

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-4174**
(22) Přihlášeno: **22.05.2001**
(30) Právo přednosti: **31.05.2000 DE 10027159**
06.04.2001 DE 10117248
(40) Zveřejněno: **18.06.2003**
(Věstník č. 6/2003)
(47) Uděleno: **12.06.2013**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **24.07.2013**
(Věstník č. 30/2013)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2001/005855**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/092190**

(11) Číslo dokumentu:

303 969

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 0 448 000 A; DE 197 23 363 A.

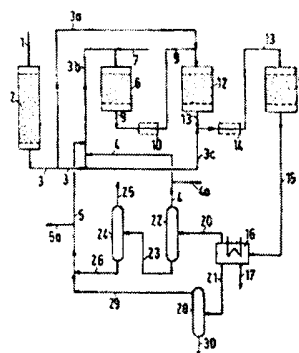
(73) Majitel patentu:
MG TECHNOLOGIES AG, Frankfurt am Main, DE

(72) Původce:
Hack Markus, Karben, DE
Koss Ulrich, Darmstadt, DE
König Peter, Bad Homburg, DE
Rothaemel Martin, Frankfurt am Main, DE
Holtmann Hans-Dieter, Boenen, DE

(74) Zástupce:
Dr. Karel Čermák, Národní třída 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby propylenu z methanolu

(57) Anotace:
Způsob výroby propylenu z methanolu, při němž se páry methanolu na prvním katalyzátoru zreagují na první směs par obsahující dimethylether, z níž se na tvarově selektivním zeolitovém katalyzátoru pentasilového typu vyrábí směs obsahující propylen; zeolitový katalyzátor tvoří náplň alespoň dvou v sérii zapojených šachtových reaktorech bez nepřímého chlazení; první dílčí proud první parní směsi obsahující dimethylether se vede za přidání vodní páry do prvního šachtového reaktoru, odtud odtahovaná první směs meziprojektu se vede do druhého šachtového reaktoru, do něhož se přivádí i druhý dílčí proud první směsi par obsahující dimethylether; z posledního z do série zapojených šachtových reaktorů se odtahuje směs produktů, ochlazuje se, odděluje se frakce bohatá na propan a obdrží se zbytkové látky, které jsou zčásti plynné a obsahují C3+-uhlovodíky; a nejméně část zbytkových látek se vede zpět do nejméně jednoho z šachtových reaktorů.



CZ 303969 B6

Způsob výroby propylenu z methanolu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby propylenu z methanolu, přičemž se páry methanolu na prvním katalyzátoru zreagují na první směs par obsahující dimethylether a z první směsi par se na tvarově selektivním zeolitovém katalyzátoru vyrobí produktová směs obsahující propylen, která se ochladí.

Dosavadní stav techniky

Způsoby tohoto typu jsou známé a jsou popsány například v EP O 448 000 B1 a DE 197 23 363 A1. Tvarově selektivní zeolitový katalyzátor se u něj umístí do trubkového reaktoru a nepřímě se chladí, aby se odvádělo vznikající teplo.

Úkolem vynálezu je dosáhnout co největšího podílu propylenu v produkované směsi. Současně se usiluje o to, zbavit se nákladného trubkového reaktoru, aby se způsob prováděl co nejlevněji.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby propylenu z methanolu, při kterém se páry methanolu na prvním katalyzátoru zreagují na první směs par obsahující dimethylether a z první směsi par se na tvarově selektivním zeolitovém katalyzátoru penta-silového typu vyrábí produktová směs obsahující propylen. Podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že se zeolitový katalyzátor umístí jako náplň do alespoň dvou v sérii zapojených šachtových reaktorů bez zařízení pro nepřímé chlazení, že se první dílčí proud první parní směsi obsahující dimethylether vede za přidání vodní páry do prvního šachtového reaktoru, z prvního šachtového reaktoru se odtahuje první směs meziproductu a vede se do druhého šachtového reaktoru, přičemž se do druhého šachtového reaktoru přivádí i druhý dílčí proud první směsi par obsahující dimethylether, že se z posledního z do série zapojených šachtových reaktorů odtahuje směs produktů, ochlazuje se, odděluje se frakce bohatá na propan a obdrží se zbytkové látky, které jsou zčásti plynné a obsahují C3+-uhlovodíky a že se nejméně část zbytkových látek vede zpět do nejméně jednoho z šachtových reaktorů.

