



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214867
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 27/14

(22) Přihlášeno 27 05 75
(21) [PV 3704-75]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 05 74
[MA-2577] Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 15 10 84

(72)

Autor vynálezu

CSIKÓS REZSŐ dr., ing., FARKAS PÉTER ing., REMÉNYI ANTAL ing.,
SZÉNYI BÉLA LAJOS ing., CSISZÁR MIKLÓS BÉLA, VESZPRÉM (MLR)

(75)

Majitel patentu

MAGYAR ÁSVÁNYOLAJ ÉS FÖLDGÁZ KISÉRLETI INTÉZET, VESZPRÉM
(MLR)

(54) Způsob výroby frakcí obsahujících kondenzované aromatické uhlovodíky,
jakož i výroby těžké pyrolýzní pryskyřice

1

Vynález se týká způsobu výroby frakcí obsahujících kondenzované aromatické uhlovodíky, jakož i výroby pyrolýzní pryskyřice z vedlejších produktů, vroucích nad 180 °C a tvořících se při tepelném štěpení uhlovodíků.

Při tepelném štěpení uhlovodíků vznikají kromě plynných produktů v závislosti na použitém postupu, na výchozí surovině a na podmínkách tepelného štěpení i značná množství kapalných vedlejších produktů.

S růstem molekulové hmoty suroviny se může — v první řadě tvorbou frakcí o bodu varu nad 180 °C — výtěžek kapalného produktu zvýšit z 2–9 hmotových % až na 40 až 50 hmotových %. [J. G. Preiling, A. A. Simone, B. Ploix, A. B. Chesnoy: L'Industrie du Pétrole en Europe, Gazchimie, No. 440, květen 1973, str. 76].

Tyto produkty obsahují cenné základní suroviny pro chemický průmysl, jako olefiny, diolefiny a aromatické uhlovodíky. Získávání a zhodnocení těchto složek z produktů o bodu varu 180 °C je již vyřešeno [Erdöl und Kohle, 24 str. 318 až 329 (1971); Chem. Ind. 25, str. 801 až 809 (1973)].

Pro zpracování frakcí o teplotě varu nad 180 °C však nebyl dosud vypracován žádný průmyslově použitelný postup. Zpracování je ztíženo tím, že kromě cenných aromatic-

2

kých uhlovodíků jsou ve zpracovávaném materiálu i nestálé nenasycené sloučeniny, z nichž při skladování nebo působením tepla vznikají polymerní produkty o vysoké molekulové hmotnosti.

Obvyklý způsob odstraňování nenasycených sloučenin, hydrogenační rafinace, je omezen mírou, v jaké reagují kondenzované aromatické sloučeniny, poněvadž je nebezpečí, že během hydrogenace, potřebné k uspokojivému odstranění nenasycených sloučenin, se hydrogenační stupeň kondenzovaných aromatických sloučenin zvýší na více než 50 %. Proto se musí, aby se získala původně obsažená množství a aby se snížila spotřeba vodíku, odstranit kondenzované aromatické uhlovodíky před hydrogenací nebo se rafinace musí provádět za velmi přesně definovaných podmínek, což však jednak zvyšuje počet potřebných stupňů při zpracování, jednak působí vzrůst nákladů.

Destilační zpracování je ztíženo pryskyřičnými látkami, již obsaženými v surovém materiálu, jakož i tvořícími se působením tepla [viz čs. patentový spis 147 621 a německý patentový spis 2 264 034]. Vzhledem k těmto pryskyřičným látkám je třeba větších, více energie spotřebujících destilačních zařízení a je ztížen rovnoměrný provoz. Rovněž obtížné a zdlouhavé je čištění polymerací, při níž

se předem nechají zpolymerovat složky překážející při zpracování a mající sklon k polymeraci, které se po zpolymerování oddělí filtrací od stabilních a cenných aromatů.

