



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

224362

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 27 05 81

(21) (PV 3901-81)

(40) Zveřejněno 29 04 83

(45) Vydáno 01 12 85

(51) Int. Cl.³

C 07 C 29/04,

C 07 C 11/04

(75)

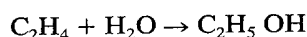
Autor vynálezu

GRUND MIROSLAV ing., LITVÍNŮV, HUML MIROSLAV ing. CSc.,
MOST, MERTL IVAN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob zpracování vysokotlakého a nízkotlakého odplynů z výroby syntetického etanolu přímou hydratací etylenu

Vynález se týká způsobu současného zpracování vysokotlakého a nízkotlakého odplynů, které vznikají při výrobě syntetického etanolu přímou hydratací etylenu.

Syntetický etanol se běžně vyrábí přímou hydratací etylenu vodní parou při tlaku 6 až 10 MPa, teplotě 260 °C až 310 °C. Hydratační reakce



je katalyzována obvykle kyselinou fosforečnou nanesenou na pevném nosiči. Produktem syntézy je vodný roztok, obsahující cca 15 % etanolu; jedním průchodem reaktorem se přemění jen 3,5 až 5 % etylenu, který proto ve výrobní jednotce cirkuluje, aby se zabránilo hromadění inertních složek v cirkulujícím etylenu, odpouští se ho část ze systému ve formě tzv. vysokotlakého odplynů.

Vodný roztok etanolu se odloučí z cirkulujícího etylenu po jeho ochlazení na teplotu kolem 40 °C při uvedeném pracovním tlaku syntézy tj. 4 až 10 MPa. Pro další zpracování tohoto vodného roztoku se jeho tlak sníží škrcením na hodnotu 0,2 až 1,0 MPa, teplota při tomto škrcení zůstává zhruba konstantní. Při snížení tlaku se z vodného roztoku etanol uvolní rozpuštěný plyn ve formě tzv. nízkotlakého odplynů.

Jak vysokotlaký tak nízkotlaký odplyn obsahují

vedle etylenu významné koncentrace etanolu, vody a dalších složek, které vznikají jako vedlejší produkt syntézy, především dietyléteru a buténu. Přítomnost těchto složek, zejména kyslíkatých sloučenin, tj. vody, etanolu a dietyléteru, brání přímému použití odplynů jako petrochemické suroviny a je dokonce překážkou jejich přidávání do meziproduktů linky výroby etylenu polymerační čistoty.

Nyní bylo zjištěno, že vysokotlaký odplyn, uvolňovaný při tlaku 4 až 10 MPa a nízkotlaký odplyn, uvolňovaný při tlaku 0,2 až 1,0 MPa, které vznikají při výrobě syntetického etanolu přímou hydratací etylenu, lze zpracovat tak, že se vysokotlaký odplyn škrtí, nebo/a expanduje s konáním vnější práce při poklesu teploty v důsledku snížení tlaku na -5 °C až -80 °C, načež se z vysokotlakého odplynů odloučí zkondenzovaná směs nečistot, tj. vody, etanolu, dietyléteru a dalších sloučenin o vyšším bodu varu než etylen a takto upraveným vysokotlakým odplynem se nepřímou ochlazením nízkotlaký odplyn na teplotu 0 °C až -65 °C, při níž se z nízkotlakého odplynů odloučí zkondenzovaná směs nečistot, kterou rovněž tvoří především voda, etanol, dietyléter a další sloučeniny o vyšším bodu varu než etylen a která se zvlášť nebo společně s kondensátem z vysokotlakého odplynů s výhodou zpracuje na etanol a/nebo dietyléter. Odplynů

zbavené odloučené kapaliny se přivádějí jako surovina pro petrochemické výroby, s výhodou do dělení uhlovodíků a/nebo se přidávají do topného plynu.

Při hlubokých teplotách, na které se odplyný při zpracování způsobem podle vynálezu ochladí, může přes vysoký obsah etanolu v systému hrozit v některých případech nebezpečí tvorby pevných hydrátů etylenu, které zanášejí zařízení, zhoršují přestup tepla v tepelném výměníku anebo dokonce mohou zabránit volnému průtoku v některých částech aparatury. Nyní bylo dále zjištěno, že nebezpečí tvorby hydrátů etylenu ve zpracovávaných odplyných lze zabránit tím, že se alespoň jeden z odplynů vypírá před snížením jeho teploty směsí etanolu s vodou, obsahující nejméně 50 % hmot. etanolu.

