



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256887

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 G 47/32

- (22) Přihlášeno 22 10 80
(21) PV 7153-80
(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 10 79
(MA-3233) Maďarská lidová republika
(40) Zveřejněno 17 09 87
(45) Vydáno 16 01 89

(75)

Autor vynálezu

ILLÉS VENDEL dr., OTTÓ ANTAL, SIMON JOLÁN dr., KARL BÉLA, VESZPRÉM,
(MLR)

(54) Způsob zvýšení produkce olefinů, zejména ethylenu, při pyrolýze
uhlovodíků v kapalně a/nebo plynné fázi

1

Vynález se týká způsobu zvýšení produkce olefinů, obzvláště produkce ethylenu, při pyrolýze uhlovodíků v kapalně a/nebo plynné fázi za současného přidavku vodní páry a vodíku a/nebo vodíkové frakce obsahující metan.

Je známo, že se olefinické uhlovodíky, obzvláště ethylen, vyrábějí pyrolýzou uhlovodíků v kapalně a/nebo plynné fázi. Při výrobě ethylenu jsou obecně běžné způsoby v trubkových pecích, při nichž se rozkládané uhlovodíky vedou ve směsi s vodní párou přes vně vyhřívané trubky (trubkový had), přičemž teplota reakční směsi, vycházející z pyrolyzní pece, je 800 až 870 °C. Reakční směs, vycházející z pyrolyzní pece, se k zabránění sekundárních reakcí rychle ochlazuje. Přidávané množství vodní páry závisí především na molekulové hmotnosti suroviny zaváděné do pyrolýzy, u rafinátů závisí na teplotě varu. Obecně jsou pro průmyslové způsoby, prováděné v trubkových pecích, běžná následující množství vodní páry: (Zdonik, S. B. a kol.: Oil Gas J., květen 27, 103 /1968/).

Surovina	kg páry/kg suroviny
ethan	0,25 až 0,40
propan	0,30 až 0,50
benzin	0,50 až 0,80
plynový olej	0,80 až 1,00

Dále je známo, že výtěžky produktů vzniklých při pyrolýze jsou závislé na výchozích surovinách a na pracovních podmínkách pyrolýzy, v první řadě na teplotě při pyrolýze a na době prodloužení. Tyto parametry určují konverzi použitých uhlovodíků, to znamená průběh pyrolýzy.

256887

Průmysl umělých hmot a průmysl chemických syntéz spotřebovávají stále více olefinických uhlovodíků, především ethylen, a tento stav tedy vede průmysl ke zvyšování výtěžků při výrobě ethylen. Nastavení optimálního teplotního profilu a nejdelší doby prodloužení pro maximální výtěžky ethylen u daných surovin a pyrolýzních pecí je například popsáno v maďarském patentním spise č. 158 719.

Intenzivní výzkum probíhá také v oboru různých katalyzátorů, přísad a zředovacích látek. T. Kunugi a kol. například navrhuje (Proceedings of the Seventh World Petroleum Congress, Mexico, 1967, P.D.N. 21 /3/) provádění pyrolýzy benzinu, petroleje a plynového oleje za přítomnosti vodíku jako zředovacího činidla, přičemž se dosahují lepší výsledky. Pokusy byly prováděny v laboratoři v křemenném reaktoru za vstupní teploty v rozmezí 800 až 900 °C za atmosférického tlaku a při poměru 2 až 9 molů vodíku na jeden mol uhlovodíku. Autoři zjistili, že vodík lépe podporuje tvorbu plynu než vodní pára, to znamená tvorbu ethanu, ethylen, methanu a aromatů a současně snižuje tvorbu propylen, butylen, butydienu a koku. Autoři provedli rovněž pokusy se směsmi vodíku a methanu ve výše uvedené oblasti koncentrací a také zde dosáhli dobrého účinku vodíku.

V posledních letech se především v sovětské odborné literatuře objevují rozličné publikace o účinku vodíku na pyrolýzu olefinů a nasycených uhlovodíků. Tak například Zelencow a kol. zjistili, že při pyrolýze n-hexanu za přítomnosti vodíku (deuteria) se dosahuje nepatrné konverze, poklesu výtěžku ethylen a ke vzrůstu výtěžku propylen, zatímco v oblasti vyšší konverze probíhají změny opačným směrem (Neftehimia 17, /5/, 734 /1977/). Autoři toto zdůvodňují mechanismem radiálních řetězových reakcí.

Stejní autoři popsali v dřívějším zveřejnění (Neftehimia č. 8, 20 /1971/) pyrolýzu benzinu za přítomnosti vodíku a dusíku jako zředovacích činidel. Zředovací činidlo a benzin se účastnily reakce v poměru 4:1, přičemž molární poměr vodíku ve zředovacím činidle byl 1, 2, 3 a 4. Bylo zjištěno, že se přidávkou vodíku zvýší výtěžky methanu, ethanu, ethylen a aromatů, zatímco výtěžky olefinů se čtyřmi a více atomy uhlíku, diolefinů a acetylen se sníží a tvoří se i méně koku.

Magaril a Polszkaja (Neftehimia č. 5, 25 /1976/) popsali pyrolýzu benzinu, prováděnou za přítomnosti argonové a vodíkové atmosféry. Zjistili, že vodík, když se použije v molárním poměru vodík:benzin menším než 1,5:1 (což odpovídá hmotnostnímu poměru 0,03 kg/kg), je prakticky neúčinný, ve vyšších množstvích však výtěžky methanu, ethanu a ethylen podstatně zvyšuje a současně snižuje výtěžky propylen, butylen a kapalných produktů.

