



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

239820

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 16 05 84
(21) (PV 3626-84)

(40) Zverejnené 13 06 85

(45) Vydané 15 06 87

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 7/11
C 07 C 11/04

[75]

Autor vynálezu

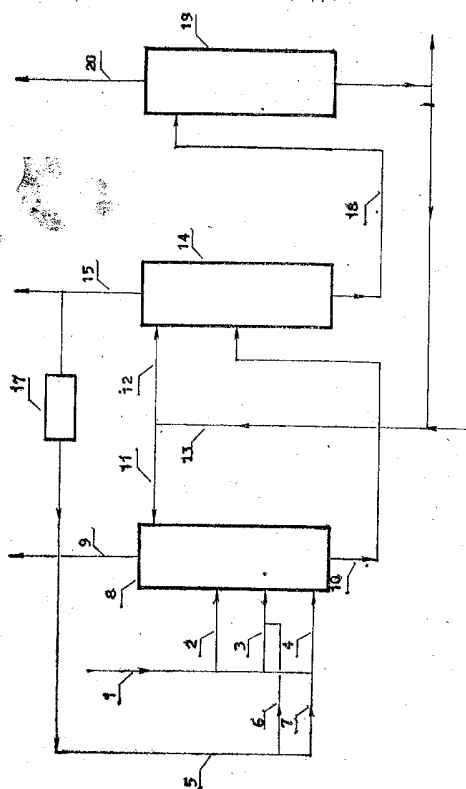
VANKO MILAN ing. CSc.; GLEVITZKÝ EDMUND ing., PRIEVIDZA;
ILAVSKÝ JÁN prof. ing. DrSc., BRATISLAVA; NOVÁK FRANTIŠEK ing.;
JAROŠEK KAROL ing., NOVÁKY; DÉRER TIBOR ing. CSc.;
SAKALOŠ ŠTEFAN RNDr. CSc., PRIEVIDZA

(54) Spôsob delenia pyrolýzneho plynu

1

Vynález sa týka spôsobu separácie pyrolýzneho plynu z vysokoteplotnej pyrolýzy v absorpčno—desorpčnej sústave za použitia acetónu ako absorpčného činidla. Týmto spôsobom sa oddelujú z pyrolýzneho plynu najviac rozpustné zložky v acetóne, ako sú acetylén a oxid uhličitý a súčasne aj menej rozpustný etylén. Súčasná úplná absorpcia etylénu sa dosahuje rozdelením prúdu pyrolýzneho plynu do absorpčného uzla a recyklovaním časti etylénu, získaného desorpciou z acetónu, nasýteného acetylénom a oxidom uhličitým, v absorpčno—desorpčnom uzle, pracujúcom za tlaku 0,45 až 0,9 MPa. Absorpcia sa uskutočňuje pri tlaku v rozmedzí 1,25 až 2,5 MPa v acetóne, privádzanom o teplote -33°C až -40°C . Týmto spôsobom sa získava etylén o čistote, vyhovujúcej pre chloráciu etylénu na 1,2-dichlóretán vo výrobe vinylchloridu.

2



Vynález sa týka spôsobu delenia pyrolýzneho plynu z vysokoteplotnej pyrolýzy s upravenou metódou delenia komponentov, ktorou sa dosahuje zvýšenie efektívnosti delenia.

Pri vysokoteplotnej pyrolýze vzniká množstvá plynná zmes, obsahujúca okrem acetylénu a etylénu, ako medziproduktov, najmä do výroby vinylchloridu, aj ďalšie plynné látky, ako sú metán, oxid uhličitý, vodík a oxid uhoľnatý.

