody. Teplota sa v reaktore udržiava na takej teplote, aby obsah organicky viazaného dusíka nepresiahol hodnotu 0,003 % hmot. Vyšší obsah dusíka znižuje hydrokrakovaciu aktivitu katalyzátora.

Tabuľka 2. Vlastnosti suroviny pre hydrokrakovanie

Hustota, kg.m ⁻³	928,1
Bod tuhnutia, °C	+34,5
Obsah dusíka, % hmot.	0,18
Obsah síry, % hmot.	1,94
Obsah nasýtených uhľovodíkov, % hmot.	46,8
Obsah arómatov	53,8
BMCI	50
Začiatok destilácie, °C	320
Destilácia, 10 % obj.	372
50 % obj.	450
90 % obj.	521
Koniec destilácie, °C	540

v nasledujúcom reaktore. Hydrokrakovací katalyzátor je typu Ni-Mo/ zeolit, na ktorom sa dosahuje 40 až 70%tná konverzia na ľahšie podiely. Vystupujúce prúdy reakčných produktov sa ďalej spracovávajú v destilačnej sekcii jednotky.

Tabuľka 3. Technologické parametre hydrokrakovania

Katalyzátor v hydrorafinačnom reaktore: Ni-Mo/ τ -Al₂O₃

Obsah NiO, % hmot.	3,28
Obsah MoO ₃ , % hmot.	15,27
Katalyzátor v krakovacom reaktore	Ni-Mo/zeolit
Obsah NiO, % hmot.	5,73
Obsah MoO ₃	13,43
Konverzia, %	40
Teplota v hydrorafinačnom reaktore	386
Teplota v krakovacom reaktore	393
Priestorová rýchlosť, h ⁻¹	1,5
Tlak v hydrorafinačnom reaktore, MPa	17,0
Tlak v krakovacom reaktore, MPa	16,5
Výťažky produktov, % hmot.	
ľahký benzín	3,21
ťažký benzín	12,42
plynový olej	25,50
destilačný zvyšok	58,87

Vlastnosti destilačného zvyšku sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4. Vlastnosti vysokovriacich podielov /destilačného zvyšku/ z hydrokrakovania

Destilačné rozmedzie	338 až 556 °C
Hustota pri 20 °C	863 kg.m ⁻³
Mólová hmotnosť	480 g.mól ⁻¹
BMCI	21
Skupinové zloženie, % hmot.	

Tabuľka 4. Pokračování

Nasýtené uhľovodíky	91,3
Monoaromáty	7,4
Vyššie aromáty	1,3
Zloženie nasýteného podielu, % hmot.	
Alkány	55
Monocyklány	31
Vyššie cyklány	14

Príklad 2

Pyrolýza samotného vysokovriaceho produktu z hydrokrakovania s vlastnosťami, ktoré sú uvedené v tabuľke 4 sa uskutočnila v prietokovom pyrolýznom reaktore z nehrdzavejúcej ocele v teplotnom intervale 600 až 1000 °C. Tlak sa pohyboval od 0,05 do 0,5 MPa a zdržná doba bola kratšia ako 1 sekunda. Ako zriedovadlo sa použila vodná para v množstve 20 až 150 % na uhľovodíkovú surovinu. Pre výrobu alkénov je najdôležitejšie zloženie suroviny, z hľadiska tvorby etylénu je rozhodujúci obsah alkánov s nízkym stupňom rozvetvenia. Vplyv reakčných podmienok na výťažky profilujúcich produktov je uvedený v tabuľke 5.

Tabuľka 5. Pyrolýza vyššievrúcej frakcie z hydrokrakovania

Teplota, °C	810		
Hmotnostný pomer H ₂ O/sur.	0,7		
Zdržná doba, s	0,06	0,10	0,15
Výťažok pyroplynu, % hmot.	46,2	63,0	79,7
Metán	5,95	9,33	13,09
Etán	2,10	3,89	3,52
Etylén	13,41	20,09	26,25
Propén	7,12	10,24	12,04
1,3-Butadién	2,90	3,52	4,02
Oxid uhoľnatý	1,53	0,29	0,40
Oxid uhličitý	0,45	0,30	0,29
Ostatné pyrolýzne produkty			
(plynné a kvapalné)	66,54	52,34	40,39

Príklad 3

Pyrolýza rovnakého produktu z hydrokrakovania za rovnakých reakčných podmienok ako v príklade 2 sa uskutočnila v prítomnosti elementárnej síry. Výsledky pyrolýzy sú uvedené v tabuľke 6.