Žárova a kol. (Chimija i Technologia Topliv i Masel 22, čís. 3, str. 9 /1977/) popsali pyrolýzu benzinového destilátu o teplotě varu 55 až 170 °C v laboratorním trubkovém reaktoru při teplotě 850 °C a době prodlevy 0,3 sekund v přítomnosti vodní páry a/nebo vodíku jako zředovacího činidla. Do reaktoru se zavádí 1,5 molů vodní páry nebo vodíku, nebo 0,6 až 2 moly vodíku a 0,8 až 2 moly vodní páry (přepočteno na 1 mol benzinu). Zjistilo se, že se současně použití vodíku a vodní páry jeví jako výhodné, jelikož výtěžek ethylen není menší než při použití čistého vodíku. Molový poměr se udává jako vodík:vodní pára:surovina 1,5:1,5:1, což znamená 0,026 kg vodíku na 1 kg benzinu.

Přes popsané dobré výsledky nevykazují tyto metody žádný dopad v průmyslové praxi. Hlavním důvodem je skutečnost, že se při pokusech tohoto druhu používají vysoké zředovací poměry 4 až 8 molů, v jednotlivých případech 1 až 4 moly vodíku na jeden mol výchozí suroviny, což v průmyslové praxi nepřichází v úvahu. Cena komprimace podstatně vyšších objemů pyrolýzních plynů nepatrné hustoty je totiž příliš vysoká.

Aby se zjistilo, jakých množství ředidel, jako je vodík, vodní pára a/nebo vodíková frakce obsahující methan, se může použít také v průmyslových pyrolýzních reaktorech, byly zkoumány ve velkém průmyslovém zařízení za průmyslových provozních pyrolýzních podmínek účinky společně s vodní párou používaných ředidel - vodíku a methanu - na rychlost rozkladu

benzinu a na rozdělení reakčních produktů. V protikladu k uváděnému známému stavu techniky pokusy, které se prováděly se zřetelem na průmyslovou realizovatelnost postupu, ukázaly, že se výhodně může použít podstatně přijatelnější oblasti zředění. Při pokusech byla množství vodní páry volena tak, aby byl celkový molární poměr všech ředidel k benzinu přibližně konstantní (2,7 až 2,8).

Předmětem vynálezu je způsob zvýšení produkce olefinů, zejména ethylenu, při pyrolýze uhlovodíků v kapalně a/nebo plynné fázi za současného přidávání vodní páry a vodíku a/nebo vodíkové frakce obsahující metan, vyznačující se tím, že se ředidlo, kterým je vodní pára a vodík a/nebo vodíková frakce obsahující metan mísí s uhlovodíky na vstupu do pyrolýzního reaktoru, při hmotnostním poměru ředidla a uhlovodíků 0,0025 až 0,012, s výhodou 0,004 až 0,01, přičemž množství vodní páry se snižuje o hodnotu odpovídající molárnímu poměru vodíku a/nebo vodíkové frakce obsahující metan k uhlovodíkům a ethan a popřípadě propan a/nebo jiné, dalším zpracováním nezhodnotitelné produkty, což jsou látky, které se všechny tvoří ve zvýšené míře v důsledku přidávání vodíku, se mísí s výchozími uhlovodíky a společně nebo odděleně pyrolyzují v pyrolýzním reaktoru.

Benzin používaný jako výchozí látka se může charakterizovat těmito hodnotami:

Hustota, kg/m ³	713
Teplota varu, °C	35,5 až 176,5
Obsah síry, hmotnostní %	0,03
Chemické složení, hmotnostní % uhlovodíků	
n-alkany	31,5
i-alkany	36,08
nafteny	24,04
aromatické sloučeniny	8,38

Pokusy byly prováděny v trubkovém reaktoru, který sestával z trubkového hadu o délce 17 m a o vnitřním průměru 8 mm, který byl zhotoven z tepelně odolné oceli. Tento trubkový had byl vybaven šesti sekcemi navzájem nezávisle regulovatelného elektrického vytápění. V trubkovém reaktoru byly na pěti místech ve středu a na výstupním konci umístěny teploměrné a tlakoměrné přístroje a přístroje na odběr vzorků. Měřeny byly teplotní a tlakové změny reakční směsi podél délky reaktoru, dále kverze benzinu a rozdělení reakčních produktů jako funkce délky reaktoru. Rozdělení produktu bylo konečně zobrazeno a vyhodnoceno jako funkce konverze benzinu X , popřípadě jako funkce vztahu

$$\ln \frac{1}{1 - X}$$

Při pokusech byly zjišťovány celkové rozdělení produktu (kompletní hmotová bilance) a spotřeba vodíku, prakticky v celém rozsahu kverze.

Tato pokusná data jsou pod aspektem hodnocení jedinečná, neboť data, dosud publikovaná v literatuře, se týkala dosud vždy pouze některých zvolených produktů a určitých podmínek pyrolýzy.

Obr. 1 ukazuje změny teploty a tlaku podél délky reaktoru při pyrolýze benzinu za přítomnosti vodní páry. Benzin je vodní parou zředěn v molárním poměru 2,78 (což odpovídá hmotnostnímu poměru 0,5 kg/kg). Prakticky celá pokusná série byla provedena za nastavení teplotního a tlakového profilu, znázorněného na obr. 1. Tento teplotní režim odpovídá teplotnímu režimu běžnému v průmyslové praxi při pyrolýze. Průměrný tlak reakční směsi odpovídá přibližně tlaku, panujícímu v pyrolýzních pecích při průmyslové výrobě. Při zkouškách pyrolýzy bylo do reaktoru zaváděno za hodinu 2,7 až 2,8 kg benzinu a tolik vodní páry a vodíku a/nebo methanu, aby byl celkový molární poměr zředovacích látek vztaženo k benzinu přibližně konstantní (2,7 až 2,8). V tomto rozmezí byl volen molární poměr vodíku, vztaženo k benzinu,

v hodnotách 0,22, 0,45, 0,90 a 1,85, což ve stejné řadě odpovídá hmotnostním poměrům 0,0048, 0,0098, 0,0191 a 0,0399 kg/kg. Bylo vidět, že během pyrolýzy vzniká vodík také z uhlovodíků, a sice při pokusech v konverzním rozmezí 92 až 98 % množství 0,83 až 1 kg vodíku na 100 kg benzínu.

