



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217164

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 03 04 79
(21) (PV 2239-79)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 51/04

(40) Zveřejněno 31 12 81

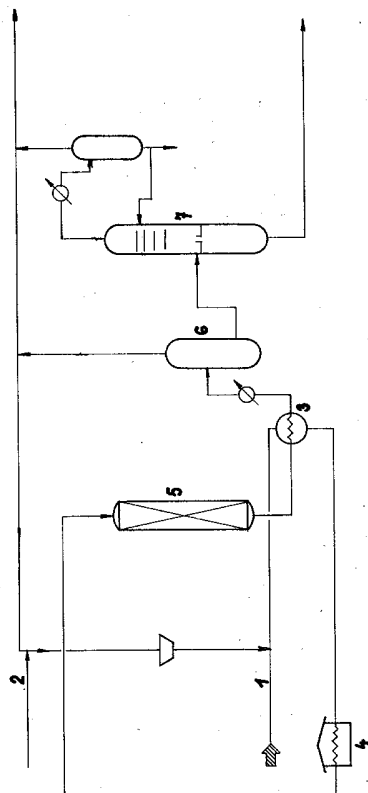
(45) Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

BRZOBOHATÝ PAVEL ing., MOST, CÍR JAROSLAV ing., HAMR U LITVÍNOVA,
ČERNÝ JAROSLAV ing., LITVÍNOV, PETRÁŠ FRANTIŠEK ing., HAVÍŘOV,
POŠÍVAL JAROMÍR, MOST, SCHÖNGUT JIŘÍ ing., SOKOL LUDVÍK ing. CSc.,
LITVÍNOV

(54) Způsob komplexního zpracování pyrolyzních olejů

Vynález se týká komplexního zpracování pyrolyzních olejů jako těžkého a lehkého pyrolyzního oleje, při němž se těžký pyrolyzní olej o destilačním rozmezí 245 až 500 °C, případně ve směsi s jinými uhlovodíkovými surovinami v podobném destilačním rozmezí, podrobí parciální oxidaci směsí kyslíku a vodní páry, a vzniklým vodíkem, nebo/a vodíkem vyrobeným konverzí produktu parciální oxidace, se hydrogenuje lehký pyrolyzní olej o destilačním rozmezí 120 až 360 °C na komponenty motorových paliv. Hydrogenace probíhá na nosičových katalyzátorech s obsahem kysličníků kovů IV. a VIII. skupiny periodické soustavy prvků při tlaku 3 až 20 MPa, teplotě 200 až 430 °C a obj. rychlosti 0,5 až 5 h⁻¹.



Vynález se týká komplexního zpracování těžkého a lehkého pyrolyzního oleje.

Pojmem pyrolyzní oleje se označují těžké kapalné podíly vznikající při výrobě etylénu pyrolýzou různých ropných frakcí. Složení, vlastnosti, množství a dělení pyrolyzních olejů je vždy v přímé souvislosti s vlastní technologií výroby olefinů a s použitou surovinou pro pyrolýzu.

Pyrolyzní oleje jsou směsí různých identifikovatelných a neidentifikovatelných sloučenin, jejichž zastoupení je různorodé a závislé jak na původu suroviny, tak na reakčních podmínkách pyrolyzování.

S rozvojem výroby olefinů a rovněž v důsledku pyrolyzování těžších surovin s vyšším středním bodem varu, jako jsou např. petrolej a plynový olej, vzrůstá množství pyrolyzních olejů. Např. jednotka o kapacitě 200 000 t etylénu/rok pyrolyzující benzin o destilačním rozmezí 40 až 170 °C vyrobí ročně asi 25 až 30 000 t pyrolyzních olejů. Při zpracování plynového oleje vyrobí jednotka stejné kapacity ročně 113 000 t pyrolyzních olejů.

Do nedávné doby představovaly pyrolyzní oleje odpad používaný pouze jako nízkosírné palivo pro průmyslová topeniště. Zajistit spalování pyrolyzních olejů způsobuje obtíže, protože vyžaduje vyšší teploty při jejich skladování a v potrubní smyčce topného oleje před hořákem pro spalování. Kotle vytápěné pyrolyzním olejem musí být navrhovány se zvláštní pozorností na redukování emisí a spalování vyžaduje předehřátý vzduch a hořák speciální konstrukce.

