



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256 629

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 04 86
(21) PV 2793-86.V

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 9/20

(40) Zveřejněno 17 09 87
(45) Vydáno 01 03 89

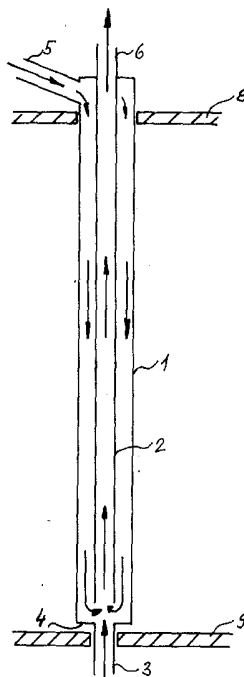
(75)
Autor vynálezu

FIEDLER LUBOMÍR ing.,
VESELÝ PETR ing., BRNO

(54)

Způsob tepelného štěpení uhlovodíků

Postup štěpení probíhá v přítomnosti ředící páry v reakčním prvku typu "trubka v trubce" umístěném v radiální zóně trubkové pece. Jeho podstata spočívá v tom, že čerstvá uhlovodíková surovina se smísí s ředící parou v poměru 0,1 až 1,0 hmot. dílu páry na 1,0 hmot díl suroviny, načež se výsledná směs, předehřátá na teplotu 560 až 650 °C, vede do reakčního prvku, kde protéká sestupně jeho vnějším prostorem a vzestupně jeho vnitřním prostorem, přičemž při přechodu z vnějšího do vnitřního prostoru se k surovině zahřáté na 860 až 900 °C přivádí další podíl páry přehřáté na teplotu min. 900 °C v množství 0,2 až 1,0 hmot. dílu páry na 0,1 hmot. díl suroviny.



Vynález se týká nového postupu tepelného štěpení uhlovodíkových surovin za normální teploty kapalných či plyných, za účelem výroby nižších olefinů, zejména etylenu.

Olefiny se v průmyslovém měřítku vyrábějí většinou tepelným štěpením a dehydrogenací alkánů nebo jejich směsí (pyrolýzou). Tyto reakce probíhají zpravidla při teplotách 600 až 1000°C a jsou endotermní. Výtěžek užitečných olefinů závisí přitom jednak na složení suroviny vstupující do reakce, jednak na reakčních podmínkách, jež ovlivňují reakční rovnováhu. K základním reakčním podmínkám patří především teplota, tlak uhlovodíků zúčastněných na reakci a zdržná doba suroviny v reakční zóně.

Tlak ovlivňuje tvorbu olefinů negativně, neboť podporuje průběh polymeračních a polykondenzačních reakcí. Teplota ovlivňuje tvorbu olefinů pozitivně, neboť umožňuje průběh žádoucích endotermních reakcí, a to se selektivitou na nejnižší olefiny. Zdržná doba ovlivňuje tvorbu olefinů negativně, pro optimální průběh pyrolýzy je vhodný strmý nárůst reakční teploty a rychlé snížení teploty po proběhnutí žádoucích reakcí, kdy ještě neproběhly reakce pro vysoké selektivní výtěžek nejnižších olefinů nežádoucích. Pro využití reakcí pyrolýzy je nutno v maximální míře podpořit hnačí síly požadovaných reakcí.

V současné době se pro výrobu užitečných olefinů využívá nejčastěji trubkových pecí, v jejichž radiační komoře či komorách jsou umístěny svislé či vodorovné trubkové hady. Trubkovými hady, vyhřívanými bezplamennými hořáky, prochází uhlovodíková surovina, zředěná za účelem snížení parciálního tlaku uhlovodíků parou. Obvyklé množství páry se pohybuje v rozmezí od 0,3 do 1,0 hmot.dílů páry na 1,0 hmot.díl suroviny. Zdržná doba činí při obvyklých rozměrech trubkového hadu (vnitřní průměr 75-160 mm, celková délka hadu 42-120 m) 0,3 až 0,6 sec. Směrná teplota se pohybuje v rozmezí od 760 do 860°C.

Jsou známa rovněž řešení, při nichž se k pyrolýze uhlovodíků využívají reakční prvky typu "trubka v trubce". V tomto případě vstupuje směs předeheřáté uhlovodíkové suroviny s parou do horní části mezikruhového prostoru mezi vnější a vnitřní trubkou dvoutrubky. Při průchodu tímto prostorem je směsi dodáváno potřebné množství tepla pro ohřev suroviny i průběh štěpné reakce jednak vnější stěnou dvoutrubky, jednak stěnou vnitřní trubky, kterou v protiproudu postupuje teplejší pyroplyn. Při přestupu z vnější trubky do vnitřní je přitom z větší části již zreagovaná směs usměrněna obrázcem umístěným v nejnižší části dvoutrubky.