Obr. 2 ukazuje skutečný výtěžek vodíku a spotřebu vodíku při pyrolýze benzínu, prováděné za přítomnosti vodní páry a vodíku. Znázorněna je při pokuse zjištěná skutečná křivka výtěžku vodíku a křivka výtěžku vodíku vypočtená. Křivka $s_H = 0$ byla určena při pyrolýze benzínu za přítomnosti vodní páry v molárním poměru 2,78 (což odpovídá 50 % hmotnostním), to znamená na základě údajů o výtěžcích získaných při rozkladu benzínu. Ostatní, silnou čarou provedené křivky, představují skutečné výtěžky vodíku při molárním poměru vodíku 0,22, 0,45, 0,90 a 1,85 a molárním poměru vodní páry 2,56, 2,35, 1,78 a 0,92, přičemž zůstává zachován teplotní a tlakový režim, zobrazený na obr. 1. Tenkou čarou zakreslené (horní) křivky byly získány tak, že se k přidávanému množství vodíku připočítává ještě jeho výtěžek při pyrolýze (spodní křivka). Rozdíl mezi tímto způsobem vypočtenými křivkami výtěžku a křivkami získanými bezprostředním měřením odpovídá šrafované oblasti a udává množství vodíku přijímané reakčními produkty. Jak je z obr. 2 patrné, přijímá spotřeba vodíku během pyrolýzy charakteristickou formu. Zpočátku rozkladu je spotřeba vodíku značná, při asi 80% konverzi je minimální a při dalším pokračování pyrolýzy opět stoupá. Spotřeba vodíku závisí také na molárním poměru vodík:benzín. Při 95% konverzi například platí:

dávkování vodíku	0,22	0,45	0,90	1,85
(mol H_2 /mol benzínu)				
spotřeba vodíku	0,0017	0,0024	0,0032	0,0080
(kg H_2 /kg benzínu)				

Obr. 3 ukazuje účinek vodíku na výtěžky ethanu, ethylenu a propylenu, zatímco na obr. 4 jsou znázorněny křivky výtěžků butylenu, butadienu a pentenu při pyrolýze benzínu zředěného vodíkem a vodní párou.

Pokusy provedené v souvislosti s pyrolýzou benzínu za přidavku vodní páry a vodíku a/nebo methanu ukázaly, že vodík má také v množstvích, která jsou podstatně nižší, než je uváděno v odborné literatuře, takový příznivý účinek, že je možno této metody využít při průmyslově prováděné pyrolýze.

Byly zjištěny tyto bezprostřední účinky:

a) Vodík v malé míře zvyšuje rychlost rozkladu benzínu (uhlovodíků), tj. když se pyrolýza provádí za jinak stejných podmínek, může se v přítomnosti vodíku dosáhnout vyšší konverze.

b) Přídavkem vodíku se podstatně zvýší výtěžek methanu, ethanu, propanu, ethylenu, propylenu, butylenu a butadienu (tak například při 95% konverzi a molárním poměru vodík:benzén 0,45 činí relativní procentový vzrůst výtěžku ve srovnání se známým stavem techniky v případě methanu 9,2 %, ethanu 39,4 %, propanu 51,1 %, ethylenu 7,6 %, propylenu 10,9 %, butylenu 15,3 % a butadienu 10,6 %), zatímco množství acetyleny, kapalných olefinů a diolefinů, benzeny, toluenu a těžkých aromatů značně poklesnou (výtěžek benzeny například o 24,6 rel. %). Změny v rozdělení produktů, nastávající přídavkem vodíku, které jsou pro šest nejdůležitějších produktů znázorněny na obr. 3 a 4, mohou být ve shodě se spotřebou vodíku, znázorněnou na obr. 2, dobře interpretovány na základě elementárních kroků probíhajících při řetězové reakci volných radikálů.

c) Bylo zjištěno, že namísto vodíku je možno použít takových vodíkových frakcí, které obsahují methan. Jejich účinek je prakticky identický účinku vodíku, pokud se v obou případech přidává stejné množství vodíku, vztaženo na benzin.

Dále byly zjištěny následující nepřímé účinky:

a) Tím, že vlivem přídavku vodní páry a vodíku a/nebo methanu podstatně stoupnou výtěžky ethanu a propanu (o asi 40 až 50 rel. %), nastává další možnost zvýšení výtěžků ethylenu a propylen. Získaná dodatečná množství ethanu a propanu a jiných nezhodnocených produktů se mohou opět pyrolyzovat ve zvláštní peci nebo společně s výchozími uhlovodíky, přičemž například z ethanu se může vyrobit ve výtěžku 78 kg/100 kg ethylen, z propanu se vyrobí ve výtěžku 40 až 43 kg/100 kg ethylen a ve výtěžku 11 až 13 kg/100 kg propylen.

b) Při dávkování vodíku a/nebo methanu se může množství vodní páry snížit. Tento fakt způsobuje šetření energie při výrobě páry, její kondenzaci a zpracování kondenzátu.

c) Vzhledem k vyšším výtěžkům methanu stoupá množství topného plynu na úkor obtížněji zhodnotitelných těžkých kondenzátů (topný olej).

d) Vzhledem ke snížení podílu acetyleny a kapalných olefinů a diolefinů je také množství uhlovodíků, odstraňovaných v průběhu zpracování selektivní hydrogenací, nižší, což je spojeno se snížením provozních nákladů.

e) Snížením výtěžku těžkých aromátů se také sníží rychlost tvorby koksu, což prodlužuje dobu využitelnosti pyrolýzní pece (doba provozu pece mezi dvěma čištěními).

f) Přídavkem vodíku a/nebo methanu se zvýší množství pyrolýzních plynů, jejich hustota však poklesne. To má za následek vyšší spotřebu energie při komprimaci a zpracování těchto pyrolýzních plynů.

