

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130154



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 07 c 11/02
C 07 c 7/04

(52) Kl. 12 o-19/01

(21) Patentsøknad nr. 4570/70

(22) Inngitt 27.11.1970

(23) Løpedag 27.11.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 2.6.1971

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 15.7.1974

(30) Prioritet begjært fra: 1.12.1969 Forbunds-
republikken Tyskland, nr. P 19 60 139

-
- (71)(73) VEBA-CHEMIE AG,
Dorstener Strasse 227, 466 Gelsenkirchen-Buer,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) Wilhelm Ester, Shamrockring 6,
469 Herne, Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte til destillativ oppkonsen-
trering av olefiner.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til destillativ oppkonsentrering av olefiner til en konsentrasjon på mer enn 90 volum%, fortrinnsvis mer enn 95 - 97 volum% fra en gassblanding som fåes ved katalytisk hydratisering av etylen eller propylen til de tilsvarende alkoholer, kondensasjon av reaksjonsblandingen og fjerning av alkohol fra denne.

Det er kjent å fremstille alkoholer ved direkte gass-fasehydratisering av olefiner. Den derved vanlige teknikk består i at man betinget ved ugunstig likevektstilstand ved de til anvendelse kommende reaksjonstemperaturer, foruten ved forhøyet trykk også må arbeide med meget store omløpsgassmengder.

Ved den kjente fremgangsmåte er det vanlig å holde

130154

sirkulasjonsgassens konsentrasjon på en verdi på ca. 85 volum%. Dette skjer ut fra den overveielse at med høyere sirkulasjonsgasskonsentrasjoner økes riktignok omsetningen på katalysatoren og derved nedsettes energi- og investeringsomkostninger, samtidig øker imidlertid betraktelig gassmengdene som må utsluses, da forurensningene bare kan anrike seg lite i sirkulasjonsgassen. Arbeider man derimot med en lavere konsentrasjon av olefin i sirkulasjonsgassen, dvs. med en vesentlig høyere konsentrasjon av forurensninger i sirkulasjonsgassen, så synker den gassmengde som må utsluses betraktelig. Arbeidsmåten med sirkulasjonsgasskonsentrasjoner vesentlig under 85 volum% kommer imidlertid ikke i betraktning, fordi derved olefinomsetningen pr. passering ved ellers konstante betingelser avtar praktisk talt proporsjonalt med nedgang av olefinkonsentrasjonen i sirkulasjonsgassen.

Forurensningene som må utsluses fra sirkulasjonsgassen, er på den ene side stoffer som innføres med det innsatte olefin og for det annet biprodukter som oppstår under hydratisering av olefiner. De med det anvendte olefin innbragte forurensninger er stoffer som delvis koker lavere enn olefinet, ved etylen (etanolfremstilling), f.eks. metan, nitrogen og dels høyerekokende som etan og C₃-hydrokarboner; ved propylen (isopropanolfremstilling) ved de lavere enn propylen kokende stoffer foruten metan og nitrogen, dessuten etylen og ved høyere kokende forurensninger propan og C₄-hydrokarboner. De under hydratiseringen dannede biprodukter er spesielt lavmolekylære olefinpolymerisater, som dimere, trimere og tetramere, som under reaksjonen på katalysatoren kan danne de tilsvarende alkoholer og de tilsvarende mettede hydrokarboner.

En adskillelse av disse alkoholer fra hovedalkoholproduktet er ikke enkelt. De lavmolekylære olefinpolymere kan imidlertid også viderepolymeriseres til høyere hydrokarboner som medføres i form av fineste tåke med sirkulasjonsgassen og er meget vanskelig å utskille. Sistnevnte bevirker ved belegning av katalysatoren en tilbakegang av dens aktivitet og en nedsettelse av levetiden.

Den utslusede gass ble hittil enten forbrent eller anvendt i et anlegg som muliggjør utnyttelse av olefiner av lavere konsentrasjon, (f.eks. alkylering av benzen) eller tilbakeføres i olefinfremstillingen eller opparbeides destillativt på stedet.

