

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 873

(21) PV 5426-88.X
(22) Přihlášeno 03 08 88

(40) Zveřejněno 14 03 90
(45) Vydáno 16 09 91

(11)

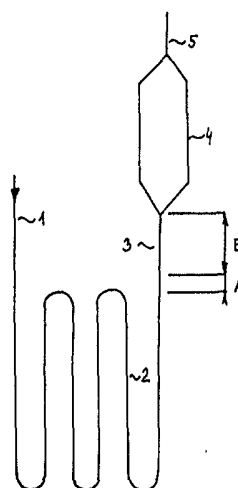
(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 10 G 9/14
C 10 G 9/20

(75) Autor vynálezu VESELÝ PETR ing.,
FIEDLER LUBOMÍR ing., BRNO

(54) Způsob tepelného štěpení uhlovodíků

(57) Postup tepelného štěpení uhlovodíků, za normální teploty kapalných či plynových, je veden s cílem zvýšení výtěžnosti základních olefinů, zejména etylénu. Vychází z běžné praxe, při níž se uhlovodíková surovina ve směsi s ředicím médiem, obvykle vodní parou, vyhřeje na teplotu odpovídající počátku štěpení a při níž se udržuje po dobu potřebnou k průběhu štěpné reakce, načež se prudce ochladí. Postup podle vynálezu vychází z nové varianty procesu, podle níž se reakční směs vystupující z reakce před vstupem do procesu prudkého ochlazení ponechá krátkou dobu bez přívodu tepla, a obměňuje tuto variantu tak, že z adiabatické zóny, kde se směs zdrží bez přívodu tepla po dobu 0,01 až 0,03 s, se reakční směs vede do zóny řízeného ochlazení, kde se během 0,01 až 0,06 s v závislosti na reakční teplotě ochladí o 30 až 160 °C. Potřebného účinku, tj. řízeného mírného ochlazení reakční směsi před vstupem do procesu prudkého ochlazení, se docílí buď nepřímým stykem reakční směsi s chladnějším prostředím anebo přímým smísením směsi s podíly chladnějšího ředicího média či chladnějších uhlovodíků.



OBŘ.1

Vynález se týká způsobu tepelného štěpení uhlovodíků, za normální teploty kapalných či plynných, za účelem výroby základních olefinů, zejména etylénu.

Dosud známé způsoby tepelného štěpení uhlovodíkové suroviny, tj. tzv. pyrolýzy, jsou realizovány vesměs v trubkových pyrolyzních pecích a mají obecně následující průběh: směs suroviny a ředicího média, nejčastěji vodní páry, je ohřívána na teplotu odpovídající počátku štěpení, načež je jí radiací dodáváno další teplo potřebné k průběhu endotermní pyrolyzní reakce. Z reakce vystupující pyroplyn je pak prudce ochlazen, aby se zabránilo průběhu nežádoucích sekundárních reakcí, vedoucích k tvorbě vedlejších produktů.

Jeden z moderních postupů pyrolýzy, tzv. transfer-line-cracking (TCL), nicméně využívá poznatku, že výtěžek etylénu se proti dosavadním předpokladům naopak zvýší, jestliže se mezi vlastní pyrolyzní reakci následující prudké ochlazení vloží krátká časová prodleva 0,02 až 1,00 s (tzv. deferred quenching), v průběhu níž je reakční směs udržována bez dodávky tepla tak, aby v ní mohly doběhnout některé endotermní reakce ovlivňující příznivě výtěžek etylénu. Při modifikovaném postupu se v zájmu zlepšené kontroly reakční teploty ke směsi nadto ještě přivádí podíl chladnějších uhlovodíků, vodní páry, vodíku či jiného ředicího plynu. Jako vhodný okamžik pro přívod ředicího média se vzhledem ke sledovanému účelu udává doba bezprostředně po výstupu reakční směsi z radiální zóny, vždy však před zařazením doby prodlevy anebo nanejvýš v jejím počátku. Zkušenosti však ukázaly, že ani tento postup není z hlediska kinetiky endotermních pyrolyzních reakcí zcela optimální, neboť se při něm předčasně přeruší příznivé interakce jednotlivých produktů pyrolýzy.

