



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 18 077 T2 2004.07.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 017 651 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 18 077.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/16293**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 940 787.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/007655**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.08.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.07.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.07.2004**

(51) Int Cl.7: **C07C 15/073**

**C07C 2/64, C07C 4/02, C07C 7/00,
C10G 7/02**

(30) Unionspriorität:

906381	05.08.1997	US
957252	24.10.1997	US

(73) Patentinhaber:

Netzer, David, Los Angeles, Calif., US

(74) Vertreter:

Dr. B. Huber und Kollegen, 81825 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FI, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Netzer, David, Los Angeles, US

(54) Bezeichnung: **EIN KOMBINATIONSVRFahren ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLEN, ETHYLBENZOL UND STYROL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Prozess zur Ethylenproduktion zur Nutzung für die Produktion von Ethylbenzol und Styrol.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die herkömmliche Ethylenproduktion besteht aus folgenden zwei Schlüsselvorgängen:

- (a) Thermische Spaltung in Gegenwart von Wasserdampf von C_{2+} Kohlenwasserstoffen bei 15–25 psig (1,034–1,72 bar-g) und 1500–1600°F (815–870° C) um ein Spaltgas, welches aus 25–40 gew% (und bis zu 80 gew% im Fall von Ethan als Rohstoff) Ethylen besteht, sowie aus anderen Nebenprodukten wie Propylen, Acetylen, Wasserstoff, Methan und C_{3+} -Verbindungen, zu erhalten. Der warme Teil der Anlage beinhaltet die Gasabkühlung, die Dampferzeugung und die C_{9+} Kohlenwasserstoff-Kondensation. Spuren von CO , CO_2 und H_2S entstehen ebenfalls bei der Spaltung.
- (b) Die Kompression des Spaltgases auf 400–600 psig (27,6–41,1 bar-g), die Entfernung der CO_2 und H_2S Spuren, Trocknung und die überwiegende C_{4+} Produktgewinnung durch Kondensation bei 100°F (38°C) mit Hilfe von Kühlwasser.
- (c) Acetylenumwandlung in Ethylen durch selektive Hydrierung, Vorkühlung und Tieftemperatur-Gewinnung des Ethylens durch Fraktionierung unter –30°F (–34,4°C).
- (d) Gewinnung von Propylen, Propan und C_{4+} Kohlenstoff durch Destillation oberhalb 80°F (26,6°C)
- (e) Kaskadenkühlung mittels Ethylen- und Propylen Kühlmittel, um obiges zu unterstützen, bis zu einer Temperatur von –100°F (–73,2°C).
- (f) Methanabkühlung und oder Expansion um eine Abkühlung auf unter –180°F (–117,7°C) zu erreichen.
- (g) Im Fall von Naphtha als Rohstoff werden die schwersiedenden Flüssigprodukte der Spaltung, wie „Pyrolyseöl“ und „Pyrolysebenzin“, die reich an Aromaten sind, selektiv hydriert, um Di-Olefin und Olefin-Sättigung zu erreichen.

[0003] Die effiziente kryogene Gewinnung des Ethylens ist ein Schlüsselement beim Design von Ethylenanlagen. Der Energiebedarf für die Verdichtung und Kältekreisläufe und folglich auch die Kosten, nehmen rapide mit der Erhöhung der Effizienz Ethylengewinnung zu. Die typische Ethylengewinnung mit 99,7–99,9% Ausbeute erfordert viel höhere Investitionen und 50% mehr Prozesskälte im Bereich des Demethanizers im Vergleich zu 95% Ethylenausbeute. Deshalb könnte der eingesparte Kältebedarf bei Ethylengewinnung mit 95% Reinheit, die Wirtschaftlichkeit der gesamten Anlage wesentlich verbessern, wenn eine andere Verwendung als als Heizgas für die zusätzlichen 5% des nichtgewonnenen, gasförmigen Ethylens gefunden wird. Normalerweise wird das verlorene Ethylen (0,1–0,3% Ethylenverlust) mit dem Methan in das Heizgassystem geleitet. Der Wert von Ethylen als Brennstoff beträgt nur 15–20% seines Wertes als Endprodukt. Das Ethylen wird im allgemeinen als Ausgangsmaterial für viele Endprodukte wie Ethylbenzol verwendet. Die Produktion von Ethylbenzol aus reinem Ethylen im Vergleich zur Verwendung von verdünntem Ethylen, obwohl leicht vorteilhaft vom Standpunkt des alleinstehenden Ethylbenzolwerks, ist keine unbedingte Forderung und der relative Kosteneinfluss ist im Vergleich zu den Einsparungen in der Ethylenanlage zu vernachlässigen.

[0004] In den letzten Jahren wurden Prozesse um Ethylbenzol aus verdünntem Ethylen herzustellen von Badger, einer Tochterfirma von Raytheon, ABB Lummus Global/CD Tech, Sinopec und anderen entwickelt. Die Hauptantriebskräfte hinter diesen neuen Entwicklungen ist das Ziel, die „Abgase“ der Fluid Catalytic Cracker, katalytischen Spaltung (FCC) bei der Rohölverarbeitung zu verwenden. Diese "Abgase" liegen bei 150–250 psig (10,34–17,24 bar-g) vor und bestehen typischerweise zu 8–18 vol% aus Ethylen, 3–9 vol% Propylen und zu 12–20 vol% aus Wasserstoff.

[0005] Die teilweise Integration von Ethylbenzol und Ethylenproduktion wurde in einigen Standorten erprobt, darunter auch El Paso Products (Nun Huntsman Chemical) in Odessa, Texas, wo ein ethylenreicher Strom bei 40 psig (2,76 bar-g) auf 550 psig (37,93 bar-g) verdichtet wird und ein Ethylbenzolwerk versorgt.

[0006] Diese Erfindung verbindet die bekannten Technologien, die entwickelt wurden, um Ethylbenzol aus Raffinerie FCC-Abgasen zu erhalten, und die Technologie zur Ethylengewinnung durch konventionelles Spalten von Kohlenwasserstoffen.