V důsledku rostoucí produkce pyrolyzních olejů vzrůstá zájem o jejich chemické využití a pyrolyzní oleje se tak stávají novou surovinovou základnou. V literatuře je popsána řada způsobů na využití pyrolyzních olejů a některé z nich jsou již dnes využívány. Jde přitom vesměs dosud o zpracování pyrolyzního oleje jako celku. V moderních procesech, zpracovávajících těžší podíly ropy, dochází však v tzv. primární koloně, v níž se dělí pyroplýn po kvenčování olejem, k rozdělení pyrolyzního oleje na dvě části, na lehčí, tzv. plynový a na těžší, tzv. topný, pyrolyzní olej, které po dalším stripování vodní parou opouštějí výrobu jako hotové finální výrobky. Dále uvedené a dosud používané způsoby zpracování pyrolyzních olejů vycházejí ze směsi obou pyrolyzních olejů a téměř nevyužívají toho, že u moderních pyrolyzních procesů odpadají pyrolyzní oleje již ve dvou základních frakcích. Frakce mají obvykle toto složení:

Pyrolyzní olej lehký

výhřevnost, asi	41 MJ/kg
hustota při 20 °C	965 až 985 kg/m ³
bod vzplanutí, obvykle výše než	70 °C
obsah síry, asi	0,6 % hmot.
BMCI index	95 až 115
voda, obvykle níže než	0,3 % hmot.
mechanické nečistoty, obvykle níže než	0,2 % hmot.
popel, obvykle níže než	0,1 % hmot.
Conradsonův test (CKČ), obvykle níže než	0,5 % hmot.

destilace ASTM

obj. %	rozmezí teplot (°C)
z. d.	130 až 210
10	203 až 223
20	212 až 232
50	223 až 243
80	245 až 265

90	259 až 279
k. d.	293 až 313
zbytek 0,5 obj. %	

Pyrolyzní olej těžký

výhřevnost asi	39 MJ/kg
hustota 20 °C	1 116 až 1 125 kg/m ³
bod vzplanutí, obvykle výše než	140 °C
bod tuhnutí	35 až 55 °C
obsah síry, závisí na obsahu síry v surovině, asi	1,4 % hmot.
BMCI index	110 až 130
asfaltény	12 až 24 % hmot.
voda, obvykle nižší než	0,1 % hmot.
mechanické nečistoty, obvykle nižší než	0,1 % hmot.
popel, obvykle nižší než	0,1 % hmot.
Conradsův test (CKČ)	asi 20 %

destilace ASTM

Obj. %	rozmezí teplot (°C)
z. d.	265 až 285
10	299 až 319
20	312 až 332
50	445 až 465
zbytek 50 % obj.	

Dosavadní způsoby zpracování směsi těchto pyrolyzních olejů vycházejí z několika postupů, z nichž nejznámější je destilační zpracování (atmosférická, vakuová destilace) pyrolyzního oleje a následujícím zpracováním jednotlivých frakcí a to naftalénové frakce jako suroviny pro výrobu naftalénu, metyl-naftalénové frakce na kvalitní vysokovroucí aromatické rozpouštědlo, aromatické frakce jako suroviny pro výrobu sazí a pyrolyzní smoly, tj. zbytku atmosférické destilace jednak jako suroviny pro výrobu koksové hmoty obdobné smolnému koksu, jednak společnou karbonizací s černým uhlím, a konečně pyrolyzní pryskyřice, tj. zbytku vakuové destilace na plnidlo do plastických hmot, koksováním na elektrodový koks a jako suroviny pro karbid křemíku.

Dále se pyrolyzní oleje zpracovávají koksováním na elektrodový koks tzv. jehličkový koks a izolací pryskyřic z pyrolyzního oleje srážením frakcemi parafinických uhlovodíků. Pyrolyzního oleje lze rovněž použít přímo při regeneraci staré pryže. Oxidací pyrolyzního oleje se získá aromatická frakce a těžká pyrolyzní pryskyřice.

Zpracování pyrolyzních olejů podle dosud používaných postupů představuje určité problémy, které souvisejí s chemickým charakterem a nestabilitou pyrolyzních olejů, projevující se tvořením polymerů a gum. Tyto problémy jsou zvláště patrné při skladování a dopravě, která je obvykle nezbytná, protože pyrolyzní oleje nelze většinou zpracovávat přímo v petrochemických závodech, a v případě, že se pyrolyzní oleje zpracovávají na místě, činí celkové zpracování destilačním způsobem obtíže z těchto důvodů. Mimo to takové zpracování vyžaduje speciální zařízení, např. vakuovou filmovou odparku, opatřenou rotorem s teflonovými stěrači, která nebývá běžná při zpracování ropy.

Nyní bylo zjištěno, že se lze vyhnout uvedeným problémům a obtížím, a že je účelné komplexně zpracovat pyrolyzní oleje a při tom výhodně využít skutečnosti, že u nových procesů odpadají pyrolyzní oleje již z olefinové jednotky ve dvou frakcích, tj. lehčí a těžší. Pro některé případy lze s výhodou využít toho, že těžký pyrolyzní olej má začátek destilace 260 až 280 °C a že do 310 °C vydestiluje pouze 10 %. Oddělení těchto lehkých

podílů z těžkého pyrolyzního oleje nečiní takové potíže, jako destilační zpracování na jednotlivé frakce, a je zvládnutelné běžnými prostředky. Tyto lehké podíly se pak přidávají k lehkému pyrolyznímu oleji.

