



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210039

(11) (B1)

/22/ Prihlášené 11 06 79
/21/ /PV 3998-79/

(40) Zverejnené 31 12 80

(45) Vydané 15 07 82

(51) Int. Cl.³
C 10 G 9/00

(75)

Autor vynálezu

BAJUS MARTIN ing. CSc., VESELY VÁCLAV prof. ing. DrSc.,
BAXA JOZEF doc. ing. CSc., KOPERNICKÝ IVAN ing. RNDr. CSc.,
BUČKO MILOŠ ing., KRIVULKA IVAN ing. a SLIMÁK JOZEF ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob pyrolýzy uhlovodíkov v prítomnosti prísad s inhibičným účinkom na tvorbu koksu

I

2

Vynález sa týka spôsobu pyrolýzy v prítomnosti prísad s inhibičným účinkom na tvorbu koksu.

V súčasnosti sa pyrolýza uhlovodíkovej suroviny uskutočňuje za podmienok, kedy rýchlosť i selektivita premeny na olefiny i pri optimálnom vedení procesu sú pomerne malé. K nežiadúcim produktom patria metán, pyrolýzny olej, smoly a koks. Zatiaľ čo metán vzniká v rozhodujúcej miere primárnymi reakciami, ťažké kvapalné pyrolýzne podiely, smoly, koks, kysličníky uhlíka vznikajú v dôsledku sekundárnych reakcií, ktorých priebeh umožňuje viaczložkový vysokoreaktívny systém olefinicko-aromatického charakteru za značného príspevku vnútorného povrchu reakčného systému.

V poslednej dobe, vďaka rýchlemu rastu produkcie olefinov, sa postupne prechádza od tradičných surovín, akými boli, resp. sú etán, rafinérské plyny a primárne benzíny k ťažkým ropným frakciám typu plynového oleja. Pri pyrolýze vyšších ropných frakcií vzniká podstatne viac kvapalných pyrolýznych podielov a koksu v porovnaní s pyrolýzou benzínov. Preto sa značné výskumné úsilie stále viac venuje otázke zvýšenia konverzie východiskovej suroviny na úkor kvapalných produktov a potlačaniu tvorby koksu. Vyriešenie týchto problémov by viedlo k značnému zlepšeniu ekonomických ukazovateľov.

Jednou z možných ciest zdokonalenia výroby nižších olefinov je realizácia pyrolýzneho procesu v prítomnosti látok, ktoré by umožnili znížiť teplotu pyrolýzy, zvýšiť rýchlosť radikálovej premeny, zväčšiť

pružnosť pyrolýzneho procesu, zlepšiť selektivitu a používať nástreky s rozdielnymi vlastnosťami. Intenzívne sa hľadajú takéto zlúčeniny /iniciátory, katalyzátory, aktivátory, promotory/ homogénnej i heterogénnej povahy, ktoré priaznivo ovplyvňujú pyrolýzny proces popri zlúčeninách /inhibítory, retardanty, deaktivátory, pasivátory/, ktoré znižujú tvorbu nežiadúcich pyrolýznych produktov. Za tým účelom sa študujú viaceré typy chemických zlúčenín, pričom ich širšie uplatnenie v prevádzkových podmienkach je najčastejšie obmedzené účinnosťou, dostupnosťou alebo cenou.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom pyrolýzy uhlovodíkov v prítomnosti prísad s inhibičným účinkom na tvorbu koksu, ktorého podstata spočíva v tom, že individuálne uhlovodíky a ropné frakcie s bodom varu 30 až 400 °C v prítomnosti vodnej pary a prísad s inhibičným účinkom na tvorbu koksu, ako sú zmesi síry a dusíka v množstve 0,001 až 1,5 % hmotnostných sa pyrolýzujú, pričom prísady zlepšujú selektivitu a určujú premenu v teplotnom intervale 600 až 900 °C.

