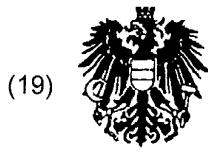


AT 411 256 B



(19)

REPUBLIK

ÖSTERREICH

Patentamt

(10) Nummer:

AT 411 256 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

A 1912/2001

(51) Int. Cl.⁷: **C07C 7/00**

(22) Anmeldetag:

06.12.2001

C07C 6/00

(42) Beginn der Patentdauer:

15.04.2003

(45) Ausgabetag:

25.11.2003

(56) Entgegenhaltungen:

WO 00/75263A1

(73) Patentinhaber:

OMV AKTIENGESELLSCHAFT
A-1090 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

ILLYES PETER DIPLO.ING.
WIEN (AT).

(54) VORRICHTUNG ZUM SPALTEN VON VORWIEGEND GESÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFFEN

(57)

Vorrichtung zum Spalten von vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Reaktor, insbesondere Spaltöfen (2), zum Erhitzen und Spalten mit einer Zuleitung (1, 3) für die Kohlenwasserstoffe und Dampf sowie eine Ableitung (4) für ein Reaktionsgemisch, die in einem Kühler, insbesondere Quenckühler (5), mündet und einer Trennanlage (12, 30) für das Reaktionsgemisch, wobei eine Zuleitung (12, 30) für vorwiegend ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit vier bis acht Kohlenstoffatomen, insbesondere vier bis fünf Kohlenstoffatomen, in einen Wärmetauscher (28) im Niedertemperaturteil, insbesondere mit 500°C bis 750°C, des Spaltöfens (2) und/oder einen Wärmetauscher (7, 21) mündet, in welchem eine Leitung (6) für das Reaktionsgemisch nach den vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen als Wärmeträger aus dem Kühler (5) mündet und für das Reaktionsgemisch nach den vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen eine weitere Leitung (6, 6a), gegebenenfalls aus dem Kühler (5), in einem weiteren Kühler, insbesondere Quenckühler (8), mündet und gegebenenfalls eine Leitung (29) für die erhitzten, vorwiegend ungesättigten, Kohlenwasserstoffe in einen weiteren Rektor (20) mit Katalysator mündet und eine Trennanlage für ein Reaktionsgemisch nach den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorgesehen ist.

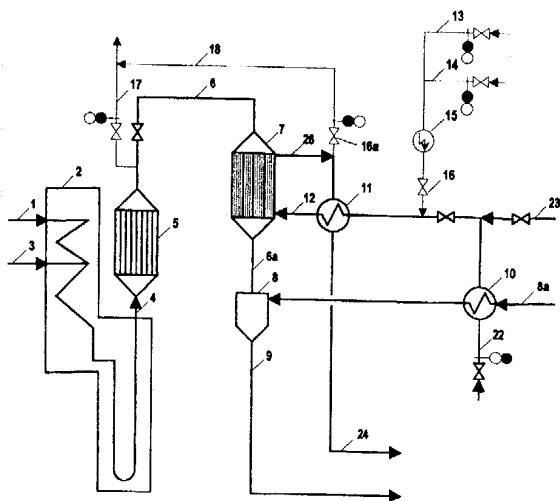


Fig. 1

Die Erfindung hat eine Vorrichtung zum Spalten von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Reaktor, insbesondere Spaltöfen, zum Gegenstand.

In der chemischen Industrie, insbesondere Kunststoffindustrie, sind die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, insbesondere mit zwei und drei Kohlenstoffatomen, von besonderer Bedeutung. Zur 5 Erzeugung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind sogenannte Ethylenanlagen bekannt. Hierbei werden gesättigte oder auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe einem Spaltöfen gemeinsam mit Wasserdampf zugeleitet. Die Spalttemperaturen liegen zwischen 750°C und 900°C. Das Verhältnis des entstehenden Propylens zu Ethylen kann nur in engen Grenzen variiert werden. Um 10 Nachreaktionen zu vermeiden, die zu Verlusten an Ethylen und Propylen führen, wird das Spaltgas unmittelbar nach dem Verlassen des Ofens in einem sogenannten Quenchkühler rasch abgekühlt, womit das Gleichgewicht eingefroren wird. Die Abkühlung erfolgt auf ca. 350°C bis 650°C. Gleichzeitig wird Abwärme gewonnen, die beispielsweise zur Erzeugung von Hochdruckdampf eingesetzt 15 werden kann. Nach dem Quenchkühler erfolgt eine weitere Abkühlung des Spaltgases, die indirekt aber auch direkt durch Abspritzen des Spaltgases mit einem Wärmeträgeröl durchgeführt werden kann. Das so abgekühlte Spaltgas wird sodann einer Trennanlage zugeführt. In der Trennanlage fällt ein schweres Rückstandsprodukt an, das mittels Pumpen zur Rückgewinnung von Wärme bzw. der zuvor erläuterten Temperaturführung als Wärmeträgeröl Verwendung findet.

Es ist auch ein Verfahren bekannt geworden, bei welchem ungesättigte Kohlenstoffe verdampft 20 und gemeinsam mit Dampf einem Ofen zugeleitet werden, in welchem das Gemisch auf ca. 500°C erhitzt wird, das sodann mit einem leicht über Atmosphärendruck liegen Druck, z. B. 2 bar, einem Reaktor mit Katalysator, u. zw. einem Zeolithkatalysator, zugeführt wird. Ca. 45 Gew.-% der ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden in Propylen umgewandelt, Rest Ethylen, Propan und Ethan. Eine derartige Anlage ist apparativ besonders aufwendig und weist auch zusätzlich einen besonders großen Platzbedarf auf.