Tabuľka 6. Pyrolýza produktov z hydrokrakovania v prítomnosti elementárnej síry

Teplota, °C	810		
Hmotnostný pomer H ₂ O/sur.	0,7		
Prídavok elementárnej síry, % hmot.	0,05		
Zdržná doba, s	0,06	0,10	0,15
Výťažok pyroplynu, % hmot.	45,53	57,45	71,98
Metán	7,56	9,02	14,64
Etán	3,25	3,64	3,10
Etylén	16,82	21,84	29,62
Propán	8,17	10,73	11,45
1,3-Butadién	2,86	3,82	4,60
Oxid uhoľnatý	0,11	0,12	0,23
Oxid uhličitý	-	-	-
Ostatné pyrolýzne produkty (plynné a kvapalné)	61,23	50,83	36,36

Z porovnania výsledkov z tabuľky 5 a 6 vyplýva, že elementárna síra pri pyrolýze produktov z hydrokrakovania jednoznačne zlepšuje selektivitu rozkladu na etylén a inhibuje tvorbu oxidu uhoľnatého, pričom oxid uhličitý vôbec nevzniká.

Podobný účinok ako má elementárna síra, majú i ďalšie organické zlúčeniny síry typu merkaptánov, sulfoxidov, disulfidov, xantátov, tiofénu, tiofenolov a ich aromatických a alifatických derivátov, pričom deriváty obsahujú 1 až 32 uhlíkových atómov.

Príklad 4

Pyrolýza rovnakého produktu z hydrokrakovania za rovnakých podmienok ako v príklade 2 sa uskutočnila v prítomnosti vákuového destilátu A /Tab.1/, ktorý sa získal postupom ako v príklade 1. Výsledky pyrolýzy sú uvedené v tabuľke 7. Pri pyrolýze v prítomnosti vákuového destilátu A dochádza k zväčšeniu premeny na plyné pyrolýzne produkty a zlepšeniu selektivity na žiadané alkény akými sú etylén a propén.

Tabuľka 7. Pyrolýza vysokovriacich produktov z hydrokrakovania v prítomnosti destilátu A

Teplota, °C	810		
Hmotnostný pomer H ₂ O/sur.	0,7		
Množstvo destilátu A, % hmot.	2		
Zdržná doba, s	0,06	0,10	0,15
Výťažok pyroplynu, % hmot.	47,3	65,2	81,4
Metán	6,02	10,17	15,32
Etán	2,50	4,12	3,60
Etylén	14,72	23,12	27,82
Propén	8,83	12,18	13,80
1,3-Butadién	3,50	3,95	4,15
Oxid uhoľnatý	0,05	0,15	0,20
Oxid uhličitý	—	—	—
Ostatné pyrolýzne produkty	64,33	46,31	35,11

Príklad 5

Spôsobom podľa príkladu 2 sa uskutočnila pyrolýza samotného vysokovriaceho produktu z hydrokrakovania a spôsobom podľa príkladu 4 hydrokrakátu v prítomnosti vákuového destilátu A bez prítomnosti vodnej pary za účelom získania údajov o koksovaní za podmienok tvrdej pyrolýzy. Výsledky sú uvedené v tabuľke 8.

Tabuľka 8. Tvorba koksu v gramoch pri pyrolýze vysokovriacich podielov z hydrokrakovania a pri pyrolýze hydrokrakátu v prítomnosti vákuového destilátu A

Teplota, °C	800		
Množstvo suroviny, g.h ⁻¹	30		
Doba experimentu, min	15	30	120
Samotný hydrokrakát, g	0,35	1,72	3,05
Hydrokrakát s 3 % hmot. destilátu A, g	0,05	0,17	0,25

Z dosiahnutých výsledkov je zrejmý jednoznačný inhibičný účinok vákuového destilátu A na tvorbu koksu pri pyrolýze hydrogenačne upravených surovín.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Spôsob výroby olefínov pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania v prítomnosti vodnej pary pri teplote 750 až 900 °C, vyznačený tým, že k produktu hydrokrakovania s teplotou varu nad 330 °C, výhodne nad 360 °C s množstvom arómatov pod 10 % hmot. získaného hydrokrakovaním na dvoch katalyzátoroch obsahujúcich oxidy alebo sulfidy kovov 6. a 8. skupiny v množstve 0,2 až 20 % hmotnostných nanesených na alumine a aluminosilikáte, výhodne zeolite, sa pred pyrolýzou pridá v množstve 0,05 až 5% hmotnostných nehydrogenovaná ropná frakcia z vákuovej destilácie s teplotou varu 50 až 330 °C, výhodne 80 až 270 °C, ktorá vzniká čiastočným termickým rozkladom častí nástreku v podmienkach vákuovej destilácie.

Konec dokumentu