Způsob tepelného štěpení uhlovodíků podle vynálezu se snaží přednosti posledně popsaného postupu dále rozvíjet s cílem umožnit dobůh žádoucích endotermních reakcí a radiálních interakcí, jež mohou příznivě ovlivnit výtěžnost hlavních produktů pyrolyzní reakce. Podstata postupu podle vynálezu přitom spočívá v tom, že reakční směs po výstupu z adiabatické zóny, v níž se bez přívodu tepla zdrží po dobu 0,01 až 0,03 s, se vede do zóny řízeného ochlazování, kde se během 0,01 až 0,06 s v závislosti na reakční teplotě ochladí o 30 až 160 °C. Regulace teploty v zóně řízeného ochlazování se přitom docílí buď nepřímým stykem reakční směsi s chladnějším prostředím anebo přívodem chladnějšího ředicího média či chladnějších uhlovodíků ke směsi. Potřebného účinku se v prvním případě u konvenčních pyrolyzních pecí a postupů dosáhne například tím, že se sejme izolace z přestupného vedení, jím reakční směs postupuje z radiální zóny do zóny prudkého ochlazení, popřípadě se prodlouží délka vedení anebo se zvětší jeho teplosměnná plocha pomocí žeber, trnů atp. Ve druhém případě se jako chladnější ředicí médium užije příkladně vodní pára či vodík, z uhlovodíků je nejlepší použít přímo podíl nastříkované chladnější uhlovodíkové suroviny nebo produktů štěpení.

Příkladné provedení způsobu tepelného štěpení uhlovodíků podle vynálezu je dále blíže znázorněno na výkresu, kde obr. 1 značí aplikaci postupu u konvenční trubkové pece, obr. 2 aplikaci postupu u pece upravené pro tzv. milisekundový proces pyrolýzy, založený na použití procesních prvků ve tvaru dvoutrubky, zatímco na obr. 3 je graficky znázorněna závislost poklesu teploty ve vnitřní trubce dvoutrubky na teplotě pyrolýzy.

V uspořádání znázorněném na obr. 1 se přehřátá směs uhlovodíkové suroviny s parou přívodem 1 přivádí do trubkového hadu 2, umístěného v neznázorněné radiální komoře trubkové pyrolyzní pece. Po průchodu trubkovým hadem 2 opouští horký pyroplyn radiální zónu a přestupným vedením 3 postupuje do vysokotlakého výměníku odpadního tepla 4, z něhož je ochlazený pyroplyn výstupem 5 veden do dalšího zpracování. V přestupném vedení 3 je vyznačena adiabatická zóna A a zóna řízeného ochlazování B.

Velikost či rozměry adiabatické zóny A jsou voleny tak, aby doba zdržení reakční směsi v této zóně činila 0,01 až 0,03 s. Během této doby dobíhají ve směsi bez přívodu tepla endotermní reakce a dochází k nárůstu koncentrace žádoucích produktů pyrolýzy. V následující zóně řízeného ochlazování B se reakční směs během 0,03 až 0,06 s v závislosti na maximální teplotě pyrolýzy ochladí o 30 až 160 °C. Režimu řízeného ochlazování je možno u stávajících klasických jednotek dosáhnout například sejmutím izolace z přestupného vede-

ní 3. Při projektování nových zařízení se potřebného účinku docílí volbou délky a tvaru přestupného vedení 3, popřípadě zvětšením jeho teplosměnné plochy pomocí příčných žeber či trnů.

Podobných opatření je možno užít obecně u všech typů pyrolýzních pecí, bez ohledu na počet a uspořádání trubkových hadů. Stejně dobře je však možno jich využít i u moderních pecí určených pro tzv. milisekundový proces pyrolýzy, které se obecně vyznačují tím, že v jejich radiačním prostoru je umístěna nejméně jedna řada svislých, štíhlých a relativně dlouhých trubek malé světlosti, které jsou radiační zónou vedeny jen jednou (single pass tubes) a v prostoru nad radiační zónou bezprostředně přecházejí v chlazený úsek ve tvaru duplikované, vodou chlazené kvenčovací trubky.

Na obr. 2 je dokumentována možnost aplikace principu oddáleného ochlazení podle vynálezu i u zvláštního typu pece pro milisekundovou pyrolýzu, kde reakční prvek tvoří souosá dvoutrubka, složená z vnitřní trubky 6 a vnější trubky 7. Předehřátá směs uhlovodíkové suroviny s vodní parou se přívodem 1 vede do horní části vnější trubky 7, odkud postupuje směrem dolů prstencovým prostorem mezi vnější trubkou 7 a vnitřní trubkou 6, načež ve spodní části dvoutrubky mění svůj směr a vstupuje do prostoru vnitřní trubky 6, kterou proudí vzestupně směrem k výstupu 8. V tomto uspořádání je možno adiabatickou A zónu vytvořit ve spodní části vnitřní trubky 6, zatímco zbývající úsek vnitřní trubky 6 tvoří zónu řízeného ochlazování B.