Na základě pokusů bylo zjištěno, že při zvýšení množství (molárního nebo hmotnostního poměru, vztaženého na benzin) zředovacích činidel vodíku a/nebo methanu, výtěžky některých produktů, například methanu, ethanu, benzenu a toluenu rozhodně a rovnoměrně stoupají, zatímco v případě jiných produktů, například ethyleny a propyleny, způsobí již přídavek nepatrného množství vodíku (0,0025 až 0,012 kg/kg) podstatné zvýšení výtěžku a strmost vzrůstu výtěžku při dalším zvyšování množství vodíku klesá.

Předložený vynález je tedy založen na poznatku, že je možno dosáhnout význačného vzrůstu výtěžku nejdůležitějších konečných produktů, jako je ethylen a propylen, a také výše uvedených přímých a nepřímých výhodných účinků již za použití podstatně menšího zředění vodíkem, než je v literatuře popsanych 0,03 kg/kg (molární poměr 1,5), totiž za použití zředění v rozmezí 0,0025 až 0,012 kg/kg, účelně 0,004 až 0,01 kg/kg (vodík/uhlovodík) tak, že se vodík zčásti nahradí vodní parou a/nebo methanem a ve zvýšeném množství odpadáající ethan a propan a ostatní bezcenné produkty (například frakce se 4 uhlíkovými atomy prostá butadienu a/nebo frakce s 5 uhlíkovými atomy prostá isoprenu a/nebo frakce pyrobenzinu prostá aromátů) se ve zvláštní pyrolýzní peci nebo společně ve směsi s výchozími uhlovodíky (benzinem) rozloží na ethylen a propylen.

Dále jsou uvedeny tři možné varianty provedení způsobu podle předloženého vynálezu. Podle první varianty se k výchozím uhlovodíkům (benzinu) přidává vodní pára a vodík obsahující asi 15 % methanu, pocházející z dělicího zařízení zařazeného za pyrolýzní peci, nebo vodík pocházející z vnějšího zdroje a získaná směs se vede do pyrolýzéry, kde se rozloží až na požadovaný konverzní stupeň. Po oddělení vodní páry se reakční produkt v dělicím zařízení rozdělí na jednotlivé produkty. Vzniklý ethan a propan se vedou do zvláštního pyrolýzéry, kde zreagují na ethylen a propylen a při této reakci vznikající směs se spojí s reakční směsí vznikající v prvním pyrolýzéry a spojené reakční směsi se podrobí společně dělení. Uhlovodíková frakce se 4 uhlíkovými atomy zbavená butadienu a/nebo uhlovodíková frakce s 5 uhlíkovými atomy zbavená isoprenu a/nebo frakce pyrobenzinu zbavená aromátů se vedou na vstup prvního pyrolýzéry a/nebo se přidávají ve vhodném nástřikovém místě k výchozím uhlovodíkům (benzinu) a s těmito se znovu pyrolyzují.

Další varianta způsobu se odlišuje od předcházející tím, že se zde neprovádí pyrolýza ethanu a propanu ve zvláštní pyrolýzní peci, nýbrž se tyto plyny přimísí k výchozím uhlovodíkům a s nimi společně se pyrolyzují.

Třetí varianta způsobu se liší od první varianty v tom, že se zde frakce se 4 uhlíkovými atomy zbavená butadienu a/nebo frakce s 5 uhlíkovými atomy zbavená isoprenu a/nebo frakce pyrobenzinu zbavená aromátů zavádí do ethanové pyrolýzní pece (na vstupu a/nebo ve zvoleném nástřikovém místě) a zde se podrobí společně pyrolýze.

K objasnění způsobu podle předloženého vynálezu slouží osm příkladů provedení, které jsou shrnuty v následujících tabulkách 1 a 2. Příklady 1 a 6 se týkají známých způsobů, ostatní příklady představují různé formy provedení způsobu podle předloženého vynálezu. V tabulce 1 je uvedena kompletní hmotová bilance pyrolýzy (benzin:vodní pára = 2,78, teplotní a tlakový profil podle obr. 1), vztažená na 100 kg benzínu, pro případ 95% konverze. Data byla zjištěna z křivek, zobrazujících výtěžky jako funkci konverze (obr. 3 a 4) odečtením hodnot výtěžků odpovídajících stupni rozkladu 0,95 ($\ln \frac{1}{1-x} = 3$). Podobným způsobem se může pro všechny ostatní stupně konverze určit kompletní materiálová bilance.