Zreagovaný pyroplyn, který byl již v radiačním prostoru pece částečně ochlazen v nepřímém styku s v protiproudu do reakce vedenou relativně chladnou, čerstvou reakční směsí, opouští vnitřní trubku její výstupní částí, která se nachází již mimo radiační komoru a v níž je vystaven chladicímu účinku okolního prostředí. Odtud je veden buď přímo anebo přes jeden či několik výstupních kolektorů do jednoho nebo několika vysokotlakých výměníků odpadního tepla.

Při tomto způsobu výroby se zdržná doba suroviny v reakční zóně sníží pod 0,1 sec. a směrná teplota pyrolýzy se zvýší na 820 až 920°C. Poměr uhlovodíkové suroviny k ředící páře zůstává přitom stejný jako při klasické trubkové pyrolýze. Intenzivní ohřev suroviny, vedené do reakce mezitrubkovým prostorem dvoutrubky, z povrchu obou trubek zajišťuje podstatně strmější nárůst teploty než u klasické pyrolýzy, což přispívá ke zvýšení hnacích sil reakce. Předností tohoto postupu je i relativně nízká teplota pyroplynu na výstupu z reakčního prostoru, která obvykle odpovídá 750°C. Nevýhodou této metody je naopak skutečnost, že v oblasti extrémně vysokých teplot reakční směsi, tj. teplot přesahujících 880°C, dochází i při vysoké rychlosti proudění směsi k průběhu nežádoucích sekundárních reakcí, provázených tvorbou vysoce kondenzovaných nerozpustných sloučenin s nízkým obsahem vodíku a tvorbou koksu. Současně dochází v oblasti vysokých teplot i ke zvýšení teploty stěn reakčního prvku se všemi negativními důsledky, tj. zvýšenou difuzí uhlíku ze suroviny do materiálu stě-

ny s následným snížením její únosnosti a rizikem creepového poškození.

Je známo rovněž uspořádání, při němž se zkrácení zdržné doby v reakční zoně dosahuje tím, že vnitřní trubkou reakčního prvku ve tvaru dvoutrubky proudí ve směru shora dolů část ředící páry, vstupující do reakce jako pára sytá nebo v různé míře přehřátá, zatímco uhlovodíková surovina se zbytkem ředící páry se zavádí do spodní části mezitrubkového prostoru, kde se bezprostředně po vstupu mísí s podílem páry přiváděným vnitřní trubkou.

V případě, že podíl páry přiváděné do vnitřní trubky reakčního systému je ohřát na 900 až 1000°C, uskuteční se přestup tepla do směsi proudící mezitrubkovým prostorem následujícím způsobem :

- přestupem tepla stěnou vnitřní trubky v důsledku nepřímé výměny tepla s přehřátou ředící parou, postupující vnitřní trubkou,
- přímým smísením s přehřátou parou, která však již část tepla odevdala stěnou vnitřní trubky čerstvé, do reakce vedené směsí, na přechodu do vnější trubky reakčního prvku,
- nepřímým ohřevem stěnou vnější trubky, obtékaném spaliny z bezplamenných hořáků .

Po průchodu reakčním prvkem, tj. dvoutrubkou, vystupuje pyrolyzní plyn z mezikruhového prostoru tohoto prvku do sběrného, výstupního kolektoru s teplotou cca 800 až 900°C, načež je známým způsobem prudce ochlazen na teplotu 350 až 450°C.

K přednostem popsaného postupu patří krátká zdržná doba, strmý nárůst teploty reakční směsi a nízký parciální tlak uhlovodíků. Za nevýhodu je možno považovat nežádoucí snížení teploty přehřáté páry před jejím smísením s reakční směsí a její následující opětovný ohřev. Důsledkem této skutečnosti, tj. okolnosti, že pára se nejprve ochlazuje a potom opět ohřívá, je nízké využití teplosměnné plochy vnitřní trubky

k přestupu tepla. Dalším nepříznivým jevem tohoto postupu je vysoká výstupní teplota pyrolyzního plynu, která je prakticky totožná s reakční teplotou pyrolýzy. Nevýhodou je rovněž malý rozdíl mezi teplotou přehřáté páry vstupující do reakčního systému a teplotou, při níž pára tento systém opouští. Nízká hodnota tohoto rozdílu, která činí jen asi 100°C , ukazuje na malé množství tepla dodaného do reakce touto parou. Reakční prvek pracující tímto způsobem, přechází z typu "trubka v trubce" spíše na typ reaktoru s jádrem.

