



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248177

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 13 06 84
(21) PV 4465-84

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 7/09,
C 10 G 9/36

(40) Zveřejněno 17 06 86

(45) Vydáno 16 11 87

(75)

Autor vynálezu

ZELENKA JAN ing., MOST, NÁJEMNÍK JIŘÍ ing.,
SVOBODA JIŘÍ ing., LITVÍNOV

(54) Způsob zpracování pyrolýzního plynu z procesu výroby olefinů pyrolýzou uhlovodíků

Způsob zpracování pyrolýzního plynu z procesu výroby olefinů pyrolýzou uhlovodíků za přítomnosti vodní páry při teplotách 700 až 900 °C procesem přestupu tepla a hmoty, při němž se pyrolýzní plyn postupně ochlazuje a odděluje se z něj kondenzovatelné podíly a teplo se využívá k přípravě vysokoteplotní páry, ředicí páry, popřípadě k předehřevu médií v pyrolýzním procesu spočívá v tom, že páry ze stripování technologické vody se vydělí z procesu přestupu tepla a hmoty ve vodní pračce a podrobí se kondenzaci a kondenzačním teplem se ohřívá neodplynná napájecí voda a/nebo uhlovodíky před pyrolýzou nebo/a voda vstupující do stripéru z vodní pračky.

Vynález se týká způsobu zpracování pyrolýzního plynu z procesu výroby olefinů pyrolýzou uhlovodíků za přítomnosti vodní páry s cílem zvýšení tepelné účinnosti v úseku chlazení a kondenzace pyrolýzního plynu a výroby napájecí vody pro generátory ředicí páry.

Základní olefiny pro petrochemický průmysl, jako etylen, propylen a butadien, se vyrábějí pyrolýzou uhlovodíků za přítomnosti vodní páry. Pyrolýza se provádí za teploty 800 °C při hmotovém poměru tzv. ředicí páry k uhlovodíkům cca 0,30 až 1,10, v konkrétním případě pyrolýzy benzínu nebo plynového oleje z atmosférické destilace ropy při poměru 0,5 až 0,8.

Z těchto hodnot vyplývá, že plyn na výstupu z pyrolýzních reaktorů obsahuje značné množství tepelné energie. Část této energie, a to přibližně jedna třetina, se využívá k výrobě vysokotlaké páry, která se v procesu výroby olefinů používá k pohonu kompresorů a čerpadel. Zbývající tepelná energie pyrolýzního plynu se využívá pouze zčásti z důvodu buď technické obtížnosti nebo nedostatečné efektivnosti.

Po předání tepla na výrobu vysokotlaké páry se pyrolýzní plyn přivádí do kolony, kde ve spodní části cirkuluje chladicí, tzv. quenčový olej a v horní části se refluxuje pyrolýzním benzínem. V koloně se široké spektrum uhlovodíků rozdělí na lehčí podíl odcházející horem s teplotou nad 100 °C a spodem odcházejí pyrolýzní oleje, které současně cirkulují jako chladicí olej. Chladicí olej předává vně teplo na výrobu ředicí páry v generátorech. Napájecí voda pro generátory ředicí páry se vyrábí stripováním technologické vody z vodní pračky. Vodní pára, která se pro stripování používá, představuje další nákladovou položku pro pyrolýzu uhlovodíků.

Lehčí podíl pyrolýzního plynu obsahuje i po zchlazení quenčovým olejem a refluxem veškerou ředicí vodní páru a vstupuje do vodní pračky. Do vodní pračky se dále přivádí zmíněná vodní pára ze stripéru technologické vody, která obsahuje podíly uhlovodíků a kyslíkatých sloučenin uhlovodíků, dále se přivádí více proudů vod a uhlovodíků z různých míst olefinové jednotky.

Ve vodní pračce probíhá destilace, stripování vodní párou a kondenzace uhlovodíků a vodní páry ze všech přicházejících proudů. Horem pračky odchází nejlehčí plynný podíl pyrolýzního plynu s teplotou 30 až 40 °C k dalšímu zpracování. Vodní okruh pračky je otevřený, tj. přivádí se voda ve formě vodní páry s pyrolýzním plynem a ze stripéru technologické vody a odvádí se voda (po oddělení benzínových podílů) do stripéru technologické vody. Pára, přiváděná ze stripéru, se zúčastňuje výměny tepla a hmoty ve vodní pračce, mimo jiné napomáhá stripování lehkých uhlovodíků.