Způsob komplexního zpracování pyrolyzních olejů, jako těžkého a lehkého pyrolyzního oleje, spočívá podle vynálezu v tom, že těžký pyrolyzní olej o destilačním rozmezí 245 až 500 °C, tak jak odpadá z výroby olefinů pyrolýzou ropných frakcí nebo ve směsi s nejvýše 75 % hmot. mazutu, popřípadě nejvýše s 85 % hmot. vakuového zbytku, či nejvýše s 50 % hmot. destilačního zbytku z hnědouhelného dehtu z nízkoteplotné karbonizace, se podrobí za tlaku 2,0 až 20,0 MPa, výhodně 3,0 až 10,0 MPa a při teplotě 1 300 až 1 600 °C parciální oxidaci směsí kyslíku a vodní páry za vzniku směsi vodíku, kyslíčnicku uhelnatého, kyslíčnicku uhlíčitého a jiných složek v závislosti na složení suroviny a reakčních podmínkách, která se zpracovává běžně známými postupy na vodík nebo směs vodíku a kyslíčnicku uhelnatého a takto vzniklým vodíkem se hydrogenačně zpracuje neupravený lehký pyrolyzní olej o destilačním rozmezí 150 až 310 °C, tak jak odpadá z výroby, nebo ve směsi s lehkými podíly z těžkého pyrolyzního oleje na komponenty lehkých topných olejů a motorových paliv, příp. se vodík či směs vodíku a kyslíčnicku uhelnatého využije k hydrogenačním procesům anebo syntézám. Lehký pyrolyzní olej se hydrogenačně zpracuje za přítomnosti katalyzátoru obsahujících kyslíčnický kovů ze IV. skupiny, např. W, Mo, výhodně Mo v množství 2 až 20 % hmot., výhodně 8 až 12 % hmot. MoO_3 , promotované kyslíčnickem kovu VIII. skupiny např. Co, Ni, výhodně Ni v množství 1 až 8 % hmot., výhodně 2 až 6 % hmot. NiO na nosiči, jehož podstatou je aktivní kyslíčnick hlinitý, výhodně v gamaformě, příp. směs kyslíčnicku hlinitého s kyslíčnickem hořečnatým, při tlaku 3,0 až 20,0 MPa, výhodně 3,4 až 6,8 MPa, objemové rychlosti 0,5 až 5,0 h^{-1} , výhodně 1 až 3 h^{-1} , poměru vodíku k surovině 200 až 1 200 m^3/m^3 a při teplotě 200 až 430 °C.

Princip komplexního zpracování lehkého a těžkého pyrolyzního oleje podle vynálezu spočívá tedy v tom, že se těžký pyrolyzní olej, tak jak odpadá, podrobuje parciální oxidaci, tzn. působení kyslíku a vodní páry za vyšších tlaků a teplotě, za účelem výroby směsi kyslíčnicku uhelnatého a vodíku. Tato směs se dále zpracovává na vodík a technický vodík, kterým se hydrogenačně zpracuje neupravený lehký pyrolyzní olej, rovněž tak jak odpadá z olefinové jednotky, na žádané produkty. Jak je zřejmé, navrhované komplexní zpracování nevyžaduje žádnou nebo jen minimální předběžnou úpravu či zpracování obou surovin. Takového předběžného zpracování, jak bylo uvedeno výše, je obvykle spojeno s potížemi vyplývajícími z chemického charakteru pyrolyzních olejů, jejichž složky podléhají polymeraci, vznikají v nich úsady a snadno se koksují.

Způsobu komplexního zpracování pyrolyzních olejů podle vynálezu lze zvláště výhodně využít v chemických kombinátech, kde vedle výroby etylénu je i rafinérské zpracování ropy, neboť při jejím uplatnění jednak odpadají problémy s dopravou a skladováním pyrolyzních olejů, jednak lze využít vhodně produktů hydrogenačního zpracování lehkého pyrolyzního oleje a také přebytku vodíku. Výhodou je i to, že navrhované procesy jsou obdobou rafinérských procesů a lze užít typického zařízení a v některých případech i volné kapacity existujících zařízení.