[0007] Uns ist das US Patent US 4 022 847 (McClure) bekannt, in dem ein Prozess und ein Katalysator zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen veröffentlicht werden. Der Katalysator ist ein trägerfreies, „perfluoriertes“ Polymer mit angehängten Sulfonsäuregruppen. Die Verfahren beinhalten die „Alkylierung“ von Isoparaffinen, die Isomerisation von normalen Alkanen, die Disproportionierung von „Toluol“ und die „Alkylierung“ von Benzol.

[0008] Ebenfalls ist das US Patent US 4 107 224 (Dwyer) bekannt, in dem ein Prozess für die Herstellung von Ethylbenzol beschrieben wird, in dem Benzol und verdünntes Ethylen in der Gasphase über festem, porösem Katalysator wie „Zeolith ZSM-5“ in einer Serie von Reaktionszonen miteinander reagieren, mit intermediärem

Einleiten von kalten Reaktionspartnern und Verdünnungsmitteln, um die Temperatur zu kontrollieren.

[0009] Ausserdem ist uns das US Patent US 4 720 293 (Rowies et al) bekannt, welches sich auf einen Prozess zur Herstellung von Ethylen aus eine Gasgemisch aus Ethan, Methan und anderen leichten Gasen, wie z. B. Spaltgas oder Raffinerie-Abgas, anlehnt, in dem Ethylen in zwei Stufen kondensiert wird, vorzugsweise rektifiziert und in eine integrierte Entmethanisierungskolonnen geführt wird. Die Kälte für diesen Prozess wird von einer integrierten Kombination aus Arbeitsleistung (Entspannung) verworfener, leichter Gase, durch Verdampfen von abgetrenntem Ethan bei niedrigem Partialdruck, aber hohem Gesamtdruck und einem gemischten Kältemittelsystem. Der Prozess hat die Abtrennung und Reinigung des Ethylens vom eingespeisten Gas als Ziel unter bedeutender Reduktion des Energieverbrauchs.

[0010] Des weiteren ist uns das US Patent US 5 463 154 bekannt, welches eine Methode beschreibt, um Acetylen zu hydrieren, die die Addition eines Vertreters der Gruppe bestehend aus Arsin oder Phosphin beinhaltet, um die Aktivität des Acetylenkatalysators zu moderieren, gleichzeitig aber eine akzeptable Katalysatoraktivität gewährleistet und das Risiko einer Kontamination des Produkts vermeidet. Der Acetylenhydrierungsprozess beinhaltet die Zugabe von Arsin in einer Konzentration von etwa 1 gew ppb–3 gew ppb zum Gas, wie Ethylen, welches Acetylen enthält, um ein Durchgehen der Temperatur während der exothermen Acetylenhydrierung zu verhindern. Durch die Regelung des Arsenanteils auf relativ geringe Werte, wird der Gefahr eines Durchgehens der Reaktion während der höchst exothermen Acetylenhydrierung vorgebeugt und gleichzeitig akzeptable Katalysatoraktivität während der Acetylenhydrierung erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Bei dem erfindungsgemässen Verfahren geht es um einen Prozess zur gleichzeitigen Produktion von Ethylbenzol und Ethylen, wie weiter unten in den Ansprüchen erläutert wird.

[0012] Im Besonderen wird verdünntes Ethylen in Konzentrationen von 3–40 vol% und im wesentlichen frei von Propylen aus einem Tieftemperaturentmethanisierer als Kopfgas abgezogen. Der Hauptteil des verdünnten Ethylenstroms besteht aus Methan und Wasserstoff. Der verdünnte Ethylenstrom hat den typischen Druck von 330 bis 500 psig (22,75–34,48 barg) und nach der Tieftemperaturtrennung und Acetylenentfernung ist er der Rohstoff, um zusammen mit Benzol von 99,9 gew% Reinheit, oder unreinem Benzol, 95 bis 98 gew% Reinheit, für die Ethylbenzol Herstellung zu dienen. Das Ethylbenzol wird nachfolgend in Styrol umgewandelt. Wenn Styrol neben Ethylbenzol am gleichen Standort hergestellt wird, wird es normalerweise durch thermische Dehydrierung von Ethylbenzol gewonnen. Dampf mit 30 psig (2,068 bar-g) und 1500°F (815°C), der als Energiequelle genutzt wird und auch den Partialdruck des Ethylbenzols reduziert, wird direkt mit dem Ethylbenzol im typischen Gewichtsverhältnis von 1,1 bis 1,8 zugemischt. Die Überhitzung von Dampf von 30 psig (2,068 Barg) bis 40 psig (2,76 Barg) auf 1500°F (815°C) in den Spaltöfen der Ethylenanlage wird zum zweiten Teil der Erfindung. Gesättigter Dampf mit geringem Druck aus den Ethylbenzol- und Styrolanlagen und Dampf aus dem Antriebsturbinen der Ethylenanlage werden in der Konvektionszone der Spaltöfen der Ethylenanlage überhitzt. Der überhitzte Dampf wird zur Styrolanlage geleitet, wodurch ein separater Überhitzer in der Styrolanlage entfallen kann.

[0013] Falls Naphtha oder schwerere Rohstoffe verwendet werden, wird ein Pyrolysebenzinprodukt, das reich an Benzol ist, als Benzolquelle für die Ethylbenzolanlage verwendet. Das Benzol und Co-Sieder, Cyclohexan und Dimethylpentane, werden als Rohstoff für die Ethylbenzolanlage verwendet. Die gesättigten C₆ Co-Sieder werden aus der Ethylierungs-Reaktionsschleife der Ethylbenzolanlage ausgeschleust.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] **Fig. 1** zeigt die Spaltsektion der Ethylenanlage und die Wärmerückgewinnung mit Hochdruckdampf-erzeugung und Überhitzung und beinhaltet die Überhitzung von Niederdruckdampf für eine Styrolanlage, die Element der Erfindung ist.

[0015] **Fig. 2** zeigt die Quenchöl-, die Quenchwasser-, die Pyrolysebenzin und die Pyrolyseölgewinnung, die Spaltgasverdichtung, die Sauer gasentfernung, die Spaltgastrocknung, die Pyrolysebenzinhydrierung, den Dehexanisierer, die Benzolgewinnung, die Toluolumwandlung zu Benzol als Rohstoff für die Ethylbenzolanlage.

[0016] **Fig. 3** zeigt die Gewinnung des verdünnten Ethylens, welches das Schlüsselement der Erfindung darstellt.

