



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214 406

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 19 12 80
(21) PV 9053 - 80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 4/16
C 07 C 11/04

(40) Zverejnené 15 09 81
(45) Vydané 01 07 84

(75)
Autor vynálezu

BAJUS MARTIN ing. CSc.,
BAJA JOZEF doc. ing. CSc.,
VESELÝ VÁCLAV prof. ing. DrSc.,
HLINŠTÁK KAROL ing.,
HUBA FRANTIŠEK ing.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc.,
POTISK JOZEF ing.,
BUČKO MILOŠ ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby olefinov pyrolýzou uhľovodíkov v prítomnosti síry a sírovodíka

Vynález sa týka spôsobu výroby olefinov pyrolýzou uhľovodíkov z ropných frakcií v prítomnosti elementárnej síry a sírovodíka. Vynálezom sa rieši problém zvýšenia konverzie pri pyrolýze ropnej frakcie pôsobením elementárnou sírou a sírovodíkom na olefiny za súčasného potlačania tvorby koksu. Pyrolýza sa podrobuje frakcia s teplotou varu 170 - 240 °C, ktorá obsahuje 12 až 20 % hmotnostných aromatických s nízkym substitučným stupňom alkylových reťazcov, do ktorej sa pred pyrolýzou pridávajú v množstve 0,001 až 1,5 % hmotnostných elementárna síra a/alebo sírovodík.

Vynález sa týka spôsobu výroby olefínov pyrolýzou uhľovodíkov z ropných frakcií v prítomnosti elementárnej síry a sirovodíka.

Doteraz je pyrolýza uhľovodíkov z ropy a zemeého plynu základným zdrojom nielen etylénu, propylénu a butadiénu ale aj nízkomolekulových aromatických uhľovodíkov. Rozšírenie surovínovej základne z benzínov na destilačné frakcie z ropy vrúce vyše 150 °C, má v porovnaní s ľahšími nástrekmí viaceré nevýhody. Medzi hlavné nedostatky patrí menší výťažok etylénu a zvýšená tvorba kvapalných pyrolýznych podielov, najmä pyrolýzneho oleja, a koksu. Súvisí to so zložením stredných ropných frakcií, kde napríklad zo štruktúrnej analýzy atmosferického plynového oleja vyplýva, že obsah arómatov je 28 % hm. /monoaromáty 16 %, kondenzované arómaty 12 %/.

Z hľadiska výťažkov olefínov pri pyrolýze je štruktúra aromatických uhľovodíkov, hlavne počet a dĺžka bočných alkanických reťazcov veľmi dôležitá, pretože je známe, že samotné aromatické kruhy sú tepelne veľmi stále a odolné voči termickému rozkladu. V arómatoch je pomer H/C nízky a s narastaním kondenzačných štruktúr klesá obsah vodíka, takže arómaty, najmä kondenzované sa stavajú prekursorom ťažkých pyrolýznych olejov a koksu. So zreteľom na potlačanie kondenzačných reakcií, ktoré vedú k tvorbe nežiadúcich ťažkých splodín vrátane koksu sa znižujú parciálne tlaky, prísadou inertného zriedovadla, bežne vodnou parou. Ďalšou cestou ako potlačiť tvorbu koksu je použitie inhibítorov koksovania. Medzi známe inhibítory patria napríklad silikónové oleje, uhličitam draselný a niektoré anorganické a organické zlúčeniny síry. Podľa A.O. č. 180 859 elementárna síra, sirouhlík a sirovodík prejavujú okrem inhibičného pôsobenia na tvorbu koksu aj prométny účinok na tvorbu olefínov, pričom u bežných ropných surovín pre pyrolýzu /napríklad benzíny/ nedochádza k výraznejšiemu zvýšeniu premeny na plynne produkty na úkor tvorby kvapalných pyrolýznych produktov.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby olefínov pyrolýzou uhľovodíkov z ropnej frakcie so strednou teplotou varu okolo 200 °C, výhodne s teplotou varu od 170 do 240 °C, ktorá obsahuje od 12 do 20 % hmotnostných arómatov s nízkym substitučným stupňom alkylových reťazcov v prítomnosti vodnej pary v teplotnom intervale 600 až 900 °C, ktorého podstata spočíva v tom, že sa do suroviny pred pyrolýzou pridávajú v množstve 0,001 až 1,5 % hmotnostných elementárna síra a/alebo sirovodík.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa uhľovodíková surovina zhodnocuje na olefiny vo väčšej miere v dôsledku zvýšenia premeny na plynové produkty na úkor tvorby kvapalných pyrolýznych produktov. Okrem toho sa pôsobením elementárnej síry a sirovodíka zabráňuje konverzii uhľovodíka na pyrouhlík, takže sa neukladá vo zvýšenej miere vo forme koksu na vnútornom povrchu pyrolýzneho zariadenia. Priaznivý účinok elementárnej síry a sirovodíka na termický rozklad uhľovodíkov možno vysvetliť predpokladom vzniku a reakciami radikálov $\cdot\text{SH}$ a uhľovodíkových radikálov. Štiepenie C-H väzieb účinkom elementárnej síry a sirovodíka prebieha s veľkou pravdepodobnosťou i na miestach, ktoré sú pre propagáciu uhľovodíkového reťazca pôsobením uhľovodíkových /hlavne metylových a etylevých/ a vodíkových radikálov energeticky náročné. Následným štiepením takto vzniknutých radikálov sa

