



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **330261**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C10G 11/00 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)

C10G 11/10 (2006.01)

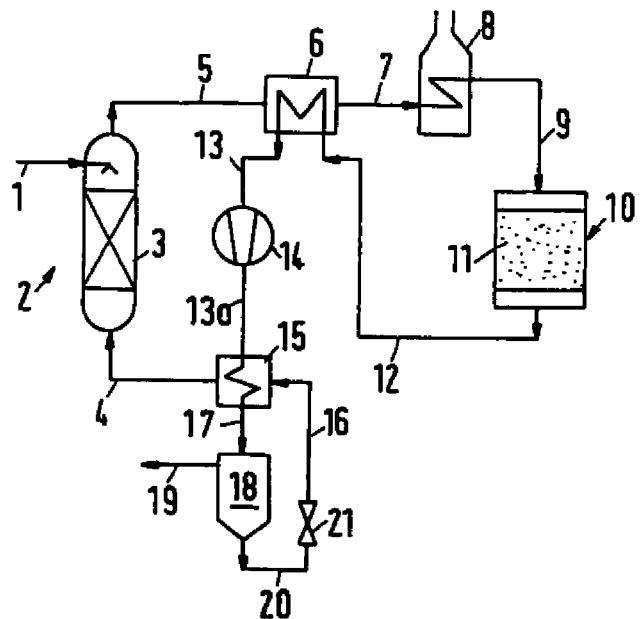
C10G 70/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20020187	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.05.31 PCT/EP2000/04960
(22)	Inng.dag	2002.01.14	(85)	Videreføringsdag	2002.01.14
(24)	Løpedag	2000.05.31	(30)	Prioritet	1999.07.15, DE, 19933063
(41)	Alm.tilgj	2002.02.22			
(45)	Meddelt	2011.03.14			
(73)	Innehaver	mg technologies AG, Bockenheimer Landstrasse 73-77, DE-60325 FRANKFURT AM MAIN, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Martin Rothaemel, Frankfurt am Main, Tyskland Peter König, Bad Homburg, Tyskland Ulrich Koss, Im Fiedlerstrasse 3 A, D-64291 Darmstadt, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for å fremstille C₂-til C₄-olefiner fra utgangsblandinger med C₄-til C₈-olefiner
(56)	Anførte publikasjoner	DE 19648795 A
(57)	Sammendrag	

Utgangsblandingen som inneholder C₄- til C₈-olefiner og damp tilføres til en reaktor med en innløpstemperatur på 300 til 700°C, der reaktoren omfatter et sjikt av kornet, formselektiv zeolitt-katalysator. En produktblending som inneholder damp og C₂- til C₄-olefiner utvinnes fra sjiktet, der produktblendingen føres gjennom minst én avkjølingsinnretning. Den gassformige produktblendingen som kommer fra avkjølingsinnretningen trykkes og trykket i produktblendingen økes med 0,3 til 7 bar. Den trykksatte produktblendingen føres gjennom en indirekte varmeveksler og avkjøles i en slik utstrekning at et vannrikt kondensat fremstilles ved å frigi varme fra kondensasjonen. Produktblendingen som inneholder kondensat tilføres en separator hvorfra et vannrikt kondensat og, adskilt fra dette, en gassformig produktblending som inneholder C₂- til C₄-olefiner utvinnes. Det vannrike kondensatet ekspanderes og fordampes i den indirekte varmeveksleren ved å utnytte varmen fra kondensatet som tidligere er avgitt under kondensering, og hvor minst en del av dampen tilføres et blandekammer bort til en utgangsblending som inneholder C₄- til C₈-olefiner tilføres.