[0017] **Fig. 4** zeigt die Ethylengewinnung, den Acetylenreaktor und die Ableitung von nicht spezifikationsgerechtem Ethylen in die Ethylbenzolanlage, die Teil der Erfindung ist

[0018] **Fig. 5** zeigt die Ethylbenzol- und Styrolproduktion mit Wasserstoffgewinnung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0019] Zur Illustration und Prozesskonsistenz wird die Erfindung für eine Ethylenanlage mit Naphtha als ein-

zigem Ausgangsmaterial, gefolgt von Ethylbenzolproduktion und nachfolgender Produktion von Styrol. Dies ermöglicht die Demonstration aller Elemente der Erfindung. Dies ist sinnvoll da mehr als 50% der weltweiten Ethylenproduktion auf Naphtha basiert. Die Grundlagen dieser Betriebsart werden für alle anderen Rohstoffe sehr ähnlich sein.

[0020] Die angenommene Kapazität der Ethylenanlage beträgt aus Konsistenzgründen 1 000 000 000 lbs/Jahr, (453 500 Tonnen/Jahr) zusammen mit einer Koproduktion von 400 000 000 lbs/Jahr (181 400 Tonnen/Jahr) Propylen und anderen Nebenprodukten wie Wasserstoff, Pyrolysebenzin und Pyrolyseöl. 8300 Betriebsstunden im Jahr werden angenommen. Pyrolyseprodukte wie Ethan, Propan, C₄ und C₅ werden intern zurückgeführt und in Ethylen und Propylen umgewandelt. Acetylen wird selektiv zu Ethylen hydriert und Methylacetylen und Propadien werden selektiv zu Propylen hydriert.

[0021] Erfindungsgemäss werden zum Zweck der Veranschaulichung ca. 15% des Rohethylens aus dem Spaltprozess als verdünntes Ethylenprodukt mit einer Konzentration von 10.0 vol% gewonnen, welches als Rohstoff für eine Produktion von 550 000 000 lbs/Jahr (249 400 Tonnen/Jahr) Ethylbenzol dient. Das Ethylbenzol wird in 500 000 000 lbs/Jahr (226 700 Tonnen/Jahr) Styrol Monomer neben Wasserstoff und geringen Mengen anderen Nebenprodukten umgewandelt.

[0022] Die Spaltausbeute basiert auf einem Naphtha mit Molekulargewicht von 92, einer spezifischen Dichte von 0,69, einem Paraffingehalt von 80 gew% (50% n-Paraffine, 50% iso- Paraffine), einem Naphtengehalt von 10 gew% und einem Aromatenanteil von 10 gew%. Das Naphtha enthält weniger als 0,1 gew% Olefine und Spuren von Schwefel.

[0023] Bezugnehmend auf **Fig. 1**, mit einer Frischnaphtha Zuspeisung von 1,033,00 bpsd (4,921 M³/Tag) (331,000 lbs/Std) (150,1 Tonnen/Std) und 65000 lbs/Std (29,48 Tonnen/Std) an kombinierten Gasrückführströmen **12** von C₂H₆ und C₃H₈ und C₄H₁₀, C₅H₁₂ und C₆H₁₄ Flüssigströmen, werden nach der Hydrierung im Verdampfer **14** verdampft und in Leitung **16** mit Dampf gemischt, bei einer typischen Dampfverdünnung von 0,5 (Gewichtsanteile Dampf/Gewichtsanteile Kohlenwasserstoff).

[0024] Dieser Dampf hilft die Verkokung der Spaltrohre im Spaltofen zu vermindern und den Partialdruck der Kohlenwasserstoffe zu senken und dadurch die Ethylenausbeute zu erhöhen.

[0025] Diese Mischung aus Kohlenwasserstoff Dampf wird im Vorwärmer **18** weiter angewärmt und über Leitung **20** zur Spaltsektion des Pyrolyseofens **22** geführt. Der Ofen wird mit Heizgas, hauptsächlich CH₄ Produkt **24**, welches im nachgeschalteten Trennprozess gewonnen wird, beheizt. Die Quelle an CH₄ in Bezug auf **Fig. 3** ist der Tieftemperatur-Trennteil (**80**) der Ethylenanlage. Die letzte Gewinnung jedoch erfolgt aus dem Abgas **121** der Ethylbenzolanlage **Fig. 5**. Die typische Ausbeute für obige Naphta- und Recyclespaltung, angeben in gew% pro Durchgang, ist in Tabelle 1 dargestellt.

TABELLE 1

Komponente	gew %	Verwendung
Wasserstoff	1,05	Produkt zur Anlagengrenze
Methan	15,8	Heizgas für Spaltöfen
Acetylen	0,9	Wird in Ethylen umgewandelt
Ethylen	29,6	Hauptprodukt zur Anlagengrenze
Ethan	6,2	Rückgeführt zu Ethylengewinnung
Propadien	0,6	Wird in Propylen umgewandelt
Propylen	14,0	Hauptprodukt zur Anlagengrenze
Propan	0,4	Rückgeführt zur Produktion
C4 Olefine + Paraffine	9,5	Hydriert und zur Spaltung
C5 Olefine + Paraffine	4,5	Hydriert und zur Spaltung
Benzol	6,5	Leichtbenzinprodukt, Ethylbenzol Rohstoff
Toluol	2,3	Leichtbenzinprodukt zur Anlagengrenze oder als Rohstoff für Benzol
Xylol + Ethylbenzol	0,4	Schwerbenzinstoffprodukt zur Anlagengrenze
Rest aus Pyrolyse- benzin und Pyrolyseöl (C6-C9)	8,1	Produkt der Batteriebeschränkung

H2S und CO2	Spuren	Abfall zur Anlagengrenze als Natriumsalze
CO	Spuren	Heizgas

[0026] Die Nettoethylenproduktion beträgt 5,5 gew% bezogen den Naphtarohstoff in verdünnter Form und 29,0 gew% bezogen auf den Naphtarohstoffs in reiner Form. Die Nettopropylengewinnung beträgt 14,5 gew%.