Příklad 1 (tabulka 1, sloupec 1) udává materiálovou bilanci pro pyrolýzu benzínu prováděnou za přítomnosti vodní páry a slouží jako srovnávací příklad známého stavu techniky. (Poměrně nepatrné výtěžky ethylenu a vysoké výtěžky butadienu a benzenu souvisí s neobvykle vysokým obsahem naftenů ve zkoušeném benzínu.) Sloupce 2 až 4 tabulky 1 se týkají pyrolýzy benzínu způsobem podle vynálezu při molárním poměru zředování vodíkem 0,22; 0,45 a 0,90. V tabulce jsou pro ethylen uvedeny vždy dva údaje. Příklad 5 v tabulce 1 se vztahuje na údaje pyrolýzy prováděné za dodržení shora uvedených parametrů pro případ směsi benzínu a 7 % hmotnostních C_4 -frakce (obsahující 46 % butanu), při $s_v = 2,35$ mol vodní páry/mol uhlovodíku a 0,45 vodíku/mol uhlovodíku. Menší číselná hodnota značí v tabulce 1 výtěžek ethylenu, který se vytvoří bezprostředně z benzínu, zatímco vyšší, podtržená číselná hodnota značí celkovou sumu množství ethylenu, získaného pyrolýzou benzínu a ethylenu, získaného rozkladem vzniklého ethanu. (Zpětné vedení propanu a jiných produktů umožňuje další zvýšení výtěžku ethylenu a propylenu.)

Příklady, shrnuté v tabulce 1, ukazují pomocí číselných hodnot, které se rozprostírají přes celé produkční spektrum, jak výhodný je způsob podle předloženého vynálezu pro změnění složení produktů, obzvláště pro zvýšení výtěžků ethylenu a propylenu.

Jak je doloženo v příkladu 5, je možno C_4 -frakci s obsahem olefinu výhodně pyrolyzovat spolu s benzinem v přítomnosti vodíku. Výtěžek ethylenu (přepočtený na celkové množství benzínu + C_4 -frakce) je o 7 až 9 % vyšší, výtěžek propylenu je o 10 % vyšší, množství těžkých aromatických uhlovodíků je o 14 % nižší než při pyrolýze prováděné v přítomnosti vodní páry.

V tabulce 2 (příklady 6 až 8) je uvedena materiálová bilance pyrolýzy benzínu s kapacitou ethylenu 250 000 tun ethylenu za rok a 137 000 tun propylenu za rok, počítaje v to i pyrolýzu vytvořených 36 000 tun ethanu a další využitelné produkty.

Příklady 7 a 8 se týkají způsobu podle vynálezu, to znamená způsobu, kdy se do benzínu přidává vodík v molárním poměru (vztaženo na benzin) 0,2 a 0,5.

Příklady 7 a 8 mají rovněž za základ pyrolýzu benzínu stejné kvality v množství 965 000 tun za rok.

Podle postupu podle příkladu 7 se při pyrolýze tohoto množství benzínu používá 4 632 tun vodíku a 444 865 tun vodní páry (což je ročně asi o 42 000 tun méně než v případě známého postupu). Z uvedeného množství vodíku se 1 447 tun zabuduje do produktů, zbylé množství se může po oddělení recirkulovat ve formě směsi vodíku a methanu znovu do pyrolýzy. Tímto způsobem se může ročně vyrobit asi 267 600 tun ethylenu a 151 000 tun propylenu (také zde

je započten výtěžek ethylenu, získaného pyrolýzou odpadávajícího množství ethanu). Vyšší produkce ethylenu činí tedy ročně 17 400 tun a vyšší produkce propylenu činí ročně 13 900 tun. Kromě toho se ročně vyrobí o 1 900 tun více butylenu, o 2 900 tun více butadienu, o 5 100 tun methanu a o 1 100 tun více propanu. Další úsporu představuje to, že se ročně vyrobí o 96 tun acetyleny a o 4 600 tun kapalných olefinů a diolefinů méně, protože tyto látky se musí z produktu odstraňovat selektivní hydrogenací. Také množství aromátů a těžkých aromátů je nižší (množství benzenu například o 10 700 tun a množství těžkých aromátů o 4 000 tun). Toto přináší tu výhodu, že úměrně k tomu je také nižší množství koksu, který se usazuje v pyrolýzní peci a v následujících zařízeních. Tím se prodlouží doba provozu mezi dvěma cykly čištění daného zařízení. Hmotnost pyrolýzních plynů je o 7 až 8 % rel. vyšší a jejich objem o 11 až 12 % rel. vyšší než při známém způsobu. To má za následek poněkud vyšší náklady na dělení a komprimaci těchto plynů.

Podle způsobu podle předloženého vynálezu, uvedeného v příkladě 8, se používá ročně 965 000 tun benzínu, 9 457 tun vodíku a 411 573 tun vodní páry (o 75 300 tun méně, než při známém způsobu). Skutečně spotřebované, to znamená do produktu zabudované množství vodíku činí 2 219 tun, zbytek se může po oddělení recirkulovat. Tímto způsobem se může pyrolýzou 965 000 tun benzínu a odpadávajícího ethanu vyrobit ročně asi 277 500 tun ethylenu a 156 000 tun propylenu. Produkce ethylenu je tedy ročně vyšší o 27 300 tun, produkce propylenu je vyšší o 20 900 tun. Dále se získá o 3 300 tun butylenu více, o 7 200 tun butadienu více, o 12 500 tun methanu více a o 2 100 tun propanu více. Množství vyrobeného acetyleny se sníží o 386 tun a množství vzniklých kapalných olefinů a diolefinů se sníží o 9 600 tun. Také zde poklesne množství vyrobených aromátů a těžkých aromátů (benzen o 23 100 tun, těžké aromáty o 6 200 tun). Těžké aromáty způsobují stejně jako v předchozím příkladě tvorbu koksu v pyrolýzním zařízení i v zařízeních následujících, takže snížením jejich množství se významně prodlouží doba provozu zařízení mezi dvěma následujícími čištěními. Hmotnost pyrolýzních plynů je o 13 až 14 % rel. vyšší a jejich objem je o 23 až 24 % vyšší, než v případě známého postupu.