1

Denne oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av C₂- til C₄-olefiner fra damp og en utgangsblanding som inneholder C₄- til C₈-olefiner, der utgangsblandingen som inneholder damp tilføres en reaktor med en innløpstemperatur på 300 til 700°C, reaktoren omfatter et sjikt av kornet, formselektiv zeolittkatalysator, og der en produktblanding som inneholder damp og C₂- til C₄-olefiner trekkes ut fra sjiktet og føres gjennom minst én avkjølingsinnretning. En slik fremgangsmåte er kjent fra DE 196 48 795 A1. Det er et formål med den foreliggende oppfinnelsen å videreutvikle denne fremgangsmåten og å operere med kostnader som er så rimelige som mulig. Ifølge oppfinnelsen oppnås dette ved den ovennevnte fremgangsmåten ved at den dampformige produktblanding som fremkommer fra avkjølingsinnretningen trykkes og trykket i produktblanding økes med 0,3 til 7 bar, foretrukket med minst 1 bar, ved at den trykksatte produktblanding føres gjennom en indirekte varmeveksler, og produktblanding avkjøles deri i en slik utstrekning at et vannrikt kondensat fremstilles ved å frigi varme ved kondensering, at produktblanding som inneholder kondensat tilføres en separator hvorfra et vannfritt kondensat, og adskilt fra dette, utvinnes en dampformig produktblanding som inneholder C₂- til C₄-olefiner, at vannrikt kondensat som kommer fra separatorens ekspanderes og fordampes i den indirekte varmeveksleren ved å utnytte varmen ved kondensering som allerede er frigitt ved kondensering, at minst en del av dampen fra den indirekte varmeveksleren føres inn i et blandekammer hvortil utgangsblanding som inneholder C₄- til C₈-olefiner tilføres, og at det utvinnes en blanding fra blandekammeret som oppvarmes og tilføres reaktoren.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen økes kondensasjonstemperaturen ved å øke trykket med 0,3 til 7 bar og foretrukket ved minst 1 bar, slik at det vannrike kondensatet oppnås allerede ved avkjøling til den forhøyede kondensasjonstemperaturen. Det vannrike kondensatet som fremkommer fra separatorens ekspanderes ved en trykkdirferanse på 0,3 til 7 bar, slik at dets fordampningstemperatur synker til under kondensasjonstemperaturen som tidligere var hevet ved kompresjon. Således oppnås det at mengden av varme som produseres under kondensasjon direkte kan gjenbrukes for å fordampe det vannrike kondensatet.

Blandingen av damp og hydrokarboner som tilføres reaktoren inneholder fortrinnsvis disse komponentene i et vektforhold på 0,5:1 til 3:1. I reaktoren er den granulære zeolittkatalysatoren ordnet på form som et sjikt. Kornstørrelsen av katalysatoren ligger vanligvis i området fra 1 til 8 mm. Zeolitten er av pentasiltypen, og den har formselektive egenskaper. I katalysatoren ligger det atomiske forholdet Si:Al i området fra 101 til 200:1. De primære krystallittene i alumosilikatet har fortrinnsvis en smal korn-

størrelsesfordeling med diameter i området fra 0,1 til 0,9 μm ; BET-overflaten ligger vanligvis i området fra 300 til 600 m^2/g , og porevolumet (ifølge kvikksølvporøsimetri) er omtrent 0,3 til 0,8 cm^3/g . Aluminatrihydrat benyttes fortrinnsvis som bindemiddel for å holde de primære krystallittene sammen.

5

Utgangsblandingen som skal bearbeides, som inneholder C_4 - til C_8 -olefiner, kan variere innenfor et bredt område, den kan for eksempel være lettbensin fra et katalytisk krakkeranlegg eller et raffinat fra produktet fra en dampkrakker. Utgangsblandingen kan også inneholde hydrokarboner med mer enn 8 C-atomer pr. molekyl, hvor disse høytkokende komponentene fortrinnsvis fjernes, i det minste delvis, før de når reaktoren. Separasjonsbehovet trenger imidlertid ikke å utføres fullstendig, siden langkjedede molekyler ikke er skadelige for omdanningen i reaktoren, men fremfor alt kun representerer overflødig ballast. Dersom man ønsker å separere det langkjedede olefinet i blandekammeret, er det anbefalt å utforme blandekammeret som en kolonne med en gass- og væskegjennomtrengelig pakking og å føre utgangsblandingen på den øvre delen av pakkingen. Samtidig tilføres en delmengde av dampen til den nedre delen av pakkingen, og denne delmengden velges slik at C_4 - til C_8 -olefinene fra utgangsblandingen fordamper og fjernes fra kolonnen sammen med dampen. De høytkokende hydrokarbonene forblir i kolonnen i sin helhet, eller i stor grad, og gjenvinnes fra bunnen sammen med vann som er dannet.