Tieto látky sú obsiahnuté v pyrolýznom plyne v pomerne značných množstvách. Obsah acetylénu, oxidu uhličitého, etylénu, metánu a oxidu uhoľnatého je obvykle v približne rovnakej koncentračnej hladine a podľa podmienok pri pyrolýze sa pohybuje v rozmedzí 9 mol. % až 20 mol. %. Obsah vodíka je vyšší, obvykle pri bežných podmienkach vysokoteplotnej pyrolýzy 30 mol. % až 40 mol. %. Pyrolýzny plyn obsahuje okrem uvedených kľúčových zložiek široké spektrum ďalších látok v menších koncentráciách, prípadne len v stopových množstvách. Medzi ne patria etán a ďalšie uhľovodíky, kyslík, dusík, alkíny, oxidy dusíka, spoločne označované ako NO_x , sírne zlúčeniny a pod.

Táto množstvá plynná zmes pyrolýznych plynov sa čistí v sústave pračiek a absorpčných kolón. Po vyčistení, alebo znížení obsahu nebezpečných a škodlivých látok, ako sú napr. zlúčeniny a oxidy dusíka, na prijateľnú alebo bezpečnú koncentráciu, sa acetylén a etylén ako produkty oddelia od ostatných zložiek plynnej zmesi v absorpčno-desorpčných sústavách s acetónom a dimetylformamidom ako selektívnymi rozpúšťadlami a nízkoteplotnou rektifikáciou za zvýšeného tlaku. Pri tomto postupe sa najprv oddelí zmes acetylénu a oxidu uhličitého od ostatných plynných zložiek absorpciou v acetóne v absorpčno-desorpčnej sústave v tzv. acetónovom praní charakterizovanom recyklovaním približne ekvimolárnej zmesi etylénu a oxidu uhličitého a potom sa získa acetylén z plynnej zmesi acetylén — oxid uhličitý selektívnou absorpciou v dimetylformamide. Získaný acetylén má čistotu vyhovujúcu požiadavkám vo výrobe vinylchloridu.

Plynná zmes, odchádzajúca pri tomto postupe z absorpčnej časti acetónového prania, obsahuje hlavne etylén, metán, oxid uhoľnatý a vodík. Etlén sa z tejto plynnej zmesi oddelí nízkoteplotnou rektifikáciou od zmesi metánu, oxidu uhoľnatého a vodíka, ktorá sa využíva jednak ako palivo v pyrolýze na začiatku výrobného procesu a/alebo surovina na ďalšie chemické spracovanie, prípadne ako vykurovací plyn na výrobu pary. Čistota etylénu, vyrobeného nízkoteplotnou rektifikáciou, je vyhovujúca pre výrobu vinylchloridu, používaného pre bežné polymerizačné technológie. Hlavnými nečistotami sú metán a etán. Obsah etánu je závislý od podmienok v pyrolýze a prak-

ticky všetok vstupujúci etán do nízkoteplotnej rektifikácie odchádza z nej spolu s etylénom. Obsah metánu v etyléne z nízkoteplotnej rektifikácie kolíše v rozmedzí 0,5 až 2,5 % obj. v závislosti od chodu rektifikačného zariadenia.

Vydeľovanie etylénu z pyrolýznych plynov v nízkoteplotnom zariadení je energeticky nákladné. Nevýhodou je aj to, že výrobné zariadenie je technicky veľmi náročné a z toho dôvodu drahé. Okrem toho pre bezpečnú prevádzku je potrebné, aby obsah NO_x vo vstupnom plyne bol menší ako 0,5 ppm, čo zvyšuje nároky na predchádzajúce čistenie pyrolýzneho plynu a analytickú kontrolu. Ak je obsah NO_x vyšší, zariadenie sa musí často odstavovať a čistiť, čím sa zvyšujú straty etylénu a spotreba energií.

V dôsledku uvedených nevýhod sa hľadali nové efektívnejšie spôsoby oddelenia etylénu z pyrolýznych plynov, ktoré by odstránili, alebo aspoň zmiernili uvedené nedostatky.