Obvykle bude tvarově selektivní zeolitový katalyzátor nasypán v nanejvýš čtyřech nebo pěti v sérii zapojených šachtových reaktorech, oddělování frakce bohaté na propan se dá provádět o sobě známým způsobem, například destilačně nebo adsorpčně.

První katalyzátor na kterém se methanol nejprve částečně zreaguje, je obsažen obvykle také jako náplň v šachtovém reaktoru, přičemž se zde může jednat o o sobě známý katalyzátor Al_2O_3 . Podrobnosti k prvnímu katalyzátoru jsou známy z EP O 448 000 B1 a DE 197 23 363 A1. V těchto publikacích se popisuje také tvarově selektivní zeolitový katalyzátor, který se dá použít u způsobu podle vynálezu. Jedná se přitom o protony obsahující katalyzátor pentasilového typu s obsahem alkálie menším než 380 ppm a s výhodou menším než 200 ppm. Tento katalyzátor má obsah ZnO menší než 0,1 % hmotn., obsah CdO menší než 0,1 % hmotn., plochu povrchu BET od 300 do 600 m^2/g a objem pórů (stanovený rtuťovou porozimetrií) 0,3 až 0,8 m^3/g . Tlak u tohoto katalyzátoru leží obvykle v oblasti nejvýše 90 kPa (0,9 baru) a s výhodou v rozmezí 20 až 70 kPa (0,2 až 0,7 baru).

Do prvního šachtového reaktoru, který obsahuje zeolitový katalyzátor, se dodává směs, která obvykle z 10 až 40 % obj. (počítáno na sušinu) sestává z dimethyletheru.

Současně se dbá o dostatečný obsah vodní páry ve směsi, přičemž podíl vody ve směsi leží v oblasti 40 až 80 % obj. Pro následující šachtové reaktory platí, co se týče obsahu vody ve směsi vstupující do příslušného šachtového reaktoru, tytéž podmínky, obvykle se přivádí ke každému šachtovému reaktoru nejméně 10 % první parní směsi přicházející z prvního katalyzátoru.

Teploty na vstupu šachtových reaktorů, ve kterých je obsažen zeolitový katalyzátor, jsou v oblasti od 350 do 500 °C a většinou 380 až 480 °C. Je účelné provozovat šachtové reaktory bez vestaveb s nepřímým chlazením. To značně zjednodušuje výrobu a provoz těchto šachtových reaktorů. Dbá se na to, aby teplota na výstupu jednoho nebo více šachtových reaktorů byla o 50 až 100 °C vyšší než na vstupu do příslušného šachtového reaktoru.

Výhodné další provedení způsobu spočívá v tom, že se produktová směs obsahující vodní páru, odtahovaná z posledního šachtového reaktoru, chladí na teploty v rozsahu 100 až 250 °C, stlačí se na tlak v rozsahu 300 až 1500 kPa (3 až 15 barů) a vyrobí se stlačená produktová směs, jejíž obsah vody je nanejvýše z 30 % hmotn. zkapalněn. Stlačená produktová směs se vede nejméně přes jeden nepřímý výměník tepla a chladí se v něm vodní fází. Z tepelného výměníku se odtahuje chlazená produktová směs obsahující kondenzát, jejíž obsah vody je nejméně z 80 % hmotn. zkapalněn a jehož teplota je o 20 až 150 °C nižší, než na vstupu do tepelného výměníku. Tímto způsobem se kondenzační teplo přenáší na vodní fázi. Z chlazené produktové směsi obsahující kondenzát se oddělí vodní fáze a tato vodní fáze se vede zpět do nepřímého výměníku tepla, kde se vodní fáze zcela nebo ve značné míře vypaří. Vyrobená vodní pára se alespoň z části vede do prvního šachtového reaktoru.