15
20

Utførelsesformer ved fremgangsmåten vil bli forklart ved hjelp av tegningen, der:

Fig. 1 viser et flytskjema av fremgangsmåten, og

25

Fig. 2 viser en modifikasjon av fremgangsmåten fra Fig. 1.

30

35

Ifølge Fig. 1 tilføres utgangsblandingen med C_4 - til C_8 -olefiner gjennom innløp (1) til kolonne (2) som tjener som blandekammer, som omfatter en pakking (3) av gass- og væskegjennomtrengelige elementer, for eksempel brett. Samtidig tilføres damp gjennom innløp (4), der dampen når pakkingen (3) nedenfra og på den måten fordamper utgangsblandingen, og fører den til toppen av kolonnen (2). Blandingen av utgangsblandingen og dampen strømmer gjennom rør (5) til en varmeveksler (6) der temperaturen av blandingen økes. Endelig strømmer blandingen gjennom rør (7) til en varmeinnretning (8) som kan oppvarmes eller drives elektrisk, og gir en temperatur i området fra 300 til 700°C, foretrukket 400 til 600°C. Ved denne temperaturen tilføres blandingen gjennom rør (9) til reaktoren (10) som inneholder et sjikt (11) av en formselektiv zeolittkatalysator av pentasiltypen. Si:Al atomforholdet av zeolitten ligger i området fra

10:1 til 200:1. Sammensetningen av utgangsblandingen som tilføres gjennom rør (9) til reaktoren (10) kan variere, og den er anbefalt å reguleres til innholdet av aromatiske komponenter, beregnet vannfritt, til ikke mer enn 20 vekt-%, foretrukket ikke mer enn 10 vekt-%. Dette er anbefalelsesverdig fordi et høyere innhold av aromatiske

5 komponenter gir en for tidlig deaktivering av katalysatoren på grunn av karbonavsetninger. Videre bør utgangsblandingen hensiktsmessig ikke inneholde komponenter med trippel C-C-bindinger eller konjugerte dobbeltbindinger, siden de på samme måte deaktiverer katalysatoren.

10 Omdanningen i reaktoren (10) bevirkes adiabatisk, slik at en produktblanding med en temperatur på 20 til 80°C lavere enn innløpstemperaturen utvinnes fra sjiktet. Det tilsatte innholdet av etylen-, propylen- og buten-isomerer i produktblandingen som utvinnes via utløp (12) er minst 60 vekt-% og foretrukket minst 70 vekt-% av de olefiniske bestanddelene i utgangsblandingen. Det er anbefalt å drive reaktoren ved

15 relativt lave trykk i området fra 0,2 til 3 bar. Vanligvis ligger trykkene i reaktoren innenfor et område fra 0,6 til 1,5 bar.

Produktblandingen fra utløp (12) frigir deler av sin varme i varmeveksleren (6) og den forlater vanligvis varmeveksleren via utløp (13) med en temperatur i området fra 60 til

20 200°C og et trykk i området fra 0,5 til 3 bar. I kompressoren (14) økes trykket av den gassformige produktblandingen med 0,3 til 7 bar og vanligvis med minst 1 bar, og ved at temperaturen hvorved kondensat dannes også økes. Gjennom rør (13a) strømmes den trykksatte blandingen til den indirekte varmeveksleren (15). I varmeveksleren (15) tilveiebringes intensiv avkjøling, og vannrikt kondensat fra rør (16) tjener som avkjølings-

25 medium. Dette kondensatet fordampes, og dampen som er dannet tilføres gjennom rør (4) til kolonnen (2). I produktblandingen som kommer fra kompressoren (14) dannes vannrikt kondensat ved avkjøling i den indirekte varmeveksleren (15). Produktblanding tilføres gjennom rør (17) til en separator (18), og det ønskede produktet som inneholder C₂- til C₄-olefiner utvinnes derfra via rør (19), hvilket produkt også kan