Volba způsobu hydrogenačního zpracování lehkého pyrolyzního oleje závisí na místních podmínkách a požadovaných výrobcích. Důležité je, že těžký pyrolyzní olej poskytuje dostatečnou surovinovou základnu výroby vodíku pro všechny varianty hydrogenačního zpracování lehkého pyrolyzního oleje. Jeho hydrokrakování na nejlehčí uhlovodíkové frakce. Pokud se parciální oxidací zpracovává více těžkého pyrolyzního oleje, než odpovídá potřebě vodíku pro hydrogenační zpracování lehkého pyrolyzního oleje, lze tento vodík nebo směs $\text{CO} + \text{H}_2$ využít pro jiné běžné účely, jako např. hydrogenaci, syntézu čpavku, syntézu metanolu, oxo proces apod.

Způsob podle vynálezu nevyžaduje bezprostředně zahrnutí hydrogenačního zpracování do výrobního schématu. V případě, že lze využít lehký pyrolyzní olej přímo bez jeho hydrogenač-

ního zpracování, lze způsobu využít jen v části parciální oxidace těžkého pyrolyzního oleje. Obdobně lze ze způsobu využít jen část hydrogenačního zpracování lehkého pyrolyzního oleje s použitím libovolného zdroje vodíku.

Součástí způsobu podle vynálezu je příprava suroviny pro parciální oxidaci a vedení procesu parciální oxidace a dále též proces hydrogenačního zpracování lehkého pyrolyzního oleje.

Jak bylo experimentálně dokázáno, je těžký pyrolyzní olej chemicky velmi nestabilní. Rovněž jeho nekontrolované míchání se surovinou běžně používanou pro parciální oxidaci s ropnými destilačními zbytky, jako je např. mazut, vakuový zbytek apod., činí potíže, protože mohou vznikat nestabilní směsi tvořící dvoufázový systém. Podrobné studium dokázalo, že nestabilitu způsobuje rozdílný chemický charakter běžných ropných zbytků a těžkého pyrolyzního oleje. Parafinický charakter ropných zbytků, např. mazutu, se projevuje tak, že se sráží pryskyřice a asfaltény obsažené v těžkém pyrolyzním oleji. Tomuto srážení, při přebytku mazutu, nebrání ani poměrně vysoký obsah aromatických uhlovodíků v těžkém pyrolyzním oleji.

Podrobným výzkumem byly nalezeny mezní poměry mazutu, vakuového zbytku a destilačního zbytku z hnědouhelného dehtu z nízkoteplotní karbonizace (dále DZHD) k těžkému pyrolyznímu oleji, při kterých aromaticita těžkého topného pyrolyzního oleje je ještě dostatečná k udržení jednofázového systému. Byly studovány různé tlakové a teplotní podmínky a to s ohledem na skladování a vstřikování do reaktoru parciální oxidace. Konkrétní možnosti mísitelnosti závisí na chemickém charakteru destilačních zbytků, jako je ropný mazut, ropný vakuový zbytek, DZHD i těžkého pyrolyzního oleje. Byly nalezeny tyto maximální poměry (hmotové) destilačních zbytků k těžkému pyrolyznímu oleji (dále TPO):

Mazut / TPO	Vakuový zbytek/TPO	DZHD / TPO
3:1	5:1	1:1

Nastřikování směsi destilačního zbytku a těžkého pyrolyzního oleje ve výše uvedených poměrech lze uskutečnit obdobně, jak je tomu např. u parciální oxidace čistého mazutu. Je výhodné nastřikovat těžký pyrolyzní olej do proudu destilačního zbytku, např. mazutu v uvedených poměrech na různých místech, např. do zásobníku, před reaktor parciální oxidace, do šnekového mísiče pro remix sazí.

Reakční podmínky parciální oxidace např. směsi mazutu a těžkého pyrolyzního oleje v uvedených poměrech se podstatně neliší od reakčních podmínek zplyňování čistého mazutu, i když v některých parametrech je třeba brát ohled na chemický charakter těžkého pyrolyzního oleje. Lze pracovat za těchto podmínek:

teplota v reaktoru:	1 300 až 1 500 °C
tlak v reaktoru :	3,0 až 5,0 MPa; výhodně 3,4 až 4,0 MPa

Výše uvedené podmínky parciální oxidace vycházejí z konkrétního procesu parciální oxidace, je však zřejmé, že i jiné procesy parciální oxidace lze přizpůsobit pro zpracování těžkého pyrolyzního oleje.

Jak již bylo uvedeno výše, součástí způsobu podle vynálezu je též proces hydrogenačního zpracování lehkého pyrolyzního oleje. Hydrogenačním zpracováním lehkého pyrolyzního oleje lze připravit vysoce kvalitní komponenty motorových paliv.