[0027] In der Wärmerückgewinnungssektion 18 der Spaltanlage werden heisse Abgase aus der Pyrolysesektion einer Wärmerückgewinnung unterzogen, durch Kesselspeisewasser Vorwärmung 28 und Überhitzung von gesättigtem Dampf 9 von 1900 psig (131 Barg) und 650°F (343°C) auf 1800 psig (124,1) und 980°F (526°C) im Strom 30. Das Spaltgas 32 wird in Spaltgaskühlern 34 auf 800 bis 840°F (426–448°C) durch die Erzeugung von gesättigtem Dampf bei 1900 psig (131 Barg) und 650°F (343°C) abgekühlt. Die gesamte Dampfproduktion ist typischerweise mit der Antriebsleistung der Spaltgaskompressors und den Kältemittelkompressoren der Ethylenanlage ausbalanciert.

[0028] Aufgrund der erfindungsgemässen Prozessintegration wird eine zusätzlicher Dampfschlange dazu verwendet, Dampf mit einem Druck von 40 psig (2,76 Barg) und 450°F (232°C) 38 in Dampf mit 1500°F (815°C) für die Styrolanlage 40 umzuwandeln. Für eine Styrolproduktion von 500 000 000 lbs/Jahr (226 700 Tonnen/Jahr) wird angenommen, dass die thermische Belastung der 40 psig (2,76 bar-g) Dampfschlange 6% der gesamten, konventionellen Feuerungsleistung des Spaltofens (22) beträgt.

[0029] Wie in Fig. 2 gezeigt, wird das Spaltgas bei 800° bis 840°F (426–448°C) und 10 psig (0,69 Barg) in Leitung 42 nach der Dampferzeugung im Spaltgaskühler 44 mit Pyrolyseöl unter Ölrückführung und Wärmeabgabe durch Sattedampferzeugung bei 110–130 psig (7,58–8,96 Barg) abgekühlt.

[0030] Das Rohprodukt nach der Entfernung leichter Pyrolyseprodukte bleibt, ist C₉₊ Pyrolyseöl. Der Dampf bei 110–130 psig (7,58–8,96 Barg) wird als Verdünnungsdampf für die Naphtha und Recyclerrohstoffe **16** verwendet. Kopfgas **46** aus dem Quenchölsystem bei 220–250°F (104–121°C) wird zum Kühlwassersystem **48** geführt und Quenchwasser von 110°F (43,3°C) in Leitung **50** zu 180°F (82°C) anzuwärmen über Leitung **52** der Gewinnung von aromatenreichem C₆–C₉ Pyrolysebenzin **54** zugeführt. Das 180°F (82°C) Wasser **52** dient als Niedertemperatur-Wärmequelle für eine geringe Zahl von Anwärmern und Reboilern in der Anlage. Nach der Nutzung der Niedertemperaturwärme wird das Wasser bei 110 F (43,3°C) zum Quenchwassersystem **48** zurückgeführt.

[0031] Das abgekühlte Gas wird weiter auf 100°F (38°C) durch 88°F (31°C) Kühlwasser abgekühlt (abhängig von den Umgebungsbedingungen) und der Hauptteil des Wasserdampfs und der C₆₊ Produkte werden kondensiert und getrennt. Das Spaltgas wird bei 5,0 psig (0,345 Barg) wird durch Leitung **56** zur Spaltgasverdichtung weitergeleitet. Das Gas wird in vier bis fünf Stufen auf 400–600 psig (27,6–41,6 Barg) verdichtet. Zur Veranschaulichung werden fünf Kompressionsstufen auf 520 psig (35,86 Barg) angenommen. Nach drei Kompressionsstufen (**58**, **60** und **62**) auf 140 psig (9,65 Barg) wird das Gas **64** in die Laugewäsche (**66**) für die Entfernung von CO₂ und H₂S weitergeleitet und in 68 und 70 auf 520 psig (35,86 Barg) verdichtet, in Leitung **72** auf 100°F (38°C) nachgekühlt. Das Gas wird im Tauscher **74** auf 60°F (15,5°C) durch Kühlung oder Kälterückgewinnung vor der Wasser/Kohlenwasserstoff Trennung weiter abgekühlt. Das Gas wird zum Molsiebetrockner **26** weitergeleitet, der für Tieftemperatur Trennung zur Produktgewinnung benötigt wird. An diesem Punkt sind 99% des Benzols und C₆, 85% der C₅ Kohlenwasserstoffe und 65% der C₄ Kohlenwasserstoffe in Leitungen **15**, **17**, **19**, **19A** und **19B** kondensiert und abgetrennt und werden zum Rohpyrolysebenzin **34** geleitet.

[0032] Wasser und flüssige Kohlenwasserstoff, überwiegend C₄, C₅ und C₆, werden in der Zwischenstufe und nach der Kühlstufe der Spaltgasverdichtung **Fig. 2**, Strom **15**, **17**, **19**, **19A** auch im der Vorkühlung zum Trockner (**74**) kondensiert und Wasser wird abgetrennt (nicht gezeigt). Die vereinte Kohlenwasserstoffflüssigkeit **19c** wird mit dem aromatenreichen Strom **34** zusammengefasst und in Leitung **200** zur selektiven Olefin- und Diolefinhydrierung **202** geführt. Der wasserstoffbehandelte Strom **36** frei von Schwefel, wird zum Dehexanisierer (**201**) geleitet, wo alle C₄, C₅ und alle C₆ ausser Cyclohexan und Benzol über Kopf abgetrennt werden, bei einem atmosphärischen Schnittpunkt von 167°F (75°C). Diese leichte, gesättigte Flüssigkeit **200A** wird in Spaltsektion **14** (**Fig. 1**) zurückgeführt.

[0033] Das Sumpfprodukt der Fraktionierung **201** wird zum De-Cyclohexanisierer **205** weitergeleitet, wo Benzol Cyclohexan und Dimethylpentane bei einem atmosphärischen Trennpunkt von 183°F (84°C) getrennt werden. Das Kopfprodukt, Strom **206** ist unreines Benzol, welches typischerweise 2–8 gew% Cyclohexan und Dimethylpentane enthält. Dieses unreine Benzol wird als Rohstoff für Ethylbenzol **120** (**Fig. 5**) verwendet. Der toluolreiche Strom **207** kann zur Anlagengrenze oder zur Toluolfraktionierung **220** geleitet werden. Das Kopfprodukt Toluol wird zur konventionellen Hydrdealkylierung **221** geleitet, wo Wasserstoff mit Toluol reagiert und Benzol und Methan bildet.