25

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže osvětlen pomocí výkresů, na kterých obr. 1 znázorňuje proudové schéma první varianty způsobu a obr. 2 znázorňuje proudové schéma druhé varianty způsobu.

30

Příklady provedení vynálezu

Podle obr. 1 se reagující páry methanolu, mající obvykle teplotu v rozsahu od 200 do 350 °C, přivádějí do potrubí 1 a vedou se skrz náplň prvního katalyzátoru 2. Na prvním katalyzátoru 2, který se skládá například ze zrnitého Al_2O_3 , dochází k první exothermní reakci a v potrubí 3 se obdrží první parní směs, která má obvykle nejméně 50 % obj. dimethyletheru a vedle toho ještě obsahuje methanol a vodní páru. Teplota v potrubí 3 je v oblasti od 350 do 450 °C. Parní směs z potrubí 3 se rozděluje do potrubí 3a, 3b a 3c. Dílčí proud v potrubí 3b se zde také označuje jako „první dílčí proud“, a proud v potrubí 3c jako „druhý dílčí proud“.

40

Spolu se zbylými látkami z potrubí 4 a 5, které se přivádějí ochlazené, se dává směs v potrubí 3b do prvního šachtového reaktoru 6, který obsahuje náplň tvarově selektivního zeolitového katalyzátoru. Vodní pára se přivádí v potrubí 7. Dbá se na to, aby teplota směsi, která vstupuje v reaktoru 6 do náplně katalyzátoru, byla v oblasti od 350 do 500 °C a s výhodou 380 až 480 °C. Na katalyzátoru v reaktoru 6 probíhají exothermní reakce přeměny a v potrubí 9 se obdrží první meziproduktová směs s teplotami v rozsahu od 400 do 600 °C. V případě potřeby se může tato směs vést skrz nepřímý chladič 10, který není ve všech případech potřeba a na obr. je naznačen jako škrtnutý.

50

Ke směsi z potrubí 9 se přidává dílčí proud z potrubí 3a, který se zde také označuje jako „druhý dílčí proud“. Další reakce probíhá v druhém šachtovém reaktoru 12, který také obsahuje náplň tvarově selektivního zeolitového katalyzátoru. Podmínky způsobu v reaktoru 12 jsou zhruba stejné, jako v reaktoru 6, a to platí také pro třetí šachtový reaktor 18. Z reaktoru 12 se obdrží

v potrubí 13 druhou meziproduktovou směs, ke které se přidá třetí dílčí proud z potrubí 3c. I zde se může směs v potrubí 13 v případě potřeby vést přes nepřímý chladič 10.

Směs z potrubí 13 se vede skrz třetí šachtový reaktor 18, který v tomto případě je posledním do série zapojeným šachtovým reaktorem, který obsahuje zeolitový katalyzátor jako náplň. Produk-
5 tová směs odtahovaná v potrubí 15 má zpravidla obsah propylenu, počítáno na sušinu, 40 až 60 % obj. a obsahuje vedle toho ještě navíc další látky, které se zde také označují jako zbytkové látky.

Směs z potrubí 15 se nejprve podrobí chlazení v tepelném výměníku 16, přičemž se obdrží
10 kondenzát bohatý na vodu, který se odvádí potrubím 17. Plynne a parní látky se odtahují potru-
bím 20 a směs kapalin se odvádí v potrubí 21. Plyny a páry, ve kterých je obsažen i požadovaný
propylen, se přivádějí do první kolony 22, oddělují se plyny a vedou se potrubím 4 zpět tak, jak
to bylo popsáno. Vařákový produkt kolony 22 prochází potrubím 23 do druhé kolony 24, z jejíž
15 hlavy se potrubím 25 odtahuje na propylen bohatá frakce s obsahem propylenu obvykle mini-
málně 80 % obj. Vařákový produkt (většinou C₄₊-uhlovodíky), který kolonu 24 opouští potrubím
26, se vede zpět potrubím 5. Zbytkové látky v potrubích 4 a 5 se mohou také dávat do směsi
v potrubích 3a anebo potrubí 3b. Přebytky se odstraňují potrubími 4a a 5a.

