



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204265

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 03 07 78

(21) (PV 4407-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 01 07 77  
(WP C 07 C/199 825)

Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 01 8 82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 7/10,  
C 07 C 11/04

(75)

Autor vynálezu

BECKER FRANZ-JÖRG, LEIPZIG, KÖTTER JOACHIM dipl. ing.,  
BÖHLEN, SCHLEY HANS dr. a TÖRPEL GERHARD, MARKKLEEBERG  
(NDR)

### (54) Způsob selektivního oddělování potencionálních polymerotvorných látek a polymerů z glykolů

Vynález se týká způsobu selektivního oddělování potencionálních polymerotvorných látek a polymerů z glykolů, jichž bylo předtím použito k vysoušení vlhkých štěpných plynů s obsahem olefinů a diolefinů z pyrolýzy plyných nebo kapalných uhlovodíků a jež se dále tepelně regenerují známým způsobem za účelem desorpce vody.

Cílem pyrolýzy plyných a kapalných uhlovodíků, prováděné známým způsobem, je v první řadě získání nižších olefinů. Štěpné plyny z pyrolýzy se musí před jejich dělením destilací při nízkých teplotách oddělit od vody z procesu a důkladně zbavit zbytků vlhkosti.

Absorpce vodní páry z štěpného plynu praním kapalným, kontinuálně regenerovatelným absorpčním činidlem, například glykoly typu di-, tri- a tetraetylenglykolu, k dosažení požadovaného nízkého rosného bodu, patří rovněž k známému stavu techniky.

Štěpný plyn z pyrolýzní pece prochází před vysoušením několika stupni oddělování pyrolýzních kondenzátů (pyrolýzní olej, pyrolýzní benzin) a vody z procesu, například praním olejem a vodou, poté několikastupňovým stlačením na tlak například 1,6 MPa, za současného chlazení a oddělování kondenzátů. Při vstupu do vysoušecí kolony obsahuje štěpný plyn přesto kromě vodní páry ještě uhlovodíky C<sub>5</sub>- až C<sub>10</sub>- s jednou nebo

několika nenasycenými vazbami, například isopren, cyklopentadien, styren a metylstyreny, jakož i aromáty C<sub>6</sub>- až C<sub>8</sub>-. Tyto uhlovodíky, zejména diolefiny, styreny a aromáty, jsou například v trietylenglykolu dobře až velmi dobře rozpustné. Jsou proto vypírány spolu s vodou a dochází k jejich koncentraci v absorpčním činidle, například trietylenglykolu, až do 15 % objemových.

Dále je známo, že při následné regeneraci takto nasyceného glykolu po praní plynu zahřátím na teploty 423 až 493 K za účelem odstranění absorbované vody, což patří rovněž ke stavu techniky, část rozpuštěných uhlovodíků, zejména diolefiny a styreny, polymeruje. Tyto nenasycené sloučeniny jsou dále označovány jako potenciální polymerotvorné látky. Za uvedených podmínek regenerace se polymery následkem své netěkavosti hromadí v glykolu. Po překročení meze nasycení, jež není přesně známa, dochází nutně k vylučování polymerů, především ve výměnících tepla a v koloně regeneračního zařízení, a tím nakonec k odstavení zařízení.

Aby se zabránilo poruchám provozního režimu zařízení pro regeneraci glykolu v důsledku vzniku a usazování polymerů, byly navrženy různé způsoby.

Tak je možné odstranit potenciální polymerotvorné látky rozpuštěné v glykolu vyháněním

inertním plynným médiem, například přehřátou vodní párou, při teplotách mezi 393 a 453 K. Teprve poté následuje ohřev glykolu na teplotu odvodnění 473 až 493 K, nutnou k dosažení nízkého rosného bodu štěpného plynu. Přitom lze odvodňování podpořit známým způsobem vyháněním bezvodým stripovacím plynem. Nevýhoda uvedeného postupu spočívá v tom, že nelze úplně zabránit ohřevu glykolu nasyceného potenciálními polymerotvornými látkami, což je příčinou vzniku polymerů. Bylo prokázáno, že se při popsáném postupu netvoří polymery teprve v průběhu odvodňování při 473 až 493 K, nýbrž již ve výměnících tepla před stripovací kolonou a při stripování glykolu v teplotním rozsahu 393 až 453 K.

Další možnost, jak provést potřebné odvodnění glykolu při teplotách, při nichž se vzniku polymerů do značné míry zabrání, je regenerace ve vakuu. Jako nevýhody je zde nutno uvést vysoké náklady na zařízení a energii, jakož i značné ztráty glykolu.

Rovněž známo je přidávat ke glykolu nasycenému vodou organickou sloučeninu tvořící s vodou azeotrop, který se před konečnou regenerací odstraní destilací. Uvedeným způsobem se sice sníží teplota při odvodňování glykolu, neodstraní se však z něho potenciální polymerotvorné látky a polymery.

Dále bylo již navrženo před desorpceí vody katalyticky hydrogenovat potenciální polymerotvorné látky obsažené v nasyceném glykolu na uhlovodíky neschopné polymerace při následující regeneraci. Exotermický charakter procesu vyžaduje vazbu se známými operacemi expanze a stripování jak před, tak během hydrogenace, což značně zvyšuje a komplikuje technickou náročnost tohoto řešení.

Ke stavu techniky patří též čištění rozpouštědel, obsahujících polymery nebo jiné neschopné těkavé sloučeniny, používaných při extrakcích nebo extrakčních destilacích, jako například etylglykolu, a to pomocí extrakční destilace za přídavku malých množství aromatické frakce, vroucí o 30 až 80 K výše než rozpouštědlo určené k čištění. Nevýhodou uvedeného způsobu čištění je, že je omezen na rozpouštědla nízkých a středních rozsahů bodu varu. Použití obdoby u vyšších glykolů, například u trietyl glykolu s bodem varu asi 551 K, by kromě obtíží se získáním technicky použitelných aromátů s destilačním rozmezím 581 až 631 K způsobilo nepřiměřeně velké tepelné namáhání glykolu, jemuž je nutno se vyhnout pro možnost rozkladu glykolu. Destilace ve vakuu by silně zvýšila technickou a energetickou náročnost a vzrostlo by dále ekonomické zatížení.

Podle jiného způsobu se navrhuje snížení obsahu potenciálních polymerotvorných látek a polymerů v glykolu extrakcí, k čemuž jsou zapotřebí extrakční činidla s dostatečným rozsahem nemísitelnosti s glykolem a s vhodným rozdělovacím koeficientem pro potenciální polymerotvorné látky a polymery. Je známo, že nafta, nejlevnější parafinicko-

naftenické rozpouštědlo, má dostatečný rozsah nemísitelnosti s glykolem, má však velmi malý rozdělovací koeficient pro polymery. Tím je možné uvedenou extrakcí snížit odparek nasyceného glykolu přibližně pouze o 1/3 a v nejpříznivějším případě o 2/3. Zvláště nevýhodná je u tohoto způsobu velká spotřeba rozpouštědla, a to 50 až 200 % obj., vztaženo na nasycený trietyl glykol, jakož i malá extrakční účinnost pro polymery, zejména pro polymery s vyšší molekulovou hmotností.

Účelem vynálezu je odstranění nevýhod známých způsobů pro zamezení vzniku, vypadávání a usazování polymerů v glykolových okruzích a zabránění tím vyvolaným zarážám v provezech pyrolyzy, jakož i ekonomickým ztrátám v nich.

Úkolem vynálezu je vyvinout způsob, jímž by se podařilo účinně a hospodárně čelit vzniku, vypadávání a usazování polymerů v glykolovém okruhu při regeneraci glykolu tím, že se z něho předem odstraní potenciální polymerotvorné látky a již vzniklé polymery.

Shora uvedený úkol je řešen tím způsobem, že se podle vynálezu nasycený glykol z praní plynů před extrakcí 5 až 40 % obj., zejména 10 až 30 % obj., parafinicko-naftenickým uhlovodíkem s destilačním rozsahem 293 až 323 K nejdříve smísí se 3 až 15 % obj., zejména 5 až 10 % obj., uhlovodíkové směsí bohaté na toluen anebo aromáty  $C_8$ — omezeně rozpustné v glykolu popřípadě toluenu anebo aromátů  $C_8$ — v čisté formě a nakonec při teplotách pod 323 K s 5 až 20 % obj., zejména 8 až 12 % obj. vody, vztaženo na čistý glykol.

Parafinicko-naftenické uhlovodíky jsou ve vodném glykolu prakticky nerozpustné.

Popsaným postupem se oddělí až 70 % polymerů obsažených v nasyceném glykolu a podstatně podíl rozpouštěných uhlovodíků. Jako zvláště výhodná se při řešení podle vynálezu projevuje skutečnost, že se kromě polymerů oddělují z glykolu zejména potenciální polymerotvorné látky, což bylo prokázáno značným snížením bromového čísla. Podle vynálezu je snížení obsahu uhlovodíků dosažené v procesu. To znamená, že dochází k selektivnímu oddělení nenasyčených uhlovodíků, jež jsou přímými původci vzniku polymerů.

Zvláště překvapivého a pozitivního účinku pro řešení úkol se dosáhne, přidají-li se před popsáným přídavkem vody do glykolu z praní plynů až do nasycení aromáty nebo směs aromátů, jež jsou v glykolu omezeně rozpustné. Tímto nasycením glykolu aromatickými uhlovodíky podle vynálezu se podstatně kvantitativně podpoří vytěšňovací účinek, vyvolaný následným přídavkem vody.

Vhodné jsou všechny směsi uhlovodíků bohaté na toluen a aromáty  $C_8$ —, popřípadě čisté aromáty  $C_7$ — anebo  $C_8$ —, jejichž přídavek činí 3 až 15 % obj., zejména 5 až 10 % obj., vztaženo na čistý glykol. Směsi s vysokým obsahem benzenu jsou méně vhodné s ohledem na příliš vysokou rozpust-

nost benzenu v glykolech. Pokud se v glykolu dosáhne shora uvedených koncentrací v důsledku absorpce aromátů ze štěpného plynu, přísávek aromátů se příslušně sníží.

Při obsahu 2–3 % obj. vody v nasyceném glykolu, obvyklém po vysušení pyrolýzních plynů, postačuje při uvedeném přídavku aromátů podle vynálezu zvýšit obsah vody o 5 až 20 % obj., zejména 8 až 12 % obj., vztaheno na čistý glykol, k vytěsnění takového množství uhlovodíků, jež obsahuje přes 80 % přítomných polymerů a potenciálních polymerotvorných látek.

Oddělování uhlovodíků s potenciálními polymerotvornými látkami a polymery lze podstatně urychlit intenzivním promícháváním s 10 až 30 % obj. směsi parafinicko-naftenických uhlovodíků, vztaheno na čistý glykol, což je z hlediska krátkých dob usazování potřebných pro technický proces nutné. Kromě urychleného oddělení fází se dosahuje i intenzivnějšího oddělení převážně nenasyčených uhlovodíků, pocházejících ze štěpného plynu, od glykolu. Tento postup představuje dvoufunkční pochod. Na jedné straně jsou podstatné podíly potenciálních polymerotvorných látek a polymerů, v důsledku vytěsňovacího účinku, v glykolu již ve formě disperzní fáze. Na druhé straně přecházejí potenciální polymerotvorné látky a polymery, ještě rozpuštěné, například v trietylenglykolu, na základě příznivějšího rozdělovacího koeficientu, vyvolaného přídavkem aromátů, dodatečně do extrakční fáze, čímž se dosáhne jejího dvojnásobného obohacení potenciálními polymerotvornými látkami a polymery, probíhajícího na základě dvou odlišných principů.

Podstatným význakem řešení podle vynálezu ve srovnání s jinými známými způsoby je značně účinnější odstranění polymerů a potenciálních polymerotvorných látek, jehož se dosahuje pouze postupným nasycením aromátů, vytěsnáním vodou a přídavkem parafinicko-naftenických uhlovodíků.

Vytěsnění a oddělování polymerů a potenciálních polymerotvorných látek spolu s uhlovodíky se může podle vynálezu provádět jak s dílčím proudem, tak s celkovým obíhajícím glykolem, například trietylenglykolem, pocházejícím z praní plynů.

Poměrně malé snížení obsahu uhlovodíků v trietylenglykolu, pozorovatelné u uvedeného postupu, v porovnání se snížením obsahu polymerů a bromového čísla, je pro řešený úkol bezvýznamné, protože uhlovodíky, převážně aromatické, zbylé v glykolu, zejména benzen, nečiní při následující tepelné regeneraci potíže. Podstatné pro technický proces je značně větší odstranění polymerů a selektivizace odstraňování nenasyčených uhlovodíků, jež se projevuje v silnějším poklesu bromového čísla vzdor vyššímu obsahu zbytkových uhlovodíků.

Použití způsobu oddělování potenciálních polymerotvorných látek a polymerů podle vynálezu za šetrných teplot umožňuje bezpečně a zvláště hospo-

dárným způsobem zabránit provozním poruchám, k nimž dochází v důsledku vypadávání polymerů v okruhu glykolu a jejich usazování zejména ve výměnících tepla a regeneračních kolonách. Hospodárnost způsobu zdůrazňuje též skutečnost, že pomocné látky potřebné k jeho realizaci (aromáty, voda, nafta) jsou v závodě na výrobu etylénu k dispozici, jejich spotřeba je malá a jsou regenerovány. Způsob se dále vyznačuje nízkými technickými nároky a jednoduchou technologií.

Způsob podle vynálezu je na svých podstatných operacích blíže objasněn dvěma následujícími příklady.

#### Příklad 1

Technický trietylenglykol (skládající se z 0,7 di-, 98,7 tri- a 0,6 % hmot. tetraetylenglykolu), použitý v zařízení na výrobu etylénu k vysoušení štěpného plynu po 4. kompresním stupni při 308 K a 1,5 MPa, se odvede ze zařízení a expanduje na atmosférický tlak. Po expanzi má trietylenglykol 10,2 % obj. uhlovodíků, 2,0 g/l polymerů\*, jakož i bromové číslo 6,8 gBr/100g.

K 1000 ml shora uvedeného glykolu se přidá při 318 K nejdříve 100 ml směsi toluenu a xyleny (60 : 40), poté 100 ml vody a nakonec v nepřilíš rychle běžícím míchadle (asi 1000 ot/min) 300 ml směsi parafinicko-naftenických uhlovodíků (primární lehký benzin, destilační rozsah 313 až 433 K). Po jednogodinovém usazování se obě fáze oddělí. Rafinát, obsahující trietylenglykol zbavený do značné míry polymerů a polymerotvorných látek, jakož i ostatních uhlovodíků, obsahuje pak 6,0 % obj. uhlovodíků a 0,35 g/l polymerů\*; jeho bromové číslo činí 0,8 gBr/100 g. Tento výsledek odpovídá snížení obsahu uhlovodíků o 41,2 %, polymerů o 82,5 % a bromového čísla o 88,2 %.

\* Obsah polymerů byl stanoven několikanásobnou extrakcí trichloretylénem a xylenem a přepočten na trietylenglykol prostý uhlovodíky.

#### Příklad 2

Nasycený trietylenglykol, použitý v zařízení na výrobu etylénu k vysoušení štěpného plynu při 308 K a 1,5 MPa (mezi 4. a 5. kompresním stupněm) a vedený do tepelné regenerace při teplotách až 473 K, se kontinuálně odvádí v dílčím proudu v množství 1,8 m<sup>3</sup>/h mezi glykolovou pračkou a regenerací a expanduje na tlak 0,3 MPa. Trietylenglykol, obsahující 11,7 % obj. uhlovodíků a 2,52 g/l polymerů\* a vykazující bromové číslo 6,8 gBr/100 g, se zesílí až do nasycení 0,108 m<sup>3</sup>/h toluen-xylenovou frakcí z rafinace pyrolýzního benzínu (hustota 0,857 g/cm<sup>3</sup>, destilační rozsah 389 až 420 K, 0,5 benzenu, 46,0 toluenu, 21,0 etylbenzenu, 15,5 xylenů, 2,0 aromátů C<sub>9</sub>– a 15,0 % hmot. alifatů/parafinů), poté se přidá při 308 K 0,18 m<sup>3</sup>/h vody a nakonec ve směšovací úseku 0,54 m<sup>3</sup>/h převážně parafinicko-naftenického benzínu (hustota 0,711 g/cm<sup>3</sup>),

204 265

používaného na vstupu do pyrolýzy. Dělení obou fází se provede v dělicí nádobě po průměrné době prodlení jednu hodinu.

Oddělený trietylenglykol, obsahující 6,5 % obj. uhlovodíků a 0,36 g/l polymerů\* a vykazující bromové číslo 1,4 gBr/100 g, se poté vede v dílčím

proudu do tepelné regenerace. Snížení obsahu uhlovodíků, dosažené dělením, činí 43,6 %, polymerů 85,7 % a bromového čísla 83,7 %.

\* Obsah polymerů byl stanoven několikanásobnou extrakcí trichloretylénem a xylenem a přepočten na trietylenglykol prostý uhlovodíků.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob selektivního oddělování potenciálně polymerotvorných látek a polymerů z glykolů, jichž bylo předtím použito k vysoušení vlhkých štěpných plynů z pyrolýzy plyných nebo kapalných uhlovodíků, obsahujících převážně olefiny a diolefiny, a jež se pak tepelně regenerují, extrakcí parafiniko-naftenickým uhlovodíkem, vyznačující se tím, že se nasycený glykol z praní plynů před extrakcí 5 až 40 % obj., zejména 10 až 30 % obj., parafiniko-naftenickým uhlovodíkem s destilačním rozsahem 293 až 323 K nejdříve smísí se 3 až 15 % obj.,

zejména 5 až 10 % obj. uhlovodíkové směsi bohaté na toluen anebo aromáty  $C_8$ — omezeně rozpustné v glykolu, popřípadě toluenu anebo aromátů  $C_8$ — v čisté formě a nakonec při teplotách pod 323 K s 5 až 20 % obj., zejména 8 až 12 % obj., vody, vztaženo na čistý glykol.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se glykol před tepelnou regenerací extrahuje celkově nebo v dílčím proudu periodicky nebo kontinuálně.