Prostředky, jimiž se u posledně popsaného typu pyrolýzní pece docílí potřebného průběhu ochlazení, jsou však poněkud odlišné od prostředků uvažovaných pro konvenční typy pecí. U zařízení, která jsou již v provozu, je možno potřebného účinku tj. řízené ochlazení reakční směsi, docílit operativně změnou přestupu tepla do směsi odcházející z reakce vnitřní trubkou 6, a to v nejjednodušším případě regulací množství a poměru páry či jiného ředícího média v nastříkované surovině. Méně účelná, i když teoreticky možná, je regulace průtoku reakční směsi dvoutrubkou či regulace teploty, s níž uhlovodíková surovina vstupuje do reakčního prvku, tj. do horní části vnější trubky 7. Při projektování nových jednotek je možno tento problém řešit změnou geometrie reakčního prvku, tj. například volbou vhodné délky a světlosti obou trubek dvoutrubky anebo jen jedné z nich, případně odstupňováním jejich průměru apod. Jinou možností je vytvoření chladicích ploch mimo vlastní reakční prvek, po trase, kterou zreagovaný pyroplyn postupuje do navazujícího procesu prudkého ochlazení.

Na grafu znázorněném na obr. 3 je vyznačena závislost poklesu teploty ΔT reakční směsi na teplotě T_1 pyrolýzy a to pro procesní prvek ve tvaru dvoutrubky. Graf současně demonstrovuje možnost ovlivnění poklesu teploty ΔT prostřednictvím složení reakční směsi vedené do reakce, resp. změnou poměru uhlovodíkové suroviny k ředící páře. Čára a přitom představuje průběh poklesu teploty ΔT reakční směsi, obsahující 2 hmot. díly uhlovodíkové suroviny na 1 hmot. díl vodní páry, při průtoku vnitřní trubkou 6, tj. pokles z maximální teploty pyrolýzy T_1 na teplotu T_2 na vstupu do výměníku odpadního tepla, zatímco čára b znázorňuje odpovídající pokles teploty ΔT u čisté vodní páry.

V následující části jsou uvedeny dva konkrétní příklady využití postupu podle vynálezu, dokládající zvýšený účinek tohoto postupu na výtěžnost etylenu jako hlavního produktu pyrolýzy.

Příklad 1

Směs primárního benzínu o hustotě $0,709 \text{ g/cm}^3$ a destilačním rozmezí 56 až 178°C s vodní parou v hmotovém poměru $1 : 0,5$ byla podrobena pyrolýze na milisekundové poloproduční jednotce typu trubka v trubce s kapacitou 150 kg/h při teplotě 880°C a době zdržení suroviny v reakční zóně $0,14 \text{ s}$. Z reakce vystupující horký pyrolýzní plyn byl

a/ v prvním případě bezprostředně prudce ochlazen na teplotu 425°C ,

b/ ve druhém případě byla před prudké ochlazení v soulase s popsáním postupem odloženého kvenče (deferred quenching) zařazena krátká časová prodleva $0,05 \text{ s}$, zatímco

c/ v posledním případě byl horký pyroplyn v souhasu s postupem podle vynálezu nejprve po dobu 0,012 s veden bez příkonu tepla adiabatickou zónou, načež po dobu 0,033 s procházel zónou řízeného ochlazování, kde byl pomocí regulace příkonu tepla do reakčního prvku ochlazen na 780 °C. Částečně ochlazený pyroplyn byl nato odveden do procesu prudkého ochlazení, kde byla jeho teplota snížena na 425 °C.

Docílené výtěžky hlavních produktů v % hmot. na surovinu jsou dokumentovány v tabulce 1.

Tabulka 1

produkt	/a/	/b/	/c/
metan	12,0	13,1	14,4
etylen	25,5	26,3	27,8
propylen	16,5	16,1	15,8

Příklad 2

V tomto příkladu jsou srovnávány výsledky procesů probíhajících v provozních podmínkách. Výchozí surovinou byla ve všech případech směs primárního benzínu o hustotě 0,675 g/cm³ a destilačním rozmezí 35 až 132 °C s vodní parou v hmotovém poměru 1 : 0,5. Pyrolýza probíhala při teplotách 830 až 880 °C, stupeň přeměny suroviny (konverze na plynný produkt) se pohyboval v rozmezí 0,82 až 0,86

a/ v prvním případě proces probíhal v klasické šachtové peci CHEPOS VKP-1. Z reakce vystupující horký plynný produkt byl v tomto případě bezprostředně po výstupu z radiační komory pece prudce ochlazen v uzavřeném trubkovém výměníku tepla na 340 °C,