Vynález se opírá o poznatek, že při termické oxidaci vedlejších produktů o teplotě varu nad 180 °C, které se získají při tepelném štěpení uhlovodíků, vzniká frakce bohatá kondenzovanými aromatickými uhlovodíky a vhodná k bezprostřednímu dalšímu zpracování, jakož i látka obvykle tuhá při teplotě místnosti, tzv. těžká pyrolýzní pryskyřice.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby frakcí obsahujících kondenzované aromatické uhlovodíky, jakož i výroby těžké pyrolýzní pryskyřice z vedlejších produktů o teplotě varu nad 180 °C, které odpadají při tepelném štěpení uhlovodíků, který se vyznačuje tím, že se základní surovina přehřeje na teplotu 170 až 220 °C, oxiduje vzduchem, přiváděným v hmotnostním množství 0,05 až 1,5 dílu/h, po dobu 0,5 až 10 hodin při teplotě 180 až 300 °C a během oxidace se průběžně nebo občas odstraňuje z reakční směsi frakce složená z kondenzovaných aromatických uhlovodíků, jakož i těžká pyrolýzní pryskyřice destilací pomocí nosného plynu, s výhodou vzduchu, přičemž se vlastnosti frakce obsahující kondenzované aromaťy a vlastnosti těžké pyrolýzní pryskyřice, jakož i vzájemný hmotnostní poměr obou těchto produktů ovládají teplotou při oxidaci, délkou trvání oxidace, množstvím použité základní suroviny a/nebo množstvím přiváděného vzduchu.

Podle vynálezu se základní surovina, přehřátá na teplotu 170 až 220 °C, a vzduch podle užitého reaktoru — přetržitě nebo plynuale přivádějí do oxidačního reaktoru. Vzduch a surovina se spolu dokonale mísí, například tím, že se vzduch nechá probublávat základní surovinou. Tím se oxidace urychlí. Aromatická frakce se oddělí od těžké pyrolýzní pryskyřice destilací pomocí nosného plynu, s výhodou vzduchu.

Těžkou pyrolýzní pryskyřici tvoří pryskyřice původně již obsažená v základní surovině, jakož i polymerní produkty tvořící se při oxidačním postupu. Tato pyrolýzní pryskyřice je hnědočervená až tmavohnědá hmota, která je dobře rozpustná v aromatických uhlovodících.

Sloučeniny tvořící těžkou pyrolýzní pryskyřici jsou většinou silně kondenzované kruhové sloučeniny (4 až 10 kruhů), to jest polycyklické aromatické uhlovodíky, nemající delší souvislé řetězce uhlíkových atomů.

Fyzikálněchemické vlastnosti těžké pyrolýzní pryskyřice jsou podstatně ovlivněny trváním a teplotou oxidace, jakož i množstvím vzduchu. Při nepřetržitějším způsobu provádění oxidace se mohou délka trvání oxidace a teplota, při které se oxidace provádí, jakož i množství vzduchu řídit rychlostí přivádění základní suroviny. Změny fyzikálněchemických vlastností se projevují obzvláště zřetelně u bodu měknutí. Tyto údaje jsou obsaženy v tabulce 1.

Tabulka 1

Vliv provozních parametrů na teplotu měknutí těžké pyrolýzní pryskyřice (metoda — kroužek kulička)

Reakční doba: 60 minut množství vzduchu 250 l/h . kg		Reakční teplota: 220 °C množství vzduchu 250 l/h . kg		Reakční teplota: 220 °C reakční doba: 60 minut	
reakční teplota	teplota měknutí °C	reakční doba: min.	bod měknutí °C	množství vzduchu l/h . kg	teplota měknutí °C
180	20	30	45	150	44
200	51	60	63	250	63
220	63	90	68	500	79
250	94	120	77	750	99
270	100	180	88	1000	100

Těžká pyrolýzní pryskyřice má své příznivé užitkové vlastnosti všestranné použití. Výhodné je, že pyrolýzní pryskyřice neobsahuje heteroatomy, jako je síra, kyslík nebo dusík, buď vůbec, nebo je obsahuje jen ve velmi malých množstvích a dále, že je snadno mísitelná s jinými polymerními látkami.