Der vorliegenden Erfindung ist zum Ziel gesetzt, eine Vorrichtung zu schaffen, die ermöglicht, 25 aus einem Einsatz mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit vier bis acht Kohlenstoffatomen eine hohe Ausbeute an Propylen zu erhalten und einen geringen apparativen Aufwand aufweist, und es erlaubt mit der direkten und/oder indirekten Abwärme aus einer Spaltanlage für vornehmlich gesättigte Kohlenwasserstoffen den Energiebedarf zu decken.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Spalten von vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Reaktor, insbesondere Spaltöfen, zum Erhitzen und Spalten mit einer Zuleitung 30 für die Kohlenwasserstoffe und Dampf sowie eine Ableitung für ein Reaktionsgemisch, die in einem Kühler, insbesondere Quenchkühler, mündet und einer Trennanlage für das Reaktionsgemisch, besteht im wesentlichen darin, daß eine Zuleitung für vorwiegend ungesättigte Kohlenwasserstoffe 35 mit vier bis acht Kohlenstoffatomen, insbesondere vier bis fünf Kohlenstoffatomen, in einen Wärmetauscher im Niedertemperaturteil, insbesondere mit 550°C bis 750°C, des Spaltofens und/oder einen Wärmetauscher mündet, in welchem eine Leitung für das Reaktionsgemisch nach den vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen als Wärmeträger aus dem Kühler mündet und für das Reaktionsgemisch nach den vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen eine weitere Leitung, 40 gegebenenfalls aus dem Kühler, in einem weiteren Kühler, insbesondere Quenchkühler, mündet und gegebenenfalls eine Leitung für die erhitzten, vorwiegend ungesättigten, Kohlenwasserstoffe in einen weiteren Reaktor mit Katalysator mündet und eine Trennanlage für ein Reaktionsgemisch nach den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorgesehen ist.

Es war durchaus überraschend, daß die Austrittstemperatur des Spaltgases aus dem Quenchkühler so hoch gehalten werden kann, daß die Abwärme aus demselben alleinig zum Erhitzen des weiteren Einsatzes aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden kann. Nach dem Wärmetauscher wird das Spaltgas erneut abgekühlt und sodann einer Trennanlage zugeführt.

Es war weiters durchaus überraschend, daß im Niedertemperurbereich eines Spaltofens ausreichende Kapazität vorliegt, um den Einsatz an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bis zu einer 50 Temperatur erhitzen zu können, bei welcher dieselben mit hoher Ausbeute an Polypropylen umgesetzt werden können. Bei einer Anlage, die eine besonders hohe Kapazität aufweisen soll, besteht auch die Möglichkeit, daß der Wärmekreislauf der ungesättigten Kohlenwasserstoffe so geführt wird, daß zuerst die Abwärme aus dem Kühler aufgenommen wird und das so erhitzte Produkt sodann weiters in den Niedertemperaturteil des Spaltfens und sodann dem Reaktor zugeführt 55 wird.

Weist der Wärmetauscher einen Katalysator zum Spalten und/oder Disproportionieren und/oder Dehydrieren der, insbesondere ungesättigten, Kohlenwasserstoffe der vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf, so ist eine besonders einfache Konfiguration gegeben, da kein zusätzlicher Reaktor erforderlich ist. Ein derartiger Wärmetauscher kann beispielsweise ein Röhrenwärmetauscher sein, bei welchem der Katalysator nicht in den Röhren, sondern um dieselben angeordnet ist.

Ist der Wärmetauscher, welcher frei von Katalysatoren ist, über eine Leitung für die vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einem weiteren Reaktor mit Katalysator verbunden, so kann die Regenerierung des Katalysators, die in Abständen von einigen Monaten wegen Ablagerung von Koks erforderlich ist, besonders rasch und wirksam durchgeführt werden, wobei die Einrichtung des Spaltofens mitverwendet werden kann.

Tritt die Zuleitung für die vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den Wärmetauscher und/oder weiteren Reaktor aus einem weiteren Wärmetauscher aus, welcher eine Zu- und Ableitung für ein Reaktionsgemisch nach den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufweist, so kann auch eine Abwärmerückgewinnung nach der endothermen Umsetzung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erfolgen.

Ist der weitere Wärmetauscher mit einem zusätzlichen Wärmetauscher über eine Leitung für die vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffe verbunden, welcher seinerseits mit einer Wärmeträgerleitung für einen Wärmeträger aus der nachgeschalteten Trennanlage aus dem weiteren Kühler verbunden ist, so kann auch die niedrige Abwärme des Wärmeträgers für eine erste Erhitzung des weiteren Einsatzes eingesetzt werden.

Mündet eine Leitung für Dampf, gegebenenfalls gemeinsam, mit den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den weiteren Wärmetauscher, so kann eine besonders einfache Abwärmegegewinnung realisiert werden.

