



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17532 (13) U
(51) МПК (2006)
C07C 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛЕНУ

1

2

(21) u200608050

(22) 17.07.2006

(24) 15.09.2006

(46) 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006 р.

(72) Глікін Марат Аронович, Глікіна Ірина Маратівна, Кудрявцев Сергій Олександрович, Мамедов Борис Бахлулович

(73) Глікін Марат Аронович, Глікіна Ірина Маратівна, Кудрявцев Сергій Олександрович, Мамедов Борис Бахлулович

(57) 1. Спосіб одержання етилену, що здійснюють шляхом термokatалітичного розкладання вуглеводневої сировини при підвищеній температурі, який

відрізняється тим, що термokatалітичному розкладанню піддають нафтову фракцію C_5 при температурі 450-600 °C в реакторі з віброзрідженим шаром інертних частинок та каталізатора, який здійснює зворотно-поступальні рухи у вертикальній площині з частотою 1,2-4,5 Гц та амплітудою 8 мм.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як каталізатор використовують оксиди заліза, міді, нікелю.

3. Спосіб за пп. 1, 2, який відрізняється тим, що концентрація каталізатора становить $5-25 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ реакційного об'єму.

Запропонована корисна модель належить до області хімічного каталітичного перетворення вуглеводнів в етилен, зокрема, до оптимізації технології одержання етилену із нафтопродуктів.

Відомий спосіб одержання етилену термічним піролізом нафтової фракції у межах википання 100-180°C при температурі 850°C в трубчастому реакторі при мольному співвідношенні водяної пари до сировини, рівному від 0,7 до 1. При цьому вихід етилену становить 42% мас. [Ахметов С.А.. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. Уфа, Гилем, 2002, 672 с.].

До недоліків цього способу треба віднести високу температуру процесу, використання жаростійких сталей і великої кількості водяної пари, яку подають для стримування реакцій одержання коксу. Застосування високої температури обумовлює необхідність жорстко регулювати час контакту для уникнення порушень технологічного режиму.

Відомий також спосіб каталітичного піролізу важких вуглеводнів при температурі 650-750°C під тиском 0,15-0,4 МПа на каталізаторі, що містить пентасил, в реакторі з низхідним потоком у присутності водяної пари, та при часі контакту 0,2-5,0с., ваговому співвідношенні каталізатора до сировини від 15:1 до 40:1 та пари до сировини від 0,3:1 до 1:1. Вихід етилену та пропілену становить більше 18% мас. [Патент США №6210562, C10G 11/02, заявл. 15.10.98 р., опубл. 03.04.01 р.].

Недоліком даного способу є малий вихід етилену, підвищена температура піролізу та використання водяної пари в кількості 30-100%. Крім цього, процес потребує великої кількості каталізатора, що збільшує собівартість цільового продукту.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб каталітичного піролізу прямогінного бензину в циліндричній вертикальній печі, в центрі якої розташована реакційна труба. В реакційну трубу засипають шар каталізатора -ванадат калію на носії. Термін експлуатації каталізатора до 6000 годин. Температура піролізу 785-790°C. Процес проводять з додаванням водяної пари 70-75% до сировини. Вихід етилену становить 33,5-35,0%. [Піролиз углеводородного сырья. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. М.: Химия. 1987, 184-185 с., прототип].

Недоліками відомого способу є:

- низький вихід цільового продукту, обумовлений наявністю з бензинової фракції суміші вуглеводневих компонентів C_5-C_9 ,
- висока температура піролізу прямогінного бензину;
- додавання водяної пари в кількості 70-75% для стримування реакцій одержання коксу;
- значні енергетичні витрати внаслідок використання водяної пари. В основу корисної моделі поставлена задача створення такого способу одержання етилену, в якому перетворення вуглеводневої сировини здійснюється в аерозолі наночас-

(19) UA (11) 17532 (13) U

тинок каталізатора при їх постійній механохімативації, що дає можливість підвищити вихід цільового продукту, близький до термодинамічне обґрунтованої величини, зменшити питому витрату сировини та виключити споживання водяної пари на одержання етилену.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання етилену шляхом термокаталітичного розкладання вуглеводневої сировини при підвищеній температурі, згідно з корисною моделлю, термокаталітичному розкладанню піддають нафтову фракцію C_5 при температурі 450-600°C в реакторі з віброзрідженим шаром інертних частинок та каталізатора, який здійснює зворотно-поступальні рухи у вертикальній площині з частотою 1,2-4,5Гц та амплітудою 8мм.

