



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 231 688

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 03 83
(21) PV 2043-83

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 7/10,
C 10 G 55/04

(40) Zveřejněno 16 04 84
(45) Vydáno 01 05 86

(75)
Autor vynálezu

ČERNÝ JAROSLAV ing., KVAPIL ZDENĚK dipl. tech.
SCHÖNGUT JIŘÍ ing., VITVAR MILAN ing.,
OHÁŇKA VLASTIMIL ing., SVOBODA JIŘÍ ing., LITVÍNOV,
MAREK MILOŠ doc.ing.CSc.,
ECKERT EGON ing.CSc., PRAHA

(54)

Způsob předúpravy uhlovodíkové suroviny pro
zpracování pyrolýzou rozpouštědlovou extrakcí
aromatických uhlovodíků

Vynález se týká způsobu předúpravy uhlovodíkové suroviny spočívající v extrakci aromatických uhlovodíků kapalným rozpouštědlem, při němž se ropná frakce vroucí v rozmezí 250 až 550 °C extrahuje směsí rozpouštědel o složení 50 až 99,9 % hmot. metanolu, 0,05 až 50 % hmot. isobutanolu a 0,05 až 20 % hmot. vody při teplotě 20 až 55 °C, atmosférickém tlaku a hmotnostním poměru rozpouštědla k surovině 0,5 až 6, a rafinát se vypírá vodou.

Takto upravenou surovinu lze přímo pyrolyzovat, aniž by bylo nutné ji dále upravovat hydrorafinací nebo mícháním s původní surovinou obsahující vyšší koncentraci síry.

Vynález se týká způsobu předúpravy uhlovodíkové suroviny pro pyrolýzu spočívající v extrakci aromátů z uhlovodíkové frakce určené pro pyrolýzu.

Je známé, že snížením obsahu aromatických uhlovodíků, především vícejaderných, lze zvýšit výtěžky žádaných produktů získávaných pyrolýzou uhlovodíkové suroviny. Pyrolýzou se zde rozumí proces tepelného štěpení uhlovodíků v přítomnosti vodní páry, přičemž se jako hlavní produkt získávají olefiny.

Snížení obsahu aromátů má rovněž vliv na snížení rychlosti tvorby pyrolýzního uhlíku. Snížit obsah aromatických uhlovodíků v ropné frakci lze hydrogenací nebo extrakcí. Oba způsoby se pro potřebu úpravy suroviny pro pyrolýzu již ověřovaly. Provozně se pyrolyzuje hydrogenovaný atmosferický plynový olej s koncem destilačního rozmezí pod 370 °C, který poskytuje výsledky srovnatelné s pyrolýzou benzinu. Laboratorně se ověřovala extrakce aromátů z této frakce dimetylformamidem a vodou. Při snížení obsahu aromátů v surovině na 5 až 10 % hmot. se zvýšil výtěžek etylénu o 1 až 1,5 % hmot.

V důsledku růstu světové ceny ropy se stále více uvažuje o jejím efektivnějším využití. Jednou z možností je i pyrolyzovat předupravený vakuový plynový olej s destilačním rozmezím 300 až 550 °C. Předúprava spočívá především v odstranění aromatických uhlovodíků. Byla vypracována řada procesů, které umožňují selektivně hydrogenovat hlavně vícejaderné aromáty, přičemž současně minimálně dochází k nežádoucí isomeraci uhlovodíků a reakční produkt se destilačně rozdělí a frakce vroucí nad 340 °C, která tvoří asi 60 % hmot. původní suroviny, se pyrolyzuje. Spotřeba vodíku pro