Den destillative opparbeidelse gjennomføres overensstemmende med teknikkens stand ved lavere til midlere trykk og til-

130154

svarende lave temperaturer, dvs. under betingelser som ligger langt under olefinenes kritiske data. Ulempen ved denne fremgangsmåte er blant annet å se deri at det må anvendes flere trinns kjøleaggregat for kondensasjon og kolonner med større radius, dessuten er, på grunn av olefinenes høyere fordampningsvarme ved lavere temperaturer, et høyere energiforbruk nødvendig for fordampning og kondensering. Etter den hittil i teknikken vanlige destillative skillefremgangsmåte (Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. opplag, bind 10, side 150 - 161) for laverekokende olefiner er det for adskillelse av lavere og høyere kokende forurensninger nødvendig med to kolonner, idet i første kolonne adskilles de laverekokende forurensninger, mens i annen kolonne de høyerekokende forurensninger fjernes i kolonnens sump og det oppkonsentrerte olefin ved kolonnens topp.

Det ble nå funnet at imot alle generelle kinetikkregler ifølge hvilke ved forhøyet konsentrasjon det måtte inntre en høyere sammentrefning av reaksjonsdeltakere og dermed i foreliggende tilfelle også en øket polymerisatdannelse, avtar dannelsen av de lavere polymerisater med økende olefinkonsentrasjon i sirkulasjons-gassen.

Oppfinnelsen vedrører altså en fremgangsmåte til destillativ oppkonsentrering av olefiner til en konsentrasjon på mer enn 90 volum%, fortrinnsvis mer enn 95 - 97 volum% fra en gassblanding som fåes ved katalytisk hydratisering av etylen eller propylen til de tilsvarende alkoholer, kondensasjon av reaksjonsblanding og fjerning av alkohol fra denne, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at den destillative oppkonsentrering av gassblanding foregår under betingelser nær olefinenes kritiske punkt i nærvær av ved hydratiseringen oppståtte oljer, hvorved foruten de høyere enn olefinet kokende forurensninger og høyere polymeriserte hydrokarboner også de lavere enn olefinene kokende forurensninger fraskilles over destillasjonskolonnens sump.

Ved arbeidsmåten ifølge oppfinnelsen bortfaller kolonnen til adskillelse av disse laverekokende forurensninger. En ytterligere overraskende fordel ved arbeidsmåten ved destillasjonsbetingelsene nær olefinets kritiske punkt er å se deri at belastningen av kolonnen kan økes flere ganger den beregnede uten at derved energiforbruket må økes. På tross av det således reduserte tilbaketilbake er kolonnens skillevirkning videre meget god. De hittil ved de i teknikken vanlige utskilleinnretninger for olje,

130154

ikke eller bare høyst ufullkomment utskillbare produkter kan dermed lett og fullstendig adskilles fra sirkulasjonsgassen. Dermed er denne oljetåke tilstede i mindre mengder i olefinet som anvendes på nytt til hydratisering svarende til oppkonsentreringsbelastningen, og hydratiseringskatalysator skånes tilsvarende. Den ifølge oppfinnelsen destillative oppkonsentrering under betingelser nær olefinenes kritiske punkt foregår altså i nærvær av ved hydratiseringen dannede oljer. Ved de ved hydratiseringen dannede oljer dreier det seg ved siden av eter og mindre mengder av høyere alkoholer overveiende om hydrokarboner med et kokeområde inntil 350°C .

Det antas at ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen til olefinrensning er destillasjonen overlagret av en vaskeekstrahering ved den i kretsløpssgassen befinnende oljetåke, som hovedsakelig består av høyere molekylære hydrokarboner, og derved oppnås den utmerkede skilleeffekt. Denne antagelse støttes av forsøk, hvor en syntetisk blanding av rene gasser tilsvarende sirkulasjonsgassens sammensetning underkastes en gang med og en gang uten inndyset olje i destillasjonen. Derved viser det seg at den i kolonnens sump uttatte mengde av forurensninger ved innsprøyting av olje er større med faktoren 8 enn ved destillasjon uten oljetilsetning. Fordelene ved forholdsreglene ifølge oppfinnelsen er betraktelige. Således kan de laverekokende forurensninger som alltid befinner seg i det anvendte olefin ikke mer anrike ~~seg~~ i destillasjonsgassen. De fjernes på enkel måte sammen med de høyerekokende forurensninger og hydrokarbonoljene over destillasjonskolonnens sump, hvorved det bortfaller spesielle kolonner til utskillelse av lettere kokende deler. Fra den i kolonnens sump dannede blanding kan dessuten etere og andre alkoholer utvinnes. Videre er det mulig å dimensjonere oppkonsentreringskolonnene betraktelig mindre, energianvendelsen er på grunn av den i nærheten av det kritiske punkt lille fordampningsvarme betydelig lavere, flytende-gjøringen foregår forholdsvis lett ved liten varmfjerning ved relativt høy temperatur, således at det kan anvendes billigere kjølemidler. For tilbakeføring av det rensede olefin, såvidt det fjernes gassformet fra kolonnens topp, ved hydratiseringsanleggets driftstrykk er det likeledes nødvendig på grunn av skillekolonnens høyere drifts-