V tabulce II jsou uvedeny hlavní charakteristiky těžké pyrolýzní pryskyřice, získané při oxidačním zpracování způsobem podle vynálezu (reakční teplota 220 °C, reakční doba 190 min, množství vzduchu 250 l/h . kg).

Tabulka 2

Hlavní charakteristiky těžké pyrolýzní pryskyřice

Teplota měknutí, °C	90
(metoda kroužek-kulička)	
hustota d_4^{20}	1,1779
molekulová hmotnost	453
(průměrná)	
viskozita při 94 °C, cP	$1,7 \cdot 10^6$
elementární analýza:	
C %	93,8
H %	6,2
S %	0
O %	0
rozdělení protonů n_{ar-H}	15
n_{ar-CH_x}	4
n_{R-CH_2-R}	1
n_C	6

Rozdělení protonů bylo stanoveno na základě nukleárního magnetického rezonančního spektra, molekulové hmotnosti nebo obsahu uhlíku.

Produkt, oddělený od těžké pyrolýzní pryskyřice, je oxidovaná aromatická frakce, které je možno použít k výrobě aromátů, neobsahujících síru buď vůbec, nebo jen ve velmi malém množství, k výrobě směsí aromátů (aromatické oleje různého bodu varu) jakož i k výrobě sazí.

Výtěžek oxidované aromatické frakce činí v závislosti na vlastnostech výchozí suroviny a na podmínkách zpracování 20 až 60 hmot. %, vztaženo na výchozí surovinu. Složení destilátu se při dané surovině mění jen v úzkých mezích. V největším množství jsou vyrobitelnými složkami aromáty bez postranního řetězce nebo s krátkým nasyceným postranním řetězcem. Jejich podíl ve frakci může činit až 90–100 %. Výtěžek sloučenin majících nenasycený postranní řetězec je podstatně nižší, protože tyto termicky a vůči oxidaci nestabilní sloučeniny se při oxidativním zpracování mění na sloučeniny vysoké molekulové hmotnosti a přecházejí do těžké pyrolýzní pryskyřice.

V tabulce III jsou uvedeny vlastnosti výchozí suroviny vznikající při pyrolýze benzínu, v tabulce IV pak vlastnosti aromatického destilátu získaného oxidací této výchozí suroviny.

Jak již bylo uvedeno, poměr frakce obsahující aromáty k těžké pyrolýzní pryskyřici lze upravovat změnou délky trvání oxidace, teploty při oxidaci a množstvím přiváděného vzduchu. Zvýší-li se teplota při diskontinuální oxidaci o 50 až 70 °C, doba trvání oxidace na šesti až sedminásobek a množství vzduchu též na šesti až sedminásobek, je možno zvýšit výtěžek destilátu o 35 až 45 %, zatímco výtěžek pryskyřice se o 25 až 35 % sníží.

Poměr aromatické frakce k těžké pyrolýz-

ní pryskyřici se při nepřetržitém způsobu může měnit i změnou rychlosti přivádění základní suroviny. Zvýší-li se rychlost přivádění základní suroviny na tři a třiapůlnásobek, zvýší se množství aromatické frakce o 60 až 70 %, zatímco se množství těžké pyrolýzní pryskyřice sníží o 15 až 25 %.

Poměr aromatické frakce k těžké pyrolýzní pryskyřici je též možno měnit i současnou změnou teploty při oxidaci, množství vzduchu a rychlosti přivádění základní suroviny. Zvýší-li se teplota při oxidaci o 30 až 50 °C a množství vzduchu, vztažené na hmotnostní jednotku základní suroviny, na trojnásobek, avšak sníží-li se rychlost přivádění základní suroviny o 1/5 až 1/4, zvýší se množství aromatické frakce o 20 až 30 %, množství těžké pyrolýzní pryskyřice poklesne o 10 až 15 %.

