NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **309310** (13) B1

(51) Int Cl[7] B 01 D 53/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19952105	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1995.05.29		
(24) Løpedag	1995.05.29	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1995.12.04	(30) Prioritet	1994.06.03, IT, MI94A001159
(45) Meddelt dato	2001.01.15		

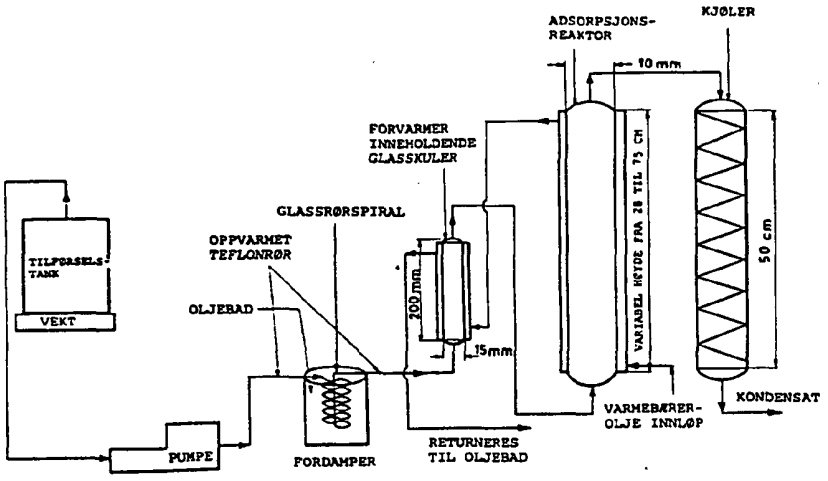
(71) Patenthaver Enichem Synthesis SpA, Via Ruggero Settimo, 55, I-90139 Palermo, IT
(72) Oppfinner Franco Rivetti, Milano, IT
Daniele Delledonne, Oleggio, IT
(74) Fullmektig J.K. Thorsens Patentbureau AS, 0134 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm**

(56) Anførte publikasjoner JP 61 210057

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm omfattende et alkanol, et alkylkarbonat, vann og ytterligere andre organiske komponenter i mindre mengder, som består i å sende nevnte strøm til en faststoffadsorpsjons-reaktor omfattende alumina eller aktivert trekull.



Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm bestående av organiske damper og vann.

Mer spesielt vedrører den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm omfattende en alkanol, et alkylkarbonat, vann og andre organiske produkter i mindre mengder, som er kjennetegnet ved at fremgangsmåten består i å sende nevnte strøm til en adsorpsjonsreaktor inneholdende et fast adsorberende sjikt omfattende alumina eller aktivert trekull.

Et ytterligere formål ved den foreliggende oppfinnelse er anvendelse av nevnte fjerningsfremgangsmåte til fjerning av sure forurensninger, mer presist hydrogenklorid, fra en vaporisert strøm hovedsakelig inneholdende metanol, dimetylkarbonat, vann og mindre mengder av andre organiske produkter, i en prosess for dimetylkarbonatsyntese.

Dimetylkarbonat ("DMC" i det etterfølgende) er et alminnelig anvendt, svært fleksibelt kjemisk produkt som anvendes som sådan som løsningsmiddel, eller som en drivstofftilsetning. Dessuten er DMC et viktig mellomprodukt i syntesen av andre alkyl- eller arylkarbonater, nyttige som syntetiske smøremidler, løsningsmidler, monomerer for polymere materialer og for fremstilling av isocyanater, uretaner, ureaer og polykarbonater.

Den for tiden mest alminnelig anvendte rute for fremstilling av DMC er den som er basert på oksydativ metanolkarbonylering, spesielt i nærvær av CuCl som katalysator, i samsvar med reaksjonsligningen:

$$2\ CH_3OH + CO + 1/2\ O_2 \text{ ----> } (CH_3O)_2CO + H_2O$$

Fremstillingen av DMC i samsvar med en slik reaksjon er omtalt f.eks. i US patenter 4.218.391 og US 4.318.862, og i europeiske patentsøknader EP-A-460.732 og EP-A-460.735.

