



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231730

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 27 05 81
(21) (PV 3900-81)

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 07 86

(51) Int. Cl.³

C 10 G 39/00,
C 04 C 15/02

(75)
Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., KADLEC VLASTIMIL ing., LITVÍNOV,
VITVAR MILAN ing., JIČÍN

(54) Způsob úpravy kapalně uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu na plynně nenasycené uhlovodíky

Vynález se týká zlepšení kvality kapalně uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu na plynně nenasycené uhlovodíky kombinací katalytické hydrogenační rafinace na katalyzátoru obsahujícím sirníky kovů na alumině a katalytickou dearomatizaci na katalyzátorech obsahujících platinu, případně rhenium na alumině s obsahem chloru a titaniumdioxidu. Získá se surovina pro pyrolýzu, poskytující vysoký výtěžek nenasycených plynných uhlovodíků.

Vynález se týká způsobu úpravy kapalně uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu na plynné nenasycené uhlovodíky kombinací dvou katalytických pochodů při středních tlacích vodíku a získávání suroviny pro pyrolýzu poskytující větší výtěžek plynných nenasycených uhlovodíků.

Plynné nenasycené uhlovodíky, zvl. etylen, propylen, případně butadien, jsou základními surovinami pro rozsáhlou oblast organických látek používaných ve všech odvětvích lidské činnosti. Získávají se pyrolýzou ropných uhlovodíkových směsí různého složení podle kvality ropy, převážně však z alkanických benzinů, případně petroleje, obsahujících mono- i bicyklické aromáty, olefiny a dusíkaté sloučeniny, popřípadě znečištěných těžkými kovy. Každá z nečistot a vedlejších složek se projevuje nepříznivě při pyrolýze, snižuje výtěžky plynů a zanáší pyrolyzní zařízení.

Existuje řada řešení, jimiž lze zlepšit kvalitu surovin pro pyrolýzu. Využívá se známých pochodů, jimiž se dají nečistoty a příměsi odstranit nebo snížit jejich koncentrace. Jsou to adsorpční pochody k odstranění těžkých kovů, extrakce aromatických uhlovodíků i olefinů, hydrogenační odsíření nebo vysokotlaká hydrogenace aromátů na sírníkových katalyzátorech, případně nízkotlaká hydrogenace na vzácných kovech, jako jsou nikl nebo platina.

Vynález přináší variantu, v níž se ke zlepšení kvality kapalně uhlovodíkové suroviny využívá úpravy postupu ze využití moderních nízkoplatinových katalyzátorů pro účinnou hydrogenaci.

Způsob zlepšení kvality kapalně uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu na plynné nenasycené uhlovodíky, zvláště ropných benzinů, kombinací hydrogenační rafinace na smíšených sírníkových katalyzátorech a tlakové dearomatizace na nosičových katalyzátorech obsahujících drahé kovy pod tlakem vodíku a při zvýšených teplotách spočívá podle vynálezu v tom, že se odsířená uhlovodíková směs s bodem varu 30 až 250 °C, výhodně 100 až 190 °C, vede na destilační kolonu s 5 až 20 patry a destilační zbytek zbavený lehkých uhlovodíků do C₅, sirovo-díku, vody a s obsahem síry max. do 50 ppm se uvádí do dvou až čtyř vrstev katalyzátoru obsahujícího 0,2 až 0,5 % hmot. rhénia na alumině s 0,05 % až 5 % hmot. titandioxi-du, 0,1 až 0,5 % hmot. síry a 0,5 až 1,5 % hmot. chloru spolu s vodíkem, který cirkuluje alespoň 90 % doby pracovní periody přes desikátor, např. aluminu nebo molekulové síto, pod tlakem 2 až 3 MPa, při objemové rychlosti 0,5 až 1,5 objemů na objem katalyzátoru a hodinu a při postupně se zvyšujících teplotách na vstupech do reakčních vrstev o 5 až 50 °C v rozmezí 180 až 250 °C na první vrstvě.

Postup vynálezu zahrnuje tedy úpravu ropných benzinů, a to širokého destilačního rozmezí, nebo benzinových frakcí, zvláště těžkých, případně též ve směsi s petrolejovými frakcemi z ropy. Nejsou vyloučeny i jiné suroviny ze sekundárních zdrojů nebo neropného původu, zatím nevhodné pro pyrolýzu.

Řadou zkoušek se zjistilo, že v předmětu vynálezu definovaný hydrogenační platino-rhéniový katalyzátor má vysoké saturační vlastnosti při nízké koncentraci vody, na kterou je citlivější než obvyklé katalyzátory. Je však ekonomicky výhodnější, než katalyzátory s vysokými obsahy vzácných kovů. Také podmínky hydrogenace aromátů ve druhém stupni jsou dáležítým rysem vynálezu, neboť je nutno odstupňováním vstupních teplot rozložit hydrogenaci do optimální oblasti teplot a vyloučit přechod do dehydrogenační oblasti. K tomu slouží i pracovní tlak.

Hlavními efekty postupu podle vynálezu proti jiným obdobným postupům jsou tedy nízká energetická náročnost daná nízkými teplotami a snížené náklady na katalyzátory, které obsahují prakticky nižší koncentrace zvláště drahých kovů a je jich do reakčního prostoru dodáváno méně. Vzhledem k efektu při použití produktu k výrobě pyrolyzních plynů je předností nového postupu také zachování koncentrace n-alkanů v produktu. To je dosaženo volbou neiso-

merujícího katalyzátoru a reakčních podmínek. Je přitom známo, že výtěžek etylenu z n-alkanu proti i-alkanu se stejným počtem uhlíku je troj- až čtyřnásobný.

Hlavní údaje pro osvětlení postupu podle vynálezu jsou uvedeny v následujícím příkladu.