Konečně se mohou měnit i vlastnosti těžké pyrolýzní pryskyřice změnou doby trvání oxidace, teploty při oxidaci a množství vzduchu.

Z destilátu bohatého na kondenzované aromáty, vyrobeného způsobem podle vynálezu, je možno o sobě známým způsobem získat jednotlivé kondenzované aromáty, například naftalen, monomethylnaftalen, anthracen a ostatní kondenzované aromáty, jakož i aromatické oleje s různým destilačním rozmezím. Pro svůj vysoký korelační faktor je tato frakce vhodná i jako surovina k výrobě sazí.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají v tom, že se nestabilní, nenasycené sloučeniny za uvedených pracovních podmínek polymerují a stávají složkami těžké pyrolýzní pryskyřice, zatímco nezpolymerované, stabilní aromatické sloučeniny přecházejí do destilátu destilací pomocí nosného plynu, s výhodou vzduchu.

Při chemických procesech, probíhajících v přítomnosti katalyzátorů nebo bez nich, se uvolňuje teplo; proto je potřeba energie při termické oxidaci podstatně nižší než při destilačním zpracování.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je, že nezpolymerovaný produkt je možno snadno oddělit od vzniklé těžké pyrolýzní pryskyřice a že se tento způsob při použití vhodného reaktoru může provádět jako postup v jediném stupni.

Způsob podle vynálezu k výrobě aromátů bohatých frakcí a k výrobě těžké pyrolýzní pryskyřice je blíže objasněn dále uvedenými příklady provedení. Charakteristické vlastnosti použité výchozí suroviny jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Nejdůležitější parametry pyrolýzního oleje, získaného pyrolýzou benzínu (40 až 155 °C)

Skupinové složení benzínu	hmot. %
(40–155 °C),	
rovnověžné nasycené	
uhlovodíky	37,2

aromáty	10,3
ostatní (izo- a cyklány)	52,5
pyrolýzní teplota (výstup z trubkové pece)	
pyrolýzní olej	780 °C
hustota, d_{4}^{20}	1,0523
destilace podle Englera, °C	
10 obj. %	183
50 obj. %	281
90 obj. %	—
koncová teplota varu/obj. %	306/66
složení podle složek, hmot. %	
lehčí než naftalen	16
naftalen	10
2-methylnaftalen	5
1-methylnaftalen	4
dimethylnaftalen	4
difenyl a deriváty	3
fluoren a deriváty	6
fenanthren a deriváty	7
anthracen	1
jiné	44

Příklad 1

Do oxidačního reaktoru se samovolnou cirkulací a užitečným reakčním prostorem 2,5 m³ se nepřetržitě přivádí základní surovina, předehřátá v předehříváči na teplotu 210 °C, rychlostí 810 kg/h a vzduch rychlostí 55 Nm³/h. Průměrná doba setrvání výchozích látek v reaktoru je 3 hodiny 5 minut. Exotermní pochody, probíhající působením jemně rozptýleného vzduchu, způsobí v reaktoru zvýšení teploty na 255 °C. Vztaženo na použitou základní surovinu, odcházející z reaktoru oxidovaná aromatická frakce (40 procent), v podobě par unášených novým plynem, a těžká pyrolýzní pryskyřice (58 %) v podobě kapalné fáze.

Příklad 2

Do reaktoru se samovolnou cirkulací a užitečným reakčním objemem 2,5 m³ se nepřetržitě přivádí výchozí surovina, předehřátá na teplotu 200 °C, v množství 640 kg/h, zatímco vzduch v množství 77 Nm³/h. Exotermní reakcí se teplota v reaktoru zvýší na 270 °C. Průměrná doba setrvání výchozích látek v reaktoru je 3 hodiny 54 minuty. Vztaženo na výchozí surovinu se získají 43 hmot. % aromatické frakce a 56 hmot. % těžké pyrolýzní pryskyřice.