Pokud etanol, použitý pro vypírku odplynů, byl předem zbaven dietyléteru, sníží se vypírkou nejen obsah vody ve zpracovávaném odplyně, ale rovněž obsah dietyléteru. Tato skutečnost je obzvláště výhodná, pokud se zpracovávané odplyný přidávají do suroviny pro dělení olefinů při výrobě etylenu a propylenu polymerační kvality.

Vedle tohoto způsobu využití v jednotce pro výrobu etylenu jsou odplyný zpracované způsobem podle vynálezu zcela vhodnou surovinou pro některé petrochemické syntézy, jako např. výrobu etylbenzenu alkylací benzenu.

Snížení tlaku vysokotlakého odplynů ze 6 až 10 MPa na hodnotu 0,2 až 1,0 MPa, kterým se tento proud ochladí, je možno provést škrcením (v podstatě adiabatickým) bez konání vnější práce, nebo v expanzní turbíně, kterou se využije část tlakové energie plynu a přitom se dosáhne ještě nižších teplot, než při prostém škrcení např. ve škrticím ventilu.

Nízkotlaký odplyn lze ochladit vysokotlakým odplynem o nízké teplotě v trubkovém výměníku tepla, který může být s výhodou konstruován jako kompaktní aparát obsahující také oba odlučovače zkondenzovaných nečistot z vysokotlakého a nízkotlakého odplynů.

Případná vypírka odplynů etanolem před jejich ochlazením na nízké teploty se provádí v běžných typech praček, např. náplňových zkrápěných, probublávaných nebo jiné vhodné konstrukce.

Způsob zpracování vysokotlakého a nízkotlakého odplynů je blíže popsán na přiloženém schématu.

Proud vysokotlakého odplynů přichází potrubím 1 do chladiče 2, kde se upraví jeho teplota. V pračce 3 se vypírá proudem etanolu ze společného přívodu 17. Vypraný odplyn prochází potrubím 4 do škrticího ventilu 10, ve kterém se sníží jeho tlak za současného snížení teploty. V odlučovači 5 se odděluje upravený vysokotlaký odplyn od zkondenzované kapaliny. Odplyn se odvádí potrubím 6, ve kterém je zařazen výměník tepla 12, k dalšímu zpracování. Kondenzát, odloučený v odlučovači 5 se odvádí spolu s prací kapalinou

z pračky 3 do úseku rektifikace etanolu a dietyléteru potrubím 7.

Proud nízkotlakého odplynů se přivádí potrubím 8 do pračky 9, ve které se vypírá proudem etanolu ze společného přívodu 17. Vypraný nízkotlaký odplyn prochází výměníkem tepla 12, ve kterém se sníží jeho teplota výměnou tepla s chladným vysokotlakým odplynem, proudícím potrubím 6. Ochlazený nízkotlaký odplyn pak vstupuje do odlučovače 13, ve kterém se odloučí zkondenzovaná kapalina a přes ventil 14, který udržuje v systému tlak 0,2 až 1,0 MPa, se odvádí potrubím 15 k dalšímu využití. Kapalina, odloučená v odlučovači 13 se spolu s prací kapalinou z pračky 9 odvádí potrubím 16 do úseku zpracování rektifikací na etanol a dietyléter.

Způsob zpracování vysokotlakého a nízkotlakého odplynů z výroby syntetického etanolu podle vynálezu je ilustrován následujícím příkladem:

Příklad

Při výrobě 1000 t syntetického etanolu (počítáno na 100 % ní etanol) se odloučí

25 t nízkotlakého odplynů

45 t vysokotlakého odplynů;

odplyny mají složení podle tabulky 1.

Tabulka 1

Složení zpracovaných odplynů (% hmot.)

	nízkotlaký odplyn	vysokotla- ký odplyn	
etylen, etan	92,74	93,81	(cca 0,2 % etanu)
buten-1	2,27	3,68	
etanol	1,38	0,60	
dietyléter	2,26	1,49	
voda	1,35	0,42	

Odplyný se společně zpracují tak, že nízkotlaký odplyn se nejprve vypírá v protiproudé pračce směsí 90 % hmot. etanolu a 10 % hmot. vody, pračka má účinnost odpovídající 3 teoretickým stupňům. Pro vypírku se použije

12,5 t směsi etanolu s vodou.