Nevýhody posledně popsaného postupu a uspořádání jsou na-proti tomu potlačeny u způsobu tepelného štěpení uhlovodíků, za normální teploty kapalných či plyných, postupem podle vynálezu. Podstata tohoto postupu, který probíhá rovněž v přítomnosti ředící páry v reakčním prvku typu "trubka v trubce", umístěném v radiační zóně trubkové pece, spočívá v tom, že čerstvá uhlovodíková surovina se smísí s ředící parou v poměru 0,1 až 1,0 hmot.díl páry na 1,0 hmot.díl suroviny, načež se výsledná směs, předehřátá na teplotu 560 až 650°C , vede do reakčního prvku, kde protéká sestupně jeho vnějším prostorem a vzestupně jeho vnitřním prostorem, přičemž při přechodu z vnějšího do vnitřního prostoru se k surovině zahřáté na 860 až 900°C přivádí další podíl páry přehřáté na teplotu min. 900°C , v množství 0,2 až 1,0 hmot.díl páry na 1,0 hmot. díl suroviny.

Charakteristickým znakem nového postupu je výhodnější průběh teplot a tlaků spolu se skutečností, že v zájmu zvýšení kapacity reakčního systému se štěpení suroviny přesouvá převážně do prostoru vnitřní trubky. Smísením částečně zreagované směsi na vstupu do prostoru vnitřní trubky s vysoce přehřátou parou dochází k dalšímu nárůstu teploty směsi až na cca 950°C , provázenému uvolněním vodíkových iontů, a současně i ke snížení parciálního tlaku uhlovodíků na polovinu.

Přednosti nového postupu tepelného štěpení uhlovodíků podle vynálezu je možno shrnout do následujících bodů :

- v procesu se dosahuje vysoké reakční teploty při nízkém par-

ciálním tlaku uhlovodíků, a v důsledku toho i vysoké selektivity na etylén ;

- tím, že k ohřevu směsi vstupující do reakce dochází ze dvou povrchů, je zajištěn potřebně strmý nárůst teploty reakční směsi; vzhledem k tomu však, že při daném postupu dochází k nárůstu teploty prakticky "skokem", a to při současném silném snížení parciálního tlaku uhlovodíků, přiblíží se reakční podmínky optimálním podmínkám radikálových reakcí a dosáhne se tak maximalizace vzdálenosti od rovnovážného stavu a tedy velké hnací síly reakcí;
- důsledkem podstatného snížení parciálního tlaku uhlovodíkové suroviny je i omezení tvorby koksu a zanášení povrchu teplosměnných stěn uhlíkatými úsadami;
- velký teplotní rozdíl mezi relativně chladnou směsí, vedenou do reakce prostorem mezi oběma trubkami, a horkým pyroplynem, proudícím vnitřní trubicí, podporuje intenzivní přestup tepla stěnou vnitřní trubky; výsledkem tohoto vnitřního recyklu tepla je pak nižší výstupní teplota pyroplynu a lepší využití tepla ředící páry;
- k výhodám nového postupu tepelného štěpení uhlovodíků podle vynálezu patří i možnost širokého pásma regulace výsledného pyroplynu množstvím dodané suroviny a
- nižší tepelné namáhání vnější trubky reakčního prvku, vyplývající z nižšího tepelného toku touto stěnou.

Způsob tepelného štěpení uhlovodíkových surovin podle vynálezu je dále blíže osvětlen na připojeném výkresu, kde na obr. 1 je ve svislém řezu znázorněno celkové uspořádání pyrolyzní pece s jednou radiační komorou, vyoseně umístěnou konvekcí a vysokotlakým výměníkem odpadního tepla, umístěným nad radiační komorou, v jejíž podélné ose je uspořádána řada procesních dvoutrubek, zatímco obr. 2 představuje ve svislém řezu v detailu provedení jedné dvoutrubky.