30 tilføres en etterfølgende rensing som her ikke er vist. Det vannrike kondensatet som oppnås i separatoren (18) strømmes gjennom rør (20) først og fremst til en ekspansjonsventil (21) der det ekspanderes ved en trykkdifferanse på 0,3 til 7 bar. Kondensatet avkjøles ytterligere, og dets fordampningstemperatur synker. Den videre utnyttelsen av dette kondensatet via rør (16) er allerede forklart.

35

Fremgangsmåtevarianten ifølge Fig. 2 vedrører bearbeidingen av en utgangsblanding tilført via innløp (1), som bortsett fra C₄- til C₈-olefiner også inneholder høytkokende

komponenter. Så langt Fig. 2 benytter de samme referansenummer som Fig. 1, har disse betydningene som allerede forklart i forbindelse med Fig. 1. Fra den indirekte varmeveksleren (15) utvinnes damp via rør (4) som deles i to rør (4a) og (4b). Mengden av damp som strømmer inn i rør (4a) er tilstrekkelig til å fordampe C₄- til C₈-olefinene tilført via innløp (1) i kolonne (2), men de høytkokende hydrokarbonene fordampes ikke i stor utstrekning og sammen med vann akkumuleres disse som væske i bunnen av kolonnen (2). Derfra tilføres den flytende blandingen via rør (25) til en separator (26), hvorfra det separerte vannet tilsettes til kondensatet i rør (16) via rør (27). De separerte hydrokarbonene fjernes fra prosessen via utløp (28). Til blandingen av damp og C₂- til C₄-olefiner, som utvinnes fra kolonne (2) via rør (5), tilsettes den andre delstrømmen av damp, som ble forgrenet via rør (4b), og blandingen tilføres først og fremst til varmeveksleren (6) før den videre behandlingen som beskrevet i forbindelse med Fig. 1 utføres.

15 Eksempler:

Proseduren er som vist i tegningen, der zeolitt-katalysatoren av pentasiltypen har et atomisk forhold Si:Al på 70. Utgangsblendingen ifølge eksempel 1 inneholder kun hydrokarboner opptil C₈, og i eksempel 2 behandles også høyere hydrokarboner.

20 Eksempel 1:

Ved fremgangsmåten ifølge Fig. 1 tilføres 100.000 kg/t av en utgangsblending som har sammensetningen som er vist i tabell 1 samt en temperatur på 80°C:

Tabell 1:	Eksempel 1	Eksempel 2	A	B
Ikke-cykliske C ₄ - til C ₈ -olefiner (vekt-%)	48,0	27,0	0,2	33,0
Ikke-cykliske C ₈₊ -olefiner (vekt-%)	--	4,0	6,8	3,0
C ₄ - til C ₈ -paraffiner (vekt-%)	38,0	19,0	0,2	23,3
C ₈₊ -paraffiner (vekt-%)	--	5,0	9,4	3,9
Aromatiske forbindelser (opp til C ₈) (vekt-%)	8,0	13,0	0,6	14,7
Aromatiske forbindelser (C ₈₊) (vekt-%)	--	11,0	51,7	3,2
Cykloalkaner og cykloalkener opp til C ₈ (vekt-%)	6,0	14,0	4,3	16,3
Cykloalkaner, cykloalkener, polynaftener C ₈ (vekt-%)	--	7,0	26,8	2,6

Ved å tilføre 150.000 kg/t damp fra rør (4) fordampes utgangsblandingen fullstendig i kolonne (2) og gjenvinnes fra toppen av kolonnen (2). Temperaturen og trykket i de forskjellige rørene er som angitt i tabell 2.

