POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY

144 438

Patent dodatkowy do patentu ——

Zgłoszono: 84 06 22 /P. 248352/

Pierwszeństwo ——

Zgłoszenie ogłoszono: 86 01 14

Opis patentowy opublikowano: 88 08 31

Int. Cl.[4] C10G 47/00
C07C 11/04
C07C 15/04

CZYTELNIA Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Marian Taniewski, Alfred Lachowicz, Krzysztof Skutil, Włodzimierz Kotowski, Adam Mazur, Teodor Bek, Lucjan Grabiec, Kazimierz Kaliński, Andrzej Demitrow, Adelajda Wandrasz, Zbigniew Świderski

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne "Blachownia", Kędzierzyn-Koźle; Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice; Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ETYLENU I BENZENU Z WĘGLOWODORÓW POCHODZENIA NAFTOWEGO I WĘGLOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania etylenu z benzenu i węglowodorów pochodzenia naftowego i węglowego, zwłaszcza benzyny w kierunku otrzymania etylenu w obecności pary wodnej i frakcji wodorowo-metanowej. Według patentu polskiego nr 139 374 rozkład termiczny węglowodorów gazowych i/lub ciekłych prowadzi się w obecności parowo-gazowego rozcieńczenia, w skład którego wchodzą para wodna i wodór, przy czym ilość stosowanej pary wodnej wynosi 0,1-0 kg/kg surowca, a ilość wprowadzonego wodoru 1-10 moli/mol surowca. Wodór wprowadza się w stanie czystym lub w postaci mieszanin z metanem, innymi węglowodorami lub innymi składnikami. Zawartość wodoru w gazowym rozcieńczalniku wynosi 20-100% objętościowych. Proces prowadzi się pod ciśnieniem 0,1-10 MPa w temperaturze 950-1200k, przy czasie kontaktu 0,01-2,0 sekund, z recyrkulacją etanu i dowolnych produktów ubocznych, a ciężkie surowce poddaje się wstępnej hydroobróbce gazem zawierającym wodór, w obecności heterogenicznego katalizatora o własnościach uwodorniająco-hydrorozszczepiających i następnie wraz z dodaną parą wodną kieruje do hydropirolizy.

Cechą procesu hydropirolizy jest stosowanie dużych ilości wodoru w zakresie 1-10 moli/mol surowca. Pozwala to na otrzymanie większych uzysków etylenu, innych węglowodorów nienasyconych i benzenu i hamuje proces koksowania surowca węglowodorowego. Wprowadzanie wodoru w stanie czystym podnosi koszty, natomiast wprowadzanie wodoru w mieszaninie z innymi składnikami, na przykład metanem lub azotem, powoduje niekorzystne zwiększenie objętości pirogazu. Stwarza to bowiem konieczność stosowania większych i droższych urządzeń i aparatów dla dalszego rozdziału poszczególnych składników oraz dodatkowe trudności wynikające z zachowania się wodoru lub azotu w procesach wymiany masy. Konieczność stosowania dużych ilości wodoru w stosunku do surowca wynika ze słabego działania katalitycznego wodoru w opisanych warunkach.

Celem wynalazku jest zmniejszenie ilości wodoru znajdującego się w obiegu, niezbędnego w procesie hydropirolizy węglowodorów. Według wynalazku proces hydropirolizy z ograniczoną

ilością wodoru prowadzi się przy stosunku molowym wprowadzanego wodoru do surowca naftowego większym od 0,35 i mniejszym od 1, w urządzeniu zapewniającym intensywny przebieg burzliwy reagentów w zakresie liczby Reynoldsa powyżej 10^5 na drodze przepływu mierzonej średnicą ekwiwalentną przekraczającą 1200. Wodór lub mieszaninę wodoru i metanu podgrzewa się wstępnie z parą wodną do temperatury powyżej 770K, a następnie kieruje do reaktora zasilanego odparowaną uprzednio benzyną. Reakcję prowadzi się w zakresie temperatur poniżej 1073K, czyli stosuje się łagodny reżim pirolizy. Nieoczekiwanie daje to zwiększone uzyski etylenu, dzięki stworzeniu warunków umożliwiających pełniejsze wykorzystanie katalitycznej aktywności wodoru.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie przy łagodnych warunkach zwiększonej wydajności etylenu, otrzymywanej na ogół w ostrym reżimie pirolizy. Uzyskuje się w tych warunkach zwiększenie o 3-7% masowych wydajności etylenu, liczonej na wsad benzyny, w porównaniu z uzyskaną w pirolizie konwencjonalnej. Przyrost objętości pirogazu w stosunku do pirolizy konwencjonalnej bez użycia frakcji wodorowo-metanowej, nie przekracza przy tym 10%. Przyrost w tych granicach nie zmusza do zwiększenia urządzeń dla dalszej obróbki pirogazu, przy czym zwiększa ona zawartość wodoru w otrzymanym pirogazie nie stwarza większych trudności w dalszej obróbce. Cykl pracy pieca pirolitycznego wydłuża się ze względu na zmniejszone koksowanie. W razie używania do procesu hydropirolizy frakcji wodorowo-metanowej, pochodzącej z końcowego rozdziału pirogazu, poprawia się proces niskotemperaturowego rozfrakcjonowania, gdzie metan stanowi czynnik umożliwiający uzyskanie najniższych temperatur.

Sposób według wynalazku pozwala na wykorzystanie zalet hydropirolizy, przy maksymalnym ograniczeniu ujemnego wpływu z tytułu wprowadzenia dodatkowych objętości frakcji wodorowo-metanowej. Z tego względu proces ten można prowadzić zarówno w istniejących instalacjach stosujących łagodny reżim temperaturowy, jak też wykorzystać w nowo projektowanych instalacjach pirolizy benzyn.

P r z y k ł a d. Mieszaninę wodoru, metanu i pary wodnej wprowadza się w sposób ciągły w ilości: wodór 30 kmoli/h, metan 25 kmoli/h, para wodna 120 kmoli/h, podgrzewa się wstępnie do temperatury powyżej 770K i miesza z odparowaną frakcją benzynową o granicach wrzenia 308-453K w ilości 35 kmoli/h, po czym poddaje się pirolizie w temperaturze 1050K, uzyskując w piecu rurowym intensywny przepływ burzliwy na drodze reakcji 340m. Prędkość przepływu na wlocie do strefy reakcji 46m/s, na wylocie 290m/s. Skład otrzymanego pirogazu, liczony w stosunku do strumienia pirogazu:

	% objętościowy
wodór	22,2
metan	40,7
etan	7,7
etylen	19,1
propan	0,6
propylen	6,6
C_4	2,1
C_5	1,0

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

1. Sposób wytwarzania etylenu i benzenu z węglowodorów pochodzenia naftowego i węglowego polegający na rozkładzie termicznym węglowodorów gazowych i/lub ciekłych w obecności frakcji wodorowo-metanowej i pary wodnej, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się stosunek molowy wprowadzanego wodoru do surowca naftowego większy od 0,35 i mniejszy od 1 przy przepływie burzliwym reagentów w reaktorze w zakresie liczby Reynoldsa powyżej 10^5 na dro-

dze przepływu mierzonej średnicą ekwiwalentną przekraczającą 1200.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wodór lub mieszaninę wodoru z metanem przegrzewa się wstępnie wraz z parą wodną do temperatury powyżej 770K, a proces hydropirolizy prowadzi się w zakresie temperatur poniżej 1073K.