hydrogenaci aromatů je však vysoká a činí asi $225 \text{ m}^3/\text{m}^3$ suroviny, nelze proto vždy hradit spotřebu vodíku pouze jeho výrobou v olefinové jednotce. V závislosti na množství zpracovávaného vakuového plynového oleje je nutné doplnit potřebné množství vodíku další jeho výrobou, např. parciální oxidací nebo parním reformingem metanu z olefinové jednotky, případně odbírat vodík z jiných zdrojů. Při hydrogenaci, která obvykle vyžaduje vyšší tlak vodíku než je běžně k dispozici v olefinové jednotce a je proto nutná komprese asi z 3,5 na 25 MPa, dochází k nežádoucímu hlubokému odsíření. Je tudíž nezbytné míchat odsířenou surovinu se sirnou frakcí, tak aby obsah síry byl nad 500 ppm hmot. Pokusit se proto nahradit hydrogenaci aromatů jejich extrakcí se zdá být další možností, jak využít tuto frakci pro pyrolýzu. Pro extrakci aromatů z těchto vysokovroucích frakcí nelze použít obecně rozpouštědla vhodného pro reformát, atmosferický plynový olej apod; např. dimetylformamid má srovnatelnou hustotu s touto frakcí a proto dochází jen k velmi špatnému oddělování rafinátové, tj. ochuzované, a extraktivové fáze. Pro extrakci vakuových plynových olejů se používají nejčastěji furfural a fenol. Cílem těchto procesů je zlepšit kvalitu suroviny - rafinátu, např. viskozitní index. Odpadající aromáty lze přimíchávat do ropných frakcí, hydrogenovat nebo použít pro výrobu sazí nebo jehličkového koksu. Nevýhodou výše uvedených extrakčních procesů, např. v porovnání s dimetylformamidem, je nutnost pracovat s vyšší teplotou v extraktoru, asi 90°C , a dělení rozpouštědlo-uhlovodíky. Při použití extrakce pro úpravu suroviny pro pyrolýzu je rovněž nezbytné, aby bylo možné snadno oddělit rozpouštědlo od rafinátové fáze, např. vypírkou vodou, a aby případné stopy rozpouštědla nepůsobily nežádoucím vlivem na pyrolýzu.

Všechny výše uvedené nevýhody se odstraňují způsobem předúpravy jejíž podstata spočívá v tom, že uhlovodíková surovina pro zpracování pyrolýzou se upraví rozpouštědlovou extrakcí aromatických uhlovodíků, při níž se ropná frakce vroucí v rozmezí 250 až 550°C extrahuje směsí rozpouštědel o složení 50 až 99,9 % hmot. metanolu, 0,05 až 50 % hmot. isobutanolu a 0,05 až 20 % hmot. vody, při teplotě 20 až 55°C , atmosferickém tlaku a hmotnostním

poměru rozpouštědla k surovině 0,5 až 6 a rafinát se vypírá vodou.

Směs rozpouštědel má výhodně složení 90 až 99 % hmot. metanolu, 0,05 až 0,95 % hmot. isobutanolu, 0,05 až 0,95 % vody. Po oddělení rozpouštědla z rafinátové fáze lze takto upravenou surovinu přímo pyrolyzovat, aniž by bylo nutné ji dále upravovat hydrorafinací nebo smícháváním s původní surovinou obsahující vyšší koncentraci síry.

Experimenty se prováděly v laboratorní kontinuální koloně, která měla 35 teoretických pater, při teplotách 20 až 55 °C, v poměru rozpouštědla k surovině 0,5 až 6 a při atmosferickém tlaku. Surovinou byly plynové oleje vroucí v rozmezí 250 až 550 °C. Rozpouštědlem byla směs o složení: metanol 50 až 100 % hmot., výhodně 90 až 99 % hmot., isobutanol 0 až 50 % hmot., výhodně 1 až 10 %, vody 0 až 20 % hmot., výhodně 0 až 1 %. Produkty extrakce, tj. rafinátová fáze po vypírce, se pyrolyzovaly na čtvrtprovozní kontinuální jednotce umožňující nastříkovat 0 až 0,5 kg suroviny za hodinu. Podle zvolených poměrů se přidávala voda. Po předehřevu surovin se tyto vedly do pyrolyzního reaktoru, u něhož bylo možné plynule nastavit a regulovat teplotu. Reakční produkty se po ochlazení a rozdělení analyzovaly. U plyných vzorků se prováděl chromatografický rozbor. Kapalně vzorky se vážily a destilačně rozdělily na frakce vroucí do a nad 205 °C, tj. na pyrolyzní benzin a pyrolyzní olej.