Ist für das Reaktionsgemisch nach den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine zusätzliche Trennanlage vorgesehen, so kann in den Dimensionierungen besonders vorteilhaft Rechnung getragen werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

- Fig. 1 und 2 zeigen in schematischer Darstellung isotherme Reaktoren,
- Fig. 3 in schematischer Darstellung einen adiabatischen Reaktor,
- Fig. 4 eine Ausführungsform mit Vielzahl von Kühlern,
- Fig. 5 eine Vorrichtung mit einem zusätzlichen Wärmetauscher im Spaltofen und
- Fig. 6 eine weitere Ausführungsform mit einer zweifachen Erhitzung.

In einer Laboranlage wurden die Vorrichtungen nach den Fig. 1 bis 3 und den Fig. 5 und 6 nachgestellt, wobei die im folgenden Beispiel angeführten Ergebnisse erzielt werden konnten.

In Fig. 1, schematisch dargestellte Vorrichtung, gelangt ein Einsatz mit 65 Gew.-% Paraffinen, 25 Gew.-%, Naphtenen und 10,0 Gew.-% Aromaten über die Zuleitung 1 mit einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 6 bar in den Reaktor 2, welcher als Spaltofen ausgebildet ist. Im Spaltofen 2 erfolgt eine Erhitzung der Mischung bis auf 760°C bis 900°C. Zusätzlich wird Dampf über eine eigene Zuleitung 3 mit einer Temperatur von 210°C und einem Druck von 5 bar in den Reaktor 2 eingeleitet. Das Gewichtsverhältnis von Einsatz zu Dampf beträgt 2 : 1. Das aus dem Reaktor 2 austretende Reaktionsgemisch gelangt über die Ableitung 4 mit einer Temperatur von 830° und einem Druck von 1,8 bar in den Kühler 5 und wird dort auf 350°C bis 620°C abgekühlt. Über die Leitung 6 gelangt das Reaktionsgemisch, also das Spaltgas, in den Wärmetauscher 7 und dient dort als Wärmeträgerfluid. Das Reaktionsgemisch gelangt über die Leitung 6a sodann in den weiteren Kühler 8 und wird dort auf 220°C abgekühlt und gelangt sodann über die Leitung 9 in die nicht dargestellte Trennanlage und weist folgende Zusammensetzung in Gew.-% auf:

1	Gew.-%	Wasserstoff
15	Gew.-%	Methan
25	Gew.-%	Ethylen
17	Gew.-%	Butene

0,5 Gew.-% Azethylen
3 Gew.-% Butan
Rest olefinische und diolefinische Kohlenwasserstoffe

- 5 Der weitere Kühler 8 ist ein Direktkühler und das Öl zur Direktkühlung wird in Kreislauf über die nicht dargestellte Trennanlage geführt und dient zur Vorerwärmung des über die Leitung 22 zugeführten weiteren Einsatzes aus vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den indirekt wirkenden Wärmetauscher 10, in welchen das Öl über die Leitung 8a zugeführt wird, u. zw. mit folgender Zusammensetzung:

10 70 Gew.-% Butene
 30 Gew.-% C₆-Paraffine

- 100 Gew.-% des weiteren Einsatzes werden mit 100 Gew.-% bis 200 Gew.-% Dampf über die
Leitung 23 gemeinsam zum weiteren Wärmetauscher 11 geleitet, in welchem das Produktgemisch
aus dem weiteren Einsatz nach dem Reaktor 7 die Wärme an den weiteren Einsatz abgibt. In dem
Wärmetauscher 7 wird in einer endothermen Reaktion das vorwiegend ungesättigte Kohlenwas-
serstoffgemisch umgesetzt und über die Ableitung 26 dem weiteren Wärmetauscher 11 zugeführt
und sodann abgekühlt. Das Reaktionsgemisch mit folgender Zusammensetzung:

20	32	Gew.-%	Propylen
	7	Gew.-%	Ethylen
	31	Gew.-%	Butene
	30	Gew.-%	C ₄ Paraffine

- 25 wies eine Temperatur von 250°C auf und die eigene Trennanlage zur Trennung wurde über die Leitung 24 versorgt. Aus Gründen der Einfachheit empfiehlt sich die Installation einer Trennanlage, die den Dampf aus dem Gemisch aus dem Reaktor größtenteils kondensiert, und danach die Kohlenwasserstoffe in einen Strom trennt, der die Kohlenwasserstoffe mit drei oder weniger Kohlenwasserstoffatomen vom schwereren Rest trennt. Die leichten Kohlenwasserstoffe werden an geeigneter Stelle einer weiteren Trennanlage zugeführt. Der schwere Rest wird dem Spaltofeneinsatz zugeführt.
30

In der Vorrichtung gemäß Fig. 1 ist im Wärmetauscher 7, da derselbe auch als Reaktor dient, ein Katalysator angeordnet, der auf zeolithischer Basis aufgebaut ist und von der Firma Süd-Chemie AG München bezogen werden kann.

40 Da sowohl der Reaktor 2 als auch der Wärmetauscher 7 nach einigen Monaten verkoken, sind, wie in Fig. 1, 2, 3, 5 und 6 dargestellt, Leitungen 13 für Stickstoff, 14 für Luft und ein Elektroerhitzer 15 vorgesehen. Bei Stillstand der Anlage kann der überhitzte Stickstoff und die überhitzte Luft über das Ventil 16 in die Reaktoren 7, 20 oder 21 eingeleitet werden, wobei die Oxidationsprodukte über das Ventil 16a die Leitung 18 und entsprechende Filter an die Umwelt abgegeben werden können. Über die Leitung 17 können die Oxidationsprodukte aus dem Spaltofen 2 abgeleitet werden. Die Zuleitungen für das heiße Luft/Wasserdampf-Gemisch zu dem Spaltofen sind aus Gründen der Übersicht nicht dargestellt.