Ako vhodné je použiť z anorganických zlúčenín elementárna siera, sirovodík, sirouhlík, kysličník siričitý, sírniky, sírany, thiosírany kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky, alebo amóniaku. Z organických sírnych látok zlúčeniny typu merkaptánov, sulfidov, sulfoxidov, disulfidov, xantánov, tiofénu, tiofenolov a ich aromatických a alifatických derivátov, pričom deriváty obsahujú 1 až 32 uhlíkových atómov. Ďalej sú to zlúčeniny fosforu a sí-

ry typu alkenyltiofosfónových kyselín alebo O, O' -dialkylditiofosforečných kyselín, prípadne ich anorganické a organické soli alebo estery, najmä soli kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky, pričom alkyly obsahujú 1 až 16 uhlíkových atómov. Zo zlúčenín, ktoré majú v molekule síru aj dusík, sú vhodné sírnik amonný, thiomocovina, dithiokarbamáty, thiokyanáty, izothiokyanáty, nitrotiofenol, tiazín a jeho aromatické a alifatické deriváty, pričom deriváty obsahujú 1 až 20 uhlíkových atómov. Z anorganických dusíkatých zlúčenín sa použili kyslíčníky dusíka, amoniak a z organických látok alifatické alebo aromatické primárne, sekundárne, terciárne heterocyklické zásady, nitro- a nitrozozlúčeniny, pričom uhľovodíkový zbytok obsahuje 1 až 20 uhlíkových atómov a dusíkaté komplexy tvorené uvedenými zlúčeninami.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa pôsobením elementárnej síry a sírnych zlúčenín účinne zabraňuje konverzií uhľovodíkov na pyrouhlík, takže sa neukladá vo forme koksu na vnútornom povrchu pyrolýzneho zariadenia. Tým sa umožní predĺženie doby kontinuálnej prevádzky pyrolýznych pecí a predíde sa zložitej operácii vypaľovania koksu z pecných rúr. Inhibícia tvorby koksu neprebíha na úkor výťažkov olefinov, naopak výťažky napríklad etylénu v mnohých prípadoch vzrastú. Pôsobením dusíkatých zlúčenín sa vo vyššom rozsahu zhodnocuje uhľovodíkový nástrek v dôsledku zvýšenia rýchlosti a selektivity premeny. Spolupôsobenie sírnych a dusíkatých zlúčenín v procese pyrolýzy vyvoláva synergizmus v tom smere, že niektoré zlúčeniny dusíka pôsobia ako aktivátory sírnych zlúčenín.

Charakter a vlastnosti prísad určovali spôsob dávkovania do pyrolýzneho systému. Prísady, ktoré sú za normálnych podmienok v plynnom stave /napríklad sirovodík/ sa

Tabuľka 1

Vplyv sírnych a dusíkatých prísad na zloženie reakčných produktov /% hm./ pri 780 °C, $H_2O/bi = 0,5$

Inhibitor	1	2	3	4	5	6
Množstvo inhibítora /% hm./	-	0,01	1	1	0,1	0,1+
Zdržná doba /s/	0,19	0,19	0,19	0,19	0,16	0,14
Kvapalný podiel /% hm./	18,90	16,20	18,53	16,73	15,44	16,14
Metán	12,08	11,20	10,41	10,16	12,06	9,65
Etán	3,02	3,28	2,46	4,59	4,25	4,46
Etylén	22,30	24,17	24,68	25,14	24,75	27,36
Propylén	11,62	16,20	14,43	12,88	19,96	17,37
Butadién	3,45	3,70	4,54	3,16	2,86	3,10
Uhľovodíky C_4-C_5+	28,45	25,06	24,76	27,15	20,58	21,78

Legenda: 1 - bez inhibítora, surovina obsahuje 0,016 % síry
 2 - kyslíčník dusnatý
 3 - nitrobenzén
 4 - anilín
 5 - tiofén
 6 - zmes 0,1 % hm. tiofénu + 0,1 % hm. nitrobenzénu

P r í k l a d 2

Inhibičný účinok zlúčenín síry na potlačenie tvorby koksu sa sledoval pri pyrolýze benzínu z katalytického reformovania po extrakcii arómatov /benzinový rafinát/. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2. Experimenty sa uskutočnili v rúrkovom reaktore bez inertného zriedovadla za nasledujúcich podmienok:

dávkovali priamo do reaktora. Vodorozpustné zlúčeniny /napr. sírniky, sírany/ sa dávkovali vo forme vodných roztokov a prísady, ktoré sú rozpustné v uhľovodíkoch sa pridávali do východiskovej suroviny.

Spôsob pyrolýzy uhľovodíkov v prítomnosti prísad s inhibičným účinkom na tvorbu koksu je popísaný v nasledujúcich príkladoch, bez toho, aby sa iba na tieto príklady vzťahoval.