Як каталізатор використовують оксиди заліза, міді, нікелю. Причому концентрація каталізатора становить $5-25 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ реакційного об'єму.

Відмінною особливістю запропонованого способу є одержання етилену із фракції нафти C_5 термокаталітичним розкладанням (термін „піроліз” використовується при температурах вище 600°C) за технологією аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі інертних частинок та каталізатора. Каталізатор піддають безперервній механохімативації шляхом примусових механічних коливань реактора у вертикальній площині з частотою 1,2-4,5Гц та амплітудою 8мм, внаслідок чого виникає постійне здрибнення частинок каталізатора до нанорозмірів (10^{-8} - 10^{-9} м) та підтримання їх активності не. протязі необмеженого часу.

Використання як сировину для одержання етилену фракції нафти C_5 сприяє підвищенню раціонального вживання нафти та газу і дає можливість, завдяки технології аерозольного каталізу, проводити процес термокаталітичного розкладання при температурі 450-600°C, що значно нижче у порівнянні з прототипом (785-790°C). Природно, що при цьому кількість вуглецю, який утворюється, зменшується, а ефективність процесу підвищується. Крім того, в запропонованому способі одержання етилену процес термокаталітичного розкладання проводять без додавання водяної пари, тому що вуглець, який утворюється в процесі реакції, не відкладається на поверхні стінок реактора, каталізаторі та інертному матеріалі внаслідок безперервної механообробки, що забезпечує високу постійну активність каталізатора. Як каталізатор використовують оксиди заліза, міді, нікелю без носія за концентрацією $5-25 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ реакційного об'єму.

Перевагою запропонованого способу є високий вихід етилену, зниження витрат енергії на проведення процесу за рахунок більш низької температури, а також відсутність розбавлення сировини водяною парою.

Запропонований спосіб здійснюють за принциповою схемою, зображеною на фігурі, яка складається із:

1 - бюретка-випарник; 2 - електропіч; 3 - реактор; 4 - вібропристрій; 5 - металоповстятний фільтр; 6 - холодильник; 7 - приймач конденсату; 8 - контрольна ємність; 9 - точка відбору проб; 10 - термокарман; 11 - термостат; 12 - шприцевий дозатор;

13 - контрольний скляний фільтр.

Потоки: А - газ-носіє; Б - газ-носіє та пари фракції C_5 ; В - продукти реакції; Г - вода; Д - скид в повітря.

Вихідну сировину подають в реакційну зону через випарник 1 шляхом насичення ним барботуємого природного газу або шприцевим дозатором 12. Реактор 3 обігрівається електропіччю 2 та обладнаний пристроєм 4, який створює зворотно-поступальні рухи для віброзрідження шару інертного матеріалу та каталізатора. Температура в реакційній зоні автоматично регулюється зовнішнім блоком управління і контролюється по показанням термопари, яка вміщена в термокармані 10. Частину установки 3, вміщують в термостат. Він має автономну систему підтримання заданої температури та циркуляції повітря. На виході із реактора розташований металоповстятний фільтр 5, який запобігає виносу каталізатора. Його ефективність контролюють додатковим скляним фільтром 13, заповненим медичною ватою. Продукти, які виходять із реакційної зони, проходять водяний холодильник 6, потім рідкі продукти надходять в приймач конденсату 7, а гази через гідрозатор контрольної ємності 8 скидають у повітря. Між приймачем конденсату та ємністю 8 розташована точка відбору проб газу на аналіз. Їх аналізують на хроматографі "Цвет-500".

Запропонований спосіб пояснюється прикладами.

Приклад 1 (порівняльний)

Установка являє собою вертикальну трубу, яка обігрівається двома рядами панельних горілок. В трубу завантажують каталізатор - ванадат калію на керамічному носії - мулітокорунді. Сировину випарюють, змішують з водяною парою, яку нагрівають в окремому конвекційному змішувачу і пропускають через шар каталізатора зверху вниз. Коли перепад тиску в шарі каталізатора, внаслідок відкладень коксу, збільшується у 2,5-3,0 рази, пробіг закінчують. Закоксований каталізатор регенерують пароповітряною сумішшю.

Результати досліджень наведені в таблиці.

Приклади 2-13

Перед початком експерименту завчасно готують каталітичну систему. Для цього на скляні кульки наносять каталізатор. Спочатку операцію ведуть при кімнатній температурі, а потім при робочій температурі. Кульки просівають, в них додають наважку каталізатора Fe_2O_3 в кількості 0,001г (приклади 2-8), або наважку оксиду нікелю NiO (приклад 9,10), або наважку оксиду міді CuO (приклади 11-13). Систему із кульок та каталізатора завантажують в реактор. Подачу н-пентана в реактор здійснюють шляхом насичення його парами газу-носія (природний газ) у випарнику (приклади 2-5), або шприцевим дозатором (приклади 6-8). н-Пентан подають в реактор аерозольного нанокаталізу, який здійснює зворотно-поступальні рухи у вертикальній площині з частотою 1,2; 3,5; 4,5Гц та амплітудою 8мм. На виході продуктів із реактора встановлюється металоповстятний фільтр для підтримки постійної концентрації каталізатора. Ефективність фільтра контролюється додатковим скляним фільтром, заповненим ватою

та установленим на лінії виходу продуктів після реактора.

Температуру процесу підтримують від 450 до 600°C. Продукти реакції проходять водяний холодильник, де конденсуються рідкі продукти, і через контрольну ємність скидають у повітря. Перед контрольною ємністю газоподібні продукти відбирають на хроматографічний аналіз.

Результати досліджень наведені в таблиці.

Як видно з таблиці, в запропонованому способі вихід етилену вище на 10-15% (приклади 2, 3, 10, 12, 13), швидкість утворення етилену на одиницю маси каталізатора в 10^3 - 10^5 разів вище у порівнянні з прототипом (приклади 2-13). Швидкість утворення етилену в перерахунку на одиницю об'єму реактора вище в 2-10 разів (приклади 2-4, 6-13), ніж у прототипі, навіть у прикладах 4-9, 11, де вихід менше, ніж у прототипі. Це досягається тим, що в зону реакції не подають водяну пару, реактор заповнений каталітичною системою на 50% і менше, каталізатор має високу активність. Крім того, температура запропонованого способу одержання етилену на 190-330°C нижче, ніж у прототипі. Оскільки в лабораторії реактор працює в режимі, близькому до ідеального змішування (для полегшення вивчення кінетики процесу), то вихід

продукту нижче, ніж в реакторі витискання. В таблиці представлені як експериментальні, так і результати розрахунку швидкості утворення етилену для промислового реактора витискання.

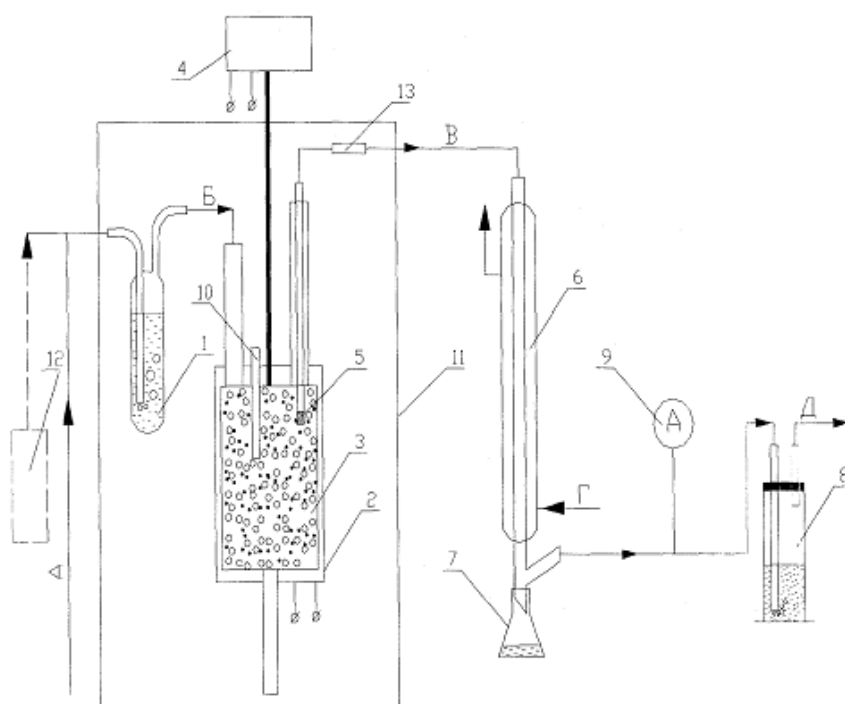
Технологія аерозольного нанокаталізу не потребує регенерації каталізатора, тому що кокс, який утворюється, не закріплюється на поверхні каталізатора, внаслідок безперервної механохімічної, та виноситься із реакційного простору разом з газоподібними сполуками та каталізатором. Це спрощує технологію та апаратуру. Витрата більш дешевого каталізатора при потужності виробництва етилену 300000т на рік складає від 1,5 до 6,0т на рік, що в 10-40 разів менше, ніж у прототипі. Крім того, каталізатор можна збирати і періодично повертати в процес.

На підставі вищесказаного можна зробити висновок, що сукупність істотних ознак достатня для того, щоб одержати необхідний технічний результат і використовуватися в промисловості для одержання етилену.

Таким чином, застосування запропонованого способу дозволяє знизити температуру процесу та витрати каталізатора, збільшити вихід етилену та виключити витрати пари на проведення процесу.

Таблиця

№	Тем- пера- тура	Сировина	Каталізатор		Коливання реа- ктора		Водя- на пара	Конста- нта	Вихід етилену, % мас. в реакторі		Швидкість реакції утворення етилену в промисловому реакторі витискан- ня	
	°C		Склад	Концент- рація, кг/м ³ р.о.	Часто- та	Амплі- туда			Змішу- вання	Витис- кання	кг/м ³ р.о.*Г од	кг/кг _{кат.} *Г од
					Гц	мм						
1	790	Бензин	Вана- дат калію	2670	-	-	75	-	-	33,5-35	36-45	0,22- 0,24
2	600	н-пентан	Fe ₂ O ₃	0,025	4,5	8	-	0,0493	25,6	48	293,0	11721
3	550	н-пентан	Fe ₂ O ₃	0,025	4,5	8	-	0,0316	7,3	43	195,7	7828
4	500	н-пентан	Fe ₂ O ₃	0,025	4,5	8	-	0,0090	2,13	28	61,9	2477
5	450	н-пентан	Fe ₂ O ₃	0,025	4,5	8	-	0,0019	1,16	16	14,5	578
6	500	н-пентан	Fe ₂ O ₃	0,025	1,2	8	-	0,0704	17,9	28	486,3	19453
7	500	н-пентан	Fe ₂ O ₃	0,025	3	8	-	0,0229	6,2	28	157,8	6313
8	500	н-пентан	Fe ₂ O ₃	0,025	3,5	8	-	0,0432	11,4	28	298,4	11938
9	500	н-пентан	NiO	0,005	4,5	8	-	0,0165	11,2	28	113,9	22780
10	600	н-пентан	NiO	0,005	4,5	8	-	0,0338	21,6	48	201,0	40190
11	500	н-пентан	CuO	0,012	4,5	8	-	0,0275	7,4	28	189,6	15797
12	550	н-пентан	CuO	0,012	4,5	8	-	0,0493	12,9	43	305,6	25470
13	600	н-пентан	CuO	0,012	4,5	8	-	0,0717	18,2	48	426,6	35549



Фіг.