[0034] Wie in der neuen **Fig. 3** gezeigt, werden 12 310 lbs-mol/Std (5 764 kg-mol/Std) an trocken Spaltgas bei 500 psig (34,48 Barg) und 60°F (15,5°C) in Leitung **78** mit der molekularen Zusammensetzung, wie in Tabelle 2 gezeigt, zu einem kalten Teil der kryogenen Produktgewinnung geleitet.

TABELLE 2

Komponente	Mol%
Wasserstoff	16,9
Methan	31,8
Acetylen	0,85
Ethylen	33,0

Ethan	5,65
CO	0,25
Propadien / Methyl Acetylen	0,35
Propylen	8,90
Propan	0,45
C ₄ Olefine	1,40
Butane	0,15
C ₅₊	0,25

[0035] In einem alternativen Design (nicht gezeigt) wird das Spaltgas nach den 4 Stufen der Verdichtung, bei 270 psig (18,62 bar-g) durch die H₂O/CO₂-Entfernung geleitet, zum Molsiebetrockner und dann zur für C₂/C₃ Trennung in einem Frontdeethaniser abgekühlt. Das C₂ und leichtere Fraktionen werden angewärmt und durchlaufen die Acetylenhydrierung zu Ethylen und C₃ und schwerere flüssige Kohlenwasserstoffe werden zur Propylen- und C₄₊ Gewinnung geleitet. Das acetylenfreie leichte Gas bei 260 psig (17,83 bar-g) wird in der fünften Stufe auf 520 psig (35,86 bar-g) verdichtet. In einer alternativen Verfahrensvariante (nicht aufgeführt) wird die Front-end Trennung von C₂ und leichter Kohlenwasserstoffe bei 500 psig (34,48 Barg) durch ein Doppel-Fraktions-System erreicht.

[0036] In dem ersten Design, genauso wie in den Alternativdesigns wird das trockene Spaltgas bei 500 psig (34,48 Barg) und 60°F (15,5°C) in Leitung **78** auf -200°F (-129°C) unter Verwendung von Propylen- und Ethylen Kälte abgekühlt, gefolgt von einem Expander oder einer Methan Kühlung (nicht gezeigt). An diesem Punkt wird alles Ethylen (99,9%) in mehreren Stufen mit dem zusammen mit Hauptteil des Methans kondensiert und wasserstoffreiches Gas (75% H₂) wird von dem rohen Flüssigethylen abgetrennt, welche in die Demethanisierung **80** eingeleitet werden, die bei 300 bis 500 psig (20,68–34,48 Barg) arbeitet und für diese Illustration vorzugsweise bei 460 psig (31,7 bar-g) arbeitet. In einem konventionellen Design besteht das Kopfprodukt des Entmethanisierers im wesentlichen aus Methan, geringen Mengen Wasserstoffs mit einer sehr geringen Menge Ethylen, etwa 100 vol. ppm. Das Sumpfprodukt **54** besteht hauptsächlich aus Ethylen, Ethan, Propylen und C₃₊ Kohlenwasserstoffen. Der Methangehalt liegt unter 100 ppm, der Wasserstoffgehalt ist im wesentlichen gleich null. In einem konventionellen System stellt das Ethylen in dem Kopfprodukt des Demethanisierers **48** den Nettoethylenverlust zum Heizgassystem dar, weshalb ein gutes wirtschaftliches Design seinen Gehalt durch angemessenen Rücklauf des flüssigen Methanstromes **47** bei typischerweise -145°F (62,8°C) minimiert. Die Kühlung für den Rückfluss wird durch Ethylenkälte bei -150°F (-101°C) gewährleistet, korrespondierend mit einem geringen überatmosphärischen Druck. Typischerweise 99,8% des Ethylens und 100% des Ethans und des Acetylens des eingeleiteten Gases werden als Sumpfprodukt zur weiteren Verarbeitung wiedergewonnen. Gleiches gilt im wesentlichen auch für die alternativen Designs, mit der Ausnahme, dass im Sumpf des Demethanisierers kein C₃₊ und Acetylen vorhanden sind.

[0037] In dem konventionellen Design Strom **48** wird das CH₄/H₂ Kopfprodukt des Demethanisierers bei 460 psig (31,7 bar-g) auf typischen Heizgasdruck von 50 psig (3,45 bar-g) in einem Turboexpander entspannt, (nicht aufgeführt) generiert die Antriebskraft und die Kälte (die für die das Tieftemperaturkondensation des Ethylens und Wasserstoffabtrennung gebraucht werden). Die Kälte wird von dem H₂/CH₄ reichen Gas vor der Einleitung in das Heizgassystem für die nachfolgende Verbrennung im Spaltofen zurückgewonnen.

[0038] In der gegenwärtigen Erfindung erfolgt die gesamte Wasserstoffabtrennung in dem Demethanisierer, ausser wenn die Erfindung bei einer Modernisierung einer bestehenden Anlage angewendet wird. Das flüssige Sumpfprodukt **54** des Demethanisierers **80** bei 50°F (10°C) wird zur Deethanisierung **100**, welche bei 280 psig (19,3 Barg) läuft, weitergeleitet. Das Ethylen, Acetylen und das Ethan wird als Kopfprodukt **102** abgetrennt und Propylen und C₃₊ Kohlenwasserstoffe als Sumpfprodukt **39** gewonnen. Das Kopfprodukt **102** mit 1,9 gew% Acetylen wird auf 130°F (54,4°C) rückgewärmt und zum Hydrierreaktor **104** mit externer Wasserstoffzufuhr **106** weitergeleitet. Der acetylenfreie C₂ Dampf wird durch Anwärmung des Einsatzes im Wärmetauscher **108** kondensiert und zum dem Ethylensplitter **112** geführt, welcher bei 240 psig (16,55 Barg) oder niedrigerem Druck, abhängig von der Weiterverwendung des Ethylensprodukts und des Kühlsystems, betrieben wird. Der oben genannte Acetylenentfernungsschritt wird beim alternativen Design nicht benötigt, da das Acetylen bereits vor dem Demethanisierers umgewandelt wird.

