



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230 447

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 26 01 83

(21) PV 524-83

(51) Int. Cl. C 10 G 69/06

(40) Zverejnené 15 09 83

(45) Vydané 01 04 86

(75)

Autor vynálezu

BAJUS MARTIN ing. CSc.,
HLINŠŤÁK KAROL ing.,
BAXA JOZEF doc. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby olefínov pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania

Účelom vynálezu je výroba olefínov pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania. Podľa vynálezu sa z produktov hydrokrakovania oddelí zvyšok skladajúci sa zo zmesi alkánov a alkylmonocyklánov s obsahom arómatov do 10 % hm. s teplotou varu nad 360 °C, ktorý sa pyrolyzuje pri teplote 750 až 900 °C pričom sa získa 26 - 38 % hm. etylénu. Zvýšenie konverzie a potlačanie tvorby koksu sa dosahuje prídavkom sírnych zlúčenín.

Vynález môže byť využitý v odbore spracovania ropy a petrochémie.

Vynález sa týka spôsobu výroby olefínov stredneteplotnou pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania s teplotou varu nad 360°C .

Doteraz sa olefíny v rozhodujúcej miere získavajú štiepením uhľovodíkovej suroviny za podmienok stredneteplotnej pyrolýzy. Nedostatok tradičných surovín pre pyrolýzu /uhľovodíkové plyny, benzínové frakcie/ núti spracovateľov vo väčšej miere sa orientovať na stredné ropné frakcie /petroleje, plynové oleje/ a to napriek tomu, že ich pyrolýza je náročnejšia a obťažnejšia, pričom výťažky olefínov sú nižšie. Väčšina problémov súvisí so zložením stredných ropných frakcií, kde so stúpajúcou teplotou varu klesá obsah vodíka, resp. alkánov, ktoré poskytujú najviac olefínov a zväčšujú sa obsah aromatických uhľovodíkov, ktoré sa za bežných podmienok pyrolýzy rozkladajú na olefíny len v prípade, že obsahujú alkyly na aromatickom jadre. Kondenzované aromáty, ktoré poväčšine v procese pyrolýzy zostávajú nerozložené, spôsobujú pri kondenzácii vyšševrúcich podielov z pyrolýzy vo výmeníkoch tepla /TLE/ a v chladiacom systéme tvorbu vysokomolekulárnych látok, smôl a koksu. Tvorba týchto látok je obmedzujúcim faktorom predovšetkým z hľadiska využiteľnosti časového fondu pyrolýz.

Vhodnosť stredných ropných frakcií, ťažkých ropných destilátov, odasfaltovaných zvyškových olejov a mazutov ako surovín pre pyrolýzu sa môže zlepšiť odstránením aromatických uhľovodíkov buď extrakciou rozpúšťadlami alebo ich premenou v hydrogenačnom procese, v ktorom sa viacjaderné aromáty postupne nasycujú vodíkom a potom príp. čiastočne štiepia.