P r í k l a d 1

Experimenty sa uskutočnili v prietochných rúrkových reaktoroch z nehrdzavejúcej ocele v teplotnom intervale od 600 do 900 °C. Tlak sa pohyboval od 0,05 do 0,5 MPa, výhodne od 0,1 do 0,2 MPa a zdržná doba bola kratšia ako 1 s. Ako inertné zriedovadlo sa použila vodná para. Pracovalo sa v prítomnosti vodnej pary v množstve 20 až 150 percent na uhľovodíkový nástrek. Pyrolyzovali sa individuálne uhľovodíky a ropné frakcie s teplotou varu od 30 do 400 °C, najmä ľahký a ťažký primárny benzin, benzin z katalytického reformovania po extrakcii arómatov /rafinát/ petroleje a plynové oleje.

Výsledky pyrolýzy primárneho benzínu nasledujúceho zloženia /skupinové zloženie v % hmotnostných/ v prítomnosti vodnej pary sú v tabuľke 1.

Zloženie primárneho benzínu:

n-alkány	37,17
izo-alkány	44,81
cyklány	13,94
aromáty	3,08
hustota /kg/m ³ /	668
zač. destilácie /°C/	34
koniec destilácie /°C/	125
obsah síry /% hm./	0,016

Teplota: 820 °C

Zdržná doba: 0,95 s

Rýchlosť dávkovania suroviny: 30.5 g.h⁻¹

Doba experimentu: 1 hodina

Na pyrolýzu sa použil benzinový rafinát nasledujúcich vlastností /skupinové zloženie v % hm./:

n-alkány	25,25	Začiatok destilácie /°C/	27
izo-alkány	58,10	Koniec destilácie /°C/	156
cyklány	7,09	Obsah síry /ppm/	7,1
Aromáty C ₆ -C ₈	3,67		
Zbytok	5,89	Výsledky z nameraného inhibičného účinku	
Hustota /kg/m ³ /	690	vplyvu sírnych prísad sú v tabuľke 2.	

Tabuľka 2

Vplyv sírnych prísad na tvorbu koksu pri pyrolýze benzínového rafinátu pri 820 °C a zdržnej dobe 0,95 s

Sírna zlúčenina	koncentrácia v nástreku /% hm./	množstvo koksu /g/	výťažok /% hm./
bez sírnej zlúčeniny	-	0,81	2,66
tiofén	0,1	0,37	1,22
tiofén	1,0	0,12	0,39
dibenzylsulfid	0,5	0,20	0,66
dibenzyldisulfid	0,1	0,24	0,78
0,0-di-n-bütylditiofosfo- rečnan Zn	0,5	0,03	0,10
elementárna síra	0,05	0,08	0,26
sírouhlik	0,05	0,10	0,33
butylmerkaptán	0,5	0,22	0,72

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob pyrolýzy uhľovodíkov v prítomnosti prísad s inhibičným účinkom na tvorbu koksu vyznačujúci sa tým, že individuálne uhľovodíky a ropné frakcie s teplotou varu 30 až 400 °C sa pyrolýzujú v teplotnom intervale 600 až 900 °C v prítomnosti vodnej pary a prísad s inhibičným účinkom na tvorbu koksu, ktorými sú zlúčeniny síry a dusíka v množstve 0,001 až 1,5 % hmotnostných, pridávané do suroviny pred pyrolýzou.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa ako zlúčeniny obsahujúce síru používajú elementárna síra, sirovodík, sírouhlik, kyslíčnik siričitý, sírniky, sírany, tiosírany kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky, merkaptánov, sulfidov, sulfoxidov, disulfidov, tiofénu a ich aro-

matických a alifatických derivátov, pričom deriváty obsahujú 1 až 32 uhlíkových atómov, ďalej sa používajú zlúčeniny síry a fosforu typu alkenyltiofosfónových kyselín alebo 0,0-dialkylditiofosforečných kyselín prípadne ich anorganické a organické soli alebo estery, najmä soli kovov prvej a druhej skupiny periodickej tabuľky, pričom alkyly obsahujú 1 až 16 uhlíkových atómov.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa ako zlúčeniny obsahujúce síru a dusík používajú sírnodusíkaté zlúčeniny, akými sú sírnik amonny, tiomočovina, nitrotiofenol, tiazín a jeho aromatické alebo alifatické deriváty, pričom deriváty obsahujú 1 až 20 uhlíkových atómov.