Příklad 3

Nejprve se pracuje postupem jako v příkladu 2; po 100 hodinách provozu se pak přestane přidávat výchozí surovina, rychlost přivádění vzduchu se zvýší na 85 Nm³/h a při této rychlosti přivádění vzduchu se pracuje ještě 3 hodiny. Průměrná doba setrvání výchozích látek v reaktoru je 2 hodiny. Vztaženo na výchozí surovinu se získá 47 hmotnostních % těžké pyrolýzní pryskyřice, výtěžek aromatické frakce činí, včetně

množství vzniklého na počátku postupem jako v příkladu 2, 51 hmot. % (8 % + 43 %).

Příklad 4

Výchozí surovina podle tabulky III se předehřeje na teplotu 195 °C a pak se nepřetržitě přivádí do reaktoru se samovolnou cirkulací o užitečném reakčním objemu 2,5 l. Pomocí vnějšího topení — účelně elektrickou topnou spirálou, upravenou v plášti reaktoru — se reakční teplota udržuje na 245 °C. Rychlost přivádění výchozí suroviny se zvýší z 0,58 kg/h na 2,14 kg/h a současně se zvýší množství přiváděného vzduchu, z 59 Nm³/h na 67 Nm³/h na 1 kg suroviny. Průměrná doba setrvání výchozích látek v reaktoru je zprvu 4 hodiny 8 minut, pak 1 hodinu 58 minut. Tím vzroste výtěžek aromatické frakce, vztažený na výchozí surovinu, z 23 na 38 hmotnostních %, zatímco výtěžek těžké pyrolýzní pryskyřice klesne ze 77 na 62 hmotnostních %.

Příklad 5

Do reaktoru popsaného v příkladu 4 se nepřetržitě přivádí 1,04 kg/h základní suroviny, předehřáté na teplotu 198 °C. Na 1 kg základní suroviny se hodinově přivádí 67 Nm³ vzduchu. Teplota v reaktoru se zvýší z 245 °C na 260 °C. Průměrná doba setrvání výchozích látek v reaktoru je 2 hodiny 24 minuty. Tím se zvýší výtěžek aromatické frakce, vztažený na výchozí surovinu, ze 33 na 40,5 hmotnostního %, zatímco výtěžek těžké pyrolýzní pryskyřice klesne ze 67 na 59,5 hmotnostního %.

Oxidované aromatické frakce, získané v příkladech 1 až 5, mají přibližně složení uvedené v tabulce 4.

Tabulka 4

Složení oxidovaných aromatických frakcí

Složka	hmotnostní %
lehčí než naftalen	22
naftalen	16
2-methylnaftalen	11
1-methylnaftalen	6
dimethylnaftalen	4
difenyl a deriváty	5
acenaften a deriváty	3
fluoren a deriváty	9
fenanthren a deriváty	10
anthracen	2
jiné	12

Výtěžek oxidované aromatické frakce, vztaženo na výchozí surovinu: 49 hmot. %. Výtěžek těžké pyrolýzní pryskyřice, vztaženo na výchozí surovinu: 51 hmot. %.

Aromatická frakce, která neobsahuje složky mající sklon k tvorbě pryskyřice nebo je

obsahuje jen ve velmi malém množství, je z hlediska dalšího zpracování stabilní. Vzhledem k svému vysokému korelačnímu faktoru (nad 100) je vhodná jako výchozí surovina pro výrobu sazí. Dále je možno z aromatické frakce vyrobit jednotlivé aromáty, neobsahující síru nebo obsahující jen velmi malé množství síry, jako jsou naftalen, monomethylnaftalen, anthracen atd., nebo aromatické oleje s různým destilačním rozmezím.

Příklad 6

Do přetržitě pracujícího reaktoru o užitečném reakčním objemu 0,5 l se vnese 0,5 kg výchozí suroviny. Za různých pracovních parametrů se získají výtěžky produktů, vztažené na výchozí surovinu, způsobem uvedeným v tabulce 5.

