



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 817

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 03 83
(21) (PV 1920-83)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 4/10
C 07 C 11/C4

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 07 86

(75)

Autor vynálezu

POLA JOSEF RNDr. CSc.,

VÍTEK JOSEF,

CHVALOVSKÝ VÁCLAV dr. ing. DrSc. člen korespondent, PRAHA

(54) Způsob výroby ethylénu

Vynález se týká způsobu výroby ethylénu CO_2 laserem fotosenzibilovaným rozkladem n-alkanů.

Podstata vynálezu spočívá v indukcii uvedené reakce fokusovaným zářením kontinuálního CO_2 laseru pracujícího na vlnové délce 10,5 až 10,8 μm s výkonem alespoň 5 W v přítomnosti fluoridu sírového jako senzibilátoru infračerveného záření.

Popsaným způsobem lze při jednoduchém experimentálním uspořádání a při dosažení vysokých konverzí v krátkém reakčním čase vyrábět ethylén ve výtěžcích vyšších a zároveň produkovat nežádoucí metan ve výtěžcích mnohem nižších než při konvenčních středněteplotních pyrolýzách n-alkanů.

Vynález se týká způsobu výroby ethylénu CO_2 laserem fotosenzibilovaným rozkladem n-alkanů,

Je známo, že ethylén lze vyrábět středněteplotní (do 900°C , Neftekhimia 12, 706 (1972), Acta Chim. (Budapest) 79, 259 (1973), Ropa Uhlie 18, 126 (1976), Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 30 (1979)) a vysokoteplotní (nad 1000°C , Neftekhimia 10, 656 (1970)) pyrolýzou n-alkanů. Nevýhodou těchto konvenčních pyrolýz je současná produkce značného množství nežádoucího methanu (v závislosti na stupni konverze 0,8 až 1,3 molu methanu na mol rozloženého n-alkanu) a koksu, přičemž výtěžky ethylénu těmito postupy se pohybují mezi 1 až 1,7 molu ethylénu na mol rozloženého n-alkanu. Distribuce lehčích produktů, ale i tvorba aromatických sloučenin a koksu při těchto pyrolýzách závisí na materiálu horkých stěn tubulárních reaktorů (Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 17, 377 (1978)), neboť četná reakční stadia pyrolýz jsou buď iniciována nebo významně ovlivňována těmito horkými stěnami. V případě ředění n-alkanů vodní parou se horké stěny navíc účastní pyrolytického procesu tím, že na nich dochází k oxidaci vodní parou, redukci oxidem uhelnatým, či sulfidaci sirovodíkem a organickými sloučeninami síry. Koksování a tyto reakce spojitě mění charakter stěn a tím i složení směsi produktů pyrolýzy.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby ethylénu CO_2 laserem fotosenzibilovaným rozkladem n-alkanů, který zcela eliminuje stadia pyrolýzy probíhající na horkých stěnách reaktorů.

Způsob výroby ethylénu podle vynálezu umožňuje provedení rozkladu n-alkanů převážně na ethylén v homogenní plynné fázi a dosažení podstatně vyšších výtěžků ethylénu a podstatně nižších výtěžků nežádoucího methanu než při středněteplotních konvenčních pyrolýzách n-alkanů. Způsob výroby též minimalizuje úbytek materiálu karbonizací, který u středněteplotních pyrolýz činí několik pro-

cent. Jeho podstata spočívá v tom, že se pyrolýza n-alkanů indukuje fokusovaným zářením kontinuálního CO_2 laseru pracujícího na vlnové délce 10,5 až 10,8 μm s výkonem vyšším než 5 W v přítomnosti fluoridu sírového, jako vhodného senzibilátoru infračerveného záření.

Podle vynálezu lze výrobu ethylénu fotosenzibilovaným rozkladem n-alkanů CO_2 laserem uskutečnit ozařováním plynné směsi n-alkanů se senzibilátorem ve statickém nebo průtokovém zařízení, přičemž velikost horké části objemu reaktoru i maximální teplota této části objemu jsou regulovatelné volbou poměru n-alkan(y): senzibilátor a volbou výkonu laseru. Typický laser poskytující uspokojivé výsledky je kontinuální CO_2 - N_2 -He laser o výkonu vyšším než 5 W pracujícím na vlnové délce 10,5 až 10,8 μm , jehož záření je fokusováno. Plynná směs n-alkanů se senzibilátorem o celkovém tlaku menším než 103 kPa, ev. při vhodných průtokových rychlostech, je ve vhodné kovové nebo skleněné nádobě opatřené vstupním okénkem z materiálu propouštějícího záření laseru (NaCl, Ge, ZnSe) exponována záření CO_2 laseru, přičemž probíhá laserem indukovaná homogenní pyrolýza vedoucí v krátkém reakčním čase k vysokým konverzím a vysokým výtěžkům ethylénu a nízkým výtěžkům methanu. Tento způsob výroby dlouhodobě zaručuje konstantní reakční podmínky a též minimalizuje výtěžky aromatických sloučenin a koksu.

Uvedený způsob výroby ethylénu fotosenzibilovaným rozkladem alkanů je významný především tím, že může být alternativou středněteplotních pyrolýz uhlovodíků, které patří k základním procesům petrochemického průmyslu.

Příklad

Kovová nádoba válcového tvaru o délce 11 cm a vnitřním průměru 36 mm vybavená NaCl okénky byla napuštěna směsí fluoridu sírového (2,4 kPa) a n-heptanu (7,2 kPa) a ozařována fokusovaným zářením (ohnisková vzdálenost germaniové čočky 25 cm) kontinuálního CO_2 laseru pracujícího na vlnové délce 931 cm^{-1} (P(34) linie 10,6 μm přechodu s výkonem 6,5 W. Analýza reakční směsi pomocí plynové chromatografie prokázala, že téměř 100 % konverze bylo dosaženo po 100 s s výtěžky hlavních produktů (mol:mol rozloženého n-heptanu): ethylén (2,2), propen (0,41), methan (0,24), ethan (0,15) a buten (0,10).

V případě ozařování směsí fluoridu sírového (6 kPa) s n-pen-

tanem (13 kPa) ve stejném uspořádání bylo dosaženo 90% konverze po 160 s, a hlavními produkty fotosenzibilovaného rozkladu n-pentanu byly (mol:mol rozloženého n-pentanu,

: ethylén (1,4), propen (0,5), methan (0,26) a ethan (0,10).

Způsob výroby ethylénu fotosenzibilovaným rozkladem n-alkanů, vyznačený tím, že rozklad n-alkanů se indukuje fokusovaným infračerveným zářením kontinuálního CO₂ laseru o vlnové délce 10,5 až 10,8 μm v přítomnosti fluoridu sírového jako senzibilátoru infračerveného záření.