



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

214 405

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 19 12 80

(21) PV 9052 - 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

HLINŠŤÁK KAROL ing.,
HUBA FRANTIŠEK ing.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc.,
POŤISK JOZEF ing.,
BUČKO MILOŠ ing.,
BAJUS MARTIN ing. CSc.,
BAXA JOZEF doc. ing. CSc.,
VESELÝ VÁCLAV pref. ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby olefinov pyrolýzou uhl'evodíkov

Vynález sa týka spôsobu výroby olefinov pyrolýzou uhl'evodíkov z ropných frakcií. Rieši sa problém zhodnocovania uhl'evodíkovej suroviny na olefiny vo väčšej miere. Pyrolýze sa podrobia uhl'evodíky z ropnej frakcie so strednou teplotou varu okolo 200 °C, ktorá obsahuje 12 až 20 % hm. arómatov s nízkym substitučným stupňom dlhších a rozvetvených alkylových reťazcov pri teplote 600 až 900 °C pri parciálnom tlaku nižšom než 100 kPa a pri zdržnej dobe kratšej než 3 sekundy.

Vynález sa týka spôsobu výroby olefínov pyrolýzou uhľovodíkov z ropných frakcií.

Doteraz patrí výroba olefínov stredneteplotnou pyrolýzou uhľovodíkov a ich zmesí medzi základné procesy spracovania ropy na petrochemikálie. Popri žiadaných olefínoch akými sú etylén, propylén, butadiény, cyklopentadién a izoprén sa získavajú z kvapalných pyrolýznych produktov aj aromáty, najmä benzén, toluén, xylény a styrén. Najvýhodnejšou surovinou pre pyrolýzu sú uhľovodíkové plyny, ktoré obsahujú etán, propán a n-bután. V dôsledku nedostatku plynných nástrekov a benzínov sa v súčasnosti používajú aj stredné ropné destiláty a z nich predovšetkým plynové oleje. Použitie stredných ropných frakcií ako suroviny pre pyrolýzu má v porovnaní s ľahšími nástrekmi viaceré nevýhody. Hlavným nedostatkom je relatívne menší výťažok etylénu, ktorý sa pohybuje okolo 22 % hm. Pri snahe zvyšovať produkciu etylénu terajším režimom pyrolýzy, t.j. zvyšovaním teplôt a skrácovaním reakčných časov, vzniká menej produktov C_3 a ťažších, avšak viacej metánu, najťažších kondenzačných produktov a koksu. Tvorba koksu je v mnohých smeroch hlavným obmedzujúcim činiteľom, pretože s ňou úzko súvisí dĺžka pracovnej periódy. Popri pracovných podmienkach má na tvorbu koksu vplyv aj zloženie východiskovej suroviny. Intenzita koksovania narastá pri prechode od ľahších k ťažším ropným frakciám, pričom dochádza k zmene miesta ukladania uhľikátých usadenín. Kým pri pyrolýze primárneho benzínu sa koks v rozhodujúcej miere ukladá v rúrach radiačnej časti pece, pri pyrolýze plynového oleja sa usadzuje viacej v kotli na odpadné teplo /TLE/.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby olefínov pyrolýzou uhľovodíkov, ktorého podstata spočíva v tom, že sa pyrolýze podrobia uhľovodíky z ropnej frakcie so strednou teplotou varu okolo 200 °C výhodne s teplotou varu od 170 do 240 °C, ktorá obsahuje 12 až 20 % hm. aromatických s nízkym substitučným stupňom dlhších a rozvetvených alkylových reťazcov pri teplote 600 až 900 °C prednostne 700 až 850 °C pri parciálnom tlaku uhľovodíkov nižšom než 100 kPa a pri zdržnej dobe kratšej než 3 sekundy, prednostne kratšej než 300 ms.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa uhľovodíková surovina zhodnocuje na olefíny vo väčšej miere. Pri pyrolýze uhľovodíkov z frakcie 180 až 240 °C sa dosahujú 22 až 34 %-né výťažky etylénu, ktoré sú na úrovni pyrolýzy ľahších primárnych benzínov. Zvýšené výťažky etylénu možno získať bez toho, aby bolo treba nadmerne zvyšovať teploty výstupu z reaktora. Počas pyrolýzy dochádza k vyrovnannejšiemu usadzovaniu koksu v oboch citlivých miestach /pecné rúry, TLE/ pyrolýzneho zariadenia, čím sa predlži 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 rúrových reaktorech 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 inertného zriedovadla. Ako inertné zrie-

