



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 495

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 01 81
(21) PV 101 - 81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 29/08

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu

KOPECKÝ IVAN ing.,
KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV,
NOVOTNÝ BOHUMIL ing., PRAHA

(54) Způsob střídavé výroby etanolu a isopropanolu

Vynález se týká střídavé výroby etanolu a isopropanolu přímou hydratací etylénu a propylenu na katalyzátorech obsahujících jako účinnou složku kyselinu fosforečnou, zakotvenou na křemelinovém nosiči. Mezi výrobním cyklem etanolu a isopropanolu se upravuje koncentrace kyseliny fosforečné na nosiči na 25 až 45 % hmot. pro výrobu etanolu a na 15 až 30 % hmot. pro výrobu isopropanolu. Využitím vynálezu se dosáhne dokonalejšího využití výrobních kapacit.

Vynález se týká výroby etanolu a isopropanolu přímou hydratací etylénu a propylenu na katalyzátorech obsahujících jako účinnou složku kyselinu fosforečnou v jedné výrobní lince, přičemž se výroba obou alkoholů podle potřeby zajišťuje střídavě jak v úseku přímé hydratace, tak také v úseku rektifikace.

Při výrobě etanolu a izopropanolu přímou hydratací etylénu a propylenu se pracuje v plynné fázi, ale reakční podmínky se v obou případech liší.

Při přímé hydrataci etylénu se obvykle pracuje při tlaku v rozmezí 6 - 8 MPa a reakční teplotě v rozmezí 230 - 300 °C; při přímé hydrataci propylenu se pracuje za tlaku v rozmezí 2 až 4,5 MPa a reakční teplotě v rozmezí 150 až 240 °C.

Vzhledem k rozdílným reakčním teplotám je obvyklé, že se etanol a isopropanol vyrábějí odděleně na účelově postavených jednotkách. To je výhodné zejména tehdy, když je instalovaná kapacita výrobních linek větší, např. 50 kt za rok, a je celoročně plně využívána.

Nyní bylo zjištěno, že lze výrobu etanolu a isopropanolu ekonomicky zajistit v jedné výrobní lince přímé hydratace a jedné výrobní lince rektifikace s velkou výrobní kapacitou.

Výrobní cykly obou alkoholů se střídají podle potřeby odbytu a instalované výrobní zařízení o značné výrobní kapacitě lze celoročně využívat.

Jako katalyzátor se používá silikagel, křemelina a/nebo kysličníkem křemičitým bohatá hlínka (např. bentonit).

Při výrobě etanolu je žádoucí udržovat na katalyzátoru přímé hydratace vyšší koncentraci kyseliny fosforečné než při výrobě isopropanolu. Tak např. při použití přírodní křemeliny se sníženým obsahem kysličníků hliníku a železa, tzv. R 203, je vhodné, aby katalyzátor přímé hydratace etylénu obsahoval 35 - 45 % kyseliny fosforečné a při výrobě isopropanolu 15 až 30 % hm. kyseliny fosforečné. Úpravu koncentrace kyseliny fosforečné v používaném katalyzátoru přímé hydratace lze provádět mimo reaktor, nebo, jak bylo nyní zjištěno, přímo v reaktoru a tak zkrátit přejíždění z výroby etanolu na isopropanol a naopak.

Pro tyto úpravy koncentrace kyseliny fosforečné na katalyzátoru se výrobní zařízení doplní o zásobníky na kyselinu fosforečnou, čerpadla, filtry a další zařízení a toto zařízení se využívá při sycení katalyzátoru, resp. nosiče buď ve zvláštním zařízení, nebo v reaktoru přímé hydratace.

Sycení, respektive přesycení kyselinou fosforečnou se provádí obvykle za atmosférického tlaku. Náplň nosiče, resp. katalyzátoru se převrství roztokem kyseliny fosforečné a po krátkém stání, např. po 1 až 2 hodinách, se přebytečná kyselina odpustí. Nasycený katalyzátor se nechá odkapat a další přebytečné množství kyseliny fosforečné se z náplně vytěsní v proudu plynu, např. vzduchu, dusíku apod. Použitý plyn na toto vytěsnění se provádí popřípadě předeřhátý, ale není to nezbytné. Tím se oddělí z 1 m³ náplně až 50 l roztoku kyseliny fosforečné. Po odkapání a oddělení přebytečné kyseliny se provádí zakoncen-

trování nasycené kyseliny fosforečné sušením katalyzátoru, a to buď za atmosférického tlaku, a/nebo za zvýšeného tlaku, např. v rozmezí 3 až 4 MPa. Při tomto zakoncentrování se do reaktoru uvádí inertní plyn, např. dusík, jehož teplota se postupně zvyšuje, aby odpařování vody probíhalo postupně a plynule a aby se většina vody odpařila při teplotách do 100 °C. Při úpravě katalyzátoru určeného k výrobě etanolu se může katalyzátor ohřát až na 200 až 230 °C a při úpravě katalyzátoru určeného k výrobě isopropanolu na 130 až 160 °C.