favorizuje rozklad na plynné produkty. Síra a sirovedík resp. radikály $\cdot\text{SH}$ môžu reagovať aj vnútorným povrchom pyrolýzneho systému za vzniku kovových sulfidov. Ochranná vrstvička kovových sulfidov inhibuje tvorbu koksu v pyrolýznom procese, čím sa predĺži dĺžka pracovnej periódy.

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

Príklad 1.

Pyrolýza sa uskutočnila v prietokových rúrkových reaktoroch z nehrdzavejúcej ocele v teplotnom intervale 600 až 900 °C. Tlak sa pohyboval od 0,05 do 0,5 MPa a zdržná doba bola kratšia ako 1 s. Pracovalo sa v prítomnosti vodnej pary v množstve 20 až 150 % hmotnostných na uhľovodíkový nástrek. Pyrolyzovali sa ropné frakcie s teplotou varu 100 až 400 °C. V príkladoch prevedenia sa pyrolyzovala frakcia nasledujúcich vlastností:

začiatok destilácie	: 180 °C
koniec destilácie	: 240 °C
hustota pri 20 °C	: 792,5 kg/m ³
molekulová hmotnosť	: 170
obsah arómatov	: 20 % obj. /FIA metóda/
obsah n-alkánov	: 28 % hm. /stanovené na mol.sitách/ 27 % hm. /stanovené chromatograficky/

Výťažky profilujúcich pyrolýznych produktov a reakčné podmienky sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Vplyv elementárnej síry na výťažky a zloženie reakčných produktov /% hm./ pri pyrolýze ropnej frakcie s teplotou varu 180 až 240 °C pri 800 °C

Množstvo S, % hm.	bez	0,05	0,1
Pomer H ₂ O k surovine	0,754	0,753	0,751
Zdržná doba, s	0,132	0,078	0,098
Výťažok pyroplynu	55,1	76,7	73,1
Metán	13,28	15,94	16,34
Etán	3,86	4,49	4,37
Etylén	22,02	32,67	30,45
Propylén	7,41	10,79	10,21
1,3-butadién	2,91	4,49	3,60
Zvyšok C ₄ ⁺ v pyroplyne	5,62	8,32	8,13

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby olefínov pyrolýzou uhľovodíkov v prítomnosti 0,001 až 1,5 % hmotnostných elementárnej síry a/alebo sirovedíka, vodnej pary pri teplote 600 až 900 °C vyznaču-

júci sa tým, že sa pyrolýze podrobí ropná frakcia so strednou teplotou varu okolo 200 °C výhodne s teplotou varu od 170 do 240 °C, ktorá obsahuje 12 až 20 % hmotnostných arómatov s nízkym substitučním stupňom alkylových reťazcov pri tlaku 0,05 až 0,5 MPa a pri zdržnej dobe kratšej než 3 sekundy, prednostne kratšej než 300 ms.