Tabulka 5

Doba trvání reakce: 60 minut množství vzduchu: 250 l/h teplota			Reakční teplota: 220 °C množství vzduchu: 250 l/h reakční			Reakční teplota: 220 °C doba trvání reakce: 60 min. množství		
°C	výtěžek arom.	prysk.	doba, min	výtěžek arom.	prysk.	vzduchu l/h	výtěžek arom.	prysk.
180	19	81	30	40	60	150	38	62
200	39	61	60	45	55	250	45	55
220	45	55	90	46	54	500	52	48
250	49	51	120	48	52	750	56	44
270	57	43	180	50	50	1000	58	42

(Výtěžky ve hmotnostních %)

Vlastnosti těžkých pyrolýzních pryskyřic získaných podle příkladů 1 až 3 jsou uvede-

ny v tabulce 6, zatímco bod měknutí pyrolýzní pryskyřice získané podle příkladu 6 je obsažen v tabulce 1.

Tabulka 6

Vlastnosti pyrolýzních pryskyřic vyrobených podle příkladů 1 až 3

	příklad 1	příklad 2	příklad 3
teplota měknutí, °C	40	58	107
(maďarská norma 3253—69)			
molekulová hmotnost	370	410	530
penetrace při 25 °C, 0,1 mm	130	2	0
(maďarská norma 13162—60)			
duktilita při 25 °C, cm	přes 100	6	0
(maďarská norma 13161—70)			
obsah asfaltenů, %	24	30	40
(maďarská norma 19984—69)			

Tyto produkty se mohou používat při výrobě pryže, barev a laků, jakož i syntetických hmot, dále v dřevařském průmyslu a v průmyslu stavebních hmot jakožto suroviny, plniva nebo pomocné látky. Z těžkých pyrolýzních pryskyřic s vyšším bodem měknutí je možno vyrobit koks chudý popelem a sírou, kterého je možno použít k výrobě elektrod.

Příklad 7

Do přetržitě pracujícího reaktoru o užitečném reakčním objemu 0,5 l se vnese 0,5 kg pyrolýzního oleje. Teplota reaktoru se za hodinu zvýší na 250 °C, přičemž se do reaktoru

ru přivádí vzduch v množství 18 l/h. Oxidační reakce se nechá probíhat při teplotě 250 °C a při rychlosti vzduchu 50 Nm³/h po 2 hodiny a pak při rychlosti vzduchu 100 Nm³/h po 1 hodinu. Poté se teplota reaktoru zvýší na 300 °C a oxidace se provádí při stejné rychlosti vzduchu po dobu 40 minut. Pak se rychlost vzduchu zvýší na 125 Nm³/h a obsah reaktoru se pak dále oxiduje při teplotě 300 °C po dobu 1 hodiny. Vztaženo na výchozí surovinu se získá 40,2 hmotnostního % těžké pyrolýzní pryskyřice, výtěžek aromatické frakce činí 54,4 hmotnostního %. Teplota měknutí pyrolýzní pryskyřice je 99 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby frakcí obsahujících kondenzované aromatické uhlovodíky, jakož i výroby těžké pyrolýzní pryskyřice z vedlejších produktů o teplotě varu nad 180 °C, které odpadají při tepelném štěpení uhlovodíků, vyznačující se tím, že se základní surovina předejde na teplotu v rozmezí 170 až 220 °C, oxiduje vzduchem, přiváděným v hmotnostním množství 0,05 až 1,5 dílu/h, po dobu 0,5 až 10 hodin při teplotě v rozmezí 180 až 300 °C a během oxidace se průběžně nebo občas odstraňuje z reakční směsi frak-

ce, složená z kondenzovaných aromatických uhlovodíků, jakož i těžká pyrolýzní pryskyřice destilací pomocí nosného plynu, s výhodou vzduchu, přičemž se vlastnosti frakce obsahující kondenzované aromáty a vlastnosti těžké pyrolýzní pryskyřice, jakož i vzájemný hmotnostní poměr obou těchto produktů ovládají teplotou při oxidaci, délkou trvání oxidace, množstvím použité základní suroviny a/nebo množstvím přiváděného vzduchu.