Směs kapalin z potrubí 21 se přivádí do třetí kolony 28, ze které se odděluje lehká C₅₊-frakce a v
20 potrubí 29 a potrubím 5 se vede zpět. Těžké podíly, obvykle benzinové uhlovodíky, se odtahují
potrubím 30 a oddělují se ze způsobu.

U způsobu podle obr. 2 se využívá tepelný obsah produktové směsi, která přichází z posledního
25 šachtového reaktoru 18 do potrubí 15, která má obvykle teploty v rozsahu od 400 do 600 °C.
Nejprve odevzdává produktová směs část svého tepla v tepelném výměníku 16 a potom v pře-
dehřivači 35, do kterého se potrubím 36 přivádí kapalný methanol anebo páry methanolu.
Z tepelného předehřivače 35 se odtahují páry methanolu s teplotami v rozsahu od 200 do 350 °C
potrubím 1 a vedou se vrstvou prvního katalyzátoru 2. S teplotami od 100 do 250 °C proudí pro-
30 duktová směs, která také obsahuje vodní páru, potrubím 37 ke kompresoru 38 a má na jeho
výstupu v potrubí 39 tlak 300 až 1500 kPa (3 až 15 barů), z ekonomických důvodů ale většinou
nejvýše 1000 kPa (10 barů), přičemž teplota je v oblasti 130 až 250 °C. Vodní pára ve směsi
v potrubí 39 ještě není nebo skoro ještě není zkondenzovaná, nejvýše 30 % hmotn. a s výhodou
nejvýše 10 % hmotn. vody je již zkapalněno.

35 V nepřímém tepelném výměníku 40 se dále zchladzuje produktová směs z potrubí 39, přičemž
jako chladicí médium slouží vodní fáze, která se přivádí potrubím 41. Přitom se vodní fáze zcela
nebo z převážné části odpaří a vyrobená vodní pára se odvádí potrubím 7, přičemž teplota je
v rozsahu 100 až 200 °C a tlak je v rozsahu 10 až 1000 kPa (0,1 až 10 barů). Toto potrubí 7 ústí
40 do potrubí 3b, což nebylo kvůli lepší přehlednosti zcela zakresleno.

Produktová směs přicházející v potrubí 42 z tepelného výměníku 40 je zčásti zkondenzovaná
a nejméně 80 % hmotn. obsahu vody je zkapalněno. Teploty v potrubí 42 jsou o 20 až 150 °C,
s výhodou o 30 až 120 °C nižší než v potrubí 39 a i tlak je o 10 až 1000 kPa (0,1 až 10 barů)
45 nižší. K oddělování se vede produktová směs v potrubí 42 do separátoru 44, ze kterého se v po-
trubí 45 odtahuje vodní fáze a v potrubí 21 kapalinová směs obsahující benzinové uhlovodíky.
Plyny a páry, které také obsahují žádoucí propylen se odtahují v potrubí 20. Vodní fáze z potrubí
45 se může vést potrubím 41 zpět k tepelnému výměníku 40. V daném případě se odevzdává do
striperu 46, aby se pomocí stripovacího plynu (například dusíku) z potrubí 47 odstranily lehkó-
50 vroucí uhlovodíky (například C₂-uhlovodíky) přes potrubí 48. Odstripovaná vodní fáze se dostá-
vá potrubím 41 zpět k tepelnému výměníku 40. Čerstvá voda se přivádí v potrubí 49. Ve zbývajícím
platí to, co bylo uvedeno k obr. 1.