Pec v provedení podle obr. 1 se v podstatě neliší svým uspořádáním od klasických, konvenčních trubkových pyrolyzních

pecí. Tvoří ji radiační komora 7 čtyřúhelníkového půdorysu, opatřená v obou bočních stěnách 10 několika řadami bezplamenných hořáků 11. V podélné ose radiační komory 7 jsou v jedné řadě umístěny procesní dvoutrubky 1,2, jejichž horní část je vyvedena stropem 8 radiační komory 7 a spodní část dnem 9 radiační komory 7. Spaliny, které odevzdaly část tepla surovině protékající mezitrubkovým prostorem dvoutrubek 1,2, odcházejí z horní části radiační komory 7 s dosud vysokým tepelným obsahem do konvekce. Zde se jejich odpadního tepla v sekci 12 využije k ohřevu napájecí vody, v sekci 13 k ohřevu uhlovodíkové suroviny vedené do reakce a v sekci 14 k ohřevu směsi předeřáté suroviny a ředící páry. Napájecí voda, uhlovodíková surovina a její směs s ředící parou protékají přitom trubkami příslušných konvekčních sekcí 12, 13, 14 v protiproudu k toku spalin, které konvekci opouštějí komínem 15.

Směs uhlovodíkové suroviny a ředící páry, předeřátá v sekci 14 na teplotu cca 560 až 650°C, je vedena do nejméně jednoho výstupního kolektoru 16, z něhož je vstupním potrubím 5 rozváděna do horních částí jednotlivých dvoutrubek 1,2. Počet vstupních kolektorů 16 se volí podle počtu chodů konvekce.

Jak je patrné z detailního znázornění jedné procesní dvoutrubky na obr. 2, přivádí se předeřátá čerstvá směs vstupním potrubím 5 z kolektoru 10 do prstencového prostoru mezi vnější trubkou 1 a vnitřní trubkou 2. Tímto prostorem postupuje směrem dolů, přičemž je ohřívána jednak sálavým teplem stěnových hořáků 11, jednak teplem odebíraným zreagovanému pyroplynu, proudícímu v protiproudu vnitřní trubkou 2, na teplotu 860 až 900°C, při níž proběhne již do jisté míry tepelné štěpení uhlovodíkové suroviny. Při přestupu z vnější trubky 1 do vnitřní trubky 2 je přitom reakční směs usměrňována obráceným toku 4. Do prostoru nad obráceným tokem 4 je zaústěno potrubí 3 pro přívod přehřáté ředící páry z parního kolektoru 17.

Po smísení částečně zreagované suroviny s parou přehřátou na 900 až 1000°C dojde k dalšímu zvýšení teploty reakční směsi až na cca 950°C a současně i ke snížení parciálního tlaku uhlovodíků přibližně na polovinu. Za těchto podmínek proběhne pak ve vnitřní trubce 2 štěpná reakce. Část tepla odevzdá přitom pyroplyn protiproudým způsobem podstatně chladnější směsi, proudící mezitrubkovým prostorem. Částečně ochlazený pyroplyn opouští vnitřní trubku 2 výstupní částí 6, která se nachází již mimo radiační komoru 7 a je zaústěna do nejméně jednoho výstupního kolektoru 18. Z výstupního kolektoru 18 postupuje pyroplyn do trubkového svazku jednoho nebo několika vysokotlakých výměníků 19, kde předává teplo parovodní směsi, přiváděné do výměníku či výměníků 19 z chladné větve parního bubnu 21, napájeného vodou přehřátou v konvekční sekci 12.

Počet výstupních kolektorů 18 je určen opět jednak počtem reakčních prvků - dvoutrubek 1,2 - jednak počtem výměníků odpadního tepla 19. Vysokotlaká pára, vyrobená ve výměníku či výměnících 19, se přes horkou parní větev parního bubnu 21 odvádí k dalšímu využití. Ochlazený pyroplyn, který opouští trubkový prostor výměníku či výměníků 19, je veden k dalšímu zpracování, popřípadě k dochlazení ve sprchových chladičích, kde je ochlazen v přímém styku s kvenčovacím olejem.

V další části jsou uvedeny 3 příklady konkrétního průběhu pyrolýzy podle vynálezu, provedené ze stejné suroviny za obměněných reakčních podmínek na témže poloprovozním zařízení.

Surovina :

benzin o hustotě $d_{20}^4 = 0,710 \text{ g.cm}^{-3}$

charakteristika suroviny: začátek destilace - 42°C

50%ní odpar - 102°C

98%ná odpar - 224°C

skupinové složení : (průměr ze 2 chromatogramů)

n-parafiny 34,438 % hmot.

i-parafiny 29,971 % hmot.

olefiny	0,060 % hmot.
naftény	26,546 % hmot.
aromáty	8,985 % hmot.

