



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197641

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 7/00

(22) Prihlášené 5. 9. 77

(21) [PV 5767-77]

(40) Zverejnené 31. 8. 79

(45) Vydané 31. 8. 82

(75) Autor vynálezu KRÁL BOHUMIL, ing., ŠPACÍR JOSEF, ing., Prievdza, CANPER ŠTEFAN, dipl. tech., Zemianske Kostolany, NOVÁK LADISLAV, ing., CSc., ŠEBO TOMÁŠ, ing., BENZÍR ŠTEFAN, ing., BORÍŠEK IGOR, ing. a GLEVITZKÝ EDMUND, Prievdza

(54) Spôsob delenia produktov z vysokotepelnej pyrolýzy kvapalných uhľovodíkov

Vynález rieši spôsob účinného delenia vodnej a organickej fázy pri vysokotepelnej pyrolýze kvapalných uhľovodíkov prídavkom komerčne a ekonomicky ľahko dostupných látok.

U doteraz známych systémov vysokotepelnej pyrolýzy napr. u systému vypracovaného firmou Hoechst, NSR, používa sa na delenie produktov pyrolýzy absorpčný deliaci systém. Jedným z uzlov tohoto deliaceho systému je i soľanko — benzínové pranie, ktoré slúži na vypranie C₃ a vyšších uhľovodíkov a na vysušenie pyrolýzneho plynu. Ako soľanka sa používajú vysokokonzentrované roztoky chloridov alkalických kovov. Spôsob sušenia pyrolýzneho plynu koncentrovanými roztokmi etylénglykolu [ZSSR 1 692 511] je ekonomicky veľmi náročný, nakoľko proces vyžaduje čiastočné odpúšťanie sušiaceho média. V soľanko-benzínovom praní, kde pyrolýzny plyn sa dostáva do styku so zmesou kvapalín soľanka-benzín, vypierajú sa z neho rôzne nečistoty do soľanky, prípadne do benzínu, ktoré spôsobujú vznik stabilného, disperzného systému až gelovitej konzistencie, ktorý bráni rozdeleniu fáz soľankou-benzín vo varáku kolóny. Na rozrážanie emulzií voda — olej, čiastočne i na odvodnenie ropy sa používa oxyalkylovaný polyalkylénpolyamín, ktorý pre účely rozrazenia gelovitého systému je nevýhodný z dôvodu obsahu dusíka v molekule s možnosťou tvorby kyslíčnikov dusíka, resp. iných dusíkatých zlúčenín pri pyrolýznom procese. Známe sú tiež deemulgátory používané na odvodnenie a odsolenie ropy, avšak systém

soľanko — benzínového prania je odlišný od uvedeného, pretože pracuje s koncentrovanými roztokmi hlavne chloridu vápenatého.

Podľa tohoto vynálezu uskutočňuje sa spôsob delenia produktov z vysokotepelnej pyrolýzy kvapalných uhľovodíkov vypieraním soľankou a kvapalnými uhľovodíkmi, s odťahom plyných produktov a recyklom vodnej fázy s odťahom kvapalných uhľovodíkov na štiepenie po rozdelení týchto fáz tak, že kvapalná fáza obsahujúca kvapalné uhľovodíky a soľanku sa delí pri teplote — 30 až + 30° C za prítomnosti látky všeobecného vzorca



kde R je alkyl s počtom atómov uhlíka 4 až 8, alebo skupina H — O — CH₂ — /n, pričom n je celé číslo s hodnotou 1 až 6,

PO je skupina — CH₂ — CH — O — ,



EO je skupina — CH₂ — CH₂ — O — ,

x je celé číslo s hodnotou 15 až 31,

y je celé číslo s hodnotou 1 až 6,

v množstve 0,01 až 0,5 % hmot., počítané na vodnú fázu.

Postup podľa vynálezu je zameraný na delenie produktov z vysokotepelnej pyrolýzy kvapalných uhľovodíkov, pričom pod pojmom vysokotepeľná pyrolýza sa rozumie štiepiaci proces pri teplote nad 800° C, ktorý je v odbornej literatúre často

označovaný aj ako HTP proces. Jedná sa o proces s priamym odovzdávaním tepla z horenia do štiepenej látky. Surovinou používanou na štiepenie sú kvapalné uhľovodíky rôzneho zloženia, dodávané zo spracovania ropy, pričom môžu byť buď širokými frakciami alebo destilačnými rezmami.

Hlavnými produktami pyrolýzy sú etylény a acetylén, ale okrem nich vzniká celá rada látok, ako napríklad vodík, metán, kyslíčnik uhlíčitý, kyslíčnik uhoľnatý, uhľovodíky s nižším počtom atómov uhlíka, ako má východisková surovina kyslíčniky dusíka a zlúčeniny síry. Z hľadiska technologického je potrebné vo veľmi krátkom čase znížiť teplotu, aby sa zabránilo ďalším deštruktívnym reakciami, čo sa uskutočňuje olejmi, na čo naväzuje ďalší stupeň, a to dochladzovanie pyrolýzneho plynu a jeho komprimácia.

Po komprimácii sa pyrolýzne produkty vypierajú vo vodnej práčke, kde dochádza už k oddeleniu niektorých látok napr. arómatov, čiastočne kyslíčnikov dusíka, prípadne vyšších uhľovodíkov. Parná fáza po tomto praní sa v ďalšom stupni vypiera pri teplote pod -15°C , s výhodou pod -20°C , ochladenou soľankou a uhľovodíkovou surovinou pre štiepenie. Ako soľanka sa používajú vysokokonzentrované roztoky chloridov alkalických kovov alebo alkalických zemín, najmä chloridu vápenatého alebo chloridu sodného. Soľanka môže byť upravovaná na určité pH napr. použitím HCl, alebo z hľadiska korózie. Keďže soľanka sa recirkuluje, obsahuje, vždy nejaké rozpustené alebo strhnuté látky z pyrolýzneho produktu a uhľovodíkovej suroviny, ale obsahuje aj niektoré makromolekulárne látky, ktoré nepriaznivo ovplyvňujú delenie fáz soľanky - uhľovodíkovej suroviny. Obvykle periódický alebo trvale sa časť soľanky odťahuje a nahradzuje čerstvou.