45 Die in Fig. 2 schematisch dargestellte Anlage mit isothermem Reaktor entspricht im wesentlichen der von Fig. 1, wobei anstelle des Wärmetauschers 7 ein Liebig-Wärmetauscher 21 dargestellt ist, der einen größeren Strömungswiderstand für das Spaltgas aufweist und daher über einen Ejektor 19, der mit Dampf betrieben ist, abgesaugt werden muß. Das Dampf/Reaktionsprodukte-Gemisch gelangt sodann über die Leitung 25 und Leitung 9 in die Trennanlage.

Die in Fig. 3 schematisch dargestellte Anlage mit adiabatischem Reaktor entspricht im wesentlichen der Anlage gemäß Fig. 1, jedoch ist ein eigener weiterer Reaktor 20 vorgesehen, in dem der Katalysator angeordnet ist. Der weitere Reaktor 20 ist in Strömungsrichtung nach dem Wärmetauscher 7 über die Leitung 29 in Serie geschaltet. Eine Regenerierung des Katalysators kann mit einer derartigen Anlage, da ein geringer Störungswiderstand vorliegt, leichter durchgeführt werden. Über die Leitung 23 werden Dampf und über die Leitung 22 ungesättigte Kohlenwasserstoffe dem weiteren Wärmetauscher 11 zugeführt.

In Fig. 4 ist ein weiterer Spaltofen 2 dargestellt, wobei eine Vielzahl von Ableitungen 4 in eine Vielzahl von Kühlern 5 münden, die ihrerseits in eine Vielzahl von Liebig-Wärmetauscher 21 entleeren, in welchen über die Zuleitung 12 für ungesättigte Kohlenwasserstoffe dieselben erhitzt werden. Über die Leitung 27 wird das Spaltgas nach den gesättigten Kohlenwasserstoffen zur Trennanlage geleitet.

Bei der in Fig. 5 dargestellten Anlage ist anstelle des Wärmetauschers 7 ein Wärmetauscher 28, u. zw. in der Niedertemperaturzone, des Spaltofens 2 angeordnet. In der Niedertemperaturzone herrscht eine maximale Temperatur von 600°C, mit welcher Temperatur das Gemisch aus vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen über die Leitung 29 in den weiteren Reaktor 20 gelangt.

Bei der in Fig. 6 dargestellten Anlage wird das Gemisch aus vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen über die Leitung 12 dem Wärmetauscher 7 zugeführt und gelangt sodann in den Wärmetauscher 28, der in der niederen Temperaturzone des Spaltofens angeordnet ist und wird sodann über die Leitung 29 mit einer Temperatur von 500°C in den weiteren Reaktor 20 eingeleitet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Vorrichtung zum Spalten von vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Reaktor, insbesondere Spaltofen (2), zum Erhitzen und Spalten mit einer Zuleitung (1, 3) für die Kohlenwasserstoffe und Dampf sowie eine Ableitung (4) für ein Reaktionsgemisch, die in einem Kühler, insbesondere Quenchkühler (5), mündet und einer Trennanlage für das Reaktionsgemisch, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Zuleitung (12, 30) für vorwiegend ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit vier bis acht Kohlenstoffatomen, insbesondere vier bis fünf Kohlenstoffatomen, in einen Wärmetauscher (28) im Niedertemperaturteil, insbesondere mit 500°C bis 750°C, des Spaltofens (2) und/oder einen Wärmetauscher (7, 21) mündet, in welchem eine Leitung (6) für das Reaktionsgemisch nach den vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen als Wärmeträger aus dem Kühler (5) mündet und für das Reaktionsgemisch nach den vorwiegend gesättigten Kohlenwasserstoffen eine weitere Leitung (6, 6a), gegebenenfalls aus dem Kühler (5), in einem weiteren Kühler, insbesondere Quenchkühler (8), mündet und gegebenenfalls eine Leitung (29) für die erhitzten, vorwiegend ungesättigten, Kohlenwasserstoffe in einen weiteren Reaktor (20) mit Katalysator mündet und eine Trennanlage für ein Reaktionsgemisch nach den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorgesehen ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wärmetauscher (7) einen Katalysator zum Spalten und/oder Disproportionieren und/oder Dehydrieren der Kohlenwasserstoffe der vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffe aufweist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wärmetauscher (7) frei von Katalysatoren ist und über eine Zuleitung (29) für die vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einem weiteren Reaktor (20) mit Katalysator verbunden ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zuleitung (12) für die vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den Wärmetauscher (7, 21) aus einem weiteren Wärmetauscher (11) austritt, welcher eine Zu- und Ableitung für ein Reaktionsgemisch nach den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufweist.
5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der weitere Wärmetauscher (11) mit einem zusätzlichen Wärmetauscher (10) über eine Leitung (22) für die vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffe verbunden ist, welcher seinerseits mit einer Wärmeträgerleitung aus dem weiteren Kühler (8) verbunden ist.
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Leitung (22) für Dampf, gegebenenfalls gemeinsam mit den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen, in den weiteren Wärmetauscher (11) mündet.
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß für das Reaktionsgemisch nach den vorwiegend ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine zusätzliche Trennanlage vorgesehen ist.