b/ ve druhém případě byl vyhodnocen proces probíhající v provozní pyrolýzní peci CHEPOS VKP-2 obdobného uspořádání jako pec VKP-1. Z reakce vystupující horký pyroplyn byl do trubkového výměníku tepla veden bez dalšího příkonu tepla izolovaným přestupným potrubím se zdržnou dobou 0,035 s, odpovídající podmínkám odloženého kvenče (deferred quenching),

c/ v posledním případě probíhala pyrolýza opět v peci CHEPOS VKP-1, rekonstruované na typ MSP. Doba zdržení horké reakční směsi v adiabatické zóně, bez dodávky tepla zde činila 0,019 s, zatímco doba zdržení v následující zóně řízeného ochlazování činila 0,048 s. Teplota produktu na výstupu ze zóny řízeného ochlazování činila 737 °C. Regulace teploty byla provedena pomocí regulace příkonu tepla do reaktorů. Částečně ochlazený pyroplyn byl nato v trubkovém výměníku tepla dochlazen opět na 340 °C.

Docílené výtěžky hlavních produktů v % hmot. na surovinu jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

produkt	/a/	/b/	/c/
etylen	28,9	29,3	33,3
propylen	15,0	15,3	19,0
butadien	3,9	4,5	3,8

CS 271873 B1

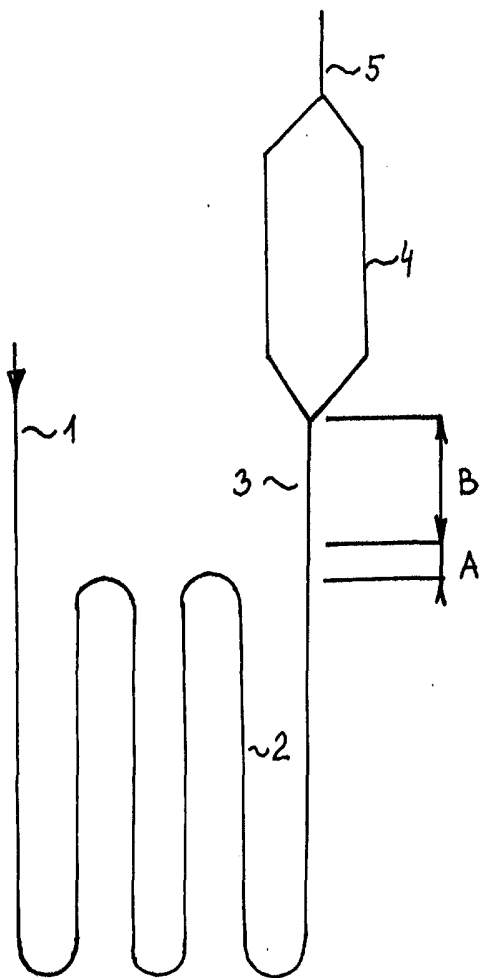
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob tepelného štěpení uhlovodíků, za normální teploty kapalných či plynných, za účelem výroby základních olefinů, zejména etylénu, při němž se směs uhlovodíkové suroviny s ředicím médiem, nejlépe vodní parou, vyhřeje na teplotu odpovídající počátku štěpení a na této teplotě se udržuje po dobu potřebnou k průběhu štěpné reakce, načež se prudce ochladí, přičemž před vstupem do procesu prudkého ochlazení se z reakce vystupující směs po krátkou dobu ponechá bez přívodu tepla, vyznačený tím, že z adiabatické zóny, kde se směs zdrží bez přívodu tepla po dobu 0,01 až 0,03 s, se reakční směs vede do zóny řízeného ochlazování, kde se během 0,01 až 0,06 s v závislosti na reakční teplotě ochladí o 30 až 160 °C.

