



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230 053

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 02 82
(21) PV 1307-82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 11/04

(40) Zveřejněno 25 11 83
(45) Vydáno 01 04 86

(75)
Autor vynálezu

BAJUS MARTIN ing.CSc., BRATISLAVA, LEDERER JAROMÍR ing., TEPLICE,
WEISSEER OTTO doc.ing.CSc., PRAHA, BAXA JOSEF doc.ing.CSc., BRATISLAVA,
KUBIČKA RUDOLF doc.ing. CSc., LITVÍNOV, KRÁLÍKOVÁ ULRIKA ing., BRATISLAVA,
MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing.DrSc., PRAHA, ZELENKA JAN ing., MOST

(54) Způsob výroby etylenu

Účelem vynálezu je využití přebytečných nebo odpadních plyných alkenů z pyrolyzy nebo katalyckého krakování k výrobě etylenu.

Podle vynálezu se způsob výroby etylenů z plyných uhlovodíků provádí pyrolyzou v přítomnosti vodní páry při teplotě 800 až 900 °C a zdržné době kratší než 1 sekunda za přídavku sirovodíku nebo elementární síry v množství 0,05 až 0,3 % hmot. na surovinu. Jako surovina pro pyrolyzu se použije směs plyných uhlovodíků s teplotou varu v rozmezí -50 až 29 °C, sestávající z alkenů C₃ a C₄ nebo ze směsi alkanů a alkenů C₃ a C₄. Dále je možno do plyného nástriku přidávat primární benzin a/nebo petrolej a/nebo plyný olej v množství 10 až 50 % hmot.

230 053

Vynález se týká způsobu výroby etylenu z alkenů C_3 a C_4 anebo ze směsi alkenů a olefinů C_3 a C_4 pyrolysou v přítomnosti vodní páry při teplotě 800 až 900°C a zdržné době kratší než 1 sekunda.

V rafinérském a petrochemickém průmyslu vzniká velké množství nasycených i nenasycených uhlovodíků C_3 a C_4 , jejichž spalování je za současných podmínek třeba omezit pouze na případy jednoznačné výrobní nebo společenské nezbytnosti. Maximální snaha se zaměřuje na efektivní chemické využití těchto ropných podílů, především na syntézy monomerů a jiných základních petrochemických surovin a meziproductů.

Z tohoto hlediska je významné rovněž přehodnocování zdrojů surovin pro vlastní pyrolysu. Kromě obvyklých surovin, zejména etanu, propanu, primárního benzinu a petroleje, se stále intenzivněji využívají jednak nasycené C_3 a C_4 uhlovodíky, jež se nepoužívají k topným účelům, jednak se surovinová základna rozšiřuje o výševroucí a vysokovroucí ropné frakce, jako plynový olej, atmosferický eventuelně i vakuový.

Základní obtíží při vedení pyrolysního procesu je tvorba koksu, který se tvoří s různou intenzitou v závislosti na termické stabilitě používaných surovin a jenž se usazuje na různých místech výrobních zařízení, zejména v trubkách pyrolysních pecí. Tím klesá přestup tepla v zařízení, stoupá hydraulický odpor zařízení, ztrácí se fond pracovní doby v důsledku častějších čištění a stoupají náklady na údržbu. Určujícím dějem tvorby koksových úsad je interakce nenasycených radikálů s polymerním povrchem monovrstvy koksotvorných úsad, které se na různých

místech zařízení v různém rozsahu může vytvořit. Hlavními kokso-
tvornými prekursory jsou například vinylové nebo fenylové radi-
kály, nenasycené sloučeniny - hlavně acetylanické a polyolefi-
nické uhlovodíky. Tyto látky podléhají rychlým kondenzačním a
oligomeračním reakcím, například 1,4-adici Diels-Alderova typu,
s narůstající koksovou vrstvou a reakce se urychluje se stoupa-
jícím stupněm pokrytí povrchu. Při tom nejefektivnější je půso-
bení těchto radikálů, které se tvoří v bezprostřední blízkosti
povrchu narůstající koksové vrstvy.

Koksové úsady jsou trvale pokryty souvislou vrstvou poly-
merního materiálu, která se postupně přeměňuje na koks. Polymer-
ní vrstva podstatně omezuje zvýšenou povrchovou aktivitu a ka-
talytický efekt stěny reaktoru, případně kovů, obsažených v kok-
sových úsadách při urychlování kokso-
tvorných pochodů. Tento ka-
talytický efekt se uplatňuje zejména na počátku procesu a je
efektivně potlačován některými komponentami, které působí jako
inhibitory.