trykk med bare en tilsvarende energi. Dessuten må det til vanninnholdet av olefinet som skal destilleres ikke stille så høye krav, da faren for dannelse av faste hydrater som fører til tilstopninger, er tilsvarende mindre ved høyere temperatur.

Ved den forsterkede adskillelse av oljetåker fra sirkulasjonsgassen synker dens tetthet. Som fordel fremkommer herav for hydratiseringsfremgangsmåten at energibehovet reduseres såvel for omløpskompressoren som også for overoppheieren.

Eksempel 1.

Hydratisering av etylen (sml. skjema på tegningen).

I et driftsanlegg drives fra omløpskondensator (3) over ledning (12) 45.000 Nm³ etylen (85%-ig) sammen med 2100 Nm³/time frisk etylen (99,9%-ig) fra frisketylenkompressor (1) over ledning (10) inn i varmeveksler (4). Med prosessvannpumpe (2) innmøtes over ledning (11) 16 m³/time avgasset deionisert vann. Reaktantene oppvarmes og fordampes i varmeutveksleren (4) i motstrøm ved hjelp av de produkter som forlater reaktoren (6), bringes deretter i overoppheieren (5) til reaksjonstemperatur på 265°C og føres til reaktoren (6) deretter over ledning (13). Trykket ved reaktorinntreden utgjør 70 ato. Reaktoren er fylt med 38 m³ katalysator, som ble fremstilt ved utlutning av en kuleformet krakningskatalysator av ca. 5 mm diameter på basis av bentonitt (fremstiller Süd-Chemie, handelsbetegnelse "K 306") med saltsyre og etterfølgende impregnering av fosforsyre, således at Al₂O₃-innholdet utgjør 3,7%, porevolumet 0,85 ml/g katalysator og den indre overflate 185 m²/g katalysator og H₃PO₄-innholdet etter impregnering og tørkning utgjør 41,5%, referert til samlet vekt. Reaksjonsproduktene tilføres over ledning (14) til varmeutveksleren (4) hvor de under avkjøling og delvis kondensasjon oppvarmer reaktantene. Gass-væskeblandingen adskilles i sumpen av vaskeren (7), den oppstigende gass befris i motstrøm ved en temperatur på 60°C ved vasking med 4,5 m³/time vann for alkohol og tilføres deretter over ledning (15) til sirkulasjonskompressoren

130154

(3). Den i sumpen av vaskeren (7) dannede væske avspennes i ledning (17) og lagres i råalkohollagertank (8). Herfra tilføres den over ledning (19) til destilleringen. Den ved avspenningen frigjorte gass (18) - ca. $75 \text{ Nm}^3/\text{t}$ tilføres til forbrenningen.

I (8) fremkommer pr. time 23,0 tonn råalkohol av følgende sammensetning:

17,4% etanol
 0,32% dietyleter
 0,03acetaldehyd
 0,05% butanoler
 0,09% hydrokarboner

resten vann.

Råalkoholen inneholder 195 -pm fosforsyre, som nøytraliseres før inntreden (14) i vaskeren (7) ved tilsetning av natronlut. Som erstatning sprøytes pr. time 4,5 kg fosforsyre (beregnet 100%-ig) inn i det fri rom av reaktoren over katalysatoren.

Fra råalkohol (19) ble det ved destillasjon utvunnet 4,0 tonn/time etanol, hvilket tilsvarer et utbytte på 95,0%.

Sirkulasjonsgassens tetthet på trykksiden av sirkulasjonskompressor (3) utgjør 168 g/liter (75 ato og 76°C). Pr. tonn frembragt alkohol (beregnet 100%-ig) beløper energibehovet ved overoppheter (5) seg til $1,725 \cdot 10^6$ kcal og for drift av sirkulasjonskompressor til $0,11 \cdot 10^6$ kcal.

Eksempel 2.

Hydratisering av propylen.

I det i eksempel 1 omtalte driftsanlegg føres pr. time over katalysatoren i reaktoren følgende mengder:

37.000 Nm^3 propylen (85%-ig) i kretsløp 15
 2.000 Nm^3 frisk propylen (99,6%-ig) 10
 $8,5 \text{ m}^3$ avgasset deionisert prosessvann 11
 36 ato trykk ved reaksjonsinntreden 13
 178°C temperatur ved reaktorinntreden 13.

Det anvendes 38 m^3 .katalysator. Katalysatorfosforsyreinnholdet utgjør 26,3 vekt%.

Den ved avkjøling i (4) delvis for dannet isopropanol befridde sirkulasjonsgass vaskes ved en temperatur på 95°C i vaskeren (7) i motstrøm med $24,5 \text{ m}^3$ vann med en temperatur på 98°C . Som vaskevann benyttes en del av den ved destillasjonen av rå isopropylalkohol i sumpen av rektifiseringskolonnen dannede vann.

130154

Den ved avspenningen av den dannede alkohol i (8) frigjorte gass (18) tilbakeføres delvis igjen i prosessen, pr. time utsluses 120 Nm^3 og tilføres til forbrenning.

Ved destillering utvinnes fra råisopropylalkoholen (19) 4,9 tonn isopropylalkohol, hvilket tilsvarer et utbytte på 95,8%.

I (8) fremkommer det pr. time omtrent 36,6 tonn råisopropylalkohol av følgende sammensetning:

13,45% isopropylalkohol
 0,15% diisopropyleter
 0,005% aceton
 0,08% n-propanol
 0,04% heksanol
 0,03% hydrokarboner
 resten vann.

Energiforbruket for drift av sirkulasjonsfortetteren utgjør $0,09 \cdot 10^6$ kcal og ved overoppheter (5) $0,86 \cdot 10^6$ kcal pr. tonn frembragt isopropanol (100%-ig beregnet). Sirkulasjonsgassens tetthet på trykksiden av omløpskomprimereren (3) ble målt ved 45,6 ato og 106°C til 128 g/liter.

Eksempel 3.

a) Hydratisering av etylen med rensset omløpsgass.

Man sluser ikke som omtalt i eksempel 1, over ledning (18) $75 \text{ Nm}^3/\text{time}$ sirkulasjonsgass ut fra systemet, men komprimerer denne mengde med frisketylenkompressoren (1) og fører den således tilbake i anlegget over ledning (10). Dertil tilføres fra omløpsgassen etter vaskeren (7) over ledning (16) pr. time 400 Nm^3 til destillasjonskolonnen (9). Det oppkonsentrerte topp-produkt tilblandes over ledning (20) igjen til kretsløpsgassen, mens det i sumpen fremkommer 10 Nm^3 av en gass av følgende sammensetning:

Nitrogen	0,2 volum%
Metan	0,4 volum%
Etan	19,5 volum%
Etylen	47,1 volum%
Isobutan) n-butan)	15,6 volum%
Butener	12,1 volum%
Butadiener	0,2 volum%
Ukjent	5,0 volum%

(ytterligere enkeltdetaljer se eksempel 3b).

130154

Det innstilte seg ved denne fremgangsmåte en omløps-gasskonsentrasjon på 95,1 volum% etylen. Etylenomsetningen på katalysatoren øker til 2400 Nm³/time og etylenutbyttet referert til omsatt etylen til 97,4%. Tettheten av sirkulasjonsgassen utgjør nå ved trykksiden av omløpskomprimeren (3) 106 g/liter (75 ato og 76°C). Energiforbruket for omløpskomprimeren (3) er gått tilbake til 0,06 · 10⁶ kcal og for overoppheteren (5) er gått tilbake til 0,56 · 10⁶ kcal pr. tonn frembragt etanol (beregnet 100%-ig).