Rychlost ohřevu se řídí tak, aby rozdíl teplot na vstupu a výstupu z reaktoru nebyl vyšší než cca 10 °C. Pro cirkulaci a ohřev dusíku lze s výhodou využít cirkulační kompresor etylénu nebo propylenu a předehřívací pec pouze s částí zapálených hořáků. Vykondensovaná voda se odvádí ze spodku pračky cirkulačního plynu a je nutné uvést do provozu neutralizaci.

Při výrobě etanolu a isopropanolu v jednom výrobním zařízení je pro dobré využití instalovaného zařízení žádoucí, aby hodinová produkce etanolu a isopropanolu byla přibližně stejná. To umožní stejné zatěžování i návazné rektifikační linky. Tomuto důležitému požadavku lze poměrně jednoduše vyhovět, že se úsek dávkování čerstvého etylénu a propylenu a úsek recirkulace okružního etylénu a propylenu vybaví tak, aby bylo možné hodinové prosazení jednotlivých olefinů upravovat podle současné aktivity naplněného katalyzátoru přímé hydratace, např. v rozmezí 1 400 až 1 800 Nm³ propylenu na 1 m³ katalyzátoru za hodinu a 1 500 až 2 200 Nm³ etylénu na 1 m³ katalyzátoru za hodinu. Způsob úpravy náplně katalyzátoru přímé hydratace a způsob výroby etanolu a isopropanolu v jednom výrobním zařízení je zřejmé z následujících příkladů:

Příklad 1

Reaktor pro přímou hydrataci etylénu a propylenu je naplněn 36 m³ křemeliny s touto charakteristikou:

částice o rozměrech	6 4 mm, délka 5 až 12 mm
sypná hmotnost	0,5 kg/l
nasáklivost	65 %
obsah R 203	3 %

Pro cyklus výroby etanolu se naplněný nosič převrství 60% kyselinou fosforečnou. Po odpuštění přebytečné kyseliny fosforečné a jejím odkapání, vytěsnění přebytečné kyseliny v proudě vzduchu se začne sušit katalyzátor dusíkem, který se recirkuluje. Z recirkulovaného dusíku se vykondensuje obsažená voda. Při atmosférickém sušení se cirkuluje dusík, který se postupně ohřívá až na 120 až 160 °C, a v této pracovní etapě se náplň katalyzátoru postupně ohřívá až na 100 °C. Tato pracovní etapa je ukončena, když je i poslední vrstva katalyzátoru ohřáta na teplotu kolem 100 °C, a je při této teplotě udržována 1 až 4 hodiny. Toho se dosáhne po cca 20 až 24 hodinách. V další etapě sušení lze přidávat dusík, postupně ohřátý až na 230 °C, a rychlost ohřevu lze urychlit. Získaný katalyzátor obsahuje 40,2 % hm. kyseliny fosforečné.

Pak lze bezprostředně přistoupit k nastavení reakčních podmínek vhodných pro výrobu

etanolu. Inertní plyn se postupně nahrazuje vodní párou a pak směsí etylénu a vodní páry.

Při výrobě etanolu se pracuje za těchto podmínek:

množství cirk. etylénu	72 000 m ³ /h=cca 91 t/h
množství čerstvého etylénu	3 240 m ³ /h=cca 4 t/h
molární poměr etylénu a vody	0,5
objemové prosazení etylénu	2 000 m ³ /m ³ . h
reakční tlak na vstupu	8,5 MPa
reakční tlak na výstupu	7,5 MPa
reakční teplota na vstupu	270 °C
reakční teplota na výstupu	290 °C
množství etanolu v lihovodním kondensátu	5,4 t/h

Je žádoucí, aby cirkulační etylén obsahoval více než 95 % etylénu.

Po ukončení výrobního cyklu etanolu lze bezprostředně přejít na výrobu isopropanolu, aniž je nutné dosycování katalyzátoru, a to v tom případě, že naplněný katalyzátor obsahuje 15 až 30 % kyseliny fosforečné. Při přímé hydrataci etylénu na etanol se koncentrace kyseliny fosforečné na katalyzátoru postupně snižuje, a to i tehdy, jestliže se do reaktoru přímé hydratace kontinuálně anebo šaržovitě rozstřikuje zředěná kyselina fosforečná.

Druhá možnost je, že se po ukončení cyklu etanolu naplněný katalyzátor ochladí, např. na 50 až 70 °C, převrství kyselinou fosforečnou tak, aby katalyzátor po odkapání a odpuštění obsahoval potřebné množství kyseliny fosforečné, např. 25 % hm.