Katalytická hydrogenace se provádí v reaktoru s pevně uloženým ložem katalyzátoru ve formě částic, kde dochází k hydrogenaci nenasycených podílů, k parciální hydrogenaci vícejaderých aromatů, případně až k hydrokrakování na lehčí podíly, a současně k desulfuraci a k denitrogenaci suroviny. Hydrogenačním zpracováním lehkého pyrolyzního oleje lze

provádět za přítomnosti katalyzátorů obsahujících kysličník kovu z IV. skupiny, např. Mo, W promotovaná kysličníkem kovu VIII. skupiny jako např. Co, Ni na nosiči, jehož podstatou je aktivní kysličník hlinitý, syntetické nebo přírodní aluminosilikáty, případně směsi kysličníku hlinitého s kysličníkem hořečnatým apod.

Výhodně lze pro tento účel použít niklmolybdenový, případně niklkobaltmolybdenový katalyzátor na bázi aktivního kysličníku hlinitého, který se v sirníkové formě vyznačuje vysokou odolností vůči zakoksování a otravě dusíkatými látkami a zároveň umožňuje hydrogenaci vícejaderných aromátů. Katalyzátor obsahuje 5 až 20 % hmot. MoO_3 , výhodně 8 až 12 % hmot. a 1 až 8 % hmot. NiO , výhodně 2 až 6 % hmot.

Hydrogenační zpracování lehkého pyrolyzního oleje se provádí za tlaku 3,0 až 20 MPa, výhodně 3,4 až 6,8 MPa, obj. rychlosti 0,5 až 5 h^{-1} , výhodně 1 až 3 h^{-1} , poměru vodíku k surovině 200 až 1 200 m^3/m^3 , výhodně 300 až 600 m^3/m^3 a při teplotě 200 až 430 $^{\circ}\text{C}$ v závislosti na zaměření procesu.

Katalyzátor se před použitím v procesu nasítí směsí H_2 - H_2S (10 %) nebo jinou modelovou sirnou sloučeninou, např. níževroucími merkaptány nebo sulfidy, nebo primární ropnou frakcí obsahující sirné sloučeniny. Katalyzátoru lze použít v několika pracovních cyklech. V průběhu jeho životnosti lze provést 2 až 4 oxidativní regenerace, při kterých se uhlíkaté úsady odstraní použitím směsi páry a vzduchu, nebo dusíku.

Pro hydrogenaci lze použít vodíku z parciální oxidace těžkého pyrolyzního oleje nebo jakéhokoliv plynu s obsahem vodíku nad 70 % obj., výhodně nad 85 % obj.

Na obrázku 1 je znázorněno zjednodušené technologické schéma hydrogenačního zpracování lehkého pyrolyzního oleje. Lehký pyrolyzní olej přiváděný přívodem 1 spolu s vodíkem přiváděným přívodem 2 prochází nejprve výměníky tepla 3 a potom vstupuje do předehřívače 4, ve kterém se předehřeje na reakční teplotu se kterou vstupuje do horní části reaktoru 5. V reaktoru 5, za přítomnosti katalyzátoru ve formě částic, probíhají hydrorafinační, hydrogenační a/nebo hydrokrakovací reakce a to podle zaměření procesu. Vzhledem k tomu, že tyto reakce jsou doprovázeny značným vývojem tepla, je katalyzátor v reaktoru rozdělen do několika vrstev, mezi kterými se reakční produkty chladí. Chlazení lze provádět ve výměníku 3 nebo přívodem chladného cirkulačního plynu a/nebo přívodem kapalného produktu mezi dvě vrstvy katalyzátoru. Je možná i vzájemná kombinace uvedených způsobů chlazení. Uspořádání chlazení je takové, že nárůst teploty po průchodu jednotlivé vrstvy katalyzátoru nepřevyší 10 až 12 $^{\circ}\text{C}$.

V odlučovači 6 se oddělí z kapalného produktu plyn, který se částečně po přidavku čerstvého vodíku, přiváděného přívodem 2, smíchává opět s lehkým pyrolyzním olejem, přiváděným přívodem 1. Menší část plynu se spolu s ostatními odplyny odvádí ven ze systému. Kapalný produkt z odlučovače 6 se zbavuje rozpuštěných plynů a lehkých kapalných uhlovodíků ve stabilizační koloně 7, v případě hydrokrakování lehkého pyrolyzního oleje se produkt běžným způsobem destilačně dělí na žádané podíly, např. uhlovodíkové plyny, benzin, petrolej, motorovou naftu apod.