Under betingelsene i eksempel 3 har katalysatoren i et tidsrom på 5 måneder bare tapt 1,7% av den aktivitet som katalysatoren har tapt under betingelsene ifølge eksempel 1.

b) Adskillelse av forurensninger fra sirkulasjonsgassen fra den katalytiske hydratisering av etylen.

I en siktbunnkolonne (9), 380 mm indre diameter, 78 bunner, bunnstand 160 mm, med omløpsfordamper og til kolonnen påflenset tilbakeløpskjøler innmates fra etanolsyntesen over ledning (16) pr. time 400 Nm³ sirkulasjonsgass med et etyleninnhold på 95,1 volum% sammen med 0,5 liter etylenglykol - for å hindre hydrattdannelse ved den 44. bunn. Driftstrykket utgjør kolonnens topp 42 ato, topptemperaturen + 2°C og sumptemperaturen 116°C. Dampforbruket utgjør 0,048 · 10⁶ kcal/time.

Ved toppen av kjøleren fjernes gjennom ledning (20) pr. time 390 Nm³ gassformet etylen og tilmates over frisketylenkompressor (1) til omløpsgassen. Etylenkonsentrasjonen ved toppen utgjør 96,3%. Den over ledning (21) fra sumpen av kolonnen (9) fjernede væske adskilles etter avspenning i gass og væske. Den dannede gass - 10 Nm³/time, sammensetning se eksempel 3 - forbrennes. Væsken adskilles i dekantør i to sjikt. Fra det nedre sjikt adskilles ved destillering vannet, etylenglykol vender tilbake i kolonnen (9). Det øvre sjikt, ca. 40 liter/time, kan opparbeides destillativt i dietyleter. Det øvre sjikt inneholder ca. 38% dietyleter, 5,5% C₂-C₄-hydrokarboner, 0,3% etanol og 2,7% butanoler. Resten er høyere alkoholer og hydrokarboner med et kokeområde inntil 315°C. Ved elementæranalyse ble det som summeformel for den over 115°C kokende blanding fastslått C₁₃H₂₆O.

Eksempel 4.

Hydratisering av propylen med rensert sirkulasjonsgass.

Anlegget drives som i eksempel 2. Ved utslusing av 400 Nm³ sirkulasjonsgass fra trykksiden av omløpskompressor (3) før prosessvann (11) og friskpropylen (10) er innmatet, innstilles i

130154

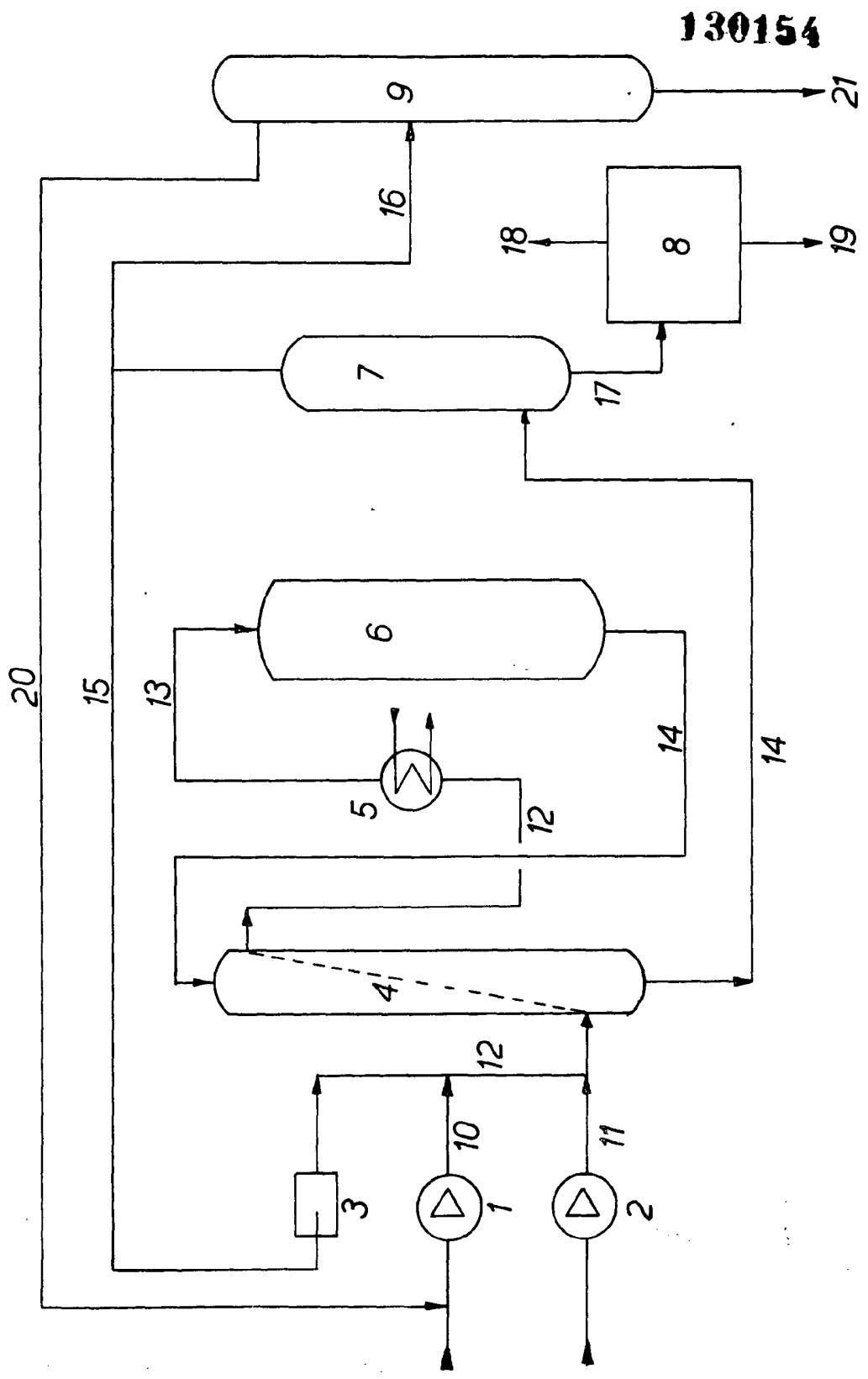
en siktbunnkolonne på 100 bunner, som drives ved et trykk på 22 ato i sirkulasjonsgassen et speil på 96,2%. Den ved avspenning av rå-isopropanol i 8 frigjorte gass tilbakekjøres derimot fullstendig over kompressor (1) i kretsløpssgassen. Propylenomsetningen øker til 2250 Nm³/time og utbyttet av isopropanol, referert til omsatt propylen, til 97,6%. Sirkulasjonsgassens tetthet utgjør nå ved trykksiden av omløpskomprimereren (3) ved 45,6 ato og 106°C 120,5 g/liter. Som energiforbruk måles for kompressor (3) 0,05 · 10⁶ kcal for overoppheteren (5) 0,48 · 10⁶ kcal pr. tonn frembragt alkohol (beregnet 100%-ig). Katalysatorens aktivitetsnedgang i tidsrom på 7 måneder utgjør bare 27,3% av aktivitetsnedgangen av katalysatoren i eksempel 2.

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte til destillativ oppkonsentrering av olefiner til en konsentrasjon på mer enn 90 volum%, fortrinnsvis mer enn 95 - 97 volum% fra en gassblanding som fåes ved katalytisk hydratisering av etylen eller propylen til de tilsvarende alkoholer, kondensasjon av reaksjonsblandingen og fjerning av alkoholer fra denne, k a r a k t e r i s e r t v e d at den destillative oppkonsentrering av gassblandingen foregår under betingelser nær olefinenes kritiske punkt i nærvær av ved hydratiseringen oppståtte oljer, hvorved foruten de høyere enn olefinet kokende forurensninger og høyere polymeriserte hydrokarboner også de lavere enn olefinene kokende forurensninger fraskilles over destillasjonskolonnens sump.

6) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 1159666
BRD utl. skrift nr. 1156772



130154