Podle výhodné formy provedení způsobu podle předloženého vynálezu se tedy může výtěžek ethylenu zvýšit o 7 až 11 % rel. a výtěžek propylenu se zvýší o 10 až 15 % rel. To znamená v případě průmyslového závodu s roční kapacitou 250 000 tun ethylenu zvýšení produkce o 17 400, popřípadě 27 300 tun ethylenu a o 13 700, popřípadě 20 900 tun propylenu, ze stejného množství benzínu (v předloženém případě z 965 000 tun). Kromě toho má způsob ještě další výhody, které vyplývají z příkladů.

Nevýhodné je pouze to, že množství benzenu (lehkých aromátů) je nižší, a že je třeba dělit a komprimovat o 11 až 23 % rel. pyrolýzních plynů. Tyto nevýhody jsou však podstatně nižší než výhody dané vyššími výtěžky ethylenu a propylenu, snížením spotřeby vodní páry a snížením nákladů na selektivní hydrogenaci, dále prodloužením cyklu provozu pyrolýzní pece a ostatními příznivými změnami.

T a b u l k a 1

Materiálová bilance pyrolýzy benzínu podle dosavadního způsobu a způsobu podle vynálezu při 95% konverzi v kg produktu na 100 kg benzínu

Produkt	Známy způsob	Způsob podle vynálezu			
	1	2	3	4	5
	$s_v=2,78$	$s_v=2,56$	$s_v=2,35$	$s_v=1,78$	$s_v=2,35$
	$s_H=0$	$s_H=0,22$	$s_H=0,45$	$s_H=0,90$	$s_H=0,45$
vodík	0,83	1,16	1,58	2,43	1,22
methan	14,10	14,63	15,40	17,10	15,10
ethan	3,76	4,73	5,24	5,66	5,32
ethylen	23,00	24,04	24,76	24,95	24,33
	<u>25,93</u>	<u>27,73</u>	<u>28,76</u>	<u>29,36</u>	<u>28,32</u>

pokračování tabulky 1

Produkt	Známý způsob		Způsob podle vynálezu		
	1	2	3	4	5
	$s_v=2,78$ $s_H=0$	$s_v=2,56$ $s_H=0,22$	$s_v=2,35$ $s_H=0,45$	$s_v=1,78$ $s_H=0,90$	$s_v=2,35$ $s_H=0,45$
propan	0,43	0,54	0,65	0,68	0,72
propylen	14,20	15,64	16,37	16,35	15,63
acetylen	0,21	0,20	0,17	0,18	0,18
butany	0,67	0,68	0,70	0,86	1,22
butyleny	1,13	1,33	1,47	1,58	1,62
butadien	7,05	7,35	7,80	7,49	7,40
penteny	0,70	0,54	0,40	0,33	0,42
pentany	0,40	0,50	0,55	0,50	0,56
pentadieny	3,48	3,29	3,02	2,64	2,98
C ₆ -parafiny + nafteny	1,40	1,18	1,01	0,91	1,05
C ₆ -olefiny	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12
C ₆ -diolefinyl	1,10	0,97	0,88	0,63	0,83
C ₇ -parafiny + nafteny	0,87	0,71	0,55	0,50	0,50
benzen	9,75	8,64	7,35	7,04	7,98
C ₇ -olefiny + diolefiny	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
C ₈₋₁₀ -parafiny + olefiny + nafteny	0,80	0,69	0,60	0,50	0,63
toluen	6,70	5,76	5,34	5,03	5,50
xylen + ethylbenzen	2,65	2,31	2,12	1,91	2,16
styren	1,87	1,42	1,25	1,19	1,15
C ₉ -aromáty	2,70	2,38	2,22	1,96	2,62
C ₁₀ aromáty	2,05	1,64	1,41	1,36	1,75
Celkem	100,00	100,48	100,98	101,91	101,00
butyleny	1,13	1,33	1,47	1,58	
butadien	7,05	7,35	7,80	7,49	
penteny	0,70	0,54	0,40	0,33	
pentany	0,40	0,50	0,55	0,50	
pentadieny	3,48	3,29	3,02	2,64	
C ₆ -parafiny + nafteny	1,40	1,18	1,01	0,91	
C ₆ -olefiny	0,13	0,13	0,12	0,12	
C ₆ -diolefiny	1,10	0,97	0,88	0,63	
C ₇ -parafiny + nafteny	0,87	0,71	0,55	0,50	
benzen	9,75	8,64	7,35	7,04	
C ₇ -olefiny + diolefiny	0,02	0,02	0,02	0,01	
C ₈₋₁₀ -parafiny + olefiny + nafteny	0,80	0,69	0,60	0,50	
toluen	6,70	5,16	5,34	5,03	
xylen + ethylbenzen	2,65	2,31	2,12	1,91	
styren	1,87	1,42	1,25	1,19	
C ₉ -aromáty	2,70	2,38	2,22	1,96	

pokračování tabulky 1

Produkt	Způsob podle vynálezu			
	Známý způsob			
	1	2	3	4
	$s_v=2,78$ $s_H=0$	$s_v=2,56$ $s_H=0,22$	$s_v=2,35$ $s_H=0,45$	$s_v=1,78$ $s_H=0,90$
C ₁₀ -aromáty	2,05	1,64	1,41	1,36
Celkem :	100,00	100,48	100,98	101,91

T a b u l k a 2

Materiálová bilance pyrolýzy benzinu podle dosavadního způsobu a způsobem podle vynálezu při 95% konverzi benzinu.