A T 4 1 1 2 5 6 B

HIEZU 6 BLATT ZEICHNUNGEN

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

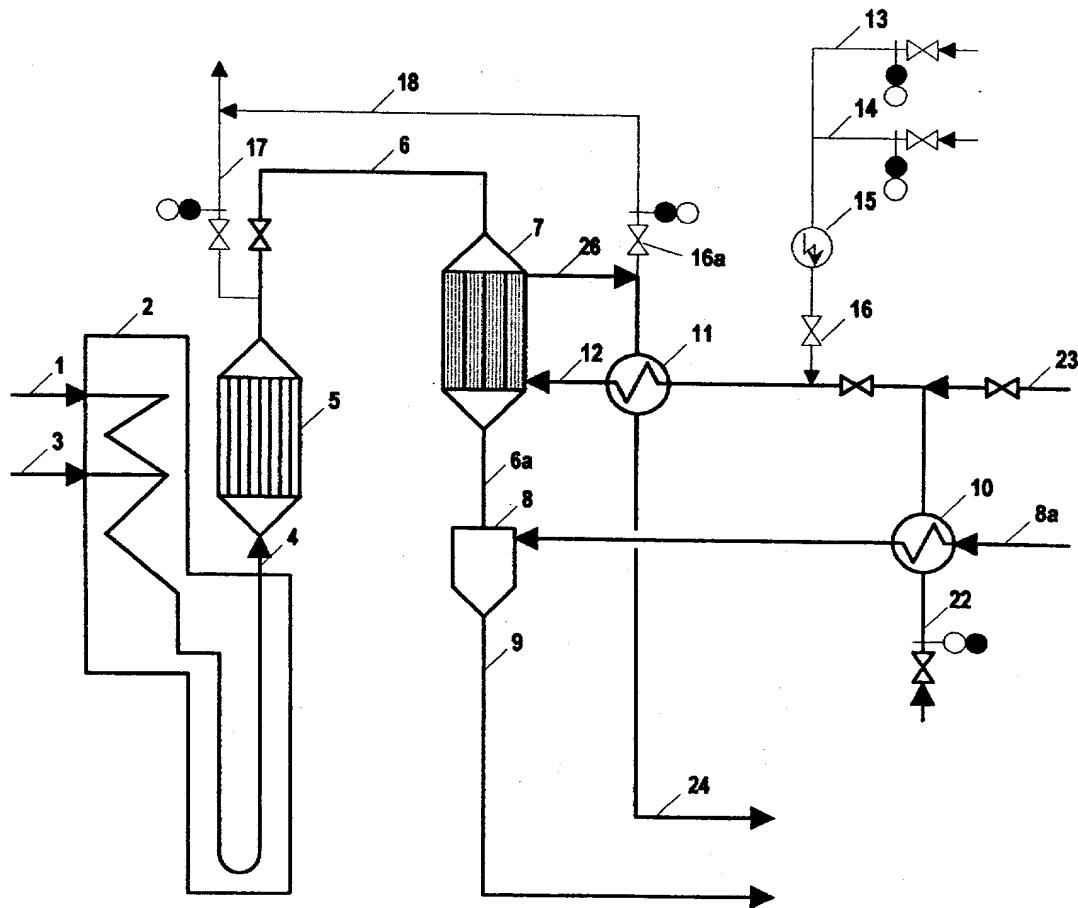


Fig. 1

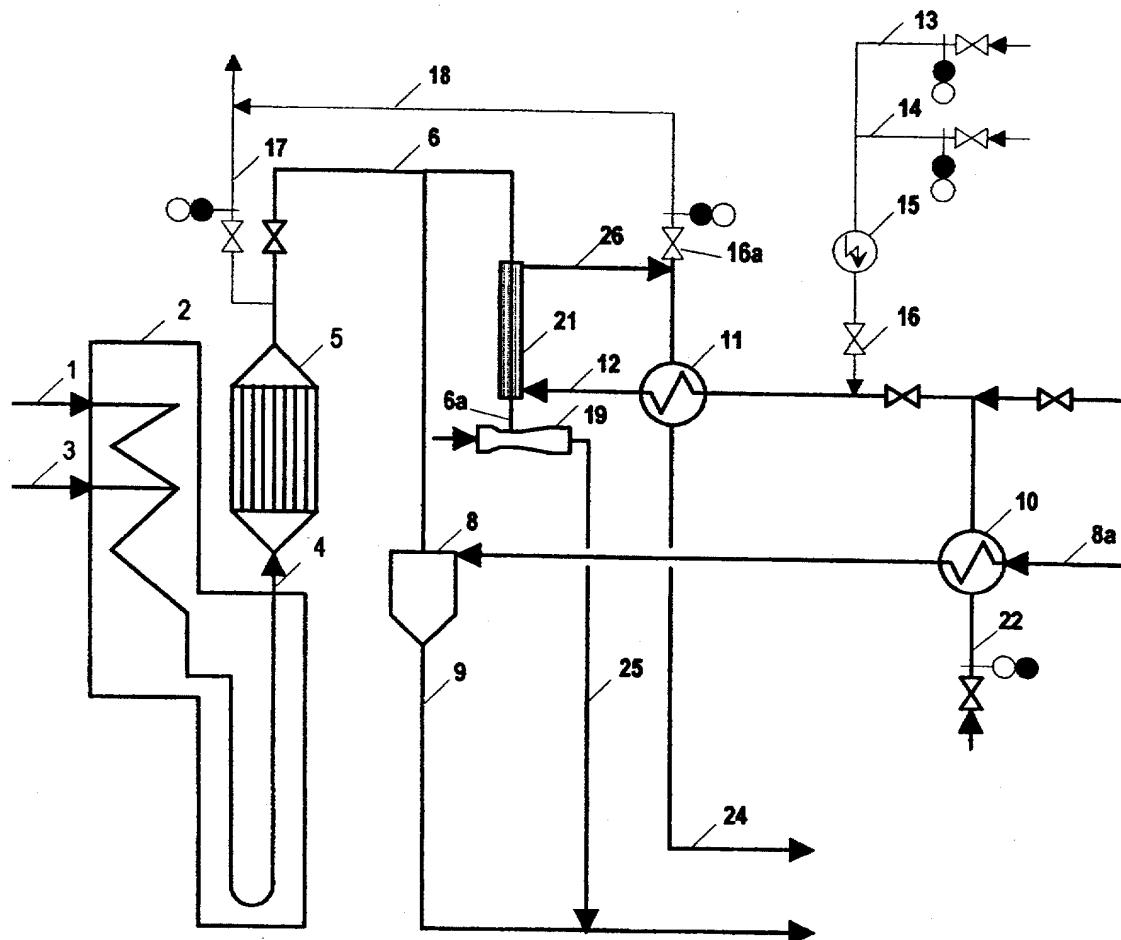


Fig. 2

Patentschrift Nr.: AT 411 256 B