Nutnost inhibovat kokso-
tvorné reakce je tím důležitější,
čím je výchozí surovina pro pyrolysu náchylnější ke koksování.
Acetyleny a polyolefiny musí být odstraněny vždy neboť jejich
tendence k polymeračním a oligomeračním pochodům a tím k tvorbě
koksových prekursorů je enormní a za běžných podmínek pyrolysy
se prakticky nedá inhibovat. Při pyrolyse plyných alkanických
uhlovodíků jakými jsou etan a propan se jako retardant zplyňo-
vání s vodní parou /gazifikace/ na oxidy uhlíku v praxi použí-
vá sirovo-
dík /Britský patent 1 077 918; 1967/. Olefinické ná-
stříky se obvykle nepyrolysu-
jí, ale hydrogenací se buď převádě-
jí na nasycené suroviny,

nebo se zvýšenému nebezpečí jejich koksování za-
braňuje nebo se omezuje speciálními opatřeními, jak je napřík-
lad známo z čs. AO č. 221 137
přimísením olefi-
nického podílu až za konvekční sekci nebo přimísením omezeného
množství olefinů - např. známé z čs. AO č. 214 602

nebo Bronner C., Derrien M., Lassau C.: Hydrocarbon Process. 56,
No.1, 131 /1977/ nebo Duium F.: KTI Newsletter, Spring 1980,
str. 17.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob výroby etylénu z plynných uhlovodíků pyrolýzou v přítomnosti vodní páry při teplotě 800 až 900°C a zdržné době kratší než 1 sekunda za přídavku sirovodíku nebo elementární síry v množství 0,005 až 0,3 % hmot. na surovinu. Jeho podstata spočívá v tom, že se jako surovina pro pyrolýzu použije směs plynných uhlovodíků s teplotou varu v rozmezí -50 až 29°C, sestávající z alkenů C₃ a C₄ nebo ze směsi alkanů a alkenů C₃ a C₄. Podle dalšího význaku vynálezu se do plynného nástřiku přidává primární benzín a/nebo petrolej a/nebo plynný olej v množství 10 až 50 % hmot.

Základní účinek způsobu podle vynálezu spočívá v potlačení vedlejších kondenzačních a oligomeračních reakcí při pyrolyse olefinických uhlovodíků C₃ a C₄, které v konečném důsledku vedou ke vzniku koksu, usazujícího se na vnitřním povrchu pyrolýsních trubek. Další účinek spočívá v tom, že přídavkem síry nebo sirovodíku se zvyšuje výtěžek etylénu při pyrolyse. Na rozdíl od těchto dvou účinků se podle britského patentu 1077918 používá sirovodík na inhibování tvorby oxidů uhlíku při pyrolyse etanu a propanu /nasycených uhlovodíků/.

Podle čs. AO 180 859 se sirovodík a elementární síra používají při pyrolýze individuálních uhlovodíků a ropných frakcí s teplotou varu 30 až 400°C, které neobsahují olefiny.

Způsob podle vynálezu je blíže popsán na několika typických příkladech pyrolýsy olefinických frakcí.

Pyrolýsy byly prováděny na pokusném zařízení, sestávajícím ze zásobníku na surovinu a vodu, čerpadel, předehříváče, mísiče, přímého vyhřívání trubkového reaktoru, chladiče a kondensátoru. Zařízení modelovalo reálný pyrolýsní proces. Pyrolysovaly se C₃ a C₄ frakce zbavené diolefinů a acetylenů, s různým obsahem nenасыcených uhlovodíků. Sklon ke koksotvorným reakcím byl účinně potlačován kontinuálním přidáváním sirovodíku nebo síry do reakční směsi.

Příklad 1

Nasycená surovina byla pyrolysována za následujících podmínek:

Teplota: 835°C

Hmotnostní poměr H₂O/sur.: 0,4

Zdržná doba: 0,9 s

Obsah H₂S v surovině /% hm./: 0,1

Složení vstupní suroviny a pyrolysních produktů bylo následující:

Složení /% hm./	Vstupní surovina	Pyrolysní produkt
metan		30,3
etan		2,9
etylen		40,1
propan	7,6	0,8
propylen		11,3
C ₃ -nenasycené		1,2
isobutan	33,1	0,8
n-butan	59,3	1,8
C ₄ -nenasycené		0,6
isobutylem + 1-buten		2,3
trans-2-buten		0,2
cis-2-buten		1,1
1,3-butadien		3,5
C ₅ + těžší uhlovodíky		3,1

Příklad 2

Stejným způsobem a za stejných reakčních podmínek jako v příkladě 1 byla pyrolysována surovina s celkovým obsahem nenasycených C₄ uhlovodíků do 25 % hm.

Složení vstupní suroviny a pyrolysních produktů bylo následující:

Složení /% jm./	Vstupní surovina	Pyrolysní produkt
metan		31,4
etan		3,1
etylen		34,1
propan	0,3	0,4
propylen		13,6
C ₃ -nenasycené		0,1
isobutan	28,4	1,5
n-butan	43,1	2,7
C ₄ -nenasyc.		0,6
isobutylem + 1-buten	23,7	4,2
trans-2-buten	2,8	0,2

cis-2-buten	1,7	1,3
1,3-butadien		3,4
C ₅ + těžší uhlov.		3,6

Příklad 3

Stejným způsobem a za stejných podmínek jako v příkladě 1 byla pyrolysována surovina s celkovým obsahem nenasycených C₄ uhlovodíků do 50 % hm.