I prosessene som er basert på DMC fremstillingsmetoden som angitt ovenfor, utføres separasjon av reaksjonseffluenten fra katalysator vanligvis fordelaktig ved fordampning, ved å dra fordel av forskjellen i flyktighet mellom de organiske produktene og vann på den ene siden (flyktige komponenter) og komponentene av det katalytiske system (ikke-flyktige komponenter) på den annen side. På den måten oppnås dampstrømmer som typisk inneholder (vekt%):

-- CH_3OH: fra 45% til 70%,
-- DMC : fra 25% til 50%,
-- H_2O : fra 2% til 6%, og
-- andre organiske biprodukter: fra 2% til 3%.

Beklageligvis resulterer de ovennevnte strømmer i å være forurenset med variable mengder av hydrogenklorid, fordi halogen er en essensiell komponent i det katalytiske systemet. I overensstemmelse med de valgte arbeidsmetoder kan slike mengder vanligvis ligge innen området fra 5 ppm til 600 ppm hydrogenklorid, på vektbasis, basert på vekten av damper.

Nærværet av kloridioner forårsaker betydelige problemer av teknisk-økonomisk karakter i den seksjonen av anlegget som er nedstrøms av reaktoren, dvs. den seksjon av anlegget hvori produktseparasjons- og renseoperasjonene utføres.

Faktisk forårsaker nærværet av hydrogenklorid svært alvorlige problemer med korrosjon av utstyret, hvorved det således oppstår behov for å ty til spesielt korrosjonsbestandig materiale for bygging av separasjons- og renseseksjonene og med en betydelig byrde.

Fjerning av kloridioner inneholdt i den vaporiserte fase-effluent fra dimetylkarbonatsyntesereaktoren vil derfor muliggjøre at de ovennevnte ulemper overvinnes.

I samsvar med de teknikker som er kjent innen fagområdet kan fjerning av sure forurensninger, spesielt hydrogenklorid, inneholdt i en strøm av organiske damper kun utføres etter

kondensering av nevnte strøm, for således å oppnå en flytende fase.

Etter oppnåelse av den flytende fasen kan fjerningen av de sure forurensninger, spesielt hydrogenklorid, utføres ved behandling av nevnte flytende fase med et alkalisk eller basisk middel, enten i fast form eller i oppløsning (nøytralisering). Beklageligvis oppstår i dette tilfelle et stort antall problemer som er assosiert med presipiteringen av salter dannet under nøytraliseringsreaksjonen i de opererende deler av anlegget, med forurensning av sistnevnte som en følge, med deres separasjon fra prosessfluidene og deres endelige avhending, med dekomponeringen av fremstilt DMC indusert ved alkalisk hydrolyse i tilfellet av tilførsel med en overskuddsmengde av det alkaliske eller basiske middel.

I samsvar med en alternativ rute kan den flytende fasen oppnådd fra kondenseringen av strømmen av organiske damper bevirkes til å strømme over et fast sjikt utgjort av ionebytterharpikser av kationisk type. Beklageligvis oppstår også i dette tilfelle problemer fra den absorberende evne av ionebytterharpikser av kationisk type som generelt er ganske lav, idet den ligger innen området fra 4 til 5 ekvivalenter pr. kg tørr harpiks.

Det er i oppfinnelsens sammenheng nå blitt funnet en metode som muliggjør fjerning av de sure forurensninger fra en vaporisert organisk fase, ved direkte å operere i dampfasen, og således unngå problemet med kondensering av den vaporiserte fasen til en flytende fase, på en enkel og fordelaktig måte ved å anvende faste adsorberende sjikt omfattende alumina eller aktivert trekull. En slik metode muliggjør reduksjon av nivået av nevnte sure forurensninger ned til slike verdier - under alle omstendigheter lavere enn 1 ppm - som tillater anvendelse av utstyr fremstilt fra tradisjonelle materialer, og således unngå de problemer som forbindes med anvendelse av de vanlige nøytraliseringsteknikker som beskrevet i det foregående.