Podľa československého autorského osvedčenia č. 211020 sa na oddelenie etylénu od pyrolýznych plynov používa absorpcia v acetóne, ktorý po desorpcii etylénu sa používa na absorpciu acetylénu a oxidu uhličitého a potom po desorpcii plynnej zmesi acetylénu a oxidu uhličitého sa acetón znovu používa ako absorpčné činidlo pre absorpciu etylénu. Postup a zariadenie, popísané v uvedenom autorskom osvedčení, sú výhodnejšie ako pri nízkoteplotnom vydeľovaní etylénu preto, lebo zabezpečujú podstatne vyššiu bezpečnosť prevádzky a spoľahlivosť chodu. V dôsledku toho sú nižšie aj spotrebné normy surovín a energií ako pri nízkoteplotnom vydeľovaní etylénu.

Postup vydeľovania etylénu, popísaný v československom autorskom osvedčení č. 211020 sa zmenil a zdokonalil spôsobom, popísaným v OA číslo 232 632. Podľa tohto zdokonaleného postupu sa etylén vy-piera čerstvým acetónom v spoločnom absorpčnom stupni, z ktorého sa odvádza časť acetónu nasýteného etylénu do absorpčného stupňa acetylénu a oxidu uhličitého a časť, odpovedajúca celkovému množstvu vstupujúceho etylénu v pyrolýznom plyne, sa odvádza do čistiaceho stupňa etylénu. Tento spôsob využíva priaznivý vplyv vnútorného recyklu etylénu medzi dvomi absorpčnými stupňami na zvýšenie rozpustnosti etylénu, z čoho vyplýva zníženie množstva cirkulujúceho acetónu v čistiacej sústave etylénu, z čoho vyplýva zníženie množstva cirkulujúceho acetónu a v úspore energií znížením tepelných strát a znížením množstva cirkulujúceho acetónu.

Predmetom tohoto vynálezu je ďalšie zdokonalenie absorpčno-desorpčného procesu na oddelenie jednak etylénu a jednak plynnej zmesi acetylénu a oxidu uhličitého pomocou absorpcie v acetóne.

Podľa tohoto vynálezu sa spôsob delenia

pyrolýzneho plynu z vysokoteplotnej pyrolýzy, pozostávajúceho z vodíka, oxidu uhoľnatého, metánu, etylénu, oxidu uhličitého a acetylénu ako hlavných zložiek absorpciou a desorpciou s použitím acetónu ako absorpčného činidla, uskutočňuje tak, že pyrolýzny plyn rozdelený najmenej na dva prúdy sa privádza do absorpčného uzla, pritom aspoň do jedného prúdu sa privádza etylén ako recykel v množstve 1/10 až 2/5 z desorbovaného etylénu z absorpčno-desorpčného uzla, pričom do oboch uvedených uzlov sa kontinuálne privádza acetón o teplote -33 až 40 °C a v absorpčnom uzle sa uskutočňuje absorpcia etylénu, oxidu uhličitého a acetylénu pri tlaku 1,25 až 2,5 MPa a vzniknutý acetónový roztok s teplotou -5 až -30 °C sa vedie do absorpčno-desorpčného uzla pracujúceho pri tlaku 0,45 až 0,9 MPa a z tohoto uzla kvapalná fáza sa vedie do desorpčného uzla na vydelenie acetylénu a oxidu uhličitého.

Hlavnou výhodou tohto nového spôsobu vydeľovania etylénu absorpciou v acetóne je, že popri úplne absorbovanom acetyléne a oxide uhličitom sa z privádzaných pyrolýznych plynov prakticky úplne absorbuje aj etylén pri dosiahnutí pomerne vysokého molového zlomku etylénu v acetóne, odchádzajúcim z absorpčného uzla. To sa dosahuje originálnym spôsobom zvýšenia parciálneho tlaku etylénu v absorpčnom uzle, čo spolu s najdením vhodným podmienok v absorpčno-desorpčnom uzle pre desorpciu etylénu umožňuje získavať etylén v kvalite vyhovujúcej pre chloráciu etylénu na 1,2-dichlóretán vo výrobe vinylchloridu. Tým sa oproti doteraz známym spôsobom zjednodušuje zariadenie na desorpciu etylénu pri podstatne zníženom množstve plynného recyklu.