	Známý způsob		Způsob podle vynálezu		
	6	7	8		
	proud	proud	změna v proudě	proud	změna v proudě
	t/rok	t/rok	t/rok	t/rok	t/rok
<u>Vsázka</u>					
benzin	965 000	965 000	-	965 000	-
vodík	-	4 632	+ 4 632	9 457	+ 9 457
vodní pára	486 843	444 865	-41 978	411 573	-75 270
<u>Produkty</u>					
vodík	8 009	11 194	- 1 447	15 247	- 2 219
methan	136 065	141 179	+ 5 114	148 610	+12 545
ethan	36 284	45 644	+ 9 360	50 566	+14 282
ethylen	221 950	231 986	+10 036	238 934	+16 984
	<u>250225</u>	<u>267 595</u>	<u>+17 370</u>	<u>277 534</u>	<u>+27 309</u>
propan	4 149	5 211	+ 1 062	6 272	+ 2 123
propylen	<u>137 030</u>	<u>150 926</u>	<u>+13 896</u>	<u>157 970</u>	<u>+20 940</u>
acetylen	2 026	1 930	- 96	1 640	- 386
butany	6 465	6 562	+ 97	6 755	+ 290
butyleny	10 904	12 834	+ 1 930	14 185	+ 3 281
butadien	68 032	70 927	+ 2 895	75 270	+ 7 238
penteny	6 755	5 211	- 1 544	3 860	- 2 895
pentany	3 860	4 825	+ 965	5 307	+ 1 447
pentadieny	33 582	31 748	- 1 834	29 143	- 4 439
C ₆ -parafiny					
+ nafteny	13 510	11 387	- 2 123	9 747	- 3 763
C ₆ -olefiny	1 255	1 255	-	1 158	- 97
C ₆ -diolefiny	10 615	9 361	- 1 254	8 492	- 2 123
C ₇ -parafiny					
+ nafteny	8 396	6 852	- 1 544	5 308	- 3 088
benzen	94 088	83 376	-10 712	70 928	-23 160
C ₇ -olefiny					
+ diolefiny	193	193	-	193	-
C ₈₋₁₀ -parafiny					
+ olefiny + nafteny	7 720	6 659	- 1 061	5 790	- 1 930
toluen	64 655	55 584	- 9 071	51 531	-13 124
xylen + ethylbenzen	25 573	22 292	- 3 281	20 458	- 5 115

pokračování tabulky 2

	Známy způsob		Způsob podle vynálezu		
	6	7	8		
	proud t/rok	proud t/rok	změna v proudu t/rok	proud t/rok	změna v proudu t/rok
styren	18 046	13 703	- 4 343	12 063	- 5 983
C ₉ -aromáty	26 055	22 967	-3 088	21 423	- 4 632
C ₁₀ -aromáty	19 783	15 826	-3 957	13 607	- 6 176
Celkem:	965 000	969 632	-	977 457	-

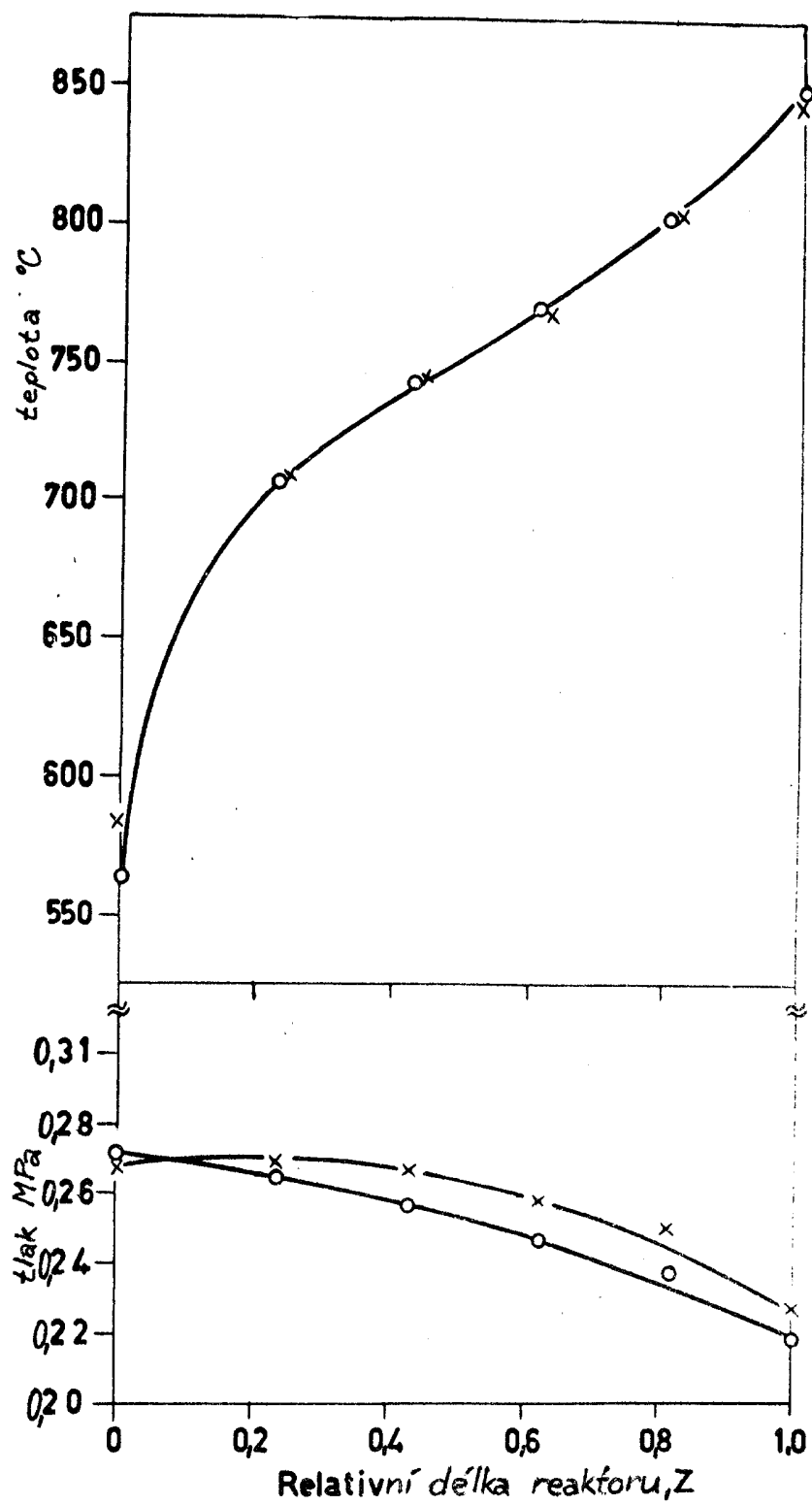
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zvýšení produkce olefinů, zejména ethylenu, při pyrolýze uhlovodíků v kapalně a/nebo plynné fázi za současného přidávání vodní páry a vodíku a/nebo vodíkové frakce obsahující metan, vyznačující se tím, že se ředidlo, kterým je vodní pára a vodík a/nebo vodíková frakce obsahující metan mísí s uhlovodíky na vstupu do pyrolýzního reaktoru, při hmotnostním poměru ředidla a uhlovodíků 0,0025 až 0,012, s výhodou 0,004 až 0,01, přičemž množství vodní páry se snižuje o hodnotu odpovídající molárnímu poměru vodíku a/nebo vodíkové frakce obsahující metan k uhlovodíkům a ethan a popřípadě propan a/nebo jiné, dalším zpracováním nezhodnotitelné produkty, což jsou látky, které se všechny tvoří ve zvýšené míře v důsledku přidávání vodíku, se mísí s výchozími uhlovodíky a společně nebo odděleně pyrolyzují v pyrolýzním reaktoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako ředidla používá vodíkové frakce obsahující metan získané při dělení pyrolýzních plynů.