Vliv extrakce aromatických uhlovodíků z vakuového plynového oleje na jeho pyrolýzu lze doložit příkladem. Pro srovnání jsou uvedeny výsledky získané při pyrolýze hydrogenovaného vakuového plynového oleje. Výsledky byly získány za podmínek, uvedených v tabulce č. 1, a jsou shrnuty v tabulce č. 2.

Tabulka 1

Extrakce			Pyrolýza		
Poměr rozpouštědlo/ suroviny (kg/kg)	Teplota °C	Složení (% hmot.)	Teplota °C	Tlak MPa	Poměr pára/ uhlovodíky (kg/kg)
4 : 1	50	metanol 97,4 i-butanol 2,5 voda 0,1	795	0,2	1 : 1

Tabulka 2

	Surovina	Po extrakci	Po hydrogenaci a stabilizaci
destilační křivka °C	320 - 520	325 - 520	325 - 520
hustota při 20 °C kg/m ³	911	887	854
obsah síry % hmot.	1,8	0,7	0,030
obsah aromatů % hmot.	43,4	10,2	9,5
Výtěžky % hmot.			
plyn C ₄	58,6	74,8	76,1
etylen	20,8	23,2	25,3
propylen	15,1	17,6	16,1
pyrobenzin	8,3	13,7	13,4
pyrolyzní olej	33,1	11,5	10,5

Z výsledků je zřejmé, že extrakce aromatů kladně ovlivňuje výtěžky žádaných produktů a významně snižuje tvorbu pyrolyzního oleje. Ze snížení tvorby pyrolyzních olejů lze usuzovat i na pravděpodobné snižování tvorby pyrolyzního uhlíku, která představuje jeden z hlavních důvodů, proč nelze pravděpodobně přímo pyrolyzovat

neupravený vakuový plynový olej. Stopy rozpouštědla, OH skupiny, které mohou zůstat v upravené surovině budou podle literárních podkladů pravděpodobně spíše iniciovat žádané reakce, než aby působily nežádoucím vlivem na chod pyrolýzní pece. Výtěžky získané z hydrogenovaného vakuového plynového oleje jsou ještě příznivější, zejména vyšší výtěžek etylenu a nižší tvorba pyrolýzního oleje. Přihlédne-li se však k tomu, že při extrakci aromatů lze pravděpodobně vynechat hydrorafinaci, tj. snížení obsahu síry pod přípustnou hodnotu při zachování požadavku na její minimální obsah a porovná-li se úplně vlastní náklady, nemusí být nezbytně výhodnější hydrogenace.

Minimální a maximální přípustný obsah síry v surovině závisí na typu pyrolýzní pece, na způsobu zpracování reakčních produktů a na požadavcích na čistotu produktů. Nelze proto stanovit obecně platné kritérium pro obsah síry v kapalných surovinách. Obvykle se však doporučuje pracovat v rozmezí 0,05 až 1 % hmot. síry.

Je samozřejmé, že navrhované rozpouštědlo lze použít i při extrakci níževroucích ropných frakcí, ale podle literárních údajů se zdá být pro tyto frakce výhodnější použití např. dimetylformamidu. Rovněž je zřejmé, že extrakce aromatů z ropné frakce způsobem podle vynálezu nemusí být určena vždy pro potřebu úprav suroviny pro pyrolýzu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 688

1. Způsob předúpravy uhlovodíkové suroviny pro zpracování pyrolýzou rozpouštědlovou extrakcí aromatických uhlovodíků vyznačený tím, že se ropná frakce vroucí v rozmezí 250 až 550 °C extrahuje směsí rozpouštědel o složení 50 až 99,9 % hmot. metanolu, 0,05 až 50 % hmot. isobutanolu a 0,05 až 20 % hmot. vody při teplotě 20 až 55 °C, atmosférickém tlaku a hmotnostním poměrem rozpouštědla k surovině 0,5 až 6, a rafinát se vypírá vodou.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že směs rozpouštědel má složení 90 až 99 % hmot. metanolu, 0,05 až 9,95 % hmot. isobutanolu, 0,05 až 0,95 % vody.