[0039] Das Kopfprodukt **114** aus dem Ethylenfraktionator **112** ist ein nicht spezifikationsgerechtes Ethylen Produkt. Der Seitenabzug **79** ist normalerweise 8–10 Böden unterhalb des Kopfes des Ethylenfraktionierers angeordnet. Überbleibendes Methan aus dem Demethanisierer und überschüssiger Wasserstoff aus dem Acetylenkonverter (wenn nötig) von dem Kopfprodukt als nicht "off-spec" Ethylen **114** abgezogen werden.

[0040] Das nicht spezifikationsgerechte Ethylen kann als Rohstoff für die Ethylbenzolanlage verwendet werden. Der Mengenstrom nach der Kälterückgewinnung in **116** ist gering. Das Ethylen wird in dem Ejektor **94** mit dem wesentlichen Teil des verdünnten Ethylenrohstoffs **53**, welches 10% Ethylen und 5ppm Acetylen und Propylen enthält, gemischt und wird dann zur Ethylbenzolanlage **120** geschickt. Das Sumpfprodukt **122**, hauptsächlich Ethan, wird wiederverdampft durch Kälterückgewinnung und zu der Spaltsektion **14** gesendet. In dem alternativen Design (nicht aufgeführt) wird das Sumpfprodukt des Demethanisierers direkt in den Ethylenfraktionierer **112** gesendet. Das C₃₊ Kohlenwasserstoffprodukt erfährt eine Trennung in C₃ und C₄₊ Kohlenwasserstoffe (nicht aufgeführt). Das C₃₊ Produkt wird einer Hydrierung des Methylacetylenes und Propadiens unterzogen und geht weiter zur Propylenfraktionierung (nicht aufgeführt). Das Kopfprodukt ist Propylen, das Sumpfprodukt ist Propan, welches in der Spaltungssektion **14** wiederverwendet wird.

[0041] Bei der Erfindung läuft der Demethanisierer in einem „sloppy cut“ Modus für Ethylen und trennt außerdem noch all den Wasserstoff des Kopfproduktes. In der Darstellung wird der Demethanisierer anstelle mit voller Ethylen Wiedergewinnung im Sumpf und keinem Ethylen im Kopf, mit 10 mol% oder mehr Ethylen im Kopfprodukt und den typischen Propylengehalt von weniger als 5 vppm betrieben. Der Methan Anteil Sumpf liegt bei 100 bis 2000 mol-ppm. Durch das Erlauben des Abflusses von Ethylen am oberen Teil bei einer Konzentration von 10 mol% wird etwa 15% des Ethylens, 2% des Ethans und 8% von dem Acetylen zu dem Demethanisierer über Kopf gehen. Das Kopfproduktgas von 6 890 lb-mol/Stunde (3 125 kg-mol/Stunde) bei -115°F (-81,5°C) und 450 psig (31,0 bar-g) wird die Molekularzusammensetzung wie in Tabelle 3 gezeigt haben:

Komponenten	Lb-mol/hr (kg-mol/hr)		Mol%
Wasserstoff	2147	973,6	31,1
CO	31	14,0	0,44
Methan	4041	1832	58,6
Acetylen	9	4,1	0,13
Ethylen	650	295	9,5
Ethan	13	5,9	0,19
Propylen	0,03	0,015	5 ppm

[0042] Mit Bezug auf **Fig. 3** wird das Gas vorgeheizt durch Kältegewinnung **122** und **124** auf 92°F (33,3°C) und weiter erhitzt im Austausch **86** auf 130°F (54,4°C) vor dem Acetylenreaktor **88**. Das acetylenfreie Gas **52** geht weiter zu Aktivkohlebetten **90**, um die C₆-C₈ Spuren, die im Acetylenreaktor **88** gebildet wurden, abzutrennen. Für den alternativen Fall werden diese Schritte nicht benötigt. Als weitere Optimierung, nicht aufgeführt, können Seitenaufkocher und Seitenkondensatoren verwendet werden, welche die Kältemittelleffektivität steigert. Verdünntes Ethylen kann als Seitenabzugprodukt gewonnen werden.

[0043] Propylen -und Acetylenfreies Gas bei 415 psig (28,62 bar-g) in Leitung **53** wird kombiniert mit offspec Ethylen aus dem Ethylenfraktionierer im Ejektor **94** und dem kombinierten Gas **118**, wird der Ethylierungsreaktorsektion **120** der Ethylbenzolanlage als Rohstoff zugeführt.

[0044] Zum Zweck der Prozesskontrolle stellt das flüssige Ethylen Produkt bis zu 10% des Rohstoffs zum Ethylierungsreaktors.

[0045] Die Flüssigkeiten, größtenteils C₄, C₅ und C₆ wie in den Zwischen- und Nachkühlern der Gasverdichtung kondensiert (**Fig. 2, 19C**) werden mit **34** zu einem C₄-C₈ Pyrolysebenzin **200** kombiniert. Das rohe Pyrolysebenzin unterläuft eine selektive Diolefine und Olefine Sättigung **201**. Die hydrierte Flüssigkeit **36** und C₆ Sieder unterhalb des Benzol (170°F) (76,6°C) werden getrennt **202** und zu **203** gesendet, um bei **14** gespalten zu werden. C₆₊ Strom bei **204** wird zum Dehexanisierer **205** geschickt, wo Benzol und Cyclohexan getrennt werden. In **206** von schwerem C₆ und C₇ in **207**. Das Benzol Cyclohexan, **206** enthält über 90 gew% Benzol, wird als unreines Benzol benutzt, welches an die Ethylbenzolanlage **120** abgegeben wird.

