

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

69 921

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,19/01

Zgłoszono: 28.X.1970 /P 144 097/

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c. 3/28

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 16.04.1974

Twórcy wynalazku: Stefan Zimniewicz, Werner Kuszka, Henryk
Pilarczyk, Kazimierz Kaliński, Melania
Szóstak, Andrzej Demitrow

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne Blachownia,
Kędzierzyn /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ETYLENU PRZEZ PIROLIZĘ WĘGLOWODORÓW

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększenia wydajności etylenu w procesie pirolizy węglowodorów.

Znanych dotychczas jest cały szereg procesów pirolizy węglowodorów stosowanych do otrzymywania olefin. Poza etylenem i propylenem w ilościach zależnych od stosowanego surowca w procesach tych otrzymuje się wodór, metan, etan, propan, nasycone i nienasycone węglowodory C_4 oraz węglowodory wyżej wrzące i koks.

We wszystkich znanych procesach pirolizy dąży się do maksymalnej wydajności pożądanego węglowodoru olefinowego oraz do całkowitego zagospodarowania wszystkich produktów ubocznych.

Dotychczas z powodu braku możliwości zastosowania niektórych produktów popirolitycznych jako surowców dla syntezy chemicznej używa się je w charakterze paliw co nie jest ekonomicznie opłacalne.

Znane są sposoby utylizacji produktów ubocznych. W praktyce przemysłowej stosowany jest recykl mieszaniny węglowodorów o znacznej zawartości mniej pożądaných olefin do pieców pirolitycznych. Takie postępowanie stanowi poważ-

ne utrudnienie prowadzenia procesu pirolizy ze względu na skłonności węglowodorów olefinowych do polimeryzacji i tworzenia koksu, na ściankach rur lub reaktora.

Według opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1.051.478 uboczne nienasycone produkty pirolizy poddaje się uwodornieniu za pomocą czystego wodoru, a następnie rozdziela produkty uwodornienia i zwraca do procesu pirolizy.

Zastosowanie w powyższym procesie czystego wodoru do uwodornienia olefin, którym często zakłady nie dysponują w nadmiarze i konieczność rozdzielenia produktów uwodornienia przed poddaniem ich procesowi pirolizy wiąże się z potrzebą dodatkowej ilości aparatów a ponadto wysoka cena wodoru wpływa na podwyższenie kosztu procesu.

Celem wynalazku było poprawienie dotychczasowej ekonomiki procesu pirolizy, to jest uzyskanie maksymalnej możliwej do osiągnięcia ilości etylenu oraz zagospodarowania ubocznych frakcji popirolitycznych.

Istota wynalazku polega na wykorzystaniu odpadowej popirolitycznej frakcji metanowo-wodorowej do uwodornienia ubocznej frakcji olefinowej, a następnie poddaniu uwodornionej mieszaniny procesowi repirolizy w reżimie etylenowym. W wyniku repirolizy uwodornionych produktów ubocznych z procesu pirolizy, uzyskuje się wzrost wydajności etylenu o około 30% wagowych w stosunku do uzyskiwanych z surowca wyjściowego pirolizy.

Sposobem według wynalazku pirolizę węglowodorów w kierunku etylenu prowadzi się w temperaturze 720-900°C, w obecności 10-100% wagowych pary wodnej w stosunku do surowca przy czasie kontaktu 0,5 do 3 sekund.

Produkty pirolizy rozdziela się na frakcję etylenową, uboczną frakcję olefinową zawierającą głównie propylen oraz frakcję metanowo-wodorową.

Uboczną frakcję olefinową poddaje się procesowi uwodornienia stosując do tego celu popirolityczną frakcję metanowo-wodorową. Proces prowadzi się w powszechnie stosowanych do tego celu typach i systemach reaktorów w obecności katalizatora palladowego lub innych katalizatorów procesu uwodornienia w temperaturze 100-400°C pod ciśnieniem 1-100 atm przy stosunku molowym wodoru do surowca wynoszącym 1-2, 5:1 i obciążeniu

katalizatora 0,1-2,5 kg/kg x godz. Uwodorniona mieszanina składa się głównie z węglowodorów nasyconych, wodoru i metanu.

Mieszaninę taką poddaje się repirolizie przez wprowadzenie jej do pieca pirolitycznego.

Sposób według wynalazku pozwala na zastąpienie stosowanego dotychczas do uwodornienia ubocznej frakcji olefinowej czystego wodoru, odpadową popirolityczną frakcją metanowo-wodorową.

Ponadto zawartość znacznych ilości metanu i wodoru w zawracanej do procesu mieszaninie po uwodornieniu ubocznej frakcji olefinowej, wpływa korzystnie na przebieg repirolizy w obecności pary wodnej, przesuwając równowagę reakcji w kierunku tworzenia się etylenu. Dzięki temu zwiększa się wydajność etylenu w stosunku do wydajności uzyskiwanych w dotychczas znanych procesach o około 40% wagowych w odniesieniu do użytego surowca do repirolizy.

Pominięcie kosztownego i skomplikowanego etapu rozdzielu produktów uwodornienia pozwala na częściowe wykorzystanie ciepła uwodornienia do podgrzania pirolizowanego surowca.

P r z y k ł a d. Frakcję propylenowo-propanową w ilości 6 kg/godz. o składzie: etan 0,2, propan 9,1, propylen 89,0, węglowodory C_4 1,7% wagowych miesza się z frakcją metanowo-wodorową o składzie: wodór 50,8, metan 47,8, etan 1,0, propan 0,3, propylen 0,1% objętościowych w ilości 12,6 Nm³/godz. ogrzewa do temperatury 120°C i wprowadza do reaktora. Uwodornienie prowadzi się w reaktorze rurowym o długości 5 000 mm, średnicy wewnętrznej 38 mm, wypełnionym katalizatorem palladowym, przy zachowaniu temperatury 180°C i ciśnienia 15-16 atn. Otrzymany produkt uwodornienia w ilości 13,2 Nm³/godz, składa się z wodoru 3,4% wagowych, metanu 41,8% wagowych, etanu 2,5% wagowych, propanu 49,5% wagowych, propylenu 2,8% wagowych.

Stopień przereagowania propylenu wynosi 94,2%. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę gazów bez ich rozdzielania poddaje się repirolizie w reżimie etylenowym w temperaturze 800°C przy czasie kontaktu 1 sekundy i dodatku pary wodnej 19,5% wagowych w stosunku do surowca.

Gaz popirolityczny zawiera wodoru 33,7 objęt., metanu 49,7 objęt., etanu 2,5 objęt., etylenu 11,5 objęt., propanu 0,9 objęt., propylenu 1,3 objęt., węglowodorów C_4 0,4% objętościowych.

Wydajność etylenu z propanu w opisanych warunkach wynosi 41% wagowych podczas gdy w procesie pirolizy propanu bez dodatku metanu i wodoru otrzymuje się 29% wagowych etylenu.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania etylenu przez pirolizę węglowodorów z parą wodną polegający na oddzieleniu ubocznej frakcji olefi nowej z produktów pirolizy, jej uwodornieniu i repirolizie, znamienny tym, że jako czynnik uwodarniający stosuje się popirolityczną frakcję metanowo-wodorową, a repirolizę prowadzi się w obecności metanu i wodoru.