Výťažky etylénu sa menia podľa druhu ropy, z ktorej sa suroviny pre hydrodearomatizáciu pripravujú. V prípade pyrolýzy ťažkého hydrogenátu s teplotou varu nad 360°C pripraveného hydrogenáciou vákuového destilátu sa výťažky etylénu pohybujú od 23 do 26,6% hm. V porovnaní s pyrolýzou benzínu sa získa menej etylénu, viacej pyrolýzneho benzínu a pyrolýzneho oleja. Osobitne to platí pre pyrolýzu hydrogenátov z vákuových destilátov aromatického charakteru, kde výťažky pyrolýzneho oleja dosahujú až 15 % hm. Tak vysoká výťažky pyrolýznych olejov vznikajú v dôsledku prítomnosti polycyklických a polyaromatických zlúčenín vo východiskovej surovine pre pyrolýzu. Počas pyrolýzy výrazne prebiehajú sekundárne reakcie v dôsledku ktorých vzniká koks, ukladajúci sa na vnútornom povrchu pyrolýzneho reaktora.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby olefinov pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania, ktorého podstatu spočíva v tom, že sa olejové ropné destiláty, produkty ich spracovania, odasfaltované zvyškové oleje, mazuty alebo ich ľubovoľná zmes privedie za prítomnosti vodíka do kontaktu s katalyzátorom obsahujúcim siričky kovov 6. a 8. skupiny v množstve 0,2 až 20 % hmotových nanesených na alumine alebo aluminosilikáte priestorovou rýchlosťou v rozmedzí $0,2$ až 5 h^{-1} pri teplote 200 až 450°C za tlaku od 5 do 30 MPa a zo vzniknutého produktu hydrokrakovania sa oddelí vodík s plynými uhľovodíkmi, benzén, stredné destiláty a potom sa zvyšok, skladajúci sa zo zmesi alkánov a alkylmonocyklických s obsahom arómatov do 10 % hmotových výhodne do 5 % hmotových s teplotou varu nad 325°C výhodne nad 350°C podrobí pyrolýze v prítomnosti vodnej pary pri teplote 750 až 900°C . Spôsob podľa vynálezu je možno zlepšiť tým, že za účelom zvýšenia konverzie a potlačania tvorby koksu sa k surovine pred pyrolýzou pridáva elementárna síra, sirovodík, sírne zlúčeniny alebo nehydrogenovaná

ropná frakcia výhodne s teplotou varu okolo 200°C obsahujúca sírne zlúčeniny v takom množstve, aby obsah síry v nástreku pre pyrolýzu bol od 0,001 do 0,3% hmotových.

Vynálezom sa dosahuje pokrok v tom, že sa uhľovodíková surovina hydrokrakovaním zhodnocuje nielen na výrobu palív /plyny, benzíny, petroleje, motorová nafty/ ale aj petrochemicky, keď sa zvyšok s teplotou varu nad 360°C podrobí pyrolýze na olefíny. V porovnaní s pyrolýzou ťažkých podielov z hydrodearomatizácie je pyrolýza ťažkých podielov z hydrokrakovania výhodnejšia, pretože poskytuje vyššie výťažky etylénu 26,6 až 38,8 % hm. oproti 23 až 26,6 % hm., na úkor kvapalných pyrolýznych produktov. Výťažky etylénu sú na úrovni pyrolýzy ľahkých alkanických benzínov. Príčinou vysokých výťažkov žiadaných olefínov je výhodné zloženie suroviny idúcej na pyrolýzu. V procese hydrokrakovania dochádza postupnej hydrogenácii polyaromatických uhľovodíkov na oxidačne-redukčných centrách difunkčného katalyzátora za súčasného štiepenia na kyslých centrách takým spôsobom, že výsledným produktom sú alkány a alkylmonocyklány. Skupinové zloženie ťažkých podielov s teplotou varu nad 360°C závisí v rozhodujúcej miere od povahy difunkčného katalyzátora, t.j. od vyváženosti hydrogenačnej a štiepnej aktivity, pričom izomerizačná aktivita by mala byť nízka.

Pôsobením elementárnej síry a sírnych zlúčenín sa na jednej strane zvyšuje konverzia na žiadané olefíny a na druhej strane účinne zabráňuje konverzii uhľovodíkov na pyrouhľík, takže sa neukladá vo forme koksu na vnútornom povrchu pyrolýzneho reaktora. Tým sa umožní predĺženie časového fondu pyrolýznych zariadení a predíde sa zložitej operácii vypaľovania koksu z pecných rúr.

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

Príklad 1

230 447

Vákuový destilát sa hydrokrakoval na prietochom zariadení za týchto podmienok :

teplota : 400°C

tlak : 12,8 MPa

priestorová rýchlosť : 1,5 obj./obj. h

katalyzátor : NiMo/amorfný aluminosilikát

Hydrokrakovaním za uvedených podmienok sa získal reakčný produkt, ktorý sa frakčne destiloval, pričom frakcia s teplotou varu nad 360°C mala nasledujúce vlastnosti :

hustota pri 20°C : $859,9 \text{ kg.m}^{-3}$

mólová hmotnosť : 406 g.mol^{-1}

% C_A 3,9

% C_N 27,5

% C_P 68,6

K_A 0,19

K_N 1,63

Zloženie :