[0046] in der Ethylbenzolanlage **120** reagiert Ethylen mit Benzol bei 206 stöchiometrischem Überschuss des Benzols. Die exotherme Reaktion produziert Ethylbenzol und polyethyliertes Benzol (PEB). In einem separaten Transalkylierungsreaktor **126** reagiert das PEB mit Benzol unter Bildung von Ethylbenzol. Nach einer Reihe von Produktfraktionierungen und Reinigungen (**128-130**), sind die Endprodukte: (1) Ethylbenzol mit einer Reinheit von über 99,5%; (2) Abgas **132** abgereichert um 95-99% des Ethylen Rohstoffs bestehend aus 34,5 mol% Wasserstoff; und (3) ein kleiner Anteil von 0,5-2% des Benzols wird zu einem polyethyliertem Produkt, welches im allgemeinen „Flux Oil“ (**134**) genannt wird, umgesetzt. Das Flux Oil wird dem Pyrolyseöl zugeführt. Das Cyclohexan und Dimethylpentane im gleichen Siedebereich wie Benzol und werden aus dem Benzolkreis-

lauf ausgeschleust **208**. Der Purgestrom wird zur Anlagengrenze oder zur konventionellen Extraktion von Benzol **212** geführt und Benzol wird als Rohstoff zurückgeführt. Der Cyclohexanrückstand **210** geht zur Anlagengrenze. Zusätzliches Benzol aus durch Abtrennung von Toluol gewonnen werden **Fig. 2, 220** und Umwandlung von Toluol zu Benzol durch Hydrodealkylation **221**, welches ein gängiger Prozess ist. Nach der Toluolkonversion kann das Benzol 60% als des make ups bei der Ethylbenzolproduktion verwendet werden. Ohne die Toluolkonversion können etwa 40% des benötigten Benzols bereitgestellt werden. Als eine Alternative wird der cyclohexanreiche Purgestrom **213** zur Benzolhydrierung für die Cyclohexanproduktion **214** genutzt.

[0047] Wenn eine hohe Benzolumwandlungsausbeute gewünscht wird, kann der cyclohexanreiche Purgestrom **208** ethyliert werden in einem Purgereaktor (nicht aufgeführt). Das Benzol reagiert mit Ethylen zu Ethylbenzol und polyethyliertem Benzol. Die Reaktionsprodukte durchlaufen eine Fraktionierung (nicht aufgeführt). Benzol, Cyclohexan und andere Naphsieder werden bei einem atmosphärischem Schnittpunkt von 183°F (84°C) getrennt. Ethylbenzol und polyethyliertes Benzol werden in die Transalkylation **126 (Fig. 5)** rückgeführt. [0048] In einer andere Alternative (nicht aufgeführt) kann Cyclohexan selektiv zu Cyclohexanol oxidiert werden. Das Cyclohexanol wird durch Fraktionierung abgetrennt, um als wertvolles Produkt gewonnen zu werden.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren für die gleichzeitige Herstellung von Ethylbenzol aus verdünntem Ethylen zusammen mit gereinigtem Ethylen als Hauptprodukt, das folgendes umfasst:

- a) die Bildung eines Fluidgemischs, das Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan, Ethylen und Ethan enthält, in einer oder mehrerer Kohlenwasserstoffspaltzonen;
- b) die Fraktionierung des Fluidgemischs in einer Demethanisierungszone, um (1) ein verdünntes Ethylenfluidgemisch, das Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan und Ethylen enthält, in der Ethylen in einer Menge von 3–40 mol% enthalten ist und (2) einen Sumpf, der Ethylen und Ethan enthält, herzustellen;
- c) Ruckerhitzen des verdünnten Ethylenfluidgemischs
- d) Einspeisen des verdünnten Ethylenfluidgemischs in die Ethylbenzolproduktionszone, wobei das in die Ethylbenzolproduktionszone eingespeiste, verdünnte Ethylenfluidgemisch nicht mehr als 200 mol-ppm an Propylen enthält;
- e) Bereitstellen eines Benzolstroms, welcher Benzol enthält;
- f) Einleiten des Benzolstroms in die Ethylbenzolproduktionszone;
- g) Umsetzen von Ethylen aus dem verdünnten Ethylenfluidgemisch mit Benzol zu Ethylbenzol in der Ethylbenzolproduktionszone;
- h) weiteres Reinigen des Sumpfes zur Ethylenproduktgewinnung.

2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, das zusätzlich die weitere Aufarbeitung des Sumpfes zur Propylengewinnung umfasst

3. Ein Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Fraktionierung des Fluidgemischs in der Demethanisierungszone ein verdünntes, gasförmiges Ethylengemisch, das nicht mehr als 200 mol-ppm an Propylen enthält, bildet.

4. Ein Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das verdünnte Ethylenfluidgemisch ausserdem Acetylen enthält, wobei das Acetylen zu Ethylen hydriert wird bevor es der Ethylbenzolproduktionszone zugeführt wird.

5. Ein Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das verdünnte Ethylenfluidgemisch 8 bis 25 mol% Ethylen enthält.

6. Ein Verfahren gemäß einem der oben genannten Ansprüche, das zusätzlich die Umwandlung von Ethylbenzol zu Styrol umfasst.

7. Ein Verfahren nach Anspruch 6, das weiter umfaßt: Herstellen von Dampf in der Ethylbenzolproduktionszone, Überhitzen des Dampfes bei (10 bis 70 psig) 0,69–4,83 Bar-g in der Spaltzone, und Zuführen des Dampfes in die Styrolproduktionszone als Wärmeenergiequelle während der Umwandlung von Ethylbenzol in Styrol.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