Složení vstupní suroviny a plynových produktů /při zanedbatelném množství kapalných zplodin/ bylo následující:

Složení /% hm./	Vstupní surovina	Pyrolysní produkt
metan		35,5
etan		3,0
etylen		33,7
propan	0,3	0,2
propylen		11,1
C ₃ nenas.		0,7
isobutan	21,0	0,7
n-butan	37,1	1,5
C ₄ -nenas.		1,7
isobutyleen + 1-buten	34,8	4,2
trans-2-buten	4,1	0,2
cis-2-buten	2,3	1,5
1,3-butadien		3,4
C ₅ + těžší uhlovodíky		2,6

Na též pokusném zařízení byla pyrolysována směs C₄ frakce s vyšším obsahem nenasycených uhlovodíků spolu s primárním benzinem. Sklon nenasycených C₄ uhlovodíků ke koksování byl efektivně potlačen přidávkou elementární síry do primárního benzínu v množství 0,001 až 0,3 % hm. s výhodou 0,06 % hm., /vzhledem k uhlovodíkové surovině/. Složení smíšené suroviny bylo např. 25 % hm. benzínu a 75 % hm. frakce s 25%ním obsahem C₄ alkenů.

Příklad 4

230 053

Zařízení na kopyrolysu C_4 frakce a benzinu bylo oproti předchozím případům opatřeno samostatným čerpadlem na benzin. Teplota při pyrolyse byla 820°C ; ostatní reakční podmínky byly stejné jako v příkladech 1 - 3. Pyrolysovala se směs 25% hm. benzinu a 75 % hm. C_4 frakce s obsahem cca 25 % hm. olefinů.

Složení a charakterisace vstupních surovin a pyrolysního produktu bylo následující:

Surovina				Pyrolysní produkt
Benzin		C_4 -frakce		
n-alkany	40,95	metan	-	32,7
i-alkany	37,68	etan	-	3,8
cyklany	19,44	etylen	-	36,3
aromaty	1,49	propan	0,3	0,2
obsah S	0,013	propylen	-	11,2
hustota	680	C_3 nenas.	-	1,3
stř.mol.hm.	80,4	i-butan	28,4	0,4
destil.křivka:				
zač.destil.	43°	n-butan	43,1	0,8
10 %	53°	C_4 nenas.	-	0,4
30 %	60°	i-buten	-	
		1-buten	23,7	1,9
50 %	73°	trans-2		
		buten	2,8	0,1
70 %	87°	cis-2		
		buten	1,7	1,0
90 %	106°	1,3-butadien-		2,95
přídavek		těžší uhlí	-	6,95
element.síry	0,006 % hm.			

Základní porovnání surovin z hlediska sklonu ke koksování a potvrzení retardačního účinku sirovodíku bylo provedeno na stejném zařízení, na kterém však byl přímý reaktor zaměněn za U reaktor. Bylo proměřováno množství pevných pyrolysních úsad při pyrolyse čistých surovin /bez přítomnosti vody/ a to jak

s kontinuálním přidavkem sirovodíku, tak bez něj.

Příklad 5

Surovina o složení /% hm./

propan	0,3
iso-butan	21,0
n-butan	37,1
iso-butylen + 1-buten	34,8
trans-2- -buten	4,1
cis-2-buten	2,3

byla pyrolysována jednak v čistém stavu, jednak za kontinuálního přidavku 0,1 % hm. H_2S , a to 15, 30, 60 a 90 minut za následujících podmínek: teplota $830^{\circ}C$

zdržná doba 0,2 s.

Přitom se dosáhlo následujících výtěžků pevných pyrolysních úsad:

Doba pyrolýsy	Hmotnost pyrolysních úsad /g/	
	čistá surovina	surovina + 0,1 % H_2S
15	0,8	0,05
30	1,1	0,05
60	1,75	0,05
90	2,1	0,05

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

230 053

1. Způsob výroby etylénu z plyných uhlovodíků pyrolýzou v přítomnosti vodní páry při teplotě 800 až 900°C a zdržné době kratší než 1 sekunda za přídavku sirovodíku nebo elementární síry v množství 0,005 až 0,3 % hmot. na surovinu vyznačující se tím, že se jako surovina pro pyrolýzu použije směs plyných uhlovodíků s teplotou varu v rozmezí -50 až 29°C, sestávající z alkenů C₃ a C₄ nebo ze směsi alkanů a alkenů C₃ a C₄.
2. Způsob výroby etylénu podle bodu 1 vyznačující se tím, že se do plyného nástřiku přidává primární benzín a/nebo petrolej a/nebo plyný olej v množství 10 až 50 % hmot.