Ďevadle sa použila vodná para v množstve 20 až 150 % hmotnostných na uhľovodíkový ná-
strek. Pyrolyzovali sa ropné frakcie s teplotou varu od 100 do 400 °C. V príklade pre-
vedenia sa pyrolyzovala frakcia nasledujúcich vlastností:

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

Štruktúrna analýza pomocou NMR /% hmot./:

uhlík v aromatickom kruhu bez terciárneho uhlíka:	11,5
uhlík v α -polohe k aromatickému kruhu:	3,7
uhlík v alifatických CH- a CH ₂ -skupinách:	54,1
uhlík v alifatických CH ₃ -skupinách:	28,7
obsah arómatov:	16,0
substitučný stupeň aromatických kruhov:	31,9

V porovnaní s petrolejom a atmosferickým plynovým olejom pyrolyzovaná frakcia, vrú-
ca v destilačnom rozmedzí 180 - 240 °C, prakticky neobsahuje kondenzované arómaty, pri-
čom sa vyznačuje aj relatívne malým obsahom arómatov i menším počtom substituentov na a-
romatickom kruhu. Výťažky profilujúcich pyrolyzánych produktov a reakčné podmienky sú uve-
dené v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Výťažky plynaných produktov z pyrolýzy frakcie 180 až 240 °C, petroleja a
plynového oleja

Východisková surovina a/	1	1	1	2	3
Teplota, °C	800	820	830	800	800
Pomer vodnej pary k surovine	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Zdržná doba, s	0,132	0,186	0,156	0,130	0,153
Výťažok pyroplynu, % hm.	55,1	62,4	71,5	54,13	52,84
Metán	13,28	18,38	16,32	12,16	12,92
Etán	3,86	4,03	3,59	3,18	5,20
Etylén	22,02	26,27	34,55	19,52	18,63
Propylén	7,41	6,54	6,80	9,20	7,29
1,3-butadién	2,91	2,39	4,19	3,01	2,93
Zvyšok C ₄ ⁺ v pyroplyne	5,62	4,79	6,05	7,05	6,07

a/ 1 - frakcia s teplotou varu od 180 do 240 °C

2 - petrolej s teplotou varu od 132 do 236 °C

3 - plynový olej s teplotou varu od 245 do 360 °C

Příklad 2

Spôsobom podľa príkladu 1 sa uskutočnila pyrolýza frakcie 180 až 240 °C bez prítomnosti vodnej pary za účelom získania údajov o koksovaní. Pyrolýza prebiehala pri teplote 820 °C. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2. Na porovnanie koksovania obsahuje tabuľka 2 aj výťažky koksu pri pyrolýze plynového oleja a petroleja.

Tabuľka 2. Tvorba koksu /v gram./ pri pyrolýze stredných ropných frakcií bez prítomnosti vodnej pary, pri zdržnej dobe 0,5 s. Nástriek suroviny: 26 g/hod.

Doba experimentu, min	5	15	25	30	45
Frakcia, 180 - 240 °C	-	0,15	-	0,25	0,25
Petrolej /PL-6/ 135 - 235 °C	-	0,20	a/		
Plynový olej	0,2	a/			

a/ totálne zakoksovaný reaktor v mieste najvyššej teploty

Tvorba koksu pri pyrolýze jednotlivých ropných frakcií sa sledovala bez prítomnosti vodnej pary z dôvodu, aby sa dosiahli podmienky tvrdej pyrolýzy, čo umožnilo skrátiť dobu experimentov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby olefinov pyrolýzou uhľovodíkov v prítomnosti vodnej pary v teplotnom intervale 600 až 900 °C prednostne 750 až 850 °C vyznačujúci sa tým, že sa pyrolýze podrobujú uhľovodíky z ropnej frakcie so strednou teplotou varu okolo 200 °C, výhodne s teplotou varu od 170 do 240 °C, ktorá obsahuje 12 až 20 % hmotových arómatov s nízkym substitučním stupňom alkylových reťazcov pri tlaku od 0,05 do 0,5 MPa a pri zdržnej dobe kratšej než 3 sekundy, prednostne kratšej než 300 ms.