



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

236 239

(11) [B1]

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 17 10 83
(21) PV 7609-83

(51) Int. Cl.

C 07 C 4/04,
C 10 G 9/36

(40) Zverejnené 17 09 84
(45) Vydané 01 02 88

(75)
Autor vynálezu

KRÁL BOHUMIL ing.CSc., ŠEBO TOMÁŠ ing.,
ČAMAJ VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA, FOLTÁN STANISLAV ing., VELKÉ UHERCE,
KMEŤ VLADIMÍR ing., MOJŽIŠ TEODOR ing.,
BORIŠEK IGOR ing., PRIEVIDZA, POLÁK FRANTIŠEK ing., NOVÁKY,
DE-RIZ MARIAN, BOJNICE, MIŠTINA LADISLAV, NOVÁKY,
NOVOTNÝ VLASTIMIL, PRIEVIDZA

(54)

Sposob výroby etylénu a acetylénu

Sposob výroby etylénu a acetylénu na báze prírodných a/alebo syntetických uhľovodíkov vysokotepeľnou pyrolýzou pri teplote 1 000 až 2 800 °C a tlaku 0,03 až 0,5 MPa s bezprostredným stykom uhľovodíkovej suroviny s nosičom reakčného tepla. Do procesu sa nastrekuje zmes primárneho benzínu obohatená s 5 až 20 % obj. metánu alebo metánovej frakcie z procesu delenia plynov. Úbytok metánu vo vykurovacom plyne v 1. stupni pyrolýzy sa nahradí zvyškovým spalným plynom ktorého prebytok sa využije ako náhrada zemného plynu alebo v iných technologických oparáciach.

Vynález sa týka spôsobu výroby etylénu a acetylénu vysokotepeľnou pyrolýzou s bezprostredným stykom pyrolyzovanej suroviny s nosičom reakčného tepla s využitím netradičnej suroviny.

Pri tepelnom štiepení uhľovodíkovej suroviny zameranom na výrobu etylénu a acetylénu sú nutné teploty väčšie ako 1 000 °C. Pretože vykurovanie cez steny reaktora je technicky neriešiteľné, zdroj tepla sa zaisťuje parciálnou oxidáciou suroviny alebo nastrekovaním suroviny do horúcich spalných plynov. V závislosti od zloženia pyrolyzovanej uhľovodíkovej suroviny a reakčných podmienok sa menia výťažky jednotlivých komponentov. Najvyššie výťažky etylénu sa získavajú z parafinických uhľovodíkov C_2H_4 až C_4H_{10} a z ľahkého benzínu pri teplotách okolo 800 °C (Debie H.C.: Chemické spracování ropy, 1961). So stúpajúcou molekulovou hmotnosťou uhľovodíkovej suroviny klesajú výťažky etylénu (Muchina, Pavlova : Neftechimija 1, 382, 1961, hol. pat. 6 505 055, CA 64, 11003 c.). Pri výrobe acetylénu z metánu alebo z vyšších uhľovodíkov je dôležité udržiavať vysokú teplotu, veľmi krátky reakčný čas a nízky parciálny tlak acetylénu (Hrušovský M. : Chemické spracovanie uhľovodíkov zemného plynu, 1961). Acetylén môže v podstatnom množstve vznikáť z metánu iba nad teplotou 1 200 °C a k úplnej konverzii metánu dochádza pri teplote 1 500 °C. Jednostupňový proces parciálnej oxidácie metánu na výrobu acetylénu (Montecatini - Hydrocarbon Processing, nov. 1965) udáva výťažnosť