Z pračky, pracující při teplotě 40 °C a tlaku 0,5 MPa, vystupuje

24,944 t vypraného odplynů

a 12,556 t prací kapaliny.

Složení obou proudů je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 2

Složení proudů na výstupu z pračky nízkotlakého odplynů (% hmot.)

	vypraný odplyn	prací kapalina
etylen, etan	92,33	1,22
buten-1	2,10	0,35
etanol	4,33	83,74
dietyléter	0,97	2,58
voda	0,27	12,11

Oba odpyny se pak zpracují tak, že vysokotlaký odplyn se nejprve ve vodním chladiči ochladí na teplotu 35 až 30 °C při tlaku 7,0 MPa vypere v protiproudu etanolem a ve škrticím ventilu se sníží jeho tlak na 0,5 MPa, přičemž jeho teplota poklesne na -65 °C. Z ochlazeného vysokotlakého odplynu se odloučí kapalina při uvedených podmínkách

tlak 0,5 MPa

teplota -65 °C.

Pro vypírku v 1 teoret. stupni se použilo

15,0 t směsi 90 % hmot. etanolu s 10 % hmot. vody

Po vypírce, expanzi a následném odloučení kapalných podílů se získá

upraveného odplynu 40,969 t

kapalných podílů včetně prací

kapaliny 19,031 t

z toho kapalných podílů původně

obsažených ve vysokotlakém odplynu 4,031 t

Oba proudy mají složení uvedené v tabulce 3.

Tabulka 3

Složení odplynu a kapaliny po úpravě vysokotlakého odplynu (% hmot.)

	upravený odplyn 40,969 t	kapalný podíl 19,031 t
etylen, etan	99,38	7,87
buten	0,61	7,39
etanol	0,0000	72,35
dietyléter	0,0054	3,52
voda	0,0000	8,87

Ve výměníku tepla se pak vysokotlakým odplynem o počáteční teplotě -65 °C ochladí vypraný nízkotlaký odplyn z teploty 40 °C na teplotu -50 °C. Z ochlazeného nízkotlakého odplynu se v odlučovači oddělí kapalina při podmínkách

tlak 0,5 MPa

teplota -50 °C.

Z odlučovače nízkotlakého odplynu se získají dva proudy, a to upravený odplyn a kapalný kondenzát:

23,004 t upraveného odplynu

1,940 t kapalného kondenzátu,

jejichž složení je uvedeno v tabulce 4:

Tabulka 4

Složení proudů na výstupu z odlučovače nízkotlakého odplynu (% hmot.)

	odplyn	kondenzát
etylen, etan	98,63	17,64
buten-1	1,30	11,58
etanol	0,0030	55,65
dietyléter	0,0656	11,75
voda	0,0000	3,38

Odpyny z obou odlučovačů lze použít jako surovinu pro výrobu etylenu polymerační čistoty. Směs kondenzátů oddělených v odlučovacích, lze s prací kapalinou z pračky nízkotlakého odplynu použít pro výrobu etanolu a dietyléteru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování vysokotlakého a nízkotlakého odplynu z výroby syntetického etanolu přímou hydratací etylenu, uvolňované při tlaku 4 až 10 MPa a 0,2 až 1 MPa, vyznačený tím, že vysokotlaký odplyn se škrtí nebo/a expanduje s konáním vnější práce při poklesu teploty na -5 až -80 °C, načež se z vysokotlakého odplynu odloučí zkondenzovaná směs nečistot a takto upraveným vysokotlakým odplynem se nepřímo ochladí nízkotlaký odplyn na teplotu 0 až -65 °C, při níž se z nízkotlakého odplynu odloučí zkondenzovaná směs nečistot, načež se odpyny zbavené odloučené kapaliny přivádějí jako surovina pro petrochemické výroby.

2. Způsob zpracování vysokotlakého a nízkotlakého odplynu podle bodu 1. vyznačený tím, že se alespoň jeden z odplynů před snížením teploty vypírá směsí etanolu s vodou obsahující nejméně 50 % hm. etanolu.

3. Způsob zpracování vysokotlakého a nízkotlakého odplynu podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se oplyny zbavené odloučené kapaliny přivádějí do dělení uhlovodíků a/nebo se přidávají do topného plynu a jedna nebo obě směsi odloučených nečistot, tj. vody, etanolu, dietyléteru a sloučenin o vyšším bodu varu než etylen, se případně zpracují na etanol nebo/a dietyléter.