Příklad 1

Pracuje se se zařízením odpovídajícím zařízení z obr. 1. Níže uvedené údaje byly zčásti vypočteny.

5

K prvnímu katalyzátoru 2, který se skládá ze zrnitého Al_2O_3 , se přivádějí páry methanolu ohřáté na 280°C a v potrubí 3 se obdrží směs par s teplotou 382°C , která se skládá z 32 % obj. methanolu, 34 % obj. dimethyletheru a 34 % obj. vodní páry. Tato směs par se rozděluje do potrubí 3a, 3b a 3c v poměru 1:1, 3:1,8. Hmotnostní poměr směsi par v potrubí 3b k vodní páře přiváděné potrubím 7 činí 1:4. Směs, která vstupuje do prvního šachtového reaktoru 6 má teplotu 435°C a tlak 180 kPa (1,8 baru). Tvarově selektivní zeolitový katalyzátor pentasilového typu, který se používá v šachtových reaktorech 6, 12 a 18 má obsah alkálií 100 ppm, obsah $\text{ZnO} + \text{CdO}$ 0,05 % hmotn., povrch BET $460\text{ m}^3/\text{g}$ a objem pórů $0,4\text{ m}^3/\text{g}$. Ve všech třech šachtových reaktorech se pracuje s prostorovou rychlostí 1 kg methanolového ekvivalentu na kg katalyzátoru a hodinu (1 mol dimethyletheru - 2 moly methanolového ekvivalentu).

15

Směs v potrubí 9 má teplotu 495°C , teplota na vstupu do šachtového reaktoru 12 je 440°C , stejnou vstupní teplotu má i šachtový reaktor 18. Z produktové směsi v potrubí 15 se odděluje procesní voda 17 chlazením v tepelném výměníku 16 a plynné podíly se vedou potrubím 20 ke koloně 22. Další způsob práce probíhá tak, jak je to popsáno kolem obr. 1. Vždy 10 % množství proudícího v potrubích 4 a 5 se odtahuje potrubími 4a a 5a.

20

Potrubím 29 se odtahuje 80 % zreagovatelných C_5 - až C_8 -olefinů a v potrubí 30 se obdrží primární benzin. Směs plynů v potrubí 4 se skládá ze 40 % obj. z ethylenu, z 30 % obj. z methanu a zbytek je ethan, vodík, a oxid uhelnatý. Směs v potrubí 26 se skládá z 50 % obj. z butenu a z 30 % obj. z butanu, ve zbytku převažuje penten a pentan. 58 % obj. směsi z potrubí 29 se skládá z C_5 - až C_8 -olefinů a zbytek je z parafinových uhlovodíků.

25

70 % mol. použitého methanolu dává výrobní proud potrubí 25, který se skládá z 97 % obj. z propylenu, 26 % mol. použitého methanolu se odvádí jako primární benzin potrubím 5a a 4 % mol. dává potrubí 4a topného plynu. Po najížděcí fázi se může o čtvrtinu zredukovat přívod vodní páry potrubím 7.

30

35 Příklad 2

V podstatě se pracuje jako v příkladu 1, ale směs produktu v potrubí 15 se dále zpracuje tak, jak je to popsáno kolem obr. 2. Stripér 46 se nepoužije, potrubí 45 a 41 se spolu spojí, přídavná voda potrubím 49 odpadá. Důležité údaje jsou uvedeny v následující tabulce:

