



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234 240

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 83
(21) (PV 2137-83)

(51) Int. Cl.³ C 10 G 47/32

(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)
Autor vynálezu

KVAPIL ZDENĚK dipl. tech.,
OHÁŇKA VLASTIMIL ing.,
SCHÖNGUT JIŘÍ ing.,
SOKOL LUDVÍK ing. CSc., LITVÍNOV,
ZELENKA JAN ing., MOST

(54) Způsob výroby etylénu a dalších produktů pyrolýzou směsí uhlovodíků, obsahujících odpadní produkty vznikající při pyrolýze

Vynález se týká způsobu výroby etylénu a dalších produktů pyrolýzou směsí uhlovodíků obsahujících i nenasycené uhlovodíky včetně diolefinů nebo samotné nenasycené uhlovodíky při molárním poměru vodíku k surovině nad 0,3, výhodně nad 0,4, hmotnostním poměru vodní páry k surovině nad 0,4 a obsahu sirných sloučenin nad 100 ppm hmot. Molární poměr vodíku k surovině je výhodně 0,31 až 1,5, popřípadě 0,5 až 0,8 a přídavek vodíku se může nahradit přidáním alkánu s minimálním počtem uhlíků rovným 2, výhodně 3.

Vynález se týká způsobu výroby etylénu pyrolýzou směsí uhlovodíků s vodíkem obsahujících i nenasycené uhlovodíky, uhlovodíky s dvojnými nebo trojnými vazbami mezi uhlíky, za přítomnosti vodní páry a sirných sloučenin.

Etylén, případně další nižší olefiny, se běžně vyrábí pyrolýzou uhlovodíků nebo jejich směsí, neobsahujících významné množství olefinů a dalších nenasycených uhlovodíků (řádově % hmot.). Pro zvýšení výtěžku žádaných olefinů při pyrolýze výševroucích ropných frakcí, tj. např. petroleje nebo plynového oleje, se doporučuje hydrogenace aromatických uhlovodíků v těchto frakcích obsažených. Při pyrolýze hydrogenovaného atmosférického plynového oleje se dosahují výtěžky podobné pyrolýze benzinu za téměř shodných reakčních podmínek. Dalším způsobem, jak zvýšit výtěžky olefinů nebo snížit rychlost usazování koksu v pyrolyzní vlásence, je přidavek iniciátorů nebo inhibitorů chemické reakce, např. sirovodíku H_2S , elementární síry, peroxidu vodíku H_2O_2 + chlorovodíku HCl , kyslíku O_2 + halogenovodíku. Běžně se zatím přidávají sirné sloučeniny, nejčastěji sirovodík, k uhlovodíkům nebo uhlovodíkovým směsím, které tyto sloučeniny obsahují v zanedbatelném množství, např. k etanu. Sirné sloučeniny především inhibují tvorbu koksu v pyrolyzních vlásenkách. Inhibice tvorby koksu se dosahuje i přidavkem vodíku k pyrolyzované směsi. Tento přídavek podporuje vznik sirovodíku, který pravděpodobně hydrogenací nenasycených uhlovodíků, které jsou potenciálním zdrojem tvorby koksů, doplňuje o inhibiční působení sirné sloučeniny. Přídavek vodíku ovlivňuje rovněž významně konverzi suroviny. S rostoucím tlakem a parciálním tlakem vodíku roste výtěžek metanu, který naznačuje stupeň přeměny

surovinu, a klesá poměr uhlovodíků etylén/etan. Pokud není hlavním cílem pyrolýzy vyrábět pouze etylén, lze pyrolyzovat za přítomnosti vodíku dokonce i směs uhlovodíků obsahujících aromatické uhlovodíky s parafinickými řetězci, např. hydrorafinovaný plynový olej z katalytického krakování. Přídavek vodíku představuje obvykle asi 0,2 až 0,3 % hmot., vztaženo na surovinu.

Pro pyrolýzu uhlovodíkových směsí se předpokládá, že tato směs byla hydrorafinována, tj. obsahuje přípustné množství síry a minimální množství olefinů, obvykle pod 1 % hmot., pro pyrolýzu propanu byl publikován příklad, kdy surovina obsahovala 5 % hmot. propylenu. Vyšší přídavek olefinů může způsobovat snížení výtěžků žádaných produktů nebo zvyšovat tvorbu nežádaných, včetně koksu. V literatuře se porovnávají výpočty výtěžků pyrolýzy etanu se směsí etan + propylen (70 a 30 % hmot.) a benzínu se směsí benzin + propylen (80 a 20 % hmot.). Uvádí se rovněž výsledky kopyrolýzy laboratorně připravených směsí čistého propylénu a izobutalénu za přítomnosti etanu jako donoru vodíku a nebo pyrolýza dalších uměle připravených uhlovodíkových směsí.

Při výrobě olefinů pyrolýzou ropných směsí odpadají trvale nebo přechodně frakce obsahující olefiny i diolefiny řádově o desítkách % hmot. Jde zejména o zbytkovou C_3 frakci, tj. směs uhlovodíků propan, propylen, propadien a metylacetylen (propin) a C_4 frakci, tj. směs uhlovodíků n- a i-butan, buteny, i-buten a butadien. Opětně pyrolyzovat tyto frakce lze pouze po hydrogenaci, a to výše uvedenými postupy. Jinak nebylo možné tyto frakce opětně zpracovat v procesu pyrolýzy a jejich využití spočívalo v přidávání do topného plynu nebo se jen spalovaly v polním hořáku.