Tabell 2:	Eksempel 1	Eksempel 2
-----------	------------	------------

5

Rør	Temperatur (°C)	Trykk (bar)	Temperatur (°C)	Trykk (bar)
5	111	1,7	111	1,7
7	420	1,5	420	1,5
9	490	1,4	490	1,4
12	440	1,2	440	1,2
13	170	1,1	170	1,1
13a	145	4,2	145	4,2
17	121	4,0	121	4,0
19	121	4,0	121	4,0
16	117	1,8	117	1,8
4	117	1,75	117	1,75
25	--	--	114	1,8

Effekten av kompressoren (14) er 17 MW, og for direkte avkjøling sprøytes vann inn i blandingen mellom kondenseringstrinnene. Produktblanding utvinnes fra utløp (19), og hydrokarbonene som fremdeles er gassformige har sammensetningen som angitt i tabell 3:

10

Tabell 3:	Eksempel 1	Eksempel 2
-----------	------------	------------

Propylen (vekt-%)	16,3	12,8
Etylen (vekt-%)	3,7	3,0
Buten (vekt-%)	12,2	9,4
Olefiner, C ₄ til C ₈ (vekt-%)	2,4	5,4
Annet (vekt-%)	44,4	48,4
Damp (vekt-%)	21,0	21,0

På grunn av kompresjonen av reaksjonsproduktene kan således 95 MW varme tilveiebringes og en avkjølingskapasitet på tilsvarende 95 MW, som er nødvendig for å

15

trykksette vanninnholdet i produktblandingen, kan spares inn ved at 17 MW av trykksettingseffekten tilveiebringes.

Eksempel 2:

- 5 Prosedyren er som vist i Fig. 2 og 100.000 kg/t av en utgangsblending på 80°C, og sammensetningen som angitt i tabell 1 (over) tilføres til kolonne (2) gjennom innløp (1). Denne utgangsblendingen har et høyere innhold av høytkokende komponenter enn utgangsblendingen ifølge eksempel 1. Gjennom rør (4a) tilføres 33.000 kg/t prosessdamp, der 83 vekt-% av utgangsblendingen fordampes og gjenvinnes fra toppen av
- 10 kolonnen (2). Den ikke-fordampede resten av utgangsblendingen utvinnes gjennom rør (25) sammen med vandig kondensat. Hydrokarbonene (16.970 kg/t) som utvinnes via utløp (28) har sammensetningen som angitt i tabell 1, kolonne A. Kondensatet som utvinnes gjennom rør (27) tilføres til rør (16) og resirkuleres således til kondensatkretsløpet. Hydrokarboninnholdet i blandingen som forlater kolonne (2) via toppen har
- 15 sammensetningen som angitt i tabell 1, kolonne B. De påfølgende prosesstrinnene er analoge med de beskrevet i eksempel 1. Temperaturen og trykket i de forskjellige rørledningene er angitt i tabell 2. 100.000 kg/t damp blandes i denne blandingen via rør (4b), slik at dampinnholdet som er nødvendig i reaktortilførselsstrømmen oppnås.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for å fremstille C₂- til C₄-olefiner fra damp og en utgangsblanding som
5 inneholder C₄- til C₈-olefiner, der utgangsblandingens som inneholder damp tilføres til
en reaktor med en innløpstemperatur på 300 til 700°C, der reaktoren omfatter et sjikt av
kornet, formselektiv zeolitt-katalysator, der en produktblanding som inneholder damp
og C₂- til C₄-olefiner utvinnes fra sjiktet og føres gjennom minst én avkjølingsinn-
retning, k a r a k t e r i s e r t v e d at den gassformige produkt-
10 blandingen som kommer fra avkjølingsinnretningen (6) trykkes og trykket i produkt-
blandingens økes med 0,3 til 7 bar, at den trykksatte produktblandingens føres gjennom
en indirekte varmeveksler (15) og produktblandingens avkjøles deri i en slik utstrekning
at et vannrikt kondensat fremstilles ved å frigi varme fra kondensering, at produkt-
blandingens som inneholder kondensat tilføres en separator hvorfra et vannrikt
15 kondensat og, separat fra dette, en gassformig produktblanding som inneholder C₂- til
C₄-olefiner utvinnes, at vannrikt kondensat som kommer fra separatorens ekspanderes og
fordampes i den indirekte varmeveksleren ved å utnytte varmen fra kondensasjonen
som tidligere er avgitt under kondensasjon, at minst en del av dampen tilføres fra den
indirekte varmeveksleren inn i et blandekammer hvortil utgangsblandingens som inne-
20 holder C₄- til C₈-olefiner tilføres, og at en blanding som inneholder damp utvinnes fra
blandekammeret, der blandingens varmes og tilføres reaktoren.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
25 utgangsblandingens som tilføres reaktoren inneholder damp og hydrokarboner i et
vektforhold på 0,5:1 til 3:1.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d
30 at produktblandingens som kommer fra avkjølingsinnretningen (6) har en temperatur på
60 til 200°C og et trykk på 0,5 til 3 bar og fremdeles er gassformig.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller et hvilket som helst av de foregående kravene,
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at utgangsblandingens som tilføres
blandekammeret inneholder hydrokarboner med mer enn 8 C-atomer pr. molekyl, at
blandekammeret er utformet som en kolonne med et gass- og væskegjennomtrengelig