Odpuštěná a odkapaná kyselina fosforečná obsahuje i část katalyzátorového prachu, který se oddělí sedimentací nebo filtrací.

Jestliže je katalyzátor již delší dobu v provozu, je výhodnější katalyzátor z reaktoru vysypat, tříděním jej zbavit prachu a podsítných podílů a dosytit jej kyselinou fosforečnou ve zvláštním zařízení anebo reaktoru. V reaktoru nasycený katalyzátor se opět suší dusíkem, podobně jako při předcházejícím cyklu. Po dosažení první etapy sušení, t.j. při dosažení teploty kolem 100 °C, lze průběh dalšího sušení urychlit a v druhé etapě předehřát katalyzátor na cca 150 °C. Pak se přistoupí k nastavení reakčních podmínek vhodných pro výrobu isopropanolu. Inertní plyn se postupně nahrazuje směsí dusíku a vodní páry a pak směsí vodní páry a propylenu.

Při výrobě isopropanolu se pracuje za těchto podmínek:

množství cirkulačního propylenu	54 000 Nm ³ /h
množství čerstvého propylenu	2 160 Nm ³ /h
molární poměr propylen : voda	0,4
objemové prosazení propylenu	1 500 Nm ³ /m ³ kat. h
reakční tlak na vstupu	4 MPa
reakční tlak na výstupu	3 MPa
reakční teplota na vstupu	170 °C
reakční teplota na výstupu	190 °C

množství isopropanolu v lihovodném kondensátu 5,6 t/h

Po skončení výrobního cyklu isopropanolu se opět katalyzátor ochladí a převrství kyselinou fosforečnou tak, aby po odpuštění přebytečné kyseliny a vysušení obsahoval min. 35 % hm. kyseliny fosforečné a zahájí se cyklus výroby etanolu.

Tyto cykly lze opakovat několikrát za sebou až do úplné ztráty aktivity katalyzátoru za uhlíkováním, rozpadem apod.

Příklad 2

Reaktor přímé hydratace je naplněn, podobně jako u příkladu 1, 36 m³ křemeliny se sytí zředěnou kyselinou fosforečnou tak, aby nasycený katalyzátor určený k výrobě etanolu obsahoval cca 40 % hm. kyseliny fosforečné a pro výrobu isopropanolu cca 25 % hm. kyseliny fosforečné. Příprava takto nasyceného katalyzátoru je shodná s postupem uvedeným v příkladu 1.

Sušení katalyzátoru se provádí dusíkem při tlaku 3 až 4 MPa. Teplota cirkulovaného dusíku se postupně zvyšuje tak, že se naplněný katalyzátor ohřeje na teplotu 90 až 100 °C. Rychlost ohřevu cirkulujícího dusíku se provádí při sušení za tlaku tak, aby rozdíl teplot vstupního a výstupního dusíku nebyl při první etapě sušení vyšší jak 10 °C.

V druhé etapě sušení se katalyzátor přímé hydratace ohřeje až na 230 °C. V této etapě může být rozdíl mezi teplotou vstupu a výstupu vyšší, např. 20 °C.

Vysušený katalyzátor obsahoval 40,2 % hm. kyseliny fosforečné. Obdobně se provádí úprava a sušení katalyzátoru určeného k výrobě isopropanolu. Získaný katalyzátor obsahoval 24,3 % hm. kyseliny fosforečné.

Reakční podmínky přímé hydratace jsou obdobné, jako je uvedeno u příkladu 1.

Reakční podmínky hydratace etylénu a propylenu lze měnit v širokém rozmezí, a to zejména s přihlédnutím k aktivitě používaného nosiče, respektive katalyzátoru přímé hydratace. Tak u výroby etanolu lze etylén hydratovat v rozmezí teplot 230 až 300 °C při molárním poměru etylén : voda 1 : 0,2 až 0,6 a tlaku 6 až 9 MPa.

Při výrobě isopropanolu lze hydratovat propylen v rozmezí teplot 160 až 240 °C a při molárním poměru propylen : voda 1 : 2,2 až 0,5 a tlaku 2 až 4,5 MPa.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob střídavé výroby etanolu a isopropanolu přímou hydratací etylénu nebo propylenu na fosforečném katalyzátoru, vyznačený tím, že mezi výrobním cyklem etanolu a výrobním cyklem isopropanolu se upravuje koncentrace kyseliny fosforečné na katalyzátoru na 25 až 45 % hmotnosti pro výrobu etanolu a na 15 až 30 % hmotnosti pro výrobu isopropanolu sušením nasycené kyseliny fosforečné na nosiči plynem za atmosférického nebo zvýšeného tlaku.