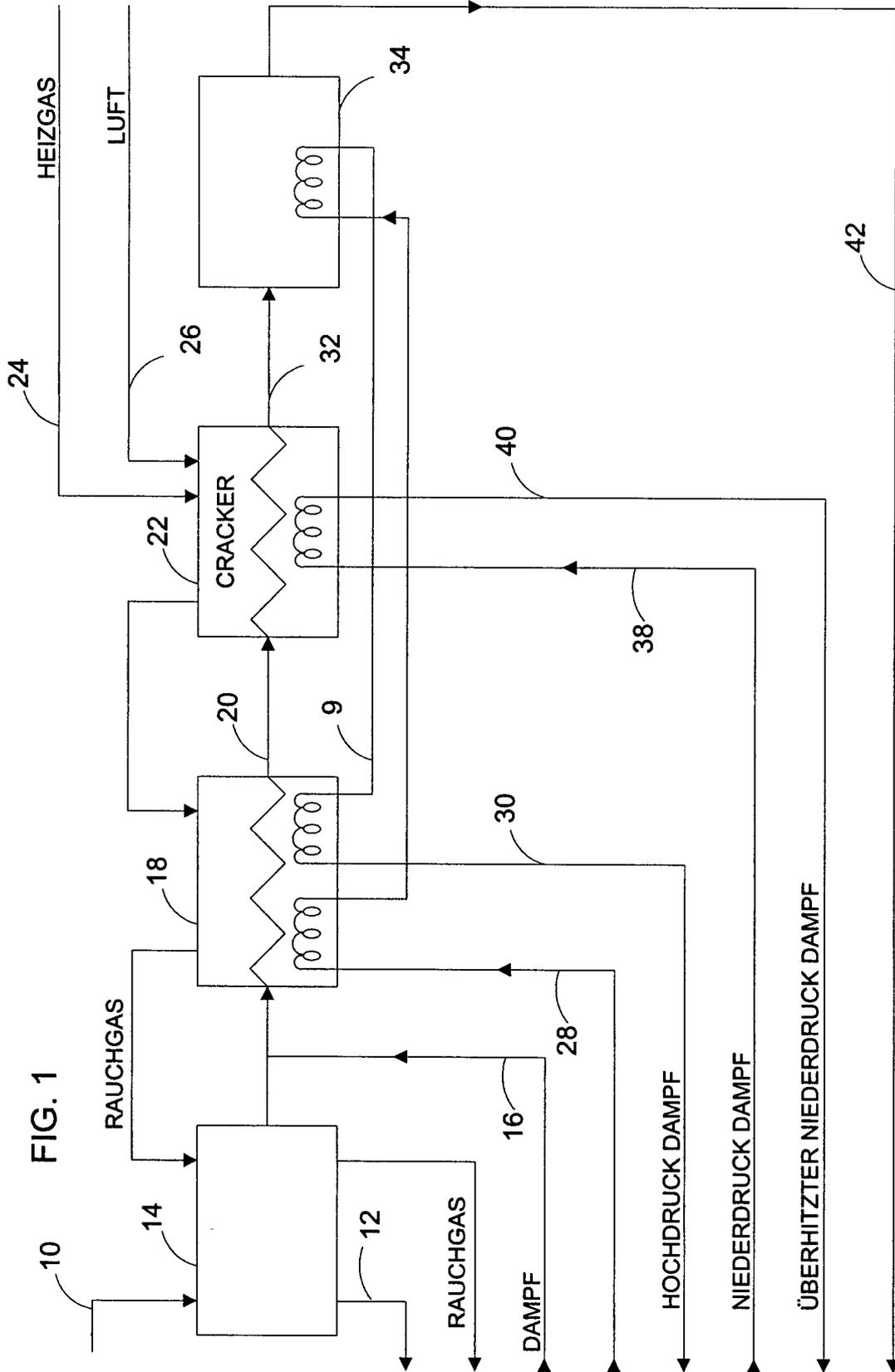


FIG. 1

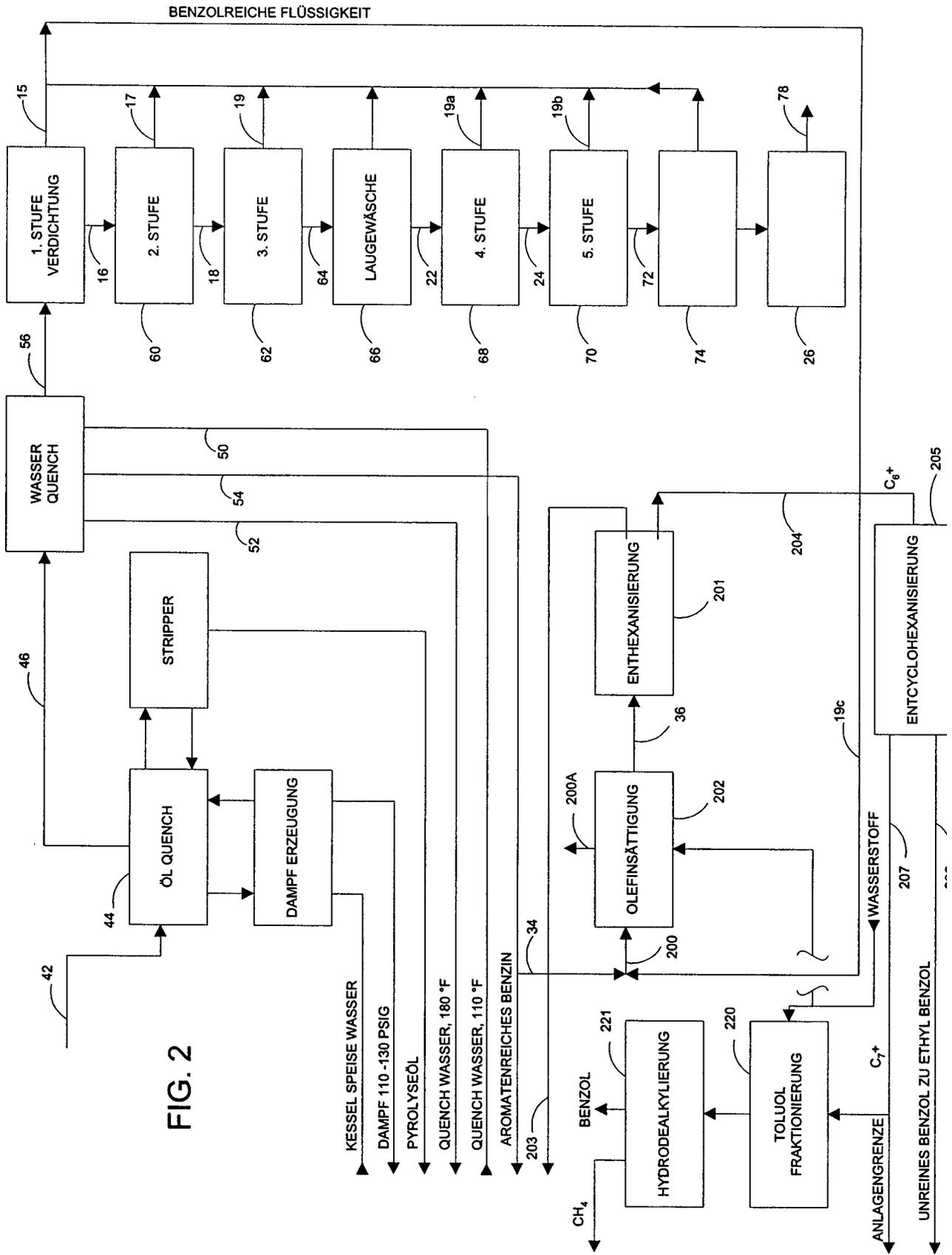


FIG. 2