8

pakkemateriale, at utgangsblandingen påføres den øvre delen av pakkematerialet, og C₄- til C₈-olefiner fra utgangsblandingen fordampes med en delmengde av dampen som tilføres kolonnen i den nedre delen av pakkematerialet og utvinnes fra kolonnen sammen med dampen.

5

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d a t e n flytende blanding som inneholder vann og hydrokarboner utvinnes fra kolonnen, og hvor flytende blandingsvann separeres fra og tilsettes til det ekspanderte vannrike kondensatet før den når den indirekte varmeveksleren.

10

Fig.1

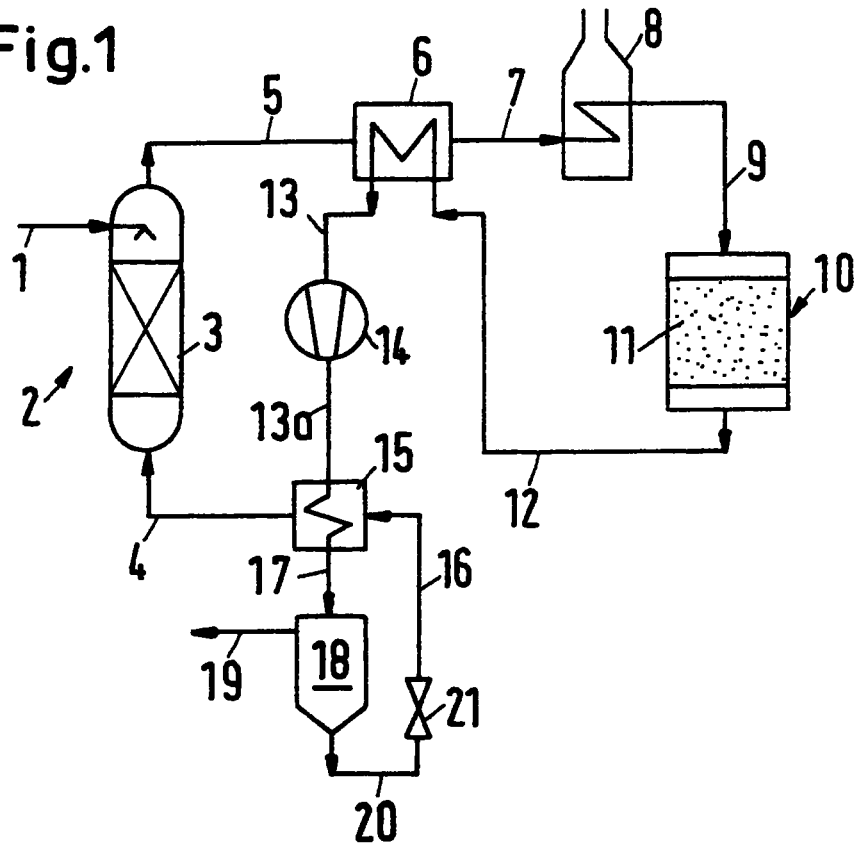


Fig.2