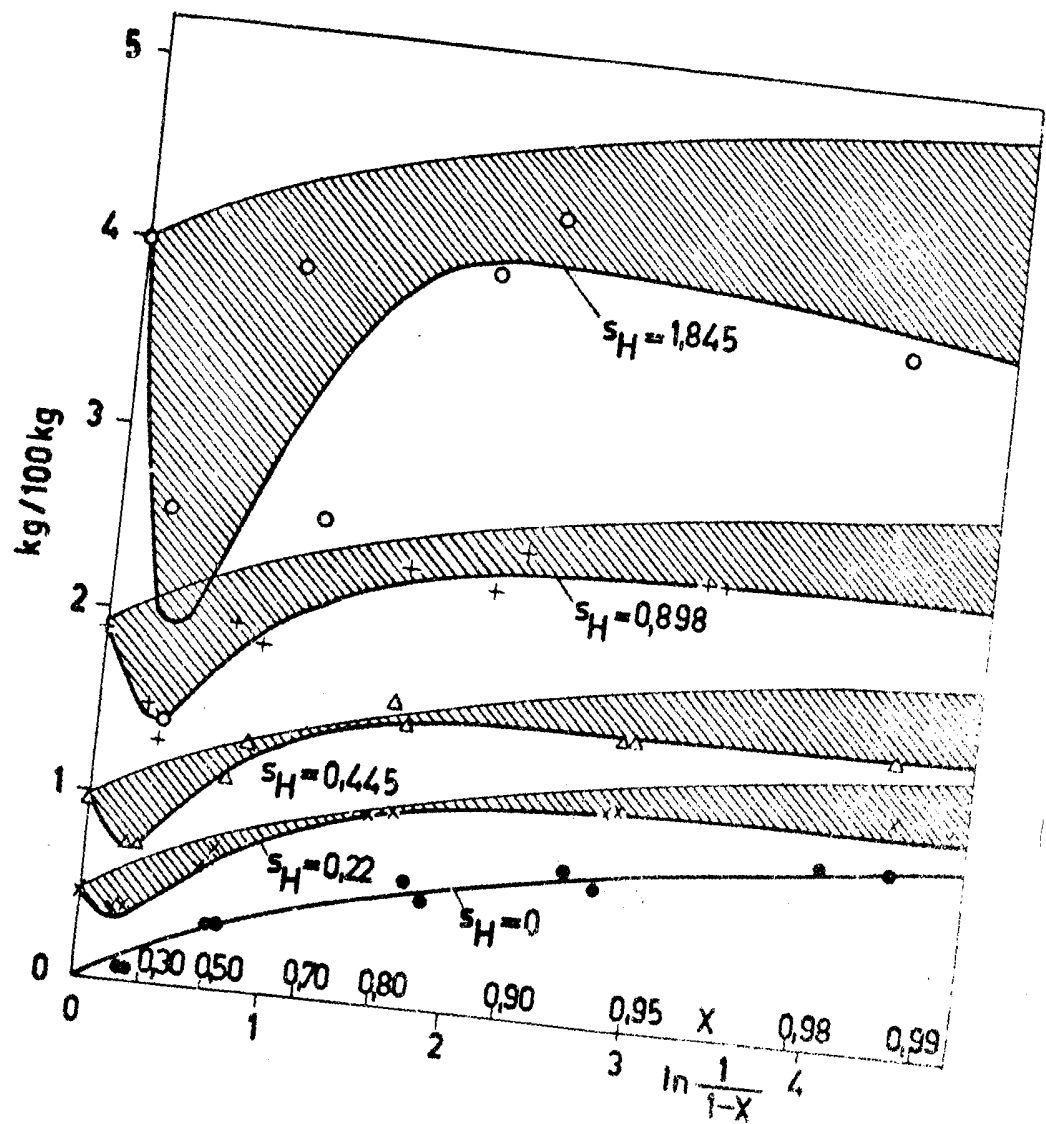
4 výkresy

256887



Obr. 1

256887



Obr. 2