Na obr. 2 je znázorněno celkové schéma způsobu zpracování pyrolyzního oleje. Z olefinové jednotky 2 se odvádí potrubím 15 těžký pyrolyzní olej do reaktorů parciální oxidace 10, kde vzniká za přidavku kyslíku přiváděného přívodem 11 a vodní páry přiváděné přívodem 12 směs vodíku, kysličníku uhelnatého, kysličníku uhlíkatého a jiných látek v závislosti na složení suroviny a reakčních podmínkách, která se odvádí potrubím 14 do zařízení na čištění a zpracování reakčních produktů parciální oxidace 16, kde se tato směs běžně známými postupy zpracovává na vodík nebo směs vodíku a kysličníku uhelnatého, při současném odvodu potrubím 18 odpadních plynů tvořených především CO_2 a H_2S . Takto vzniklý vodík se odvádí potrubím 2 do hydrogenační jednotky 13, kam se současně z etylénové jednotky 2 přivádí přívodem 1 lehký pyrolyzní olej. V hydrogenační jednotce 13 se zpracovávají

přivedené suroviny podle schématu na obr. 1 a v případě hydrokrakování se produkt z této jednotky 13 odvádí potrubím 17 do destilační kolony 8, kde se rozdělí na žádané produkty.

Následující příklady ozřejmují způsob komplexního zpracování pyrolyzních olejů podle vynálezu a dokládají jeho účinek.

P ř í k l a d 1

Těžký pyrolyzní olej ve směsi s mazutem, jejichž analýzy jsou uvedeny v tab. č. 1, byl podroben parciální oxidaci za těchto reakčních podmínek:

teplota v reaktoru: 1 350 až 1 450 °C

tlak v reaktoru : 3,6 MPa

Spotřeba surovin a výtěžky jednotlivých produktů jsou uvedeny v tab. č. 2.

T a b u l k a č. 1

	Mazut	těžký pyrolyzní olej
hustota při 20 °C	952,0 kg/m ³	1 120,0 kg/m ³
obsah síry	2,0 % hmot.	1,2 % hmot.
asfaltény	3,95 % hmot.	14,5 % hmot.
Conradsonův test (CKČ)	9,73 % hmot.	12,3 % hmot.
ASTM destilace (obj. %)		
z. d.	240 °C	270 °C
10	350 °C	305 °C
20	412 °C	318 °C
50	501 °C	450 °C

T a b u l k a č. 2

	Mazut	Mazut/TPO 3:1	TPO
Spotřeba suroviny kg/ 1 000 m ³ CO + H ₂	333	335	338
Spotřeba páry t/t suroviny	0,35	0,437	0,400
Spotřeba kyslíku 1 000 m ³ /t suroviny	0,52	0,55	0,59
Tvorba sazí kg/t suroviny	29	33	41
Složení plynu CO + H ₂ (obj. %)	99,4	99,4	99,3
H ₂ S mg/m ³	920	800	430
H ₂ /CO	1	0,87	0,8

P ř í k l a d 2

Lehký pyrolyzní olej, jehož analýza je uvedena v tab. č. 3 byl hydrogenován v pokusném zařízení obsahujícím 200 ml niklomolybdenového katalyzátoru při tlaku 6,8 MPa, obj. rychlosti

2,5 h⁻¹, v poměru vodíku k surovině 500 l/l. Katalyzátor obsahoval 3,1 % hmot. NiO a 12,3 % hmot. MoO₃ na nosiči aktivním kyslíčnicku hlinitém gamaformy. Katalyzátor byl před vlastním pokusem v reaktoru vysušen v proudu dusíku při 400 °C. Síření katalyzátoru se provádělo při teplotě 280 °C směsí H₂-H₂S (3 % obj. H₂S).

T a b u l k a č. 3

Ukazatel	Surovina	Produkt	
		hydrogenační teplota 300 °C	360 °C
Měrná hmotnost, h ²⁰ (kg/m ³)	967	905	880
ASTM destilace (°C)			
z. d.	130	125	112
10 % obj.	203	198	169
20 % obj.	212	210	202
50 % obj.	250	245	233
80 % obj.	260	252	240
k. destilace	313	299	283
dest. zbytek (% obj.)	0,5	-	-
obsah síry (% hmot.)	0,6	0,005	0,001
bod tuhnutí (°C)		-22	-45
Cetan. číslo		40-50	
Spotřeba H ₂ m ³ /m ³	-	224	278

Hydrogenační produkt uvedený v tabulce č. 3 lze použít jako komponenty topné nebo motorové nafty, který zlepší její spalovací charakteristiku (cetan. číslo 40 - 50) a nízkoteplotní chování.

Jak již bylo uvedeno výše, lze zpracovávat lehký pyrolyzní olej na uvedeném katalyzátoru hrubším hydrogenováním na složku tryskových paliv nebo hydrokrakováním na považované lehké podíly.

Uvedené příklady potvrzují výhodnost způsobu komplexního zpracování lehkého a těžkého pyrolyzního oleje podle vynálezu. Pyrolyzní oleje představuje, jak bylo již uvedeno, obtížně zpracovatelný odpad z olefinových jednotek. Přínosem vynálezu je úplné využití pyrolyzních olejů zpracováním na cenné produkty, jež zlepší ekonomickou bilanci výroby olefinů pyrolýzou ropných frakcí a přispějí k odstranění nedostatku kvalitních komponent motorových paliv. Dalším přínosem je, že pro závody vyrábějící vodík parciální oxidací ropných destilačních zbytků, lze část těchto surovin nahradit těžkým pyrolyzním olejem a získanou surovinou použít pro zvýšení výroby vodíku, nebo k jiným vhodným účelům.

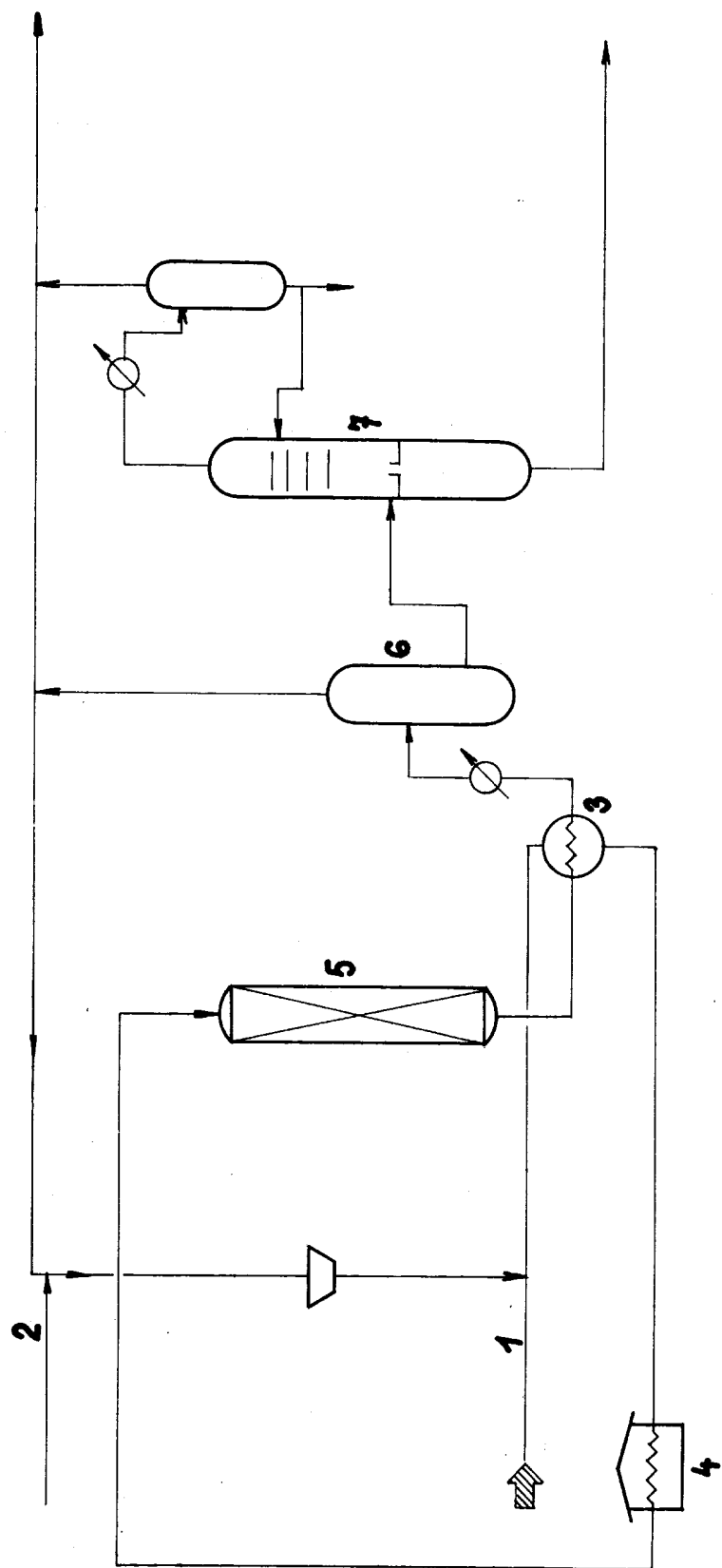
Při způsobu zpracování pyrolyzních olejů podle vynálezu je důležité, že jde o komplexní zpracování celého množství odpadajících pyrolyzních olejů, postupy vycházející z neupravených surových pyrolyzních olejů a tedy nevyžadujícími žádnou předběžnou úpravu zpracováváných pyrolyzních olejů, čímž se vylučuje nebezpečí a obtíže s takovýmto zpracováním spojené. Přitom jde o jednoduchý postup skládající se ze dvou dílčích procesů, umožňující využít jednoduše celého množství pyrolyzních olejů i z velkokapacitních jednotek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob komplexního zpracování pyrolyzních olejů jako těžkého a lehkého pyrolyzního oleje, vyznačený tím, že se těžký pyrolyzní olej o destilačním rozmezí 245 až 500 °C tak jak odpadá z výroby olefinů pyrolýzou ropných frakcí nebo ve směsi s nejvýše 75 % hmot. mazutu, popřípadě nejvýše s 85 % hmot. vakuového zbytku, či nejvýše s 50 % hmot. destilačního zbytku z hnědouhelného dehtu z nízkotepečné karbonizace, podrobí za tlaku 2 až 20 MPa, výhodně 3 až 10 MPa a při teplotě 1 300 až 1 600 °C parciální oxidaci směsí kyslíku a vodní páry za vzniku směsi vodíku, kyslíčnicku uhelnatého, kyslíčnicku uhličitého a jiných složek v závislosti na složení suroviny a reakčních podmínkách, která se zpracovává běžně známými postupy na vodík nebo směs vodíku a kyslíčnicku uhelnatého a takto vzniklým vodíkem se hydrogenačně zpracuje neupravený lehký pyrolyzní olej o destilačním rozmezí 120 až 360 °C tak jak odpadá z výše uvedené výroby na komponenty motorových paliv, nebo ve směsi s lehkými podíly z těžkého pyrolyzního oleje.

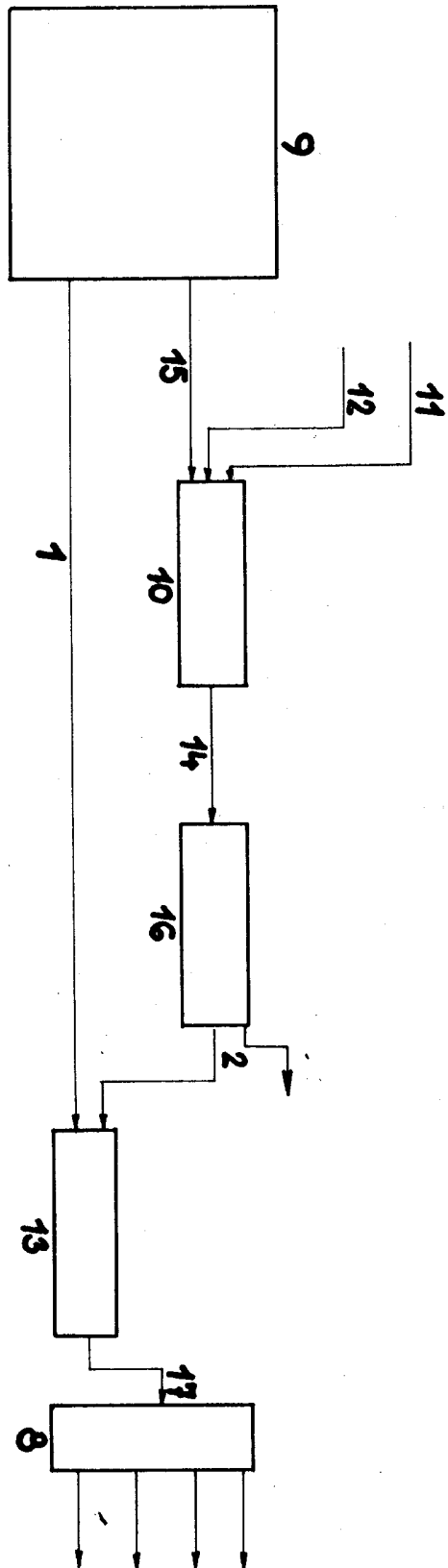
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že lehký pyrolyzní olej se hydrogenačně zpracuje za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího kyslíčnický kov ze IV. skupiny např. W, Mo, výhodně Mo, množství 2 až 20 % hmot., výhodně 8 až 12 % hmot. MoO_3 ; promotované kyslíčnickem kovu VIII. skupiny, např. Co, Ni, výhodně Ni, v množství 1 až 8 % hmot., výhodně 2 až 8 % hmot. NiO na nosiči, jehož podstatou je aktivní kyslíčnick hlinitý, výhodně v gamaformě, syntetické nebo/a přírodní aluminosilikáty, přípř. směs kyslíčnicku hlinitého s kyslíčnickem hořečnatým, při tlaku 3,0 až 20 MPa, výhodně 3,4 až 6,8 MPa, obj. rychlosti 0,5 až 5,0 h^{-1} , výhodně 1 až 3 h^{-1} , poměru vodíku k surovině 200 až 1 200 m^3/m^3 a při teplotě 200 až 430 °C.

2 listy výkresů



OBR. 1

217164



OB.R. 2