Int. Cl.⁷: C07C 7/00, C07C 6/00

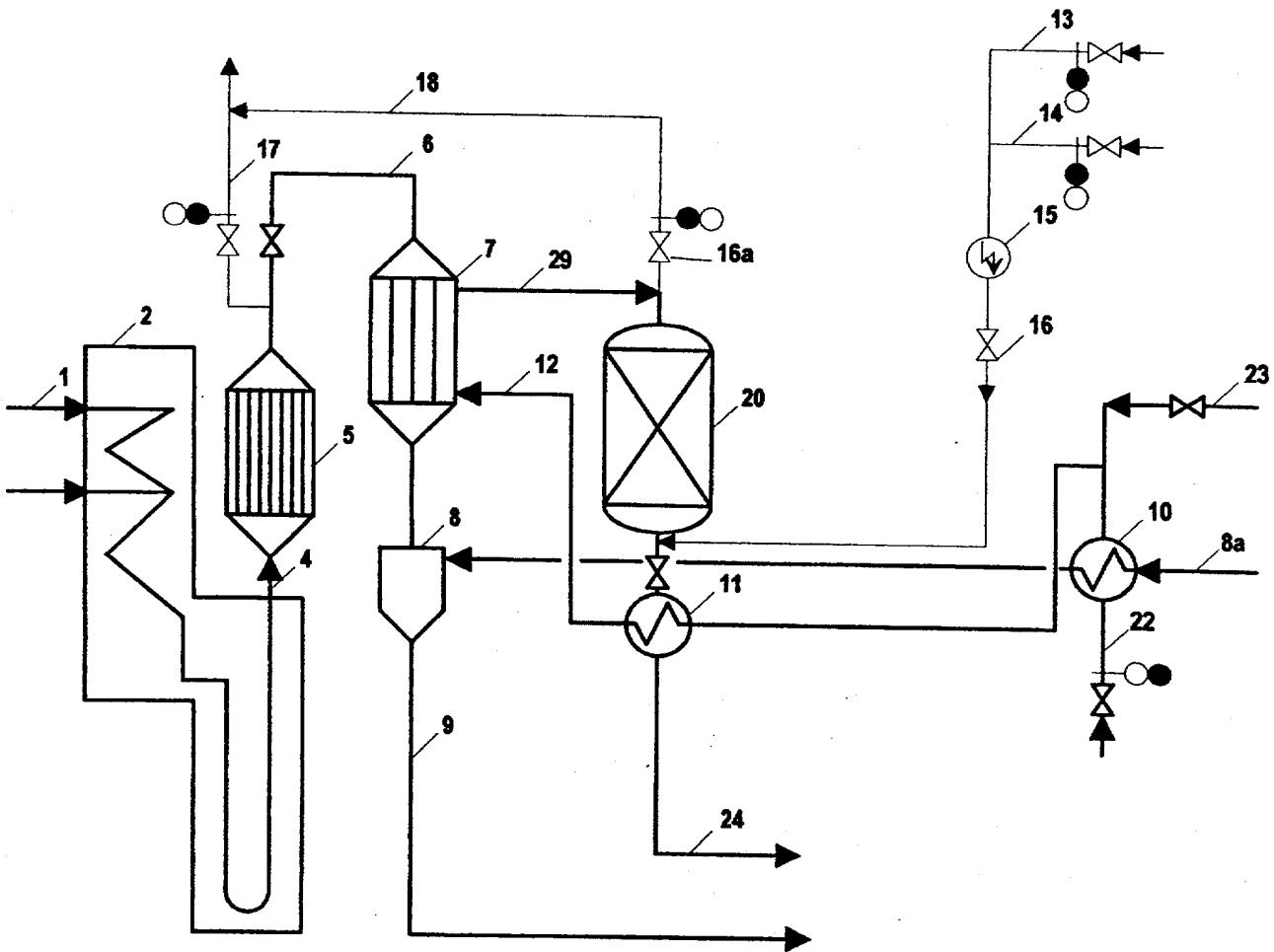


Fig. 3

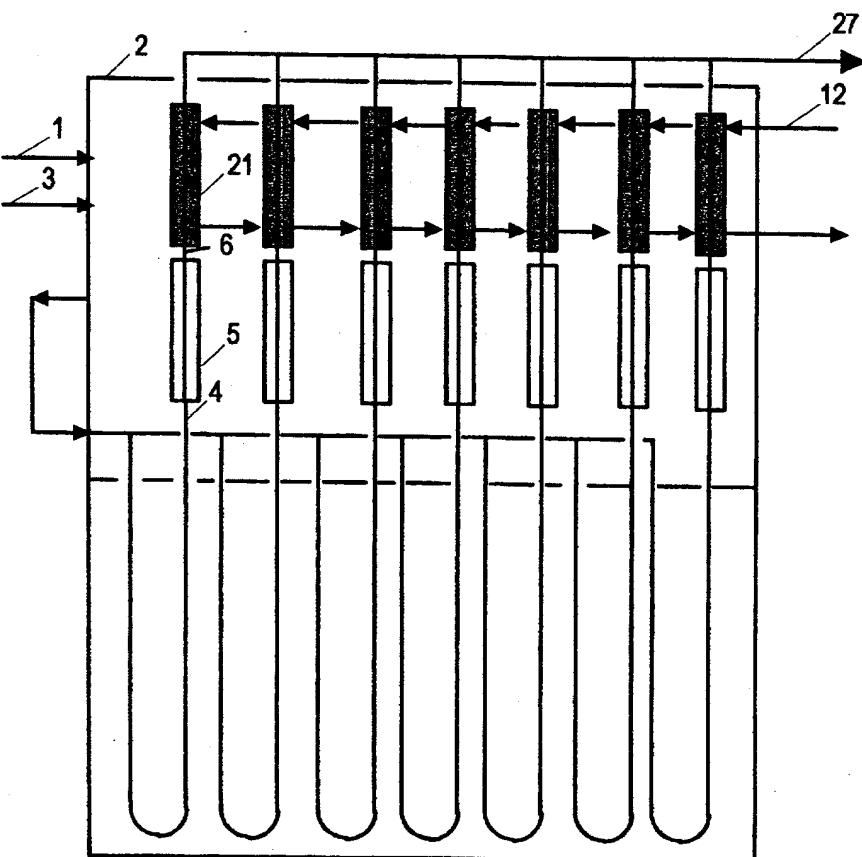


Fig. 4

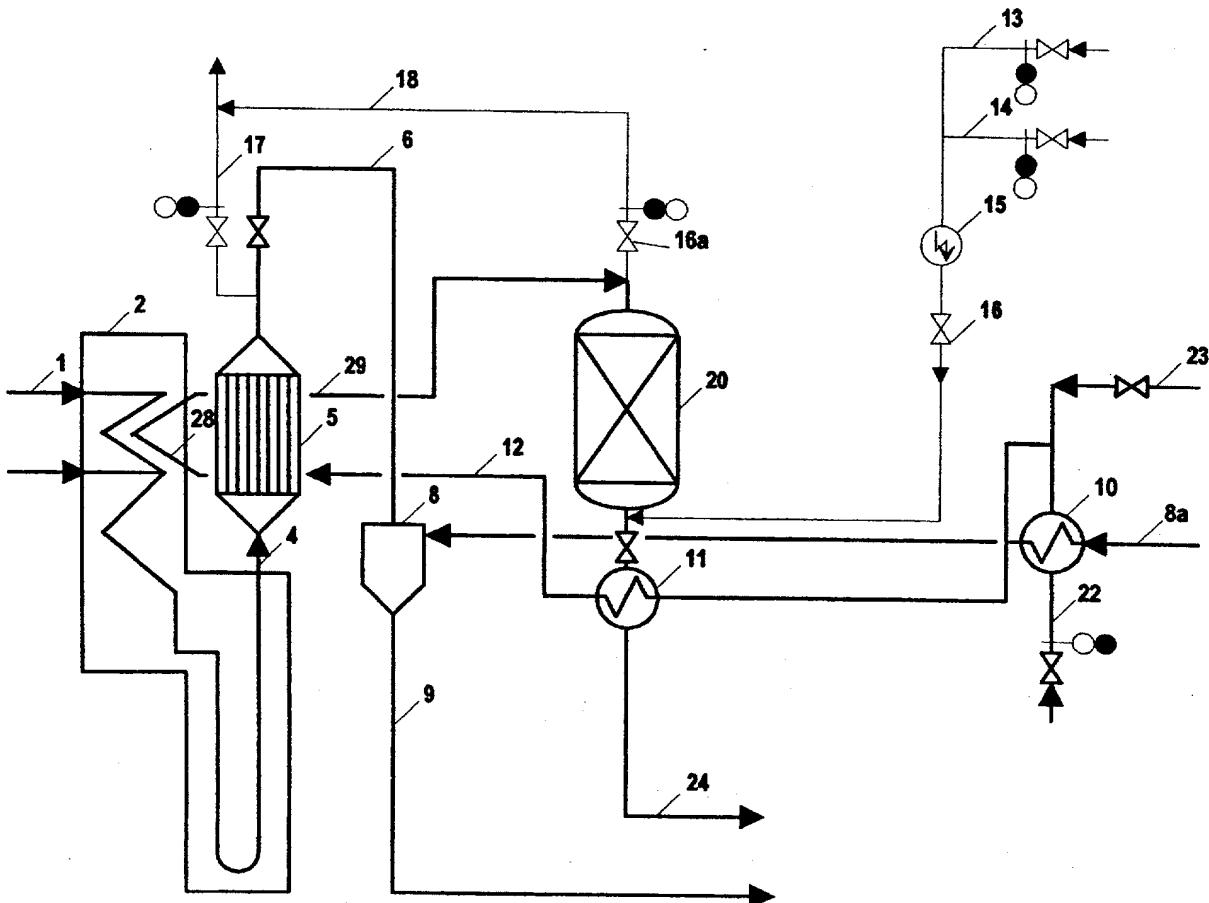


Fig. 5

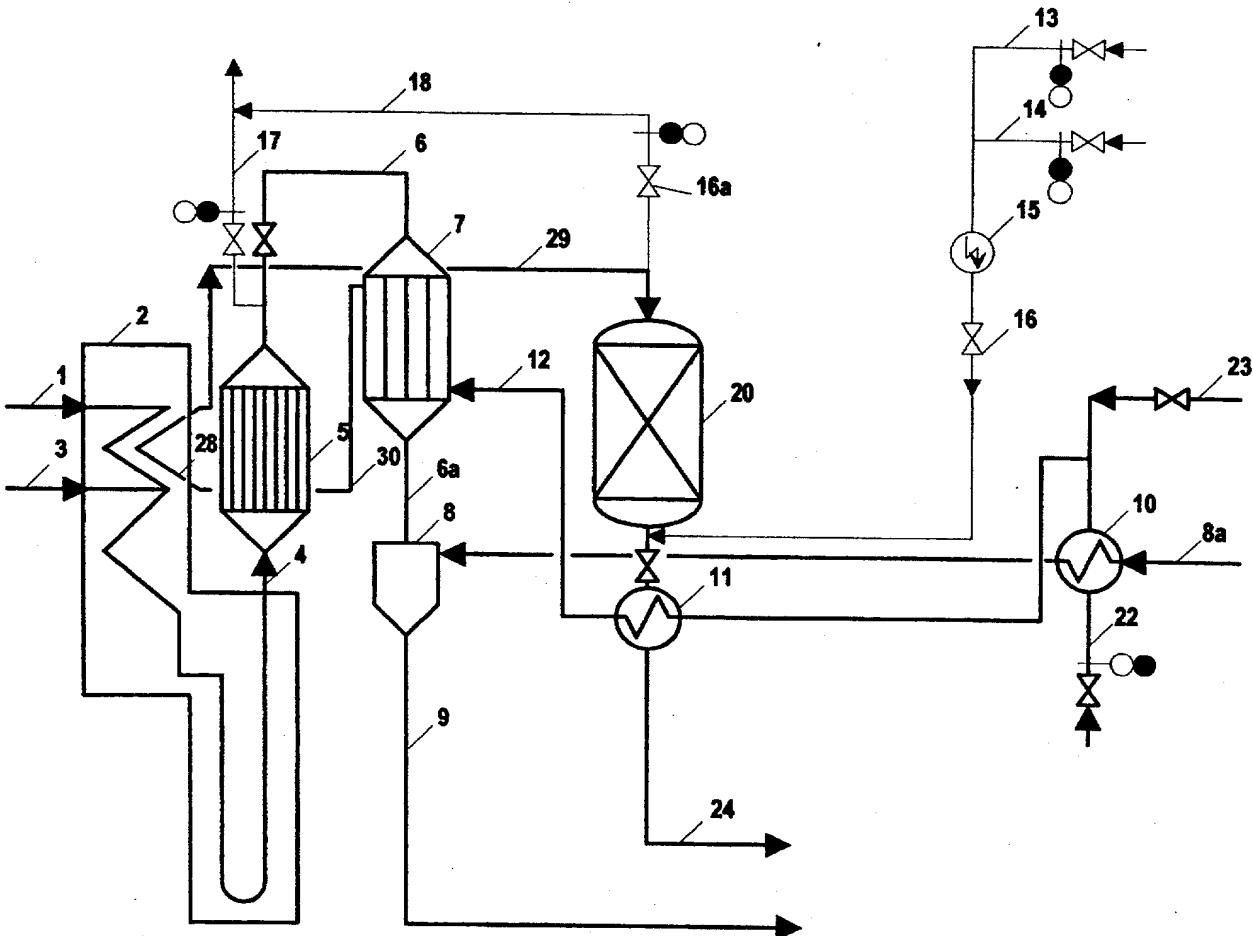


Fig. 6