23 % hm. acetylénu vzhľadom na východiskovú surovinu. Podmienky reakcie sú : teplota 1 350 - 1 450 °C, tlak 450 kPa a reakčný čas radove 10^{-3} s. Dvojstupňový proces výroby etylénu a acetylénu z ľahkého benzínu (Hoechst - Uhde : Hydrocarbon Processing, nov. 1965) udáva výťažnosť 50 ÷ 54 % hm. etylénu a acetylénu. Pri použití metánu ako suroviny udáva výťažnosť 40 % hm. acetylénu. Pomer vzniklého acetylénu a etylénu sa reguluje koncovou teplotou reaktora a so vzrastajúcou teplotou sa zväčšuje výťažok acetylénu na úkor etylénu (Šlejnikov V.M. : Ustanovki po proizvodstvu acetilena iz nefti i gaza 1965). So stúpajúcou teplotou sa však zvyšuje usadzovanie uhlíka a tým aj zakoksovávanie zariadení. Jap. pat. 1 460 638 doporučuje pre zamedzenie tvorby uhlíka reakčnú dobu ca 0,001 s. Ďalej doporučuje riadiť vznikajúce spalné plyny s H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , pričom pri zvyšovaní teploty nedochádza k podstatnému zvýšeniu tvorby uhlíka. Podobná je aj situácia pri vysokotepelnej pyrolýze (Linden, Reid : Petroleum Ref. 35, No 6, 189, 1956; V.Brit. pat. 876 264, 912 445; franc. pat. 1 388 183; USA pat. 3 373 248 a MSR pat. 1 169 435.).

Technické prednosti týchto známych postupov využíva a ich energetické problémy čiastočne zlepšuje spôsob výroby podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby etylénu a acetylénu na báze ropných a/alebo syntetických uhľovodíkov vysokotepeľnou pyrolýzou pri teplote 1 000 až 2 800 °C a tlaku 0,03 až 0,5 MPa s priamym ohrevom uhľovodíkovej suroviny nosičom reakčného tepla uskutočňuje tak, že nástrekovou surovinou na pyrolýzu je zmes uhľovodíkov ľahkého benzínu obohatená metánovou frakciou odpadajúcou pri procese delenia alebo metánom na obsah 5 až 20 % obj. metánu v nástrekovanej surovine. Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je zvýšenie výťažnosti C_2 frakcie nástrekovaním časti metánovej frakcie alebo metánu spolu so splyneným ľahkým

benzínom do horákov reaktora. Následný úbytok metánovej frakcie ako paliva v reaktoroch zapríčinený konverziou metánu na acetylén sa nahrádza s komprimovaným zvyškovým spalným plynom obsahujúcim hlavne vodík, metán a kyslíčnik uholnatý doteraz spalovaným na polnom horáku. Bilančný prebytok zvyškového spalného plynu môže byť využívaný ako palivo v iných energetických zariadeniach a na iné technologické účely. Pri reakčnom čase rádove 10^{-3} s. sa zvýšeným zriedením spalných plynov priaznivo ovplyvňuje tvorba C_2 frakcie znížením pravdepodobnosti rekombinácie radikálov a tým tvorby vyšších nežiadúcich produktov až koksu. Znížením množstva zvyškových plynov odvádzaných na polné horáky sa usporí alikvótna časť vodnej pary potrebnej k dokonalejšiemu spáleniu týchto frakcií. Výhody spôsobu výroby etylénu a acetylénu podľa tohto vynálezu sú zhrnuté v príkladoch :

Príklad 1

Na zariadení vysokoteplotnej pyrolýzy sa ľahký primárny benzín obsahujúci ca 77 % hm. parafínov, ca 22 % hm. nafténov, ca 0,9 % hm. arómatov a ca 0,1 % hm. olefínov s destilačným rozmedzím 30 - 120 °C v množstve 11,1 t/h vedie po podchladení na teplotu -21 °C do oddelenia benzínového prania na vypieranie uhľovodíkov C_3 a vyšších z pyrolýzneho plynu pri tlaku 1,5 MPa. Nasýtená uhľovodíková zmes postupuje na dekomprimáciu C_2 uhľovodíkov pri teplote -19 °C a tlaku 0,16 MPa. Odplynená uhľovodíková zmes sa po komprimácii na 1,6 MPa vedie na splynenie a predohriatie na min. 135 °C a takto upravená zmes sa vedie do pyrolýzneho horáka.

