

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214602

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 10 G 9/00

(22) Přihlášeno 23 04 80

(21) (PV 2858-80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 30 03 84

(75)

Autor vynálezu

KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV, WEISSER OTTO doc. ing. CSc.,
MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy suroviny pro pyrolýzu

Způsob přípravy suroviny pro pyrolýzu na jednotkách pro výrobu základních olefinů, který spočívá v tom, že se suroviny pro pyrolýzu, především směsi nasycených uhlovodíků, mísí s produkty ze štěpných rafinerských procesů, včetně s produkty ze samotné pyrolýzy a krakování. Vhodné je suroviny pro pyrolýzu mísit s olefiny s 3 až 5 uhlíkovými atomy, s výhodou butany. Dále je vhodné použitou C₄ frakcí předem zbavit 1,3-butadienu a popřípadě i isobutylénu. Způsobem podle vynálezu lze získat surovinu pro zvýšení celkového výtěžku etylénu na vstupující primární ropnou surovinu.

Vynález řeší způsob přípravy suroviny pro pyrolýzu na jednotkách pro výrobu základních olefinů.

Obvyklou surovinou instalovaných pyrolýzních jednotek jsou nasycené uhlovodíkové směsi z primárního a sekundárního zpracování ropy a zemního plynu, a to zejména etan, propan, C_4 uhlovodíky, primární benzín, petrolej, atmosférický i vakuový plynový olej. Pro zvýšení efektivnosti ve využití pyrolýzních produktů je výhodné některé z nich, pokud se bilančně překrývají, zpětně hydrogenovat a vracet jako nástržik do pyrolýzní pece. Byla popsána jednoduchá a efektivní hydrogenace přebytečného propylénu, propadienu, C_4 olefinů, popřípadě i vyšších pyrolýzních produktů a jejich pyrolýza za účelem zvýšení celkového výtěžku etylénu a šetření ekvivalentního množství ropy, resp. primárních ropných frakcí.

Při tomto způsobu hydrogenace není nutné hydrogenovat olefinické vedlejší produkty úplně, nýbrž jenom do optimálního stupně, což značně usnadní vlastní provedení hydrogenace.

Bylo zjištěno, že lze surovinou základnu pro pyrolýzu dále rozšířit, což řeší způsob přípravy suroviny pro pyrolýzu na jednotkách pro výrobu základních olefinů podle vynálezu. Podstatou vynálezu je, že se suroviny pro pyrolýzu, především směsi nasycených uhlovodíků, mísí s produkty ze štěpných rafinérských procesů, včetně s produkty ze samotné pyrolýzy a krakování. Výhodné je, jestliže se suroviny pro pyrolýzu mísí s olefiny C_3 až C_5 , s výhodou s butény. K dosažení optimálních výsledků je vhodné použítou C_4 frakci předem zbavit 1,3-butadienu a popřípadě i isobutylénu.

Žádoucí při tomto způsobu podle vynálezu je, aby alkeny jdoucí do pyrolýzy neobsahovaly větší podíly dienů a acetylenů, které jsou hlavním zdrojem tvorby koksu v pyrolýzní peci a z toho vyplývajících technologických obtíží. Tomuto požadavku vyhovují frakce alkenů získané například při katalytickém krakování.

U instalovaných pyrolýzních jednotek je zejména výhodné vracet do pyrolýzy C_4 frakci, zbavenou 1,3-butadienu a s výhodou i isobutylénu. Tato C_4 frakce je koncentrát n-butenů ve směsi s nasycenými uhlovodíky a při pyrolýze se z ní získá výtěžek etylénu až 44 % hmot., tedy podobný, jako při pyrolýze n-butanu. Rovněž provedený detailní termodynamický výpočet složité chemické rovnováhy pyrolýzy n-butenů ukazuje, že rovnovážný výtěžek etylénu je analogický jako při pyrolýze n-butanu.

Jak již bylo uvedeno, je žádoucí, aby C_4 frakce jdoucí do pyrolýzy neobsahovala větší podíl acetylenů a diolefinů. Proto může být výhodné tyto obsažené nežádoucí podíly podle potřeby odstranit hydrogenační rafinací a nebo jejich vliv omezit tím, že se bez úpravy přimísí k vstupujícím primárním nasyceným surovinám, například k propanbutanu nebo primárnímu benzínu.

Způsobem podle vynálezu lze získat výhodné surovinu pro zvýšení celkového výtěžku etylénu na vstupující primární ropnou surovinu a zajistit tak optimální skladbu produktů vycházejících z py-

rolýzy. Způsob podle vynálezu je dále objasněn na několika příkladech.

Příklad 1

K úpravě vlastností pyrolýzy C_4 frakce lze využít trubkový reaktor, který byl původně určen k hydrogenační rafinaci, při níž se z C_4 frakce před izolací 1,3-butadienu odstraňovaly diolefiny a acetylen.

Jako surovinu lze dávkovat pyrolýzní frakci C_4 tak, jak odpadá z dělení pyrolýzních produktů, dále pyrolýzní C_4 frakci po oddělení obsaženého 1,3-butadienu pomocí extraktivní destilace, pomocí dimetylformamidu anebo pyrolýzní frakci C_4 po oddělení butadienu a obsaženého isobutylénu, přičemž obsažený isobutylén byl převeden na metyl-terc-butyléter.

Složení zpracovávané C_4 frakce bylo následující:

Pyrolýzní C_4 frakce	Po oddělení 1,3-butadienu (% hmot.)	Po oddělení 1,3-butadienu a isobutylénu (% hmot.)
alkany	20,76	35,03
propadien, metylacetylen a zbytkový 1,3-butadien	0,88	1,52
alkeny	73,36	62,65

Zpracovávaná C_4 obsahovala převážně C_4 uhlovodíky; obsah uhlovodíků C_2 a C_3 byl 4,13, resp. 7,13 % hmot.

Aby bylo možné udržet reakční teplotu v požadovaných mezích, byla vstupní C_4 frakce ředěna hydrogenátem tak, aby nedocházelo k přehřátí reakční směsi. Při hydrogenaci pyrolýzní C_4 frakce, po oddělení 1,3-butadienu a isobutylénu se pracovalo za těchto podmínek:

Trubkový reaktor obsahující 30 trubek s vnitřním průměrem 57 mm, délky 1 m obsahoval 250 litrů vyřazeného reformovačního katalyzátoru, obsahujícího asi 0,6 % hmot. platiny. Hodinově bylo dávkováno 2330 kg pyrolýzní C_4 frakce, zředěné 3300 kg hydrogenátu a 1650 m^3 vodíku z reformování benzínu obsahujícího 75 obj. % vodíku, 12,1 obj. metanu, 6,9 obj. % etanu a 6 % dalších uhlovodíků.

Reakční teplota byla v rozmezí 60 až 183 °C a vstupní tlak byl 0,45 mPa. Výsledky hydrogenace jsou v následující tabulce:

Teplota hydrogenace °C	60	60 až 100
Stupeň hydrogenace acetylenů a diolefinů, %	99,5	99,9
Stupeň hydrogenace alkenů, %	35	75

Příklad 2

Podobný výsledek jako v příkladu 1 se získá, provádí-li se hydrogenace olefinické suroviny v axiálním reaktoru s volně nasypným katalyzátorem v ložem. Tak například při hydrogenaci na 250 l loži při 0,45 mPa a teplotě v rozmezí 60 až 100 °C bylo při prakticky úplném odstranění diolefinů a acetylénu dosahováno odstranění alkenů z 57 %. Pracovalo se při prostorové rychlosti alefinů asi 10 kg/l/hod.; do této objemové rychlosti není zahrnut recykl nasycených uhlovodíků.

Příklad 3

Pyrolýzní C₄ frakce po oddělení 1,3-butadienu

a isobutylénu o složení 62,65 % n-alkenů, 35,83 % alkanů a 1,52 % propadienu, metylacetylénu a zbytkového butadienu, byla ředěna obvyklými nástřikovými surovinami pro pyrolýzu. Tak například do primárního benzínu bylo přimíseno 5 % uvedené zbytkové C₄ frakce a směs poskytla při pyrolýze výtěžek etylénu 29 %. Nebyla pozorována zvýšená tvorba koksu.

Podobným způsobem byly ředěny i ostatní suroviny (tj. propan-butan, petrolej nebo atmosférický plynový olej), přičemž jako olefinické podíly mohou sloužit i olefiny z katalytického krakování. Ověřovány byly směsi obsahující 35 % alkenů a nebyla zjištěna zvýšená míra koksování.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy suroviny pro pyrolýzu na jednotkách pro výrobu základních olefinů vyznačující se tím, že se suroviny pro pyrolýzu, především směsi nasycených uhlovodíků, mísí s produkty ze štěpných rafinerských procesů, včetně s produkty ze samotné pyrolýzy a krakování.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se suroviny pro pyrolýzu mísí s olefiny s 3 až 5 uhlíkovými atomy, s výhodou butény.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se použitá C₄ frakce předem zbaví 1,3-butadienu a popřípadě i isobutylénu.