alkanocyklány	96,4 % hm.
monoaromáty	1,5
biaromáty	1,6
živice+zvyšok	0,5

Príklad 2

Pyrolýza produktu z hydrokrakovania s teplotou varu nad 360°C samotného alebo po pridaní elementárnej síry prípadne pasivácie sirovodíkom sa uskutočnila v prietokovom reaktore z nehrdzavejúcej ocele v teplotnom intervale od 600 do 1000°C . Tlak sa pohyboval od 0,05 do 0,5 MPa, výhodne od 0,1 do 0,2 MPa a zdržná doba bola kratšia ako 1 s. Ako zriedovadlo sa použila vodná para v množstve 20 až 150 % hm. na uhľovodíkový nástrek. Spôsob

dávkovania sírnych prísad do pyrolýzneho systému bol určený ich charakterom. Sírne zlúčeniny, ktoré sú za normálnych podmienok v plynnom stave sa dávkovali priamo do reaktora. Vodorozpustné zlúčeniny sa dávkovali vo forme vodných roztokov a prísady rozpustné v uhľovodíkoch sa pridávali do východiskovej suroviny.

Vplyv reakčných podmienok pyrolýzy na výťažky profilujúcich reakčných produktov je uvedený v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Pyrolýza zvyškov z hydrokrakovania s teplotou varu nad 360°C ; pomer $\text{H}_2\text{O}/\text{surov.} = 0,75$

teplota, $^{\circ}\text{C}$	780 ^a	800	800	800	800	800
zdržná doba, s	0,11	0,11	0,17	0,09	0,11	0,16
prídavok elementárnej síry, % hm.	-	-	-	0,05	0,05	0,05
Výťažok pyroplynu, % hm.	61,5	91,2	82,4	63,6	81,0	88,5
metán	10,9	14,9	15,2	11,1	13,9	16,5
etán	4,2	4,8	5,3	3,0	4,2	4,7
etylén	23,7	35,9	33,2	26,6	35,7	38,8
propylén	9,8	14,7	12,2	9,4	13,7	12,6
1,3-butadién	3,4	7,0	5,4	4,6	4,9	6,7
oxid uhoľnatý	-	4,3	3,9	0,23	0,33	0,96
zvyšok /plynový+ kvapalinový/	48,0	18,4	24,8	45,1	27,3	17,7

^a pasivácia reaktora pred pyrolýzou sirovodíkom v trvaní 15 minút v množstve 15 l/h.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

230 447

1. Spôsob výroby olefínov pyrolýzou ťažkých podielov z hydrokrakovania vyznačujúci sa tým, že sa olejové ropné destiláty, produkty ich spracovania, odasfaltované zvyškové oleje, mazuty alebo ich ľubovoľná zmes privedie za prítomnosti vodíka do kontaktu s katalyzátorom obsahujúcim sirníky kovov 6. a 8. skupiny v množstve 0,2 až 20 % hmotových nanesených na alumine alebo aluminosilikáte priestorovou rýchlosťou v rozmedzí 0,2 až 5 h⁻¹ pri teplote 200 až 450 °C za tlaku od 5,0 do 30 MPa a zo vzniknutého produktu hydrokrakovania sa oddelí vodík s plynnými uhľovodíkmi, benzín, stredné destiláty a potom sa zvyšok skladajúci sa zo zmesi alkánov a alkylmonocyklánov s obsahom arómatov do 10 % hmotových výhodne do 5 % hmotových s teplotou varu nad 325 °C výhodne nad 350 °C podrobí pyrolýze v prítomnosti vodnej pary pri teplote 750 až 900 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že za účelom zvýšenia konverzie a potlačania tvorby koksu sa k surovine pred pyrolýzou pridáva elementárna síra, sirovodík, sírne zlúčeniny alebo nehydrogenovaná ropná frakcia výhodne s teplotou varu okolo 200 °C obsahujúca sírne zlúčeniny v takom množstve, aby obsah síry v nástreku pre pyrolýzu bol od 0,001 do 0,3 % hmotnostných.