Uhlovodíky, obsažené ve vodní páře, ze stripéru zčásti kondenzují, zčásti přecházejí do pyrolýzního plynu a využijí se při jeho dalším zpracování. Kyslíkaté uhlovodíkové sloučeniny, jako např. kyselina mravenčí, octová, formaldehyd a další, se z větší části rozpustí v prací vodě, způsobují pokles její hodnoty pH a mírnou korozivnost. Proto se do okruhu prací-technologické vody přidávají obvykle neutralizační činidla.

Vodní okruh pračky je rozdělen na několik sekcí, které mají rozdílné teplotní hladiny a vyměňují si teplo s dalšími médii. Například lze částí prací vody používat k ohřevu surovin před pyrolýzou, nebo pro pohon vařáku kolony na dělení propylenu od propanu. Technologický systém vodní pračky má jako celek přebytek tepla, a to se odvádí nákladným způsobem chlazení vody ze spodku pračky po oddělení benzínových podílů ve vzduchových chladičích. Odváděné teplo odpovídá u pyrolýzní jednotky s kapacitou 450 kt etylénu ročně hodnotě výkonu kolem 30 MW.

Nevýhodou dosavadního stavu je nízká tepelná účinnost tohoto systému z toho důvodu, že prací voda má v nejteplejším místě teplotu 75 až 80 °C a v procesu výroby olefinů existuje velmi omezený počet médií s nižší teplotou, která by bylo možno prací vodou ohřívát. Ohřívání uhlovodíkových proudů s velmi nízkými teplotami je riskantní, protože při snížení průtoku

prací vody přes teplovýměnný aparát hrozí její zamrznutí se škodami na zařízení a ztrátě výroby. Dosažitelný stav techniky a technologie neumožňoval výrazně zvýšit tepelnou účinnost v úseku výroby ředicí páry a chlazení a kondenzace pyrolýzního plynu.

Předmětem vynálezu je zvýšení tepelné účinnosti popsaného systému volbou takového technologického postupu a podmínek, při kterých není nutné odvádět - mařit teplo prací vody o nízké teplotě, a které naopak umožňují využít teplo jiného proudu o vyšší teplotě. Tímto proudem jsou páry ze stripování technologické vody, u kterých se využije jejich kondenzačního tepla při teplotě 105 až 120 °C, s výhodou při 110 až 115 °C. V kondenzátorech lze pak ohřívat další média v procesu výroby olefinů, která by nebylo možné ohřát například prací vodou. Skutečnost, že se využívá právě kondenzačního tepla, má i další výhodu, že v teplovýměnném aparátu se dosáhne vyššího koeficientu přestupu tepla a teplý proud si zachovává svoji teplotu, takže dosáhne vyššího středního teplotního spádu.

Způsob zpracování pyrolýzního plynu z procesu výroby olefinů pyrolýzou uhlovodíků za přítomnosti vodní páry při teplotách 700 až 900 °C a tlacích 150 až 350 kPa abs. procesem přestupu tepla a hmoty, v němž se pyrolýzní plyn postupně ochlazuje za současného oddělování kondenzovatelných podílů a jeho teplo se využívá pro přípravu vysokotlaké páry, ředicí páry stripováním technologické vody a napájecí vody, popřípadě k předehřevu médií v pyrolýzním procesu spočívá podle vynálezu v tom, že páry ze stripování technologické vody obsahující převážně vodní páru se vydělí z procesu přestupu tepla a hmoty ve vodní pračce a podrobí se kondenzaci a kondenzačním teplem se ohřívá neodplynná napájecí voda o tlaku vyšším nejmeně o 100 kPa než je tlak par ze stripování, nebo/a uhlovodíky před pyrolýzou nebo/a voda vstupující do stripování z vodní pračky.

K popsanému řešení se dospělo po chemicko-inženýrském proměření proudů daného systému, zjištění skutečných zjevných i kondenzačních absolutních tepel všech proudů, dále analytickým sledováním kvality proudů a zejména provedením provozních experimentů, které teprve prokázaly, že změna technologického postupu a podmínek je možná.

Chemicko-inženýrským postupem bylo zjištěno, že teplo mařené z prací vody ve vzduchových chladičích je absolutně vždy větší, než kondenzační teplo par ze stripéru. Zásadní je stanovení nového technologického postupu a podmínek, resp. režimu a podmínkou, aby systém při novém uspořádání byl provozuschopný a dostal své funkci i co do kvality výstupních proudů - napájecí vody pro generátory ředicí páry, pyrolýzního plynu a pyrolýzního benzínu. K tomu účelu byly kromě propočtů provedeny provozní experimenty.

První experiment napodobil vyřazení par ze stripéru technologické vody do vodní pračky tím, že byl snížen poměr ředicí páry pro pyrolýzu. Následně bylo nutno provést změnu režimu ve vodních okružích pračky, která pak dostala své funkci i při menším množství tepla do ní vstupujícího a sníženým poměrem páry na souhrn vstupujících uhlovodíků. Snížení množství par a jejich stripovacího účinku se prakticky neprojevalo na ostrosti oddělování žádaných lehkých uhlovodíků, přecházejících do pyrolýzního plynu. Rovněž kvalita pyrolýzního benzínu se znatelněji nezměnila.

Druhý experiment napodobil zvýšení tlaku ve stripéru technologické vody, ke kterému dojde zařazením kondenzátoru o tlakové ztrátě cca 15 kPa. Vyhodnocením spotřeby stripovací páry a kvapity napájecí vody včetně obsahu kyslíkatých látek byl zjištěn nepatrný vliv. Byly také zhodnoceny uhlovodíkové podíly v páře ze stripéru a zjištěno, že nekondenzovatelný podíl nepřevyšuje 1 %, což je výhodné pro volbu teplovýměnného aparátu.

Zjištění a experimenty byly provedeny ve vztahu ke konkrétní olefinové jednotce, avšak výsledné řešení je použitelné na jiných olefinových jednotkách. Výsledkem prací je, že ne příliš nákladnými úpravami ve vztahu k dosahovanému účinku lze získat značné množství energie kolem 250 TJ za rok. Úpravy jsou nutné na zabudování kondenzátorů a ohřívání médií a na obvod kondenzátu i plynné fáze společně nebo odděleně zpět do vodní pračky, případně do sací nádrže před kompresí pyrolýzního plynu.

Jako vhodné médium, které může být kondenzačním teplem par ze stripéru ohříváno, lze vybrat zejména neodplynnou napájecí vodu určenou pro výrobu vysokotlaké páry, a to i v případě že tato voda byla již předeřhřáta prací vodou na teplotu kolem 70 °C. Další možností je předeřhřev surovin pro pyrolýzu. Až dosud je obvyklé předeřhřívát suroviny nejprve prací vodou a potom chladicím olejem. Zařazením dalšího stupně mezi oba stávající pomocí kondenzace par ze stripéru se sníží množství chladicího oleje pro kondenzační předeřhřev a o to více se z tep-la chladicího oleje vyrobí ředicí páry. Tím se uspoří pára, kterou je nutno ředicí páru doplňovat.

Další možností na využití kondenzačního tepla vodní páry ze stripéru technologické vody spočívá v ohřevu vody vstupující do stripéru z vodní pračky. Z tepelné bilance a teplotních úrovní však vyplývá, že tímto způsobem nelze využít všechno kondenzační teplo, a proto je vhodné tento způsob kombinovat s ostatními. Všechny tři uvedené způsoby lze kombinovat navzájem, případně s dalšími méně významnými možnostmi.

Princip vynálezu je patrný z dále uvedených příkladů a schémat, zobrazených na příložených výkresech (obr. 1, obr. 2).

P ř í k l a d 1

Na obrázku 1 je znázorněno využití kondenzačního tepla páry ze stripéru ke zvýšení teploty napájecí vody. Příklad uvádí hodinová množství médií.

Podle známého způsobu se proud 1 vodní páry o teplotě 111 °C v množství 10,8 t ze stripéru 2 uvádí do vodní pračky 3 pyrolýzního plynu, který vstupuje do pračky 3 přívodem 4 pyrolýzního plynu s teplotou 103 °C a vystupuje odvodem 5 pyrolýzního plynu s teplotou 35 °C. Proud 7 prací vody se po oddělení stržených uhlovodíků v nádrži 6 odvádí s teplotou 80 °C a po průchodu čerpadlem 8 s teplotou 68,1 °C v množství 454,0 t o celkovém energetickém obsahu 226 GJ/h jednak na vzduchové chladiče 9, kde se 1 565 t prací vody ochladí na 44 °C, a z tohoto proudu se oddělí 1 225 t v proudu 10 a spojí s 2 975 t proudu 11 nechlazené prací vody na proud 12 smíšené prací vody, kterým vstupuje do vodní pračky 3 4 200 t smíšené prací vody o teplotě 61 °C. Zbytek z chladicí vody prošlé vzduchovými chladiči 9 v množství 340 t se dále ochlazuje v chladiči 13 a vstupuje jako proud 14 do horní části vodní pračky 3.

Proud 15 poněkud znečištěné prací vody z nádrže 6 se čerpadlem 16 uvádí v množství 126,3 t o teplotě 80 °C do stripéru 2, v němž po přidavku proudu 17 stripovací páry a proudu 25 topné páry v množství 18,2 t do vařáku stripéru vzniká 117 t napájecí vody, odčerpávané odvodem 18 o teplotě 113 °C na výrobu ředicí páry. Uhlovodíky oddělené v nádrži 6 se odčerpávají čerpadlem 22 do pyrolýzního benzínu. Neodplynná napájecí voda přitom proudí v množství 350 t o teplotě 40 nebo 75 °C proudem 19.

Při způsobu podle vynálezu vstupuje proud 1 vodní páry ze stripéru 2 do kondenzátoru 20, kde předá své kondenzační teplo proudu 19 neodplynné napájecí vody a ohřeje ji na teplotu 56,4 nebo 91,4 °C a přemění se na kondenzát, který odvodem 21 o teplotě nejvýše 111 °C vystupuje z kondenzátoru 20 a vstupuje do vodní pračky 3. Při tom se získá při ohřátí neodplynné napájecí vody teplo 5,74 Gcal, zatímco o toto množství se sníží množství tepla uváděné do vodní pračky 3. Z toho důvodu se sníží při zachování ostatních parametrů množství prací vody chlazené na vzduchových chladičích 9 na 1 327 t a množství chladicí vody v proudu 11 na 3 213 t a vytvoří se proud 12 prací vody, jímž vstupuje do vodní pračky 3 4 200 t prací vody o teplotě 62,4 °C.

Kondenzací par ze stripéru technologické vody se předeřhřívá neodplynná napájecí voda s teplotou 40 a 75 °C. V obou případech se teplota napájecí vody zvýší o 16,4 °C, počáteční teplota napájecí vody má vliv pouze na potřebnou výměnnou plochu kondenzátoru. Zvýšením teploty neodplynné napájecí vody poklesne spotřeba páry na odplynění o 24 GJ/h. Současně se sníží spotřeba proudu pro ventilátory vzduchových chladičů o 120 kW vlivem menšího počtu chladičů v provozu.

P ř í k l a d 2

Na obr. 2 je znázorněno využití kondenzačního tepla páry ze stripéru ke zvýšení teploty vody z vodní pračky pyrolýzního plynu.

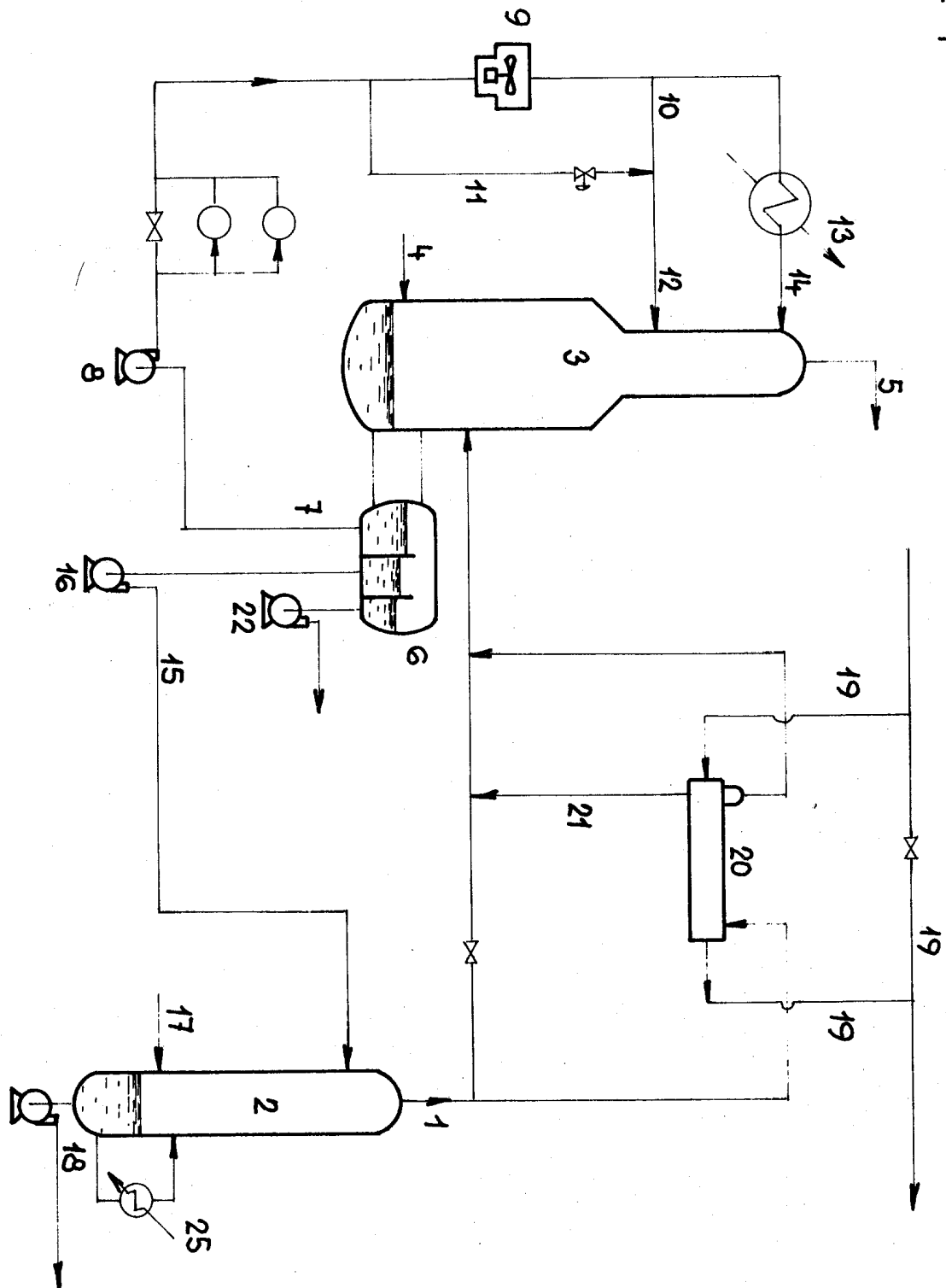
Známe uspořádání se shoduje s uspořádáním uvedeným v příkladu 1. Při způsobu podle vynálezu se proud 1 vodní páry o teplotě 111 °C v množství 10,8 t ze stripéru 2 uvádí do kondenzátoru 20, kde předá teplo prací vodě, vstupující proudem 15, která je čerpána čerpadlem 16 v množství 126,3 t o teplotě 80 °C z nádrže 6. Prací voda vstupující proudem 15 se ohřeje na 106 °C a ve formě ohřáté prací vody vstupuje proudem 23 z kondenzátoru 20 a vstupuje do stripéru 2. Směs kondenzátu v proudu 21 v množství 6,17 t a 4,63 t vodní páry z proudu 24 vstupují do vodní pračky 3, odkud za nezměněných podmínek vystupuje prací voda do nádrže 6, z níž se jeden její proud 7 čerpadlem 8 čerpá jednak v množství 1 429 t na vzduchové chladiče 9, kde se ochladí na 44 °C a 1 089 t tohoto proudu se odděluje v proudu 10 a jednak v množství 3 111 t jako proud 11 nechlazené prací vody mimo vzduchové chladiče, přičemž proud 10 a proud 11 nechlazené prací vody se spojují na proud 12 smíšené prací vody o teplotě 61,85 °C. Ostatní parametry zůstávají zachovány. V tomto případě se využije 57 % kondenzačního tepla par, takže z kondenzátoru vstupuje do vodní pračky směs páry a kondenzátu. Spotřeba proudu pro ventilátory vzduchových chladičů se sníží o 70 kW. Úspora tepla ve výši 13,7 GJ/h se projeví ve snížení množství topné páry z proudu 25 pro vařák stripéru o 5,9 t/h z 18,2 na 12,3 t/h.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zpracování pyrolýzního plynu z procesu výroby olefinů pyrolýzou uhlovodíků za přítomnosti vodní páry při teplotách 700 až 900 °C a tlacích 150 až 350 kPa abs. procesem přestupu tepla a hmoty, v němž se pyrolýzní plyn postupně ochlazuje za současného oddělování kondenzovatelných podílů a jeho teplo se využívá pro přípravu vysokotlaké páry, ředicí páry stripováním technologické vody a napájecí vody, popřípadě k předehřevu médií v pyrolýzním procesu vyznačený tím, že páry ze stripování technologické vody obsahující převážně vodní páru, se vydělí z procesu přestupu tepla a hmoty ve vodní pračce a podrobí se kondenzaci a kondenzačním teplem se ohřívá neodplynná napájecí voda o tlaku vyšším nejméně o 100 kPa než je tlak par ze stripování, nebo/a uhlovodíky před pyrolýzou nebo/a voda vstupující do stripování z vodní pračky.

2 výkresy

OBR. 1



248177