P ř í k l a d

Z pyrolýzního nástříku byl vybrán těžký benzin, jehož analytické hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1, v níž jsou dále uvedeny hodnoty produktů jeho hydrogenace na katalyzátoru obsahujícím 4 % hmot. Co_9S_8 a 12 % hmot. MoS_2 na gama alumině při těchto podmínkách:

reakční tlak	3,0 MPa
LHSV (objemová rychlost)	4 obj./obj. kat. h
H_2 : CH	250 obj./obj.
teplota	300 °C

Produkt byl na koloně o cca 20 TP při tlaku 0,25 MPa zbaven H_2S a H_2O i rozpuštěných lehkých uhlovodíků C_2 až C_5 .

Vedl se do trojstupňové hydrogenační jednotky, kde se dearomatizoval při těchto podmínkách:

P	3,0 MPa
H_2 : CH	1 000 obj./obj.
LHSV (obj. rychlost)	1 a 2 obj./obj. h
teploty	150 až 400 °C
katalyzátor	0,3 % hmot. Pt a 0,30 % hmot. Re na alumině a 0,7 % hmot. chloru a 0,15 % hmot. TiO_2

V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky hydrogenace při použití sušeného plynu s obsahem vlhkosti pod 10 ppm obj. Je uvedena teplota na 3. vrstvě katalyzátoru (teploty v 1. a 2. vrstvě byly sníženy o 10, resp. 5 °C).

Z tabulky je patrné, že dochází v rozsahu teplot chráněném vynálezem při sušení plynu k hluboké dearomatizaci a prakticky k úplnému odstranění olefinů. Výtěžek kapalného produktu je vyšší než 100 % hmot. Při optimálním cca 80% odoromatizování se získá při stejné ostroty pyrolýzy ze stejného množství nástříku o 10 % více lehkých nenasycených uhlovodíků a méně aromatického benzínu. Výběr těžkého benzínu obsahujícího v aromátech převážně C_{9+} aromáty vede navíc k tomu, že se jejich obsah při mírnějším režimu pyrolýzy v pyrolýzním benzinu snižuje a vzrůstá tím koncentrace C_6 až C_8 aromátů.

T a b u l k a 1

Charakteristika suroviny pro pyrolýzu a jejích produktů po 1. stupni hydrogenace podle vynálezu.

	surovina	produkt
d_{20}	0,766	0,764
destilační křivka °C		
začátek	130	120
10 % obj.	142	140
50 % obj.	147	146
90 % obj.	160	160
95 % obj.	164	164
konec	177	175

	surovina	produkt
S ppm	950	pod 1
Br - index mg Br/100 g	750	160
aromáty % hmot.	12,9	12,7

T a b u l k a 2

Vliv teploty na dearomatizaci odsířené suroviny.

teplota °C	150	200	250	300	350
LHSV	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
obj./obj. h					
d ₂₀	0,766	0,765	0,760	0,760	0,761
Br - index	33	9	8	29	257
mg Br/100 g					
aromáty % hmot.	12,7	10,1	3,8	1,9	4,7
dearomatizace	0	20,4	70,0	84,7	63,0

Podobné výsledky se dosáhly v prvním stupni s katalyzátorem obsahujícím 2,5 % Co_2S_3 , 1,6 % Ni_3S_2 a 14 % MoS_2 a ve druhém stupni s katalyzátorem obsahujícím 0,6 % hmot. Pt bez rhenia s titanem, chlorem i sírou.

Při dearomatizaci frakce 100 až 170 °C na stejném katalyzátoru Pt Re se snížily v rozmezí teplot 250 až 270 °C aromáty z 8,5 % hmot. na 1,5 % hmot. a vzrostl obsah naftenů na 31 % hmot. I tato koncentrace naftenů je vhodná v surovině pro pyrolýzu.

Produkt získaný postupem podle vynálezu měl podle hmotové spektrometrické analýzy spojené s plynovou chromatografií molární poměr n-alkanů k i-alkanům v rozsahu uhlovodíkových čísel 6 až 10 průměrně 2 : 1. Při obdobných postupech, v nichž byl vynechán některý znak vynálezu (zvýšená teplota zvláště v důsledku neovladatelnosti exotermičnosti hydrogenace aromátů) došlo ke snížení poměru až na cca 55 % molových n-alkanů ve směsi alkanů a vzniklo až 30 % metylcyklopentanů z aromátů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob úpravy kapalně uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu na plynné nenasycené uhlovodíky, zvláště ropných benzinů, kombinací hydrogenační rafinace na smíšených sirničkových katalyzátorech a tlakové dearomatizace na nosičových katalyzátorech obsahujících drahé kovy pod tlakem vodíku při zvýšených teplotách, vyznačený tím, že se odsířená uhlovodíková směs s bodem varu 30 až 250 °C, výhodně 100 až 190 °C vede na destilační kolonu s 5 až 50 patry a destilační zbytek zbavený lehkých uhlovodíků do C_5 , sirovodíku a vody a s obsahem síry do 50 ppm se uvádí do dvou až čtyř vrstev katalyzátoru obsahujícího 0,2 až 0,5 % hmot. platiny a 0,2 až 0,5 % hmot. rhenia na alumině s 0,05 % až 5 % hmot. titandioxidu, 0,01 až 0,5 % hmot. síry a 0,5 až 1,5 % hmot. chloru spolu s vodíkem, který cirkuluje alespoň 90 % doby pracovní periody přes desikátor, např. aluminu nebo molekulové síto, pod tlakem 2 až 3 MPa, při objemové rychlosti 0,5 až 1,5 objemů na objem katalyzátoru a hodinu a při postupně se zvyšujících teplotách na vstupech do reakčních vrstev o 5 až 50 °C v rozmezí 180 až 250 °C na první vrstvě.