Proces pyrolýzy je dvojstupňový. V prvom stupni je spaľovaný plyn o zložení 62 % obj. H_2 , 18 % obj. CO, 18 % obj. CH_4 , 2 % dusík, etylén a argón s 3 % prebytkom spalného plynu voči stechiometrickému množstvu kyslíka. Horením plynu sa vytvára plazma o teplote ca 2 600 °C. Pridaním prehriatej

pary k ochrane stien horáka klesne na $2\ 400^{\circ}\text{C}$ a do takého-
to spalného plynu sa v druhom stupni pridáva splynený nás-
trekový benzín. Reakčný čas je rádove 10^{-3} s. a reakčné
plyny na výstupe z reaktora o teplote $1\ 000\pm 1\ 200^{\circ}\text{C}$ sú
ochladzované nástrekom ľahkého aromatického oleja na 650°C
a ťažkého oleja na 250°C . Po ich dochladení a kompresii sú
vedené do oddelenia delenia plynov. Za týchto podmienok do-
sahuje výroba 2,55 t/h acetylénu a 2,95 t/h etylénu, pričom
tvorba ľahkého aromatického oleja je 0,59 t/h, ťažkého oleja
1,2 t/h s obsahom 7 % hm. karbidov.

Príklad 2

Ľahký primárny benzín sa vedie za rovnakých podmienok
ako v príklade 1. do benzínového prania a po jeho splynení
a prehriatí na teplotu min. 135°C sa do neho primieša vhod-
ne skomprimovaná metánová frakcia z delenia plynov v množs-
tve $300\ \text{Nm}^3/\text{h}$. Takto pripravená zmes je nastrekovaná do ho-
rúcich splalných plynov reaktora v druhom stupni pyrolýzy.
V prvom stupni je spaľovaný plyn o zložení 64 % obj. H_2 ,
18 % obj. CO , 17 % obj. CH_4 a 1 % dusík, argón, etylén pri-
pravený zmiešaním vykurovacieho spalného plynu ako v prík-
lade 1. ochudobneného o chemicky spotrebovanú metánovú frak-
ciu so zvyškovým spalným plynom v množstve $700\ \text{Nm}^3/\text{h}$ tak,
že vznikne ca 5 % prebytok spalného plynu voči stechiomet-
rickému množstvu kyslíka potrebného na tvorbu tepla. Reak-
čný čas a koncová teplota reaktora zostávajú rovnaké ako
v príklade 1. Výťažok v takto vedenom procese je 2,62 t/h
acetylénu; 2,95 t/h etylénu; 0,61 t/h ľahkého aromatického
oleja a 1,18 t/h ťažkého oleja s obsahom ca 7 % hm. karboi-
dov.

Príklad 3

238 239

Vysokoteplotná pyrolýza zmesi plynov ako v príklade 2 sa uskutočňuje tak, že koncová teplota spalných plynov vystupujúcich z reaktora je 1300°C. Takto vedený proces poskytuje spalný plyn o zložení (v % obj.) 8,97 % acetylénu; 2,54 % etylénu; obsah metánu zostáva na úrovni ako v príklade 1. a 2. Oproti 1. a 2. sa zvýši obsah benzénu na úkor alkylaromátov v kvapalných dechtoch.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

238 239

Spôsob výroby etylénu a acetylénu na báze prírodných a/alebo syntetických uhľovodíkov vysokoteplotnou pyrolýzou pri teplote 1 000 až 2 800°C a tlaku 0,03 až 0,5 MPa s bezprostredným stykom uhľovodíkovej suroviny s nosičom reakčného tepla vyznačujúci sa tým, že do pyrolýzy sa nastrekuje frakcia primárneho ľahkého benzínu obohatená s 5 až 20 % obj. metánu alebo metánovej frakcie z procesu delenia plynov s tým, že úbytok metánovej frakcie vo vykurovacích plynoch v 1. stupni pyrolýzy sa nahradzuje zvyškovým spalným plynom.