Tyto nedostatky dosavadního postupu zpracování řeší způsob výroby etylénu a dalších produktů pyrolýzou směsí uhlovodíků obsahujících odpadní produkty vznikající při pyrolýze za přídavku vodíku, vodní páry a sirných sloučenin, jehož princip spočívá v tom, že pyrolýze se podrobí směs uhlovodíků obsahující i nenasycené uhlovodíky nebo samotné nenasycené uhlovodíky při molárním poměru vodíku k surovině 0,3 až 1,5, výhodně 0,5 až 0,8, hmotnostním poměru vodní páry k surovině 0,4 až 0,9 a obsahu sirných sloučenin

100 až 400 ppm hmot. Přídavek vodíku lze nahrazovat přidáním alkánu s minimálním počtem uhlíků 2, výhodně 3.

Tento způsob umožňuje pyrolyzování frakcí odpadajících z pyrolýzy nebo jejich směsí s hydrorafinovanými ropnými frakcemi.

Vynález je dále objasněn v následujících příkladech.

Experimenty se prováděly na čtvrtprovozní kontinuální jednotce, umožňující nastříkovat do 0,5 kg suroviny za hodinu. Podle zvolených poměrů se přidávala voda a vodík. Po předeřevu surovin se tyto vedly do pyrolyzního reaktoru, který byl přímo elektricky ohříván. Teplotu a tlak v reaktoru bylo možné plynule nastavit a regulovat. Reakční produkty se po ochlazení a rozdělení analyzovaly. U plynných vzorků se prováděl chromatografický rozbor, kapalně se pouze vážily. Všechny pokusy probíhaly dlouhodobě, t. j. několik dní.

Přínos přídavku vodíku při pyrolýze olefinických surovin lze doložit výsledky uvedenými v následující tabulce, v níž jsou shrnuty výsledky pyrolýzy takzvané zbytkové C_3 frakce, C_4 frakce a propylenu za přídavku vodíku a sirných sloučenin. Složení C_3 a C_4 frakce je uvedeno v tabulce. Pyrolýza propylenu je uvedena jako důkaz možnosti jeho zpracování navrhaným postupem.

Do zmíněné laboratorní aparatury se nastříkovalo hodinově 65 g C_3 frakce nebo 65 g C_4 frakce. Plynného propylenu se nastříkovalo 82,5 g.

Ostatní technologické podmínky jsou uvedeny v tabulce.

Výsledky pyrolýzy olefinických uhlovodíků za přidavku vodíku

tlak kPa	teplota °C	vodík/ surovina (mol.)	voda/ surovina (hmot.)	surovina	výťažky v % hmototvých			
					CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₅ +vyšší
300	820	0,745	0,46	propylen	19,1	32,6	17,9	15,9
200	830-840	0,650	0,76	C ₃ frakce	13,8	26,4	17,7	17,3
200	810	0,42	0,68	C ₃ frakce	19,2	21,7	15,5	10,2
200	810	0,3	1,0	C ₃ frakce	7,9	30,5	13,3	10,2
				poměr ethan/surovina 0,6 (hmot.)				
200	820	0,3	0,88	C ₄ frakce	18,1	16,6	22,4	13,5
200	820	0,16	0,5	C ₄ frakce	11,0	16,8	14,4	12,8
				poměr ethan/surovina 0,5 (hmot.)				

Obsah sirovodíku v mg S/m_n³ plynu: 160 až 300

Analýza C₃ frakce v % hmot. :
 propan 42,8
 propylen 33,9
 propadien 10,4
 propin 12,2

Analýza C₃ frakce v % hmot.:
 propan 54,8
 propylen 4,3
 propadien 19,2
 propin 22,7

Analýza C₄ frakce v % hmot.:
 C₃ a lehčí 2,5
 C₄H₁₀ 14,3
 i-buten 2,8
 i-buten 52,6
 2-buteny 22,9
 1,3-butadien 1,5
 propin 3,4

Z výsledků uvedených v tabulce lze vyvodit:

1. Bylo zjištěno, že lze bez předchozí hydrorafinace zpracovávat odpadní uhlovodíkové frakce s vysokým obsahem nenasycených uhlo-

vodíků, zejména olefinů a diolefinů, pyrolýzou na ekonomicky výhodné produkty, především ethylen, propylen a další cenné uhlovodíky jako např. : 1,3-butadien, izopren, i-buten, benzen atd.

2. bylo zjištěno, že lze za podobných podmínek pyrolyzovat i propylen.

3. Pyrolýza za přítomnosti vodíku a sirných sloučenin probíhá spolehlivě při hmotnostním poměru pára k surovině nad 0,4.

4. Při pyrolýze tzv. C_3 zbytkové frakce, obsahující propadien a propin, je výhodnější pyrolyzovat směs s vyšším poměrem vodní pára k surovině.

5. S rostoucím obsahem alkánů ve směsi lze snižovat poměr vodíku k surovině. Z toho vyplývá výhodnost hydropyrolýzy směsi nenasycených a nasycených alifatických uhlovodíků.

6. Při nižším obsahu diolefinů a acetylenů je možné pyrolýzovat i při poměru vodíku k surovině pod 0,3.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

234 240

1. Způsob výroby etylénu a dalších produktů pyrolýzou směsí uhlovodíků, obsahujících odpadní produkty vznikající při pyrolýze, za přídavku vodíku, vodní páry a sirných sloučenin, vyznačený tím, že pyrolýze se podrobí směs uhlovodíků obsahující i nenasycené uhlovodíky včetně diolefinů, nebo samotné nenasycené uhlovodíky při molárním poměru vodíku k surovině 0,3 až 1,5, výhodně 0,5 až 0,8, hmotnostním poměru vodní páry k surovině 0,4 až 0,9 a obsahu sirných sloučenin 200 až 400 ppm hmot.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že přídavek vodíku se nahrazuje přidáním alkanu s minimálním počtem uhlíků rovným 2, výhodně 3.