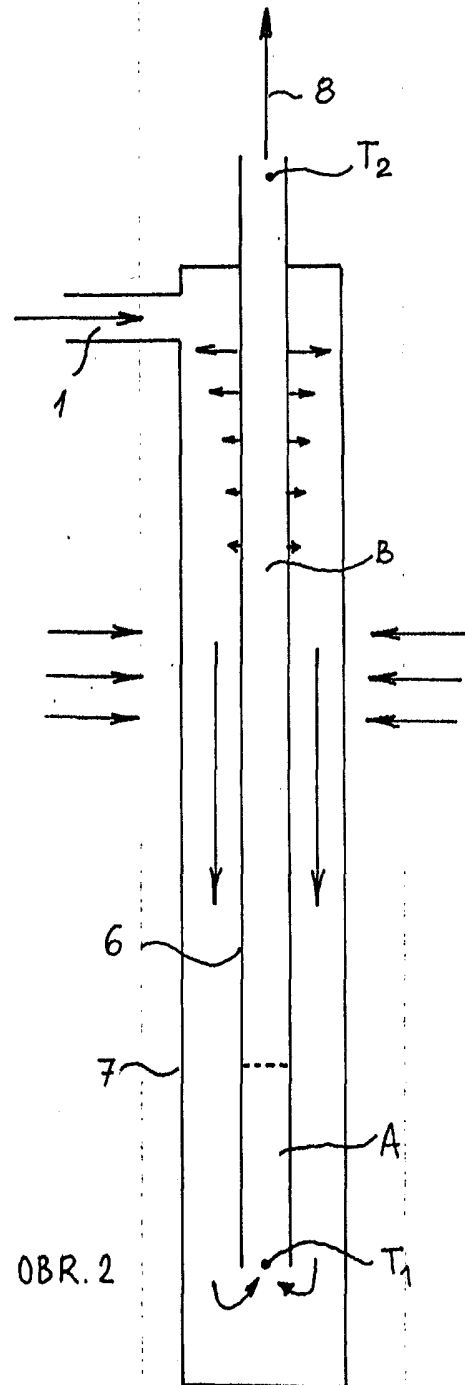
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že v zóně řízeného ochlazování je teplota reakční směsi regulována nepřímým stykem s chladnějším prostředím.

3. Způsob podle bodu 1, popřípadě 2, vyznačený tím, že v zóně řízeného ochlazování je teplota reakční směsi regulována přívodem chladnějšího ředicího média či chladnějších uhlovodíků k reakční směsi.

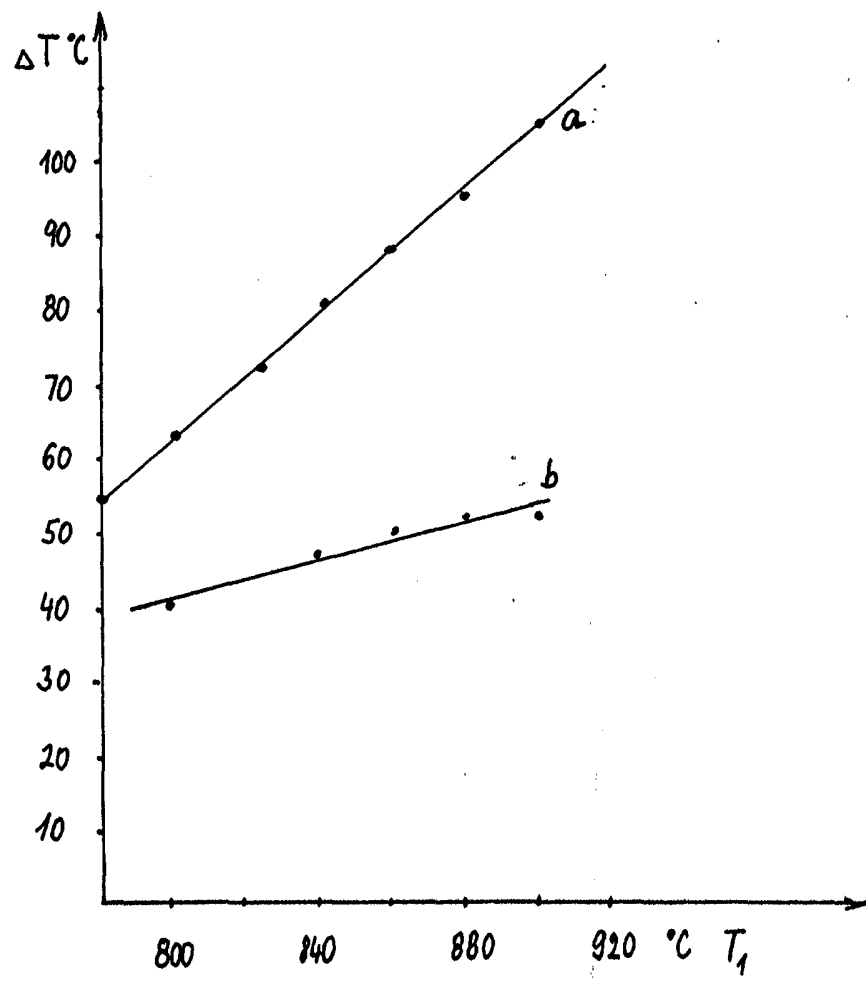
2 výkresy



OBR.1



OBR.2



OBR.3