Průběh pyrolýzy :

		I.	II.	III.
Průtok benzínu	[kg.h ⁻¹]	89,0	84,3	84,3
Množství páry přid. k benzínu	[kg.h ⁻¹]	40,0	39,0	39,0
Teplota směsi na vstupu do reakce	[°C]	560	569	567
Teplota směsi před smísením s přehř.parou	[°C]	845	870	892
Množství přehř.páry	[kg.h ⁻¹]	60,0	60,0	60,0
Pára celkem	[kg.h ⁻¹]	100,0	99,0	99,0
Teplota přehř.páry	[°C]	947	955	969
Teplota směsi po smí- sení s přehř.parou	[°C]	877	905	925
Absolutní tlak pyro- plynu na výstupu	[kPa]	200	200	200
Parciální tlak uhlovo- díků před smísením s přehř.parou	[kPa]	123,2	121,8	121,8
Parciální tlak uhlovo- díků po smísení s přehř.parou	[kPa]	78,2	76,0	76,0
Zdržná doba	[ms]	190	190	190

Výtěžky :

metan	% hmot. (vztaž.na surovinu)	16,0	17,3	19,0
etylén		29,4	30,6	33,2
propylén		14,8	11,8	9,0
butadién		5,6	4,6	4,4

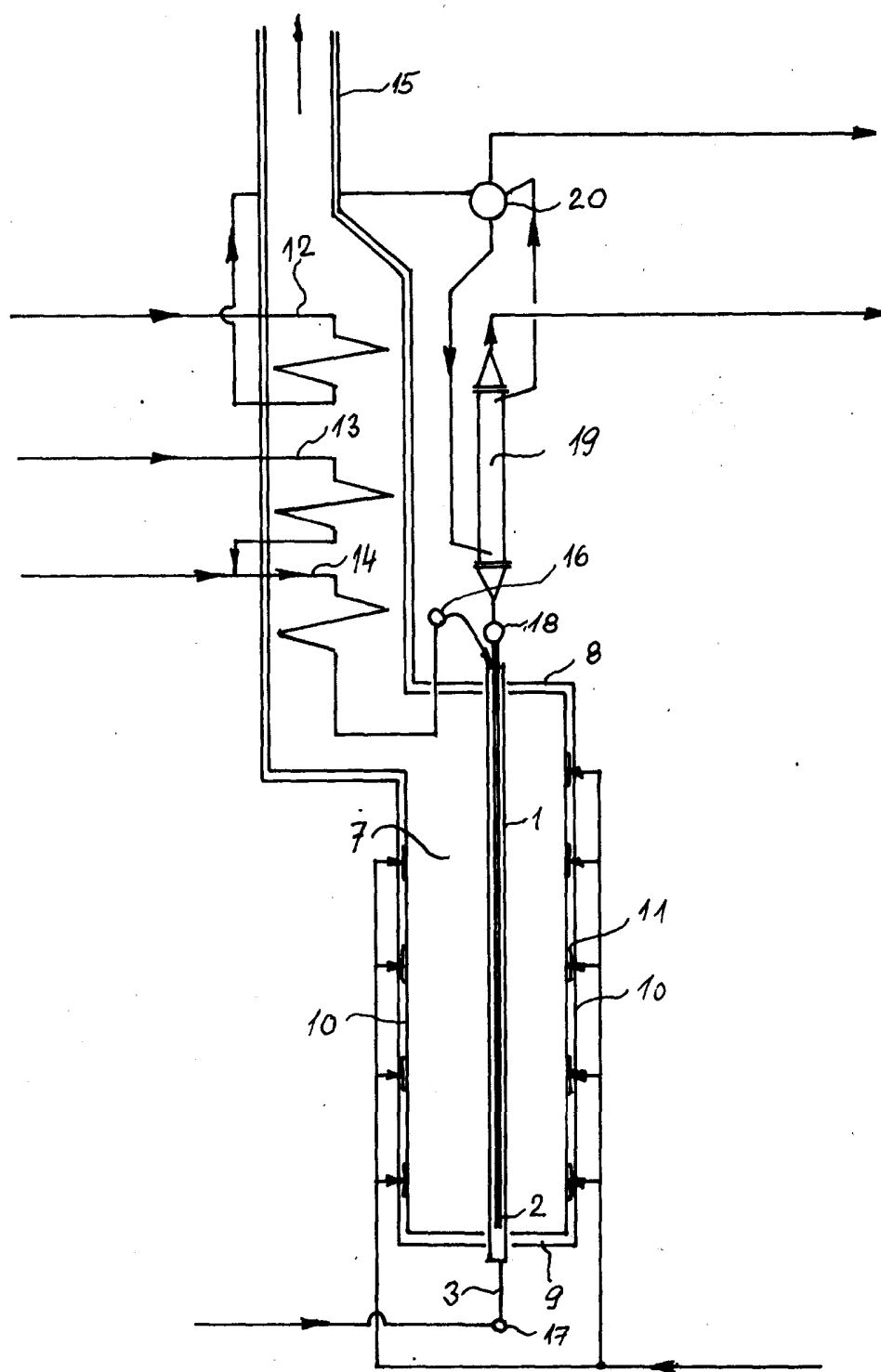
Z uvedených příkladů je patrna především možnost dosažení vyso-
kých reakčních teplot při nízkých parciálních tlacích uhlovodíků,
jakož i závislost růstu selektivity na etylén na růstu reakční
teploty. Relativně vysoká zdržná doba je důsledkem toho, že zku-