Z toho vyplýva jednak zníženie nákladov na výrobné zariadenie a jednak zníženie spotreby propylénového chladu v množstve odpovedajúcom absorpčnému teplu predtým recyklovaného oxidu uhličitého a časti etylénu. Pritom oproti nízkoteplotnému spôsobu vydeľovania etylénu sa zachovávaajú všetky výhody v bezpečnosti a v spoľahlivosti prevádzky, vlastné absorpčnému spôsobu vydeľovania etylénu.

Vynález sa týka spôsobu absorpčného delenia pyrolýznych plynov, obsahujúcich acetylén, oxid uhličitý, etylén, metán, oxid uhoľnatý a vodík ako hlavné zložky, pričom sa jedná hlavne o oddelenie etylénu, alebo jeho koncentrovanej zmesi s oxidom uhličitým a metánom, vhodnej ako medziprodukt do výroby vinylchloridu, pomocou absorpcie v acetóne v absorpčno-desorpčnej sústave so súčasným oddelením zmesi vodíka, oxidu uhoľnatého a metánu ako spaľného plynu a zmesi acetylénu a oxidu uhličitého, odvádzanej na ďalšie delenie pomocou selektívnej absorpcie acetylénu v dimetylformamide. Vynález sa týka najmä spôsobu delenia pyrolýznych plynov z vysokoteplotnej

pyrolýzy benzínu s bodom varu 30 °C až 130 °C a/alebo ropných frakcií s bodom varu 130 °C až 450 °C a/alebo benzínu s bodom varu od 30 °C do 130 °C s prídavkom metánu a/alebo s prídavkom zmesi C_4 frakcie.

Ostatné podmienky postupu podľa vynálezu sú zrejmé z príkladov prevedenia, a preto považujeme za potrebné len upozorniť, že časť recyklovaného acetónu sa odberá buď priebežne, alebo v určitých časových intervaloch na regeneráciu a nahrádza sa čerstvým acetónom v príslušnom množstve, aby sa zabránilo zvýšeniu koncentrácie nečistôt nad technologicky nežiadúcu úroveň.

Príklad 1

Postup, použitý v tomto príklade na absorpčné oddelenie etylénu a plynné zmesi acetylénu s oxidom uhličitým od ostatných zložiek pyrolýzneho plynu je schematicky znázornený na obr. 1.

Podľa tohto postupu sa delenie uskutočňuje v sústave, pozostávajúcej z absorpčného uzla **8**, absorpčno-desorpčného uzla **14** a desorpčného uzla **19** zmesi acetylénu s oxidom uhličitým. Plynný recykel, obsahujúci prevažne etylén, sa vedie späť do absorpčného uzla **8** pomocou kompresora recyklovaného plynu **17**.

Podľa nášho nového spôsobu delenia pyrolýznych plynov sa v absorpčnom uzle **8** uskutočňuje absorpcia acetylénu, oxidu uhličitého a etylénu. V závislosti od technologických podmienok dochádza aj k čiastočnému rozpúšťaniu metánu. Ostatné plyny, ako vodík a oxid uhoľnatý, prípadne dusík a kyslík, sa prakticky nerozpúšťajú a odchádzajú v plynnom stave odvodom plynov z absorpčného uzla **9** na ďalšie rôznorodé použitie, či už do pyrolýznej časti výroby, alebo do energetického bloku závodu.

Oddelenia plynného etylénu od kvapalnej zmesi acetónu s rozpusteným acetylénom a oxidom uhličitým sa uskutočňuje v absorpčno-desorpčnom uzle **14**. S plynným etylénom dochádza pri tomto postupe aj rozpustený metán a prípadne aj nepatrné množstvo veľmi málo rozpustných plynov v acetóne, ako sú vodík a oxid uhoľnatý, ktoré z hľadiska ďalšieho spracovania etylénu chloráciou na 1,2-dichlóretán sa považujú za inertné plyny. Oddelenie plynné zmesi, pozostávajúcej z acetylénu a oxidu uhličitého, sa uskutočňuje v desorpčnom uzle **19**, z acetónu privádzaného spojovacím potrubím **13** z absorpčno-desorpčného uzla **14**. Zmes acetylénu a oxidu uhličitého odchádza odvodom plynné zmesi **20** a acetón, zbavený všetkých rozpustených plynov sa odvádza späť do sústavy potrubím recirkulujúceho acetónu **13**.