40

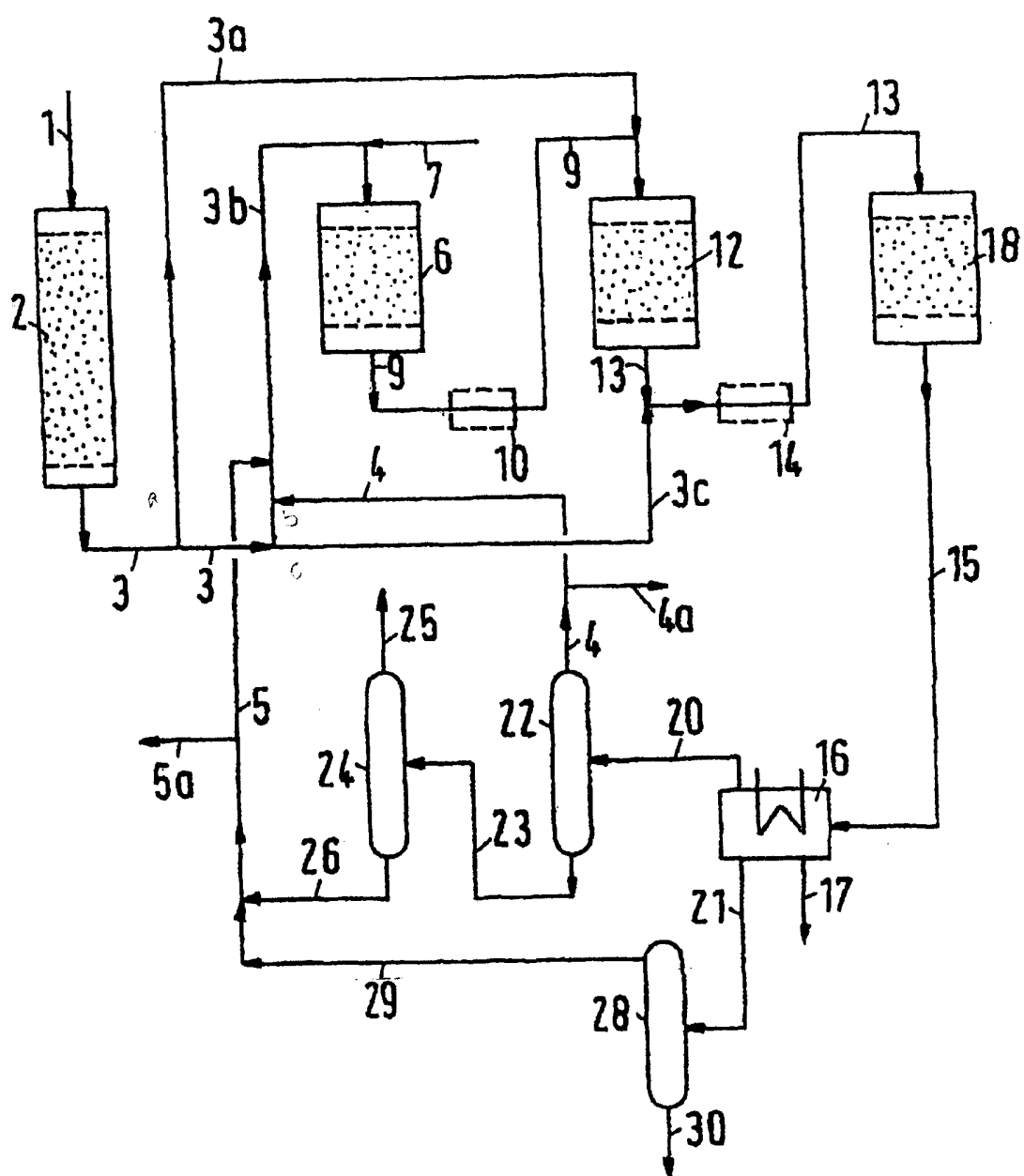
Vztahová značka	37	39	42	7	20	21
Teplota ($^\circ\text{C}$)	180	185	120	113	120	120
Tlak (kPa)	130	550	450	160	200	200