šební poloprovozní zařízení nebylo pro daný účel zvlášť rekonstruováno. Při realizaci v průmyslovém měřítku je možno očekávat dobu zdržení kratší než 100 ms.

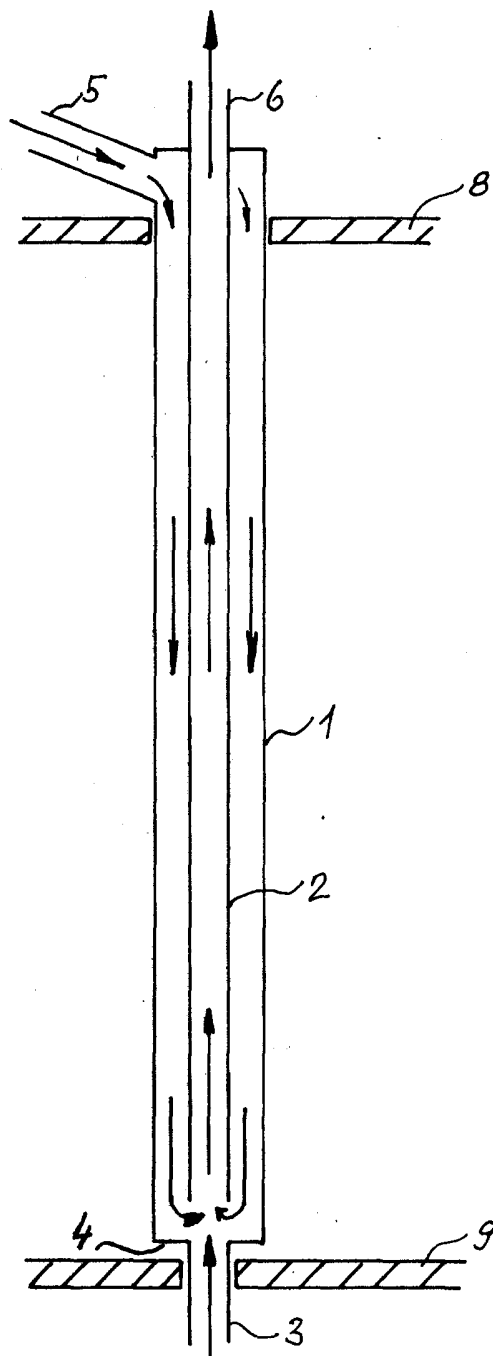
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob tepelného štěpení uhlovodíků za normální teploty kapalných či plynných, probíhající v přítomnosti ředící páry v reakčním prvku typu "trubka v trubce", umístěném v radiační zóně trubkové pece, vyznačený tím, že čerstvá uhlovodíková surovina se smísí s ředící parou v poměru 0,1 až 1,0 hmot.dílu páry na 1,0 hmot.díl suroviny, načež se výsledná směs, přehřátá na teplotu 560 až 650°C, vede do reakčního prvku, kde protéká sestupně jeho vnějším prostorem a vzestupně jeho vnitřním prostorem, přičemž při přechodu z vnějšího do vnitřního prostoru se k surovině zahřáté na 860 až 900°C přivádí další podíl páry, přehřáté na teplotu min. 900°C v množství 0,2 až 1,0 hmot.dílu páry na 1,0 hmot.díl suroviny.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2