



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 100

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 29/04

(21) PV 6264-87.V
(22) Přihlášeno 27 08 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(75)
Autor vynálezu

ČECH STANISLAV, MOST,
HUML MIROSLAV ing. CSc., MOST,
KOLÁŘ ZDENĚK, MEZIBOŘÍ,
MACEK VLADIMÍR ing., LITVÍNOV,
PUTNA ZBYNĚK ing., BRNO

(54)

Způsob současné výroby různých druhů
etanolu

(57) Způsob současné výroby koncentrovaného destilačně rafinovaného syntetického etanolu, hydrogenačně rafinovaného syntetického etanolu případně též technického syntetického etanolu, a surového dietyléteru z produktu přímé hydratace etylenu extraktivní destilací a hydrogenační rafinací v kombinaci s rektifikací, při němž se destilát extraktivní destilace spolu s bočním odtahem rektifikace linky destilačně rafinovaného etanolu společně destilačně zpracovávají za oddělení bočního odtahu nečistot na destilát, který se zpracuje, popřípadě za přídavku surového syntetického etanolu, na technický etanol, který se odéteruje a popřípadě hydrogenačně rafinuje.

Vynález se týká způsobu současné výroby syntetického etanolu destilačně rafinovaného, hydrogenačně rafinovaného, případně též technického syntetického etanolu a surového dietyléteru z produktu přímé hydratace etylénu. Uspořádání podle vynálezu umožňuje volit poměr mezi jednotlivými druhy vyráběného syntetického etanolu v širokém rozmezí a zaručuje přitom vysoký výtažek surového dietyléteru jako meziprojektu pro jeho další zpracování.

Syntetický etanol, vyráběný přímou hydratací etylénu na katalyzátoru, kterým je kyselina fosforečná na nosiči, vystupuje ze syntézní jednotky ve formě zředěného roztoku, obsahujícího vedle etanolu a vody řadu příměsí, především pak dietyléter, acetaldehyd, aceton a metyletylketon, vyšší alkoholy, zejména n-butanol, sec-butanol, terc-butanol a uhlovodíky C_6 a vyšší.

Pro některé účely, např. zpracování Lebeděvovou metodou na butadien, postačuje syntetický etanol zakoncentrovat běžnou destilací. Většina ostatních průmyslových využití však vyžaduje vedle zakoncentrování etanolu na koncentraci alespoň 90 % hmot. rovněž odstranění uvedených nečistot. Dietyléter lze rovněž jednoduchým destilačním způsobem oddělit a zakoncentrovat do formy surového dietyléteru o koncentraci 70 % hmot. nebo vyšší, která je vhodná pro jeho rafinaci na technicky využitelný produkt. Acetaldehydy a ketony lze hydrogenačně převést na příslušné alkoholy a ty případně oddělit destilací. Vyšší alkoholy je nutno ze syntetického lihu odstraňovat extraktivní destilací za použití vody jako extrakčního činidla. V zájmu dokonalého oddělení především terc-butanolu je přitom nutno pracovat tak, že surový etanol se zbavuje nečistot extraktivní destilací v ochuzovací části čisticí kolony a nečistoty se zakoncentrovávají v bezprostředně následující obohacovací části za podmínek, popsanych v autorském osvědčení č. 156 011.

Byl popsán způsob zpracování produktu syntézy etanolu, kde se zředěný reakční produkt nejprve zbaví dietyléteru, pak se extraktivní destilací oddělí těkavější nečistoty, jako jsou aldehydy a ketony a současně část vyšších alkoholů, především terc-butanol. Takto předčištěný zředěný roztok etanolu se zakoncentruje rektifikací, z níž se formou bočního odtahu odvádějí další podíly vyšších alkoholů. Destilát kolony extraktivní destilace a boční odtah z rektifikace se společně zakoncentrují další rektifikací na technický etanol. Popsaným způsobem se získají dva produkty:

- a) destilačně rafinovaný syntetický etanol vysoké kvality s obsahem vyšších alkoholů menším než 100 ppm hmot.,
- b) zhruba 20 % z celkové výroby etanolu jako technický etanol, ve kterém jsou zakoncentrovány všechny nečistoty vzniklé v syntéze a který obsahuje cca 0,8 až 1,5 % hmot. vyšších alkoholů, dále pak aldehydy v koncentraci až 0,15 % hmot.

Nedostatkem uvedeného způsobu je především špatná kvalita technického etanolu, bránící jeho širšímu průmyslovému využití. Kvalitu produktu nelze zásadně zlepšit ani hydrogenační rafinací, která neovlivní nežádoucí obsah vyšších alkoholů.

Nyní bylo zjištěno, že vyhovující kvalitu vedlejších produktů při výrobě syntetického etanolu destilačně rafinovaného a velkou variabilitu v poměru mezi jednotlivými druhy výrobků, tj. různými požadovanými kvalitami syntetického etanolu, lze dosáhnout způsobem podle vynálezu.

Způsob současné výroby různých druhů etanolu, tj. koncentrovaného destilačně rafinovaného syntetického etanolu, technického syntetického etanolu a hydrogenačně rafinovaného syntetického etanolu a surového dietyléteru z produktů přímé hydratace etylénu, kde destilační rafinace syntetického etanolu probíhá extraktivní destilací s vodou jako extrakčním činidlem a hydrogenační rafinace syntetického etanolu působením vodíku za přítomnosti pevně uloženého katalyzátoru, přičemž se z destilátu při-

pravy technického syntetického etanolu v dalším destilačním stupni oddělí surový dietyléter a odéterovaný technický etanol se hydrogenačně rafinuje na hydrogenačně rafinovaný syntetický etanol nebo/a odvádí jako produkt, je podle vynálezu upraven tak, že destilát extraktivní destilace spolu s bočním odtahem rektifikace linky přípravy destilačně rafinovaného etanolu se dále společně destilačně zpracovává na destilát zaváděná do nástřiku pro přípravu technického etanolu, na frakci nečistot, která tvoří boční odtah a na odpadní vodu, přičemž při přípravě technického etanolu destilací se případně navíc zpracovává surový produkt syntézy etanolu. Frakce nečistot se dělí na organickou a vodnou fázi usazením, přičemž vodná fáze se zavádí zpět do stejného destilačního stupně, kde byla oddělena frakce nečistot nebo/a do destilace přípravy technického etanolu. Organická fáze dělení frakce nečistot se využije pro přípravu butanolů nebo/a se zpracovává s odpadními oleji z této výroby. Z přípravy technického etanolu se odebírá boční frakce nečistot, která se dále zpracovává spolu s destilátem extraktivní destilace a bočním odtahem rektifikace linky přípravy destilačně rafinovaného etanolu. V některých případech může být vhodné vrátet v zájmu zvýšení výtěžků destilačně rafinovaného lihu část odéterovaného technického lihu do nástřiku extraktivní destilace linky destilační rafinace. Toto vrácené množství činí nejméně 10 % z vyrobeného odéterovaného technického lihu. Pokud je to výhodné z provozně-technických důvodů, lze boční odtah z přípravy technického lihu zbavovat etanolu společně s frakci nečistot v samostatné stripovací koloně s cílem zabránit ztrátám.

Způsob podle vynálezu je podrobněji znázorněn na výkresu. Surový produkt syntézy etanolu, který nemusí být předběžně zbaven dietyléteru, se do systému přivádí potrubím 1. Jeho část se potrubím 2 zavádí do linky destilační rafinace. Další podíl lze potrubím 3 přivádět do linky výroby technického a hydrogenačně rafinovaného etanolu. V lince destilační rafinace vstupuje surovina nejprve do kolony 4 extraktivní destilace, do níž se potrubím 5 přidává extrakční voda. Destilační zbytek kolony 4 se nastříkuje do rektifikační kolony 6 destilačně rafinovaného etanolu, jejímž destilátem je rafinovaný etanol 7 vysoké kvality. Jako boční odtah se z této rektifikační kolony odvádí koncentrát 8 vyšších alkoholů, který se společně s destilátem a kolony 4 extraktivní destilace přivádí do pomocné destilační kolony 10. Destilát 11 pomocné destilační kolony 10 se přidává do proudu 3 surového produktu syntézy a společně jsou podrobovány destilaci v koloně 12 technického etanolu. Rovněž z této kolony lze odebírat malé množství bočního odtahu 13, ve kterém se ze systému odvádí další část vyšších alkoholů a jiných nečistot. Tento proud se s výhodou přidává do nástřiku pomocné kolony 10 nebo se likviduje v odpadních vodách. Destilát 14 kolony 12 technického etanolu se zbavuje éteru na odéterovací koloně 15, destilátem 16 je přitom surový dietyléter. Odéterovaný technický etanol se podrobuje hydrogenační rafinaci v rafinačním zařízení 17, do kterého se potrubím 18 dodává vodík. Na výstupu z rafinačního zařízení se tak získává hydrogenačně rafinovaný syntetický etanol 19. Část technického etanolu lze v případě zájmu odebírat před hydrogenačním uzlem jako výrobek potrubím 20. Boční odtah z pomocné kolony 10 lze rozdělit v usazováku 21 na organickou fázi 22, která se může zlikvidovat spalením nebo se využije v jednotce výroby butanolů, dále pak na vodnou fázi 23, přidávanou do nástřiku kolony technického etanolu potrubím 24 nebo vrácenou do nástřiku pomocné destilační kolony potrubím 25. Z destilačních kolon 6, 10 a 12 se jako destilační zbytek odvádí odpadní voda potrubími 26, 27 a 28.

Následuje příklad složení jednotlivých proudů a jejich množství.

Příklad

Způsobem podle vynálezu se zpracovává 72,21 t/h surového produktu přímé hydratace etylenu, obsahující 10,00 t/h etylakoholu ve formě zhruba 14 %-ního roztoku, znečištěného příměsemi, jak jsou uvedeny v tabulce.

Získávají se tyto produkty:

- vysoce jakostní destilačně rafinovaný syntetický etanol o koncentraci 93,84 % hmot., tj. 96,0 % obj., znečištěný příměsemi v koncentracích do 20 ppm, v množství 5,328 t/h,
- technický etanol o koncentraci 91 % hmot. etylakoholu v množství 2,71 t/h (tento výrobek není nutno vůbec získávat a všechny technický etanol je možno v případě zájmu rafinovat hydrogenačně na produkt podle bodu c),
- hydrogenačně rafinovaný etanol o koncentraci 91 % hmot. etylakoholu, zcela zbavený obsahu aldehydů a ketonů, ve kterém je obsah vyšších alkoholů (včetně izopropylalkoholu, vzniklého hydrogenací acetonu) nižší než 0,3 % hmot. v množství 2,75 t/h,
- koncentrát dietyléteru vhodný pro následnou výrobu technického produktu, charakterizovaný koncentrací éteru cca 80 % hmot. v množství 0,16 t/h,
- odpadní frakce nečistot, obsahující především vyšší alkoholy - butanoly.

Podrobnější látkovou bilanci k osvětlení příkladu uvádí tabulka.

Tabulka

Látková bilance k příkladu 1 (kg/h)

Proud	etanol	voda	aldehydy	ketony	vyšší alkoholy	éter	součet
surový produkt hydratace	10 000 (13,85 % hmot.)	62 000	10	6	21	140	72 210
destilační raf. etanolu	5 000 (93,84 % hmot.)	328	0,07 (14 ppm)	0,01 (2 ppm)	0,05 (10 ppm)		5 328
frakce nečistot techn. etanol	0,3 2 470,5 (% hmot. 90,99)	2,7 233,0	2,5	1,5	10,0 5,5	2,0	13,0 2 714,5
hydrogenačně raf. etanol	2 500,0 (91,01 % hmot.)	238,0			7,0 (0,25 % hmot.)	3,0	2 747
surový éter	23	2	5	3		131 (79,88 % hmot.)	164

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. způsob současné výroby různých druhů etanolu, tj. koncentrovaného destilačně rafinovaného syntetického etanolu, technického syntetického etanolu, hydrogenačně rafinovaného syntetického etanolu a surového dietyléteru z produktů přímé hydratace etylénu, kde destilační rafinace syntetického etanolu probíhá extraktivní destilací s vodou jako extrakčním činidlem a hydrogenační rafinace syntetického etanolu působením vodíku za přítomnosti pevně uloženého katalyzátoru, přičemž se z destilátu přípravy technického syntetického etanolu v dalším destilačním stupni oddělí surový dietyléter a odéterovaný technický etanol se hydrogenačně rafinuje na hydrogenačně rafinovaný syntetický etanol nebo/a se odvádí jako produkt, vyznačující se tím, že destilát extraktivní destilace spolu s bočním odtahem rektifikace linky přípravy destilačně rafinovaného etanolu se dále společně destilačně zpracovávají na destilát zaváděný do nástřiku pro přípravu technického etanolu, na frakci nečistot, která tvoří boční odtah a na odpadní vodu, přičemž při přípravě technického etanolu destilací se případně navíc zpracovává surový produkt syntézy etanolu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že frakce nečistot se dělí na organickou a vodnou fázi usazením, přičemž vodná fáze se zavádí zpět do stejného destilačního stupně nebo/a do destilace přípravy technického etanolu.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že organická fáze z dělení frakce nečistot se využije pro přípravu butanolu nebo/a se zpracovává s odpadními oleji z této výroby.
4. Způsob podle bodu 1, 2 a 3, vyznačující se tím, že se z přípravy technického etanolu odebírá boční frakce nečistot, která se dále zpracovává spolu s destilátem extraktivní destilace a bočním odtahem rektifikace linky přípravy destilačně rafinovaného etanolu
5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se nejméně 10 % z vyrobeného odéterovaného technického etanolu vrací do nástřiku extraktivní destilace.
6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že z přípravy technického etanolu se odebírá boční odtah, který se dále společně s frakcí nečistot zbavuje etanolu v samostatném destilačním stupni.

CS 268 100 B1