Skjønt denne type faste adsorpsjonsmidler normalt anvendes for å fjerne sure forurensninger fra ukondenserbare prosessgasser slik som f.eks. i dehydroklorinering av hydrogen som kommer fra raffineri-"reformering", ble de aldri tidligere anvendt for fjerning av sure forurensninger fra organiske damper. På den annen side er det overraskende at slike systemer er effektive for fjerning av hydrogenklorid fra organiske damper og vann, fordi disse skulle effektivt konkurrere med hydrogenklorid for adsorpsjonsstedene. Faktisk er slike systemer normalt anvendt for adsorbering av sure forurensninger fra ukondenserbare gasser (luft osv.) som f.eks. omtalt i Ullmanns: "Encyklopädie der Technischen Chemie", Band 2, Volum 4, s. 600.

Anvendelsen av fremgangsmåten i samsvar med den foreliggende oppfinnelse er desto mer overraskende når man tar i betraktning at betydelige vannmengder (fra 2 vekt% til 6 vekt%) er tilstede i den vaporiserte strømmen fordi vann, i større mengder enn 0,1-0,2 vekt%, er kjent for å inhibere adsorpsjon av syrer med alumina fordi vann konkurrerer med disse for aktive sentre.

Et formål ved den foreliggende oppfinnelse er derfor en fremgangsmåte for fjerning av de sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm bestående av en alkanol, et alkylkarbonat, vann og andre organiske produkter i mindre mengder, idet fremgangsmåten består i å sende nevnte strøm til en adsorpsjonsreaktor inneholdende et fast adsorberende sjikt omfattende alumina eller aktivert trekull.

Faste adsorberende sjikt som er nyttige for formålet ved den foreliggende oppfinnelse er også slike som omfatter modifiserte aluminaer eller modifiserte aktiverte trekull.

Aluminaer eller modifiserte aluminaer som er nyttige for formålet ved den foreliggende oppfinnelse er slike som er tilgjengelige på markedet, fremstilt av Katalco (ICI), ALCOA (Aluminium Company of America), La Roche Chemicals, Discovery Aluminas.

Spesifikke eksempler på alumina eller modifiserte alumina-kvaliteter som er nyttige for formålet ved den foreliggende oppfinnelse er: PURASPEC 2110, fremstilt av Katalco, som er en alumina modifisert med natriumsalter (natriumaluminat), A-203 Cl fremstilt av La Roche Chemicals, som er en modifisert alumina med uorganiske aktivatorer, Cl-750 fremstilt av Discovery Aluminas, som er en modifisert alumina med uorganiske salter, Selexsorb SPCL fremstilt av ALCOA, som er en modifisert alumina med uorganiske aktivatorer.

Aktiverte trekull eller modifiserte aktiverte trekull som er nyttige for formålet ved den foreliggende oppfinnelse er de kvaliteter som er tilgjengelige på markedet, fremstilt av Calgon Carbon Corporation, American Norit, Degussa og Westvaco Corporation.

Spesifikke eksempler på aktiverte trekull eller modifiserte aktiverte trekullkvaliteter som er nyttige for formålet ved den foreliggende oppfinnelse er: Calgon Type IVP som er et modifisert aktivert trekull impregnert med natriumhydroksyd, fremstilt av Calgon Carbon Corporation, og Darco som er et aktivert trekull fremstilt av American Norit.

I samsvar med den foreliggende oppfinnelse anvendes aluminaer og aktiverte trekull fordelaktig i pelletform, med en gjennomsnittlig størrelse av pelletene som ligger innen området fra 2 mm til 4 mm i diameter.

Geometrien av det adsorberende sjiktet som er nyttig for formålet med den foreliggende oppfinnelse er den vanlige geometri som anvