



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227556

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 28 05 82
(21) PV 3947-82

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 01 06 86

(51) Int. Cl.³
C 10 G 53/02,
C 10 G 9/00

(75)

Autor vynálezu

HLINŠŤÁK KAROL ing., MAŇÁK JIŘÍ ing., TESAŘ ILJA ing. CSc., BAJUS
MARTIN ing. CSc., BAXA JOZEF doc. ing. CSc., BUČKO MILOŠ ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob spracovania primárneho benzínu

Vynález sa týka spôsobu spracovania primárneho benzínu frakcionáciou na uhľovodíky C_5 , z ktorých sa izopentán použije ako vysokooktánová zložka motorových palív a n-pentán s destilačnými zvyškami sa podrobia pyrolýze na olefiny.

Doteraz patria primárne benzíny medzi najrozšírenejšie suroviny pre pyrolýzu. Tieto suroviny sa uplatnili najmä v Európe a v Japonsku, kde je nedostatok plyných nástrekov. Hlavnou zložkou primárnych benzínov tvoria alkány, v menšej miere sú zastúpené cykloalkány a najmenej aromatické uhľovodíky. Z hľadiska chemického zloženia benzínov je známe, že alkány podporujú tvorbu etylénu, izoalkány tvorbu propylénu ale i nežiadúceho metánu. Cykloalkány poskytujú zvýšené výťažky diénov, najmä butadiénu a aromáty prechádzajú zariadením nezmenené alebo sa kondenzujú na polyaromáty prípadne až na koks.

Tabuľka 1. Zloženie primárnych produktov pyrolýzy pentánov (výťažky produktov v kg na 100 kg rozloženého uhľovodíka)

	n-pentán	izopentán
vodík	1,1	1,0
metán	13,1	14,5
etylén	46,0	13,6
propylén	23,9	20,3
metylpropén	—	22,5
1-butén	15,9	13,6
2-butén	—	14,5

Radikálový rozklad alkánov C_5 podľa Riceovej teórie poskytuje údaje, ktoré sú uvedené v tabuľke 1.

Z výpočtových hodnôt je zrejmé, že teplotný rozklad izopentánu (2-metylbutánu) je málo selektívny, pričom žiadaného produktu-etylénu vzniká trojnásobne menej v porovnaní s pyrolýzou rovnoreťazového pentánu. Podobný obraz poskytuje výpočet podľa Riceovej teórie aj pre alkány a izoalkány C_6-C_{10} . Hodnotenie tých istých uhľovodíkov z hľadiska oktánového čísla, vyznieva veľmi priaznivo pre rozvetvené uhľovodíky (tabuľka 2). Napriek tomu sa v súčasnosti izopentán pyrolyzuje spolu s primárnym benzínom, pričom jeho rozklad na etylén je nevýrazný. Prítom sa jedná o veľmi cennú komponentu z hľadiska oktánového čísla. Prítomnosťou izopentánu v nástredku pre pyrolýzu sa zhoršuje aj tak vysoká energetická náročnosť pyrolýzy.

Tabuľka 2. Oktánové čísla uhľovodíkov C_5 a C_6

	OČ		0,839 g Pb/1	
	(VM)	(MM)	(VM)	(MM)
izopentán	93	90	104	107
n-pentán	62	61	85	84
2-metylpentán	73	73	92	92
3-metylpentán	74	74	92	93
n-hexán	30	25	65	63

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom spracovania primárneho benzínu na olefiny. Jeho podstata spočíva v tom, že sa z primárneho benzínu oddelí pentánová frakcia s teplotou varu 28 až 65 °C s profilujúcim zastúpením n- a izopentánu, z ktorej sa oddelí izopentán a zvyšok obsahujúci prevážne n-pentán sa podrobí pyrolýze samotný alebo v zmesi s ľahkými uhľovodíkmi C₃ a C₄ alebo s destilačným zbytkom z primárneho benzínu po oddelení pentánovej frakcie. Za účelom zvýšenia konverzie a potlačania tvorby koksu sa k surovine pred pyrolýzou pridáva 0,001 až 0,3 % hm. elementárnej síry a) alebo sirovodíka.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa primárny benzín zhodnocuje vo väčšej miere rafinérsky a petrochemicky. Izolovaný izopentán sa vzhľadom na vysoké oktánové číslo pridáva k motorovým palivám. Vplyv izopentánu na kvalitu automobilových benzínov je v tom, že sa dosahuje vysoké oktánové číslo, v dôsledku čoho dochádza k úspore drahého benzínu z reformovania (reformátu). Izopentán znižuje ΔR_{100} , čo je mimoriadne priaznivé pre rýchlobežné malé motory európskeho typu. Neprítomnosťou izopentánu v nástreku sa zlepšuje energetická bilancia a výrobná kapacita etylénovej jednotky. n-Pentán je možné výhodne pyrolyzovať na plynových peciach samostatne alebo spolu s uhľovodíkmi C₃, C₄ za tvrdších podmienok pyrolýzy, čo nie je možné v prípade kopyrolýzy n-pentánu s benzínmi z dôvodu zväčšeného koksovania v pecných rúrach. Za tvrdších podmienok sa zväčší stupeň premeny n-pentánu a zvýšia sa výťažky etylénu. Pyrolýza primárneho benzínu po oddelení pentánov poskytuje pyrolýznú frakciu C₅ lepšej kvality, pretože neobsahuje pentány. Tým sa v pyrolýznej frakcii C₅ zväčší obsah izoprénu, cyklopentadiénu a ďalších cenných zložiek, takže poklesnú energetické náklady na jej chemické spracovanie. Pridávaním elementárnej síry alebo sirovodíka do nástredu sa zvyšuje konverzia na plynne pyrolýzne produkty a zlepšuje selektivita na žiadané olefiny. Sírnymi látkami sa súčasne zamedzuje premene uhľovodíkovej suroviny na pyrouhlík, takže sa neukladá vo forme koksu na vnútornom povrchu pyrolýznych pecí, čím sa predĺži prevádzková doba a predídze sa zložitej operácii vypaľovania koksu z pecných rúr.

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

Primárny benzín sa získava destiláciou ropy, odberom z atmosferickej kolóny odkiaľ postupuje do redestilačnej kolóny, kde sa odoberá frakcia uhľovodíkov C₅ (destilačné rozmedzie 28–65 °C). Izolácia izopentánu od n-pentánu je energeticky veľmi náročná, v dôsledku veľmi blízkej teploty varu. To vyžaduje destilačnú kolónu s 80 etážami, ktorá musí pracovať refluxným pomerom 10 : 1. Na destilačné delenie izopentánu od n-pentánu je ekonomicky výhodné použitie tepelného čerpadla alebo využitie odpadového tepla z destilácií. Pri praktickej realizácii delenia izopentánu a n-pentá-

nu sa zaradi destilačná kolóna (alebo kolóny) ako súčasť primárnych destilácií ropy, kde sa s výhodou využije na vykurovanie destilačných kolón nízkoúrovňové odpadné teplo, ktoré na destilácii ropy bez delenia izopentánu a n-pentánu je bez využitia odvádzané chladiacou vodou.

Ďalšou efektívnou možnosťou výroby izopentánu a n-pentánu je zaradenie destilačnej kolóny do technologického uzla destilačného delenia uhľovodíkových plynov, napríklad izobutánu od n-butánu tak, že kolóna, na ktorej sa ako hlavový produkt získava izopentán, pracuje pod tlakom a to takým, aby pary izopentánu odchádzajúce hlavou kolóny mohli byť kondenzované vo varáku kolóny delenia izobutánu a n-butánu, kde odovzdávajú svoje kondenzačné teplo a nahrádzajú tak paru, ktorá sa normálne používa na ohrev kolóny delenia izobutánu a n-butánu.

Ako východisková surovina sa použila široká benzínová frakcia nasledujúcich vlastností a skupinového zloženia:

n-alkány, % hm.	29,8, z toho 5,10 % n-pentánu
izoalkány	39,8, z toho 3,4 % izopentánu
cykloalkány	25,0
aromáty	5,4
obsah síry	0,018
hustota, kg · m ⁻³	705
relatívna mol. hmotnosť	99,9
začiatok destilácie, °C	33
10 %	57
30 %	79
50 %	96
70 %	116
koniec destilácie	173

Pyrolýza sa uskutočnila na laboratórnom prístroji so zariadením s rúrkovým reaktorom z nehrdzavejúcej ocele. Zariadenie modelovo reálny pyrolýzny proces.

Príklad 1

Výsledky pyrolýzy n-pentánu, izopentánu a primárneho benzínu bez aj v prítomnosti elementárnej síry sú uvedené v tabuľke 1. Tabuľka 1 obsahuje tiež výsledky z pyrolýzy zmesi n-pentánu a zbytkového benzínu po oddestilovaní frakcie C₅ s teplotou varu 65–173 °C, ako i samotného zbytkového benzínu 65–173.

Tabuľka 1. Pyrolýza uhľovodíkov a primárneho benzínu (výťažky profilujúcich produktov v % hm.)

Surovina	n-C ₅	i-C ₅ ^a	n-C ₅ ^b	primárny benzín	benzín 65–173
			+ benzín 65–173	33–173	—173
Pridavok element. S,					
% hm.	—	0,01	—	—	0,05
Teplota	820	820	820	820	820
Pomer H ₂ O/sur.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zdržná doba, s.	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10
Výťažok pyroplynu, % hm.	87,4	94,2	92,32	69,22	64,41
				80,65	68,21

metán	9,33	10,25	15,33	10,62	9,23	12,35	10,69
etán	3,80	3,92	3,59	2,65	2,74	3,01	2,59
etylén	35,04	38,08	19,17	26,69	24,31	28,90	26,23
propylén	15,21	16,47	15,37	13,90	10,86	16,16	13,84
butény	3,50	3,84	10,88	4,65	3,87	4,79	4,70
1,3-butadién	3,27	3,40	5,24	4,97	3,66	4,23	5,07
zvyšok (plynový + kvapalinový)	29,85	24,04	30,42	36,52	45,33	30,56	36,88

Východisková surovina obsahovala: a 80,64 % hm. izopentánu
 15,66 % hm. n-pentánu
 0,55 % hm. propánu
 0,56 % hm. izobutánu
 2,60 % hm. n-butánu
 b 5,5 % hm. n-pentánu
 94,5 % hm. primárneho benzínu 65—173 °C

V tabuľke 2 sú uvedené výsledky z pyrolýzy n-pentánu s propánom a butánom.

Tab. 2. Pyrolýza propánu s n-pentánom a n-butánu s n-pentánom (výťažky profilujúcich produktov v % hm.)

Surovina	75 % hm. C ₃ 25 % hm. C ₅	propán	75 % hm. C ₄ 25 % hm. C ₅	n-bután
Teplota	840	840	840	840
Zdržná doba, s	0,7	0,6	0,7	0,6
Pomer H ₂ O/sur.	0,4	0,3	0,4	0,3
metán	21,67	24,77	21,89	24,81
etán	4,29	4,42	5,45	5,84
etylén	35,74	34,55	35,93	34,16
propán	7,64	9,55	—	—
propylén	13,48	13,05	14,85	14,62
n-bután	—	—	2,15	2,69
butény	1,42	0,90	2,21	1,80
1,3-butadién	2,43	2,22	2,85	2,71
Zbytok (plynový + kvapalinový)	13,33	10,54	14,67	13,37

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob spracovania primárneho benzínu na olefiny vyznačujúci sa tým, že sa z primárneho benzínu oddelí pentánová frakcia s teplotou varu 28 až 65 °C s profilujúcim zastúpením n- a izopentánu, z ktorej sa oddelí izopentán a zvyšok obsahujúci prevážne n-pentán sa podrobí pyrolýze samotný alebo v zmesi s ľahkými uhľovodíkmi C₃, C₄

alebo s destilačným zbytkom z primárneho benzínu po oddelení pentánovej frakcie.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že za účelom zvýšenia konverzie a potlačania tvorby koksu sa k surovine pred pyrolýzou pridáva 0,001 až 0,3 % hmotnostných elementárnej síry a/alebo sirovodíka.