PATENTOVÉ NÁROKY

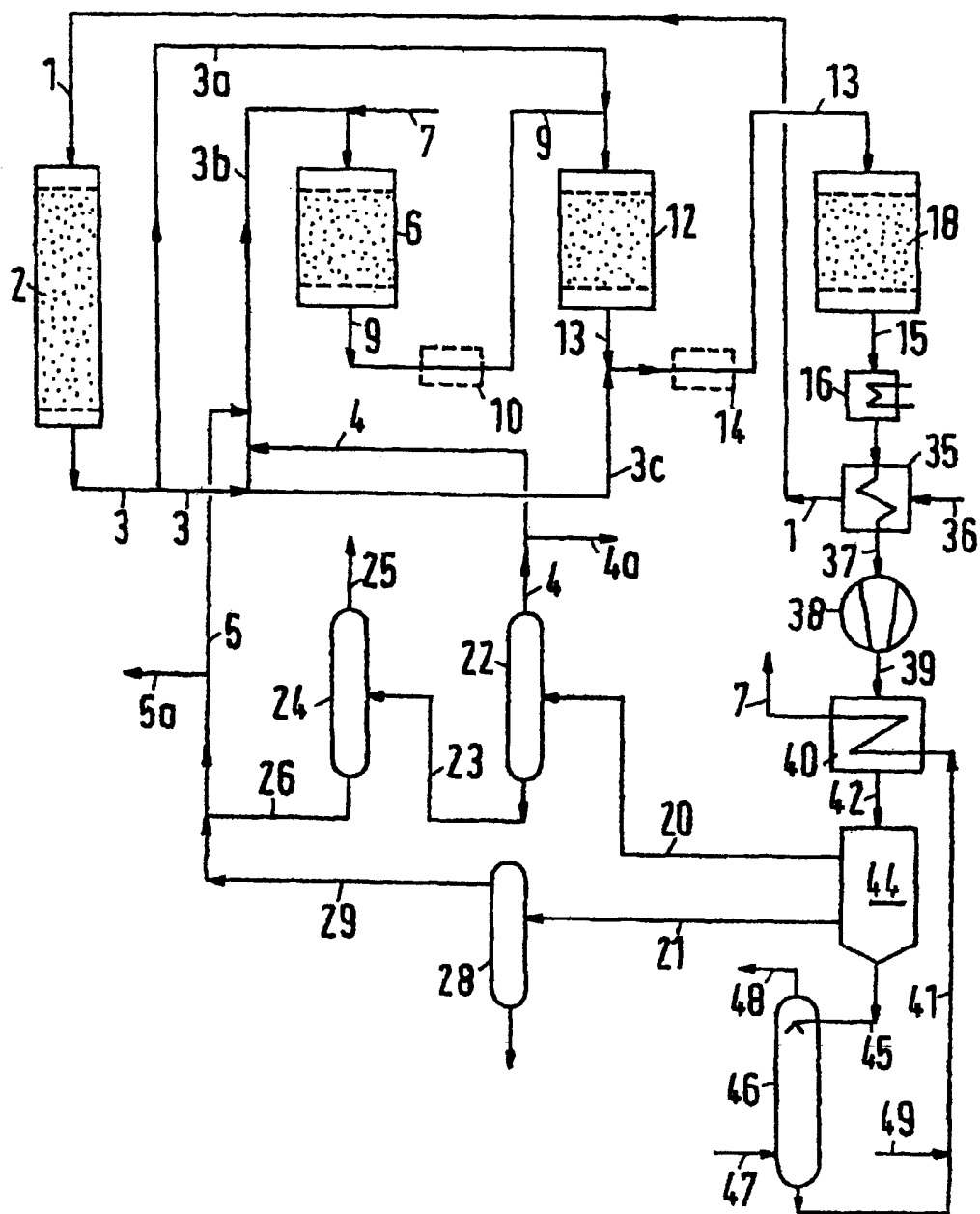
- 5 1. Způsob výroby propylenu z methanolu, při kterém se páry methanolu na prvním katalyzátoru zreagují na první směs par obsahující dimethylether a z první směsi par se na tvarově selektivním zeolitovém katalyzátoru pentasilového typu vyrábí produktová směs obsahující propylen, **v y z n a ě n ý t í m**, že se zeolitový katalyzátor umístí jako náplň do alespoň dvou v sérii zapojených šachtových reaktorů bez zařízení pro nepřímé chlazení, že se první dílčí proud první
- 10 parní směsi obsahující dimethylether vede za přidání vodní páry do prvního šachtového reaktoru, z prvního šachtového reaktoru se odtahuje první směs meziprojektu a vede se do druhého šachtového reaktoru, přičemž se do druhého šachtového reaktoru přivádí i druhý dílčí proud první směsi par obsahující dimethylether, že se z posledního z do série zapojených šachtových reaktorů odtahuje směs produktů, ochlazuje se, odděluje se frakce bohatá na propan a obdrží se zbytkové
- 15 látky, které jsou zčásti plynné a obsahují C₃₊-uhlovodíky a že se nejméně část zbytkových látek vede zpět do nejméně jednoho z šachtových reaktorů.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se směs na vstupu do prvního šachtového reaktoru skládá z 10 až 40 % objemu z dimethyletheru.
- 20 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že se produktová směs obsahující vodní páru, odtahovaná z posledního šachtového reaktoru, chladí na teploty v rozsahu 100 až 250 °C, stlačí se na tlak v rozsahu 300 až 1500 kPa a vyrobí se stlačená produktová směs, jejíž obsah vody je nejvýše z 30 % hmotnosti zkapalněn, že se stlačená produktová směs vede nejméně