Pri vypieraní a delení fáz sa dostávajú do uhľovodíkovej suroviny aj iné látky, ktoré v nej pôvodne neboli. Predovšetkým dochádza k stavu blízkeho rovnovážnemu stavu, alebo rovnovážnemu stavu medzi uhľovodíkovou surovinou a parnou fázou po vypieraní vodou a soľankou, ďalej k prestupu niektorých látok medzi soľankou a uhľovodíkovou surovinou, najmä pri delení fáz. Vplyvom rôznych látok pri delení fáz dochádza k vytvoreniu disperzného systému až gelovitej konzistencie, čo sa negatívne odráža na znečistení uhľovodíkovej suroviny s bezprostredným dopadom na životnosť zariadenia a dodržiavanie technologických podmienok. Spravidla klesá výkonnosť zariadenia s priamymi statami vo výrobe.

Ak sa do prúdu soľanky, alebo do deličky pri delení fáz do systému pridávajú látky všeobecného vzorca $R - O/PO_x/EO_n$, dochádza k rozrazeniu disperzného systému v technologicky požadovanom čase, ktorý zabezpečuje kontinuálny proces. Látkami uvedeného typu sú rôzne propox- a etoxamery nižších alkoholov komerčne dostupné na trhu ako propox-etoxamer butanolu (butoxislovaníky), propox-etoxamer 2-etyl-hexanolu, ale aj propoxamer etoxylovaný s 1 až 6 molekulami etylénoxidu na koncových funkčných skupinách (slovaníky) a iné obdobné látky zodpovedajúce všeobecnému vzorcu. Pridávané množstvá počíta-

né na vodnú fázu sa spravidla pohybuje v rozmedzí 0,01 % až 0,5 hmot. %, pričom z hľadiska technologického spravidla postačuje už množstvo 0,01 hmot. %, čo je veľmi priaznivé aj z ekonomického hľadiska.

Medzi hlavné výhody postupu podľa vynálezu možno zaradiť skutočnosť, že napriek látkove veľmi rôznorodému systému za prítomnosti vodnej fázy s vysokou koncentráciou minerálnych látok sa podarilo jednoduchým pridaním aj komerčne dostupných látok rozdeliť disperzný systém, pričom pridávané množstvo látky prakticky neovplyvňuje ekonomiku procesu a pridávaná látka ani negatívne neovplyvňuje na proces pyrolýzneho štiepenia.

Príklad 1

70 kg detergentu etoxylovaného polypropylénglykolu 1200 (obsah polypropylénglykolu 90 % hmot., molekulová hmotnosť 1200 a 10 % hmot., etylénoxidu) obchodný názov SLOVANIK T 310 sa zmieša s 10 m^3 čerstvej soľanky (33 % roztok chloridu vápenatého) a v priebehu 10 až 12 hodín sa zmes dávkuje do 40 m^3 cirkulujúceho znečisteného roztoku soľanky v prevádzkovom systéme. Po dvoch hodinách dôjde k rozrazeniu disperzného gelovitého systému, k oddeľovaniu ľahkého benzínu od soľanky a k stabilizácii technologického režimu.

Príklad 2

50 kg detergentu ako v príklade 1 sa pomocou dozovacieho čerpadla nadáva do znečisteného cirkulujúceho roztoku soľanky (obsah 40 m^3). Po cca 0,5 hodine dôjde podobne ako v príklade 1 k rozrazeniu disperzného systému, k oddeľovaniu ľahkého benzínu a k stabilizácii technologického režimu.

Príklad 3

0,01 % roztok detergentu butoxylovaný polypropylénglykolmonobutyléter (mol. hmotnosť polypropylénglykolmonobutyléteru je 1814 a v molekule je 10 % polyetylénoxidovej zložky) obchodný názov BUTOXISLOVANIK BK 61 sa spolu s čerstvou soľankou privádza do cirkulačného soľankového okruhu, čím sa dosiahne stabilizácia prevádzkového uzla a zníženie množstva pridávanej čerstvej soľanky na $0,5\text{ m}^3/\text{hod.}$ oproti $0,6\text{ m}^3$ soľanky/hod. pridávanej bez detergentu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob delenia produktov z vysokotepelnej pyrolýzy kvapalných uhľovodíkov vypieraním soľankou a kvapalnými uhľovodíkmi, s odťahom plyných produktov a recyklom vodnej fázy s odťahom kvapalných uhľovodíkov na štiepenie po rozdelení týchto fáz, vyznačujúci sa tým, že kvapalná fáza obsahujúca kvapalné uhľovodíky a soľanku sa delí pri teplote -30 až $+30^{\circ}\text{C}$ za prítomnosti látky všeobecného vzorca



kde R je alkyl s počtom atómov uhlíka 4 až 8, alebo skupina $H - O - CH_2 - CH_2_n$, pričom n je celé číslo s hodnotou 1 až 6,

PO je skupina $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$,
 |
 CH_3

EO je skupina $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,

x je celé číslo s hodnotou 15 až 31,

y je celé číslo s hodnotou 1 až 6,

z je množství 0,01 až 0,5 % hmot., počítané na vod-
ní fázi.