Najdôležitejším prvkom nového spôsobu delenia pyrolýznych plynov je originálne

riešenie absorpcie v absorpčnom uzle 8 sústavy.

Pyrolýzny plyn sa privádza do sústavy privodom vstupného plynu 1. Jeho zloženie je v tomto prípade nasledujúce:

48,8 % obj. vodíka spolu s oxidom uhoľnatým, 13,45 % obj. metánu, 13,45 % obj. etylénu, 13,84 % obj. oxidu uhličitého a 10,46 percent obj. acetylénu. Dusík, kyslík a prípadne ďalšie tzv. inertné plyny sú zahrnuté v obsahu vodíka spolu s oxidom uhoľnatým, čo v ďalšom označujeme ako inert z hľadiska rozpustnosti v acetóne. Množstvo vstupujúceho plynu je v tomto prípade 691,4 kmol. h⁻¹. Pyrolýzny plyn v uvedenom množstve sa privádza do absorpčného uzla 3 rozdelený na tri prúdy v pomere 0,178 : 0,438 : 0,384, počítancom od spodu absorpčného uzla 3. To značí, že spodným privodom 4 sa privádza 0,178 dielov z privádzaného pyrolýzneho plynu privodom vstupného plynu 1, stredným privodom 3 sa privádza 0,438 dielov a horným privodom 2 sa privádza 0,384 dielov z privádzaného pyrolýzneho plynu. Okrem toho do spodného privodu 4 sa vovádza recyklový plyn recyklovým potrubím 7. Množstvo etylénu v recyklovom plyne je 30 kmol. h⁻¹. Recyklový plyn v tomto prípade obsahuje 73,3 % obj. etylénu, 4,6 obj. % metánu a 16,6 obj. % oxidu uhličitého. Po pridaní recyklového plynu je zloženie plynu vstupujúceho do absorpčného uzla 3 spodným privodom 4 nasledujúce: 37,27 obj. % tzv. inertu, 14,48 % obj. oxidu uhličitého, 11,37 % obj. metánu, 7,98 % obj. acetylénu a 28,89 % obj. etylénu. V tomto prípade sa do stredného privodu 3 neprivádza žiadny recyklovaný plyn, takže zloženie plynov vstupujúcich do absorpčného uzla 3 stredným privodom 3 a horným privodom 2 je rovnaké ako uloženie vstupujúceho pyrolýzneho plynu v privode vstupného plynu 1.

Teplota na spodu absorpčného uzla je v tomto prípade -25 °C a tlak 1,50 MPa. Pri týchto podmienkach sa rozpustí skoro všetok vstupujúci etylén spolu s recyklovaným etylénom pri dosiahnutom molovom zlomku 0,0824 rozpusteného etylénu v acetóne, odchádzajúcim z absorpčného uzla 8 potrubím nasýteného acetónu 10 do absorpčno-desorpčného uzla 14. Tzv. spätný plyn, odchádzajúci z absorpčného uzla 8 odvodom plynov 9, obsahuje v tomto prípade 0,5 % obj. neabsorbovaného etylénu, t. j. 2,14 kmol. h⁻¹, čo predstavuje straty cca 2,1 % z privádzaného etylénu. Teplota acetónu ako absorpčného činidla, privádzaného do absorpčného uzla privodom acetónu 11 je -36 °C. Rovnakú teplotu má aj acetón, privádzaný ako reflux do absorpčno-desorpčného uzla 14 refluxným potrubím 12.

V absorpčno-desorpčnom uzle 14 sa oddeľuje plynný prúd, obsahujúci v prevažnej miere etylén, od kvapalnej zmesi acetónu, oxidu uhličitého a acetylénu a odvádza sa z neho potrubím koncentrovaného etylénu 15.

Časť, odpovedajúca množstvu privádzaného etylénu po odpočítaní strát sa odvádza ako medziprodukt na ďalšie spracovanie etylénovým potrubím 16, časť sa vracia do absorpčného uzla ako recykel cez potrubie recyklovaného plynu 5 pomocou kompresora recyklovaného plynu 17. Teplota v hornej časti absorpčno-desorpčného uzla je -20 °C, teplota v spodnej časti je +43 °C. Tlak je 0,65 MPa. Pri týchto podmienkach sa získava plyn, obsahujúci 73,63 percent obj. etylénu.

V konečnom desorpčnom uzle 19 pri tlaku 0,3 MPa sa získava plynná zmes acetylénu a oxidu uhličitého, pozostávajúca po odstránení zvyškov acetónu zo 72 kmol. acetylénu a 73,6 kmol. oxidu uhličitého. Táto zmes sa potom odvádza do tzv. dimetylformamidového prania na oddelenie oxidu uhličitého od acetylénu.

Príklad 2

Postup je rovnaký ako v príklade 1 až na to, že v absorpčnom uzle 3 sa pracuje pri zvýšenom tlaku oproti príkladu 1 o hodnotu 0,05 MPa. To značí, že na spodu absorpčného uzla 3 je tlak 1,55 MPa. To sa prejavilo v znížení obsahu etylénu v plyne, odchádzajúcom v odvode plynov 9 z absorpčného uzla 3 na priemerne 0,25 % obj. Tým sa znížili straty etylénu oproti príkladu 1.

Príklad 3

Postup je rovnaký ako v príklade 2 s tým rozdielom, že teplota v hornej časti absorpčno-desorpčného uzla sa znížila o 5 °C, t. j. na -25 °C. Pri týchto podmienkach sa zvýšila koncentrácia etylénu v plyne, odchádzajúcom potrubím koncentrovaného etylénu 15 na 85 % obj.

Príklad 4

Postup je rovnaký ako v príklade 3, s tým rozdielom, že tlak v absorpčno-desorpčnom uzle je 0,69 MPa a teplota na spodu tohto uzla je 47 °C. Koncentrácia etylénu sa zvýšila na 91 % obj.

Príklad 5

Postup je rovnaký ako v príklade 1, s tým rozdielom, že do spodného privodu 4 sa recyklovaním privádza 20 kmol. h⁻¹ etylénu a do stredného privodu 3 sa potrubím 6 privádza 10 kmol. h⁻¹ etylénu. V priebehu absorpcie nedochádza k pozorovateľným zmenám až na to, že v priemere sa zvýšil obsah metánu v tzv. koncentrovanom etyléne z absorpčno-desorpčného stupňa o cca 0,2 % obj.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob delenia pyrolýzneho plynu z vysokoteplotnej pyrolýzy, pozostávajúceho z vodíka, oxidu uhoľnatého, metánu, etylénu, oxidu uhličitého a acetylénu ako hlavných zložiek absorpciou a desorpciou s použitím acetónu ako absorpčného činidla, vyznačujúci sa tým, že pyrolýzny plyn rozdelený najmenej na dva prúdy sa privádza do absorpčného uzla, pritom aspoň do jedného prúdu sa privádza etylén ako recykel v množstve 1/10 až 2/5 z desorbovaného etylénu z absorpčno-desorpčného uzla, pričom

do oboch uvedených uzlov sa kontinuálne privádza acetón o teplote -33 až -40°C a v absorpčnom uzle sa uskutočňuje absorpcia etylénu, oxidu uhličitého a acetylénu pri tlaku 1,25 až 2,5 MPa a vzniknutý acetónový roztok s teplotou -5 až -30°C sa vedie do absorpčno-desorpčného uzla pracujúceho pri tlaku 0,45 až 0,9 MPa a z tohoto uzla kvapalná fáza sa vedie do desorpčného uzla na vydelenie acetylénu a oxidu uhličitého.

1 list výkresov

239820