- 25 přes jeden nepřímý výměník tepla a chladí se v něm vodní fází, že se z tepelného výměníku odtahuje chlazená produktová směs obsahující kondenzát, jejíž obsah vody je nejméně z 80 % hmotnosti zkapalněn a jehož teplota je o 20 až 150 °C nižší než na vstupu do tepelného výměníku, že se z chlazené produktové směsi obsahující kondenzát oddělí vodní fáze a tato vodní fáze se vede zpět do nepřímého výměníku tepla a že se vodní fáze v tepelném výměníku zcela nebo do
- 30 značné míry vypaří a vyrobená pára se alespoň z části vede do prvního šachtového reaktoru.
4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a ě n ý t í m**, že se z vodní fáze odstraňují lehce těkavé uhlovodíky před tím, než se vodní fáze vede do nepřímého výměníku tepla.
- 35 5. Způsob podle nároků 1 až 4, **v y z n a ě n ý t í m**, že se zapojí do série tři šachtové reaktory, přičemž se do třetího šachtového reaktoru přivádí druhá směs meziprojektů přicházející z druhého šachtového reaktoru a třetí dílčí proud první parní směsi obsahující dimethylether a odtahuje se produktová směs z třetího šachtového reaktoru.
- 40 6. Způsob podle nároků 1 až 5, **v y z n a ě n ý t í m**, že teploty na vstupu šachtových reaktorů jsou v rozsahu 350 až 500 °C.
7. Způsob podle nároků 1 až 6, **v y z n a ě n ý t í m**, že teplota u jednoho nebo více šachtových reaktorů je na výstupu o 30 až 100 °C vyšší než na vstupu.
- 45 8. Způsob podle nároků 1 až 7, **v y z n a ě n ý t í m**, že produktová směs odváděná z posledního šachtového reaktoru má obsah propylenu 20 až 50 % objemu, vztaženo na sušinu.

Seznam vztahových značek:

	1	potrubí
5	2	první katalyzátor
	3	potrubí
	3a	potrubí
	3b	potrubí
	3c	potrubí
10	4	potrubí
	4a	potrubí
	5	potrubí
	5a	potrubí
	6	první šachtový reaktor
15	7	potrubí
	9	potrubí
	10	nepřímý chladič
	12	druhý šachtový reaktor
	13	potrubí
20	15	potrubí
	16	tepelný výměník
	17	potrubí
	18	třetí šachtový reaktor
	20	potrubí
25	21	potrubí
	22	první kolona
	23	potrubí
	24	druhá kolona
	25	potrubí
30	26	potrubí
	28	třetí kolona
	29	potrubí
	30	potrubí
	35	tepelný předehříváč.
35		



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu