

7

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54570

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 19/01

Zgłoszono: 25.III.1964 (P 104 120)

Pierwszeństwo: 03.IV.1963 Francja

MKP C 07 c 44/02

Opublikowano: 18.III.1968

UKD

Właściciel patentu: Office National Industriel de l'Azote, Tuluza (Francja)

Sposób wytwarzania gazów bogatych w etylen i propylen

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gazów bogatych w etylen i propylen, a mianowicie konwersji gazowych lub ciekłych węglowodorów będących lekkimi frakcjami destylacji ropy naftowej, zawierającymi do 8 atomów węgla w cząsteczce, drogą krakowania katalitycznego w obecności pary wodnej, w węglowodory nienasycone.

Znane są metody prowadzenia tego rodzaju konwersji w sposób ciągły, polegające na tym, że produkty wyjściowe przepuszcza się przez rury ogrzewane z zewnątrz, przy czym stosuje się niskie temperatury konwersji, ażeby nie następowało tworzenie się sadzy. Sposoby te mają jednak tę wadę, że wytworzone gazy zawierają znaczną ilość skraplających się produktów ubocznych, o niewielkiej ilości węglowodorów aromatycznych.

Francuski opis patentowy nr 1.059.418 podaje sposób i urządzenie do wytwarzania mieszanin gazowych, zawierających olefiny bogate w etylen i propylen, przy czym sposób ten jest cykliczny i konwersję prowadzi się w obecności katalizatora i przy zastosowaniu pary. W metodzie tej produktem wyjściowym są ciężkie frakcje destylacji ropy naftowej, jak olej gazowy lub olej napędowy. Sposób ten eliminuje niedogodność związaną z tworzeniem się sadzy i umożliwia prowadzenie

2
procesu w wysokich temperaturach. Nie można go jednak stosować do konwersji wspomnianych wyżej lekkich frakcji gazowych lub ciekłych, zawierających do 8 atomów węgla w cząsteczce, gdyż znacznie trudniej je krakować z wysoką wydajnością, niż oleje ciężkie.

Stwierdzono, że w przypadku stosowania — cienkiej warstwy katalizatora, wyżej opisany proces cykliczny następuje w zastosowaniu do frakcji lekkich te same trudności, co proces ciągły, a mianowicie wytworzone tą metodą gazy zawierają, niezależnie od temperatury w jakiej odbywała się konwersja, znaczne ilości skraplających się produktów, stanowiących głównie mieszaninę składającą się w mniejszym lub większym stopniu z nieprzereagowanych związków wyjściowych i z węgla wodorów aromatycznych. Tego rodzaju produktów nie można zwracać do obiegu i trudno je w ogóle wykorzystać.

Jeżeli przedłuża się czas kontaktu węglowodorów z parą wodną w złożu katalizatora, eliminuje się tę wadę lecz wówczas zmniejsza się znacznie wydajność procesu.

W poniższej tabeli podano przeciętny skład skraplających się produktów i ich gęstość w temperaturze 15°C jako funkcję stosunku kondensatu do produktu wyjściowego.

% wagowy kondensat materiał wyjściowy	38,1%	24%	18%	16%
Skład kondensatu:				
Związki aromatyczne	39,3	66,7	34,6	98,6
Związki olefinowe	16,8	6,9	5,1	1,4
Związki parafinowe	43,9	26,4	10,3	
gęstość	0,738	0,783	0,811	0,832

Sposób według wynalazku pozwala na uniknięcie wyżej opisanych niedogodności, przez zastosowanie stosunkowo grubej warstwy katalizatora, o stosunku wysokości warstwy do średnicy 0,5—1,2, najkorzystniej 0,7—0,9. Tak dobrana grubość katalizatora pozwala na uzyskanie, nawet przy znacznych szybkościach objętościowych, produktów gazowych o nieznacznej zawartości skraplających się węglowodorów.

Jako katalizatory stosuje się według wynalazku trudno topliwe produkty, takie jak krzemiany, gliny, glinokrzemiany, albo też tlenki metali drugiej i/lub trzeciej grupy okresowego układu pierwiastków, jak tlenek magnezu i/lub tlenek glinu, w postaci ziaren o średnicy 10—20 milimetrów.

Temperatury prowadzenia reakcji wynoszą 700—900°C. Dobranie właściwej temperatury zależy od żadanego stosunku wagowego etylenu do propylenu w produkcie końcowym. Dla danej prędkości objętościowej, wynoszącej na przykład 650—1000 kg lekkiej benzyny poddawanej konwersji, na 1 m³ masy katalizatora o warstwie wysokości 1 metra, stosunek wagowy etylenu do propylenu w otrzymanej mieszaninie gazów zwiększa się ze wzrostem temperatury od wartości 1 do 5, podczas gdy zmniejsza się zawartość kondensujących produktów ubocznych. W przypadku natomiast równoczesnego zwiększania zarówno prędkości objętościowej jak i temperatury, uzyskuje się węglowodory nienasycone ze stałą wydajnością.

W zależności od temperatury prowadzonej konwersji, stosunek wagowy pary wodnej do węglowodoru, który zresztą jest niezależny od rodzaju materiału wyjściowego, wynosi 0,5—1,5. Stosowana w procesie według wynalazku para odgrywa zasadniczą rolę, gdyż przez zmniejszenie ciśnienia cząstkowego poddanego jej działaniu węglowodoru ułatwia proces odwodorniania i reakcję rozerwania łańcuchów bocznych, zapewnia ochronę produktów reakcji i ogranicza zachodzenie reakcji ubocznych oraz tworzenie się sadzy. Korzystne jest w pewnych przypadkach prowadzenie procesu według wynalazku dwustopniowo. Otrzymuje się wówczas gaz końcowy, w którym stosunek etylenu do propylenu jest bliski jedności, i który zawiera małą ilość kondensatu, o znacznej zawartości węglowodorów aromatycznych.

Sposób dwustopniowego prowadzenia konwersji polega na zachowaniu w obydwóch stadiach analogicznych warunków odnośnie rodzaju i rozmiarów złoża, kondensatu oraz ilości pary, lecz przy stosowaniu różnych temperatur, a mianowicie w pierwszym stadium stosuje się temperatury bliskie dolnej granicy (700°C), a w drugim — górnej gra-

nicy (900°C) zakresu przewidzianego w sposobie według wynalazku. W pierwszym stadium otrzymuje się gaz zawierający 35—45% wagowych skraplających się produktów, które zawierają tylko około 40% węglowodorów aromatycznych (jak to podane jest wyżej w tabeli) i nie można ich z powrotem zawrócić do obiegu.

W drugim stadium poddaje się ten gaz konwersji w wyższej temperaturze bliskiej górnej dopuszczalnej według wynalazku granicy, w obecności pary, w stosunku wagowym takim samym jak poprzednio i wynoszącym 1,08 w złożu katalitycznym z tego samego katalizatora. Otrzymuje się końcowy produkt analogiczny do uzyskanego w pierwszej fazie o stosunkowo niedużej ilości skraplających się węglowodorów zawierających około 98% benzenu, toenu i ksylenu, a więc produktów dających się łatwo wykorzystać. Po połączeniu ze sobą otrzymanych w obu stadiach procesu produktów gazowych otrzymuje się gaz o zawartości ostatecznej propylenu wyższej niż ta, którą uzyskuje się w przypadku jednostopniowej konwersji produktu wyjściowego w wysokiej temperaturze.

Na rysunku znajduje się przykładowa postać urządzenia do zastosowaniu sposobu według wynalazku.

Urządzenie składa się w zasadzie z komory spalania 1, komory krakowania 2 oraz rekuperatora 3, połączonych ze sobą przewodami 4 i 5. Komora spalania i komora krakowania posiadają metalowe obudowy wyłożone wewnątrz ognioodporną cegłą izolacyjną. Komora spalania jest zaopatrzona u dołu w palnik 6 przeznaczony do wytwarzania, podczas stadium ogrzewania, gorących gazów utleniających, które doprowadzają złożo 7 katalizatora do pożądanej temperatury reakcji a równocześnie spalają zawierające węgiel osady pozostałe z poprzedniego cyklu operacyjnego. W górnej części komory krakowania 2 znajduje się palnik 8, przeznaczony do ewentualnego dostarczenia dodatkowego ciepła złożu 7 katalizatora. Gazy ogrzewcze opuszczają komorę krakowania 2 przewodem 5 i przechodzą przez rekuperator 3, gdzie oddają większą część swego ciepła, przed wyjściem na zewnątrz kominem 9, którego przysłona 10, jest podczas stadium ogrzewania otwarta. Rekuperator 3 umożliwia samowystarczalność procesu w zaopatrzenie w parę.

W następnym stadium procesu, produkt wyjściowy, ewentualnie wtryskuje się do przewodu 4 za pomocą pary poprzez wtryskiwacz 11, przy czym dodatkowo wprowadza się parę do komory spalania 1 w miejscu oznaczonym na rysunku liczbą 12, gdzie zostaje wstępnie podgrzana, przed połączeniem się z mieszaniną reakcyjną wprowadzaną do przewodu 4. Mieszanina węglowodorów i pary wodnej przechodzi z góry na dół przez złożo 7 katalizatora w komorze krakowania 2, a produkty reakcji, po przepłukaniu parą wodną wtryskiwaną do komory krakowania 2 w miejscu oznaczonym na rysunku liczbą 13, przechodzą przez rekuperator 3 i przewód 14 do dalszych, nie uwidocznionych na rysunku urządzeń oddzielających, przy czym przysłona 10 komina 9 jest zamknięta.

W celu uniknięcia zmieszania się gazów spaliny-
nowych zawierających wolny tlen i wyprodukowa-
nych gazów mających właściwości redukcyjne,
a także dla odzyskania wszystkiego gazu znajdu-
jącego się jeszcze w urządzeniu po zakończeniu
stadium, pomiędzy oboma fazami cyklu przepłu-
kuje się całe urządzenie za pomocą pary.

Podane niżej przykłady I—VI mają na celu wy-
jaśnienie bliższe wynalazku, bez ograniczenia jego
zakresu. Umożliwiają one ponadto wykazanie, że
ilość etylenu otrzymana z kilograma produktów
wyjściowych jest niezależna od rodzaju tych ostat-
nich, że stosunek etylenu do propylenu zmienia
się w szerokich granicach przez zmianę średniej
temperatury reakcji przy pozostawieniu niezmi-
nionych pozostałych parametrów oraz, że skrapla-
jące się produkty uzyskane nawet w najostrej-
szych warunkach pracy, składają się prawie wy-
łącznie z węglowodorów aromatycznych, dających
się łatwo zużytkować.

Przykłady VII i VIII natomiast mają na celu
wykazanie niepożądanych skutków, jakie pociąga
za sobą prowadzenie procesu w warunkach odbie-
gających od warunków podanych w sposóbie we-
dług wynalazku, przy czym w przykładzie VII
przedstawiono skutki wywołane zastosowaniem
zbyt cienkiej warstwy katalizatora, zaś w przy-
kładzie VIII — skutki zastosowania złoża kata-
lizatora o właściwej wysokości, lecz składającego
się z ziaren o zbyt dużej średnicy.

Elementarny cykl produkcyjny, w przykłado-
wych procesach trwa łącznie 6 minut, przy czym
czas ten rozłożony jest w sposób następujący:

faza produkcyjna	180 sekund
oczyszczanie parą	20 sekund
faza ogrzewania	150 sekund
oczyszczanie parą	10 sekund

Złoże katalizatora składa się z 1,2 m³ zaokrąglo-
nych ziaren tlenku magnezu o przeciętnej śred-
nicy 15 mm, złożonych w warstwę o wysokości
1 m.

Przykład I. Materiałem wyjściowym jest
frakcja gazowa C₃ pochodząca z destylacji ropy
naftowej i zawierająca objętościowo 80,4% pro-
panu, 19,4% etanu i 0,2% azotu. Ilość poddawa-
nego traktowania gazu zmieszanego z 1080 kg pary
wynosi 1000 kg/godzinę.

Skład i objętość produktów reakcji, uzyskanych
dla średnich temperatur konwersji wynoszących
815, 837, 855 i 865°C podane są w zamieszczonej
niżej tabeli:

Srednia temperatura konwersji (°C)	815	837	855	865
Skład wagowy (kg) 100 kg produktu wyj- ściowego				
H ₂	2,84	3,12	2,99	4,38
CH ₄	17,80	20,80	25,00	27,60
C ₂ H ₆	9,20	7,84	6,27	4,65
C ₂ H ₄	29,50	32,90	35,50	36,80
C ₃ H ₈	24,70	20,20	14,40	11,00
C ₃ H ₆	14,00	13,80	10,80	9,30
węgiel	1,96	1,34	4,04	6,07

Przykład II. Lekki destylat o gęstości d₁₅ =
= 0,879, zawierający 9 części na milion związków
siarki, poddaje się cyklicznej konwersji w tempe-
raturze wynoszącej 750—800°C. Frakcja ta, o tem-
peraturze wrzenia 56—105°C ma następujący skład
objętościowy:

węglowodory etylenowe	1,8%
węglowodory izoparafinowe	66,0%
węglowodory parafinowe	28,2%
węglowodory naftenowe	3,0%

Skład i ciężar produktów reakcji uzyskanych na
godzinę z 1000 kg tego destylatu, zmieszanego z
1080 kg pary, podane są w następującej tabeli:

Srednia temperatura konwersji (°C)	750	756	780	802,5
Skład wagowy (kg) 100 kg produktu wyj- ściowego				
H ₂	1,80	2,29	3,20	3,75
CH ₄	13,60	14,70	19,20	21,20
C ₂ H ₆	3,80	4,14	4,36	4,82
C ₂ H ₄	20,00	21,50	27,00	28,80
C ₃ H ₈	0,90	1,01	1,28	0,84
C ₃ H ₆	17,50	17,40	16,30	14,10
węglowodory C ₄	10,80	10,20	8,80	7,90
węglowodory skrapla- jące się	29,60	25,00	11,60	7,00
węgiel	2,00	3,76	8,26	11,89
stosunek C ₂ H ₄ / C ₃ H ₆	1,14	1,233	1,655	2,04

Przykład III. W warunkach opisanych w
poprzednim przykładzie poddaje się konwersji
lekką frakcję ropy naftowej o gęstości d₁₅ = 0,671,
zawierającą 223 części na milion związków siarki
i wrzącą w temperaturze 49—108°C.

Frakcja ta składa się objętościowo z 45,11%
węglowodorów parafinowych, 22,3% węglowodorów
naftenowych, 31,96% węglowodorów izoparafini-
nowych i 0,62% węglowodorów aromatycznych.

Przy temperaturach 740—822,5°C, uzyskuje się
następujące wyniki:

Srednia temperatura konwersji (°C)	740	775	785,0	792,0	805	822,5
Skład wago- wy (kg) 100 kg produktu wyj- ściowego						
H ₂	0,6	0,8	1,0	1,1	1,6	2,2
CH ₄	9,0	11,1	14,8	16,4	20,4	23,5
C ₂ H ₆	3,3	3,4	3,5	4,2	3,6	3,5
C ₂ H ₄	16,2	19,8	24,4	26,9	29,8	31,9
C ₃ H ₈	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
C ₃ H ₆	14,5	15,0	14,2	14,3	9,0	6,5
Węglowodory C ₄	12,2	11,4	9,4	8,0	6,2	5,0
Węglowodory skraplające się	39,2	33,6	26,6	20,9	20,1	15,6
Węgiel	4,4	4,6	5,6	7,5	8,4	11,0
Stosunek C ₂ H ₄ / C ₃ H ₆	1,116	1,32	1,72	1,88	3,3	4,3

Przykład IV. W warunkach opisanych w przykładzie II poddaje się konwersji lekką frakcję ropy naftowej z Kuwejt u o następujących właściwościach:

$$d_{15} = 0,668$$

zawartość związków siarki 34 części na milion
temperatura wrzenia: 44–108°C

skład objętościowy w procentach:

węglowodory parafinowe	52,23
węglowodory izoparafinowe	24,57
węglowodory naftowe	19,40
węglowodory aromatyczne	3,80

W zależności od temperatury zawartej w granicach od 750 do 822,5°C uzyskano następujące wyniki:

Srednia temperatura konwersji (°C)	750	770	790	797,5	822,5
Skład wagowy (kg) 100 kg produktu wyjściowego					
H ₂	0,90	1,30	1,60	2,10	2,84
CH ₄	9,70	13,00	15,80	18,30	21,05
C ₂ H ₆	3,60	4,30	4,20	4,20	4,42
C ₂ H ₄	18,70	23,80	27,20	30,00	32,00
C ₃ H ₈	0,10	0,20	0,20	0,20	0,24
C ₃ H ₆	16,60	18,10	16,90	14,00	9,62
Węglowodory C ₄	11,40	7,40	5,20	3,90	2,98
Węglowodory skraplające się	32,40	25,00	21,00	18,00	17,00
Węgiel	6,00	6,00	7,00	8,20	9,00
Stosunek $\frac{C_2H_4}{C_3H_6}$	1,25	1,315	1,01	2,14	3,33

Przykład V. Jako produkt wyjściowy stosuje się lekki destylat pochodzący z Hassi R'Mel, o gęstości $d_{15} = 0,714$, zawierający 13 części na milion związków siarki i którego krzywa destylacji mieści się w granicach od 32 do 198°C.

W warunkach procesu takich samych jak w przykładzie II otrzymuje się wyniki podane w następującej tabeli:

Srednia temperatura konwersji (°C)	772,5	775	780	785	802,5	827,5
Skład wagowy (kg) 100 kg produktu wyjściowego						
H ₂	0,95	1,01	1,27	1,20	1,45	1,71
CH ₄	10,84	12,15	13,68	14,33	16,87	18,65
C ₂ H ₆	2,43	3,27	3,59	3,70	3,34	3,08
C ₂ H ₄	22,01	23,00	26,20	27,03	29,52	31,00
C ₃ H ₈	0,77	1,08	0,56	0,51	0,36	0,31
C ₃ H ₆	11,35	11,60	10,97	11,98	9,81	8,01
Węglowodory C ₄	9,82	9,66	8,58	7,72	6,05	5,02
Węglowodory skraplające się	36,05	34,92	29,60	25,75	20,35	16,38
Węgiel	2,77	3,09	5,55	8,37	12,25	15,82
Stosunek $\frac{C_2H_4}{C_3H_6}$	1,94	1,93	2,39	2,26	3,00	3,88

Przykład VI. Z porównania podanych wyżej przykładów II–V wynika, że prowadząc proces w temperaturze rzędu 750°C, uzyskuje się na tonę przerobionego destylatu około 300 do 400 kg skraplających się produktów, które zawierają 35–40% węglowodorów aromatycznych.

Te trudne do zużytkowania produkty uboczne poddaje się dalszej konwersji w drugim etapie krakowania, identycznym z pierwszym, lecz prowadzonym w wysokiej temperaturze. Otrzymuje się wówczas dodatkową ilość gazu bogatszego w propylen i o niewielkiej zawartości skraplających się produktów, które zawierają około 98% węglowodorów aromatycznych.

I tak na przykład poddając skraplające się produkty uzyskane sposobem opisanym w przykładzie IV w temperaturze 750°C z lekkiego destylatu z Kuwejt u, dalszej obróbce, prowadzonej w temperaturze rzędu 810°C uzyskuje się na 324 kg produktu wyjściowego:

7,9 kg	H ₂
44,5 kg	CH ₄
10,2 kg	C ₂ H ₆
60,0 kg	C ₂ H ₄
30,0 kg	C ₃ H ₈
1,7 kg	C ₃ H ₆

oraz 128,7 kg produktów skraplających się, zawierających 98% węglowodorów aromatycznych.

Gdy się połączy produkty reakcji z wytworzoną uprzednio mieszaniną gazową, wówczas okazuje się, że ze 1000 kg lekkiego destylatu z Kuwejt u, poddanego konwersji w dwóch kolejnych stadiach krakowania w temperaturze 750°C i 810°C w obecności ogólnej ilości pary wynoszącej 1425 kg, otrzymuje się produkt końcowy odpowiadający następującemu składowi wagowemu:

169,0 kg	H ₂
141,5 kg	CH ₄
46,2 kg	C ₂ H ₆
247,0 kg	C ₂ H ₄
196,0 kg	C ₃ H ₈
2,7 kg	C ₃ H ₆
130,5 kg	węglowodorów C ₄
128,7 kg	kondensatu zawierającego 98% węglowodorów aromatycznych

$$\frac{C_2H_4}{C_3H_6} = 1,26$$

Węgli: 80,5 kg

Przykład VII. W przykładach I–VI stosunek wysokości warstwy katalizatora do średnicy warstwy wynosi około 0,8, a przeciętna średnica ziarna wynosi 15 mm.

Przez obniżenie tego stosunku do 0,334 (średnica warstwy jest taka sama — 1,24, lecz wysokość jest zmniejszona do 0,4) i stosując takie same ilości destylatu i pary wodnej (400 kg/godz. destylatu lekkiego, opisanego w przykładzie II, oraz 432 kg/godz. pary) otrzymuje się w tych samych warunkach przepływu i temperatury więcej skraplających się produktów, a mniej węglowodorów etyle-

nowych. Stosując temperaturę 760°C, otrzymano następujące wyniki w kilogramach na 100 kg produktu wyjściowego:

H₂ — 2,18, CH₄ — 13,32, C₂H₆ — 3,75, C₂H₄ — 19,30, C₃H₈ — 0,92, C₃H₆ — 15,78 węglowodory z C₄ — 9,25, węglowodory dające się skraplać — 32,09, węgiel — 3,41

$$\text{stosunek } \frac{C_2H_4}{C_3H_6} = 1,22$$

Przykład VIII. Przyjmując stosunek wysokości warstwy katalizatora do jej średnicy taki jak w przykładach I—VI (0,8) przy wymiarach ziaren wynoszących 30 mm, otrzymuje się prowadząc konwersję w temperaturze 785°C z 1000 kg/godzinę destylatu z przykładu II oraz 1080 kg/godzinę wodnej pary więcej skroplin, a mniej węglowodorów etylenowych, tak jak w poprzednim przykładzie. Skład wagowy otrzymanych produktów jest następujący (w kilogramach na 100 kg produktu wyjściowego): H₂ — 2,89, CH₄ — 17,37, C₂H₆ — 3,95, C₂H₄ — 24,33, C₃H₈ — 1,16, C₃H₆ — 14,75, węglowodory z C₄ — 7,96 węglowodory dające się skraplać — 20,12, węgiel — 7,42.

$$\text{stosunek } \frac{C_2H_4}{C_3H_6} = 1,65$$

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania gazów bogatych w etylen i propylen z gazowych lub ciekłych węglowodorów lekkich frakcji ropy naftowej, zawierających do 8 atomów węgla, w obecności pary wodnej i katalizatora, w obiegu kołowym, stosując w każdym cyklu obiegu po stadium ogrzewania i przed stadium konwersji przepłukiwanie parą wodną, **znamienny tym**, że konwersję węglowodorów prowadzi się w temperaturze 700—900°C, przy stosunku wagowym pary wodnej do węglowodorów wynoszącym 0,5—1,5 w obecności katalizatora z materiału trudnotopliwego, takiego jak krzemiany, gliniany, glino-krzemiany lub tlenki magnezu albo glinu, w postaci ziaren o średnicy 10—20 mm w złożu, którego stosunek wysokości do średnicy wynosi 0,5—1,2 i otrzymane jako produkty uboczne skraplające się węglowodory o niskiej zawartości węglowodorów aromatycznych ewentualnie poddaje się ponownie konwersji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku stosowania dwustopniowej konwersji, pierwszą konwersję prowadzi się w temperaturze rzędu 750°C a drugą — w temperaturze rzędu 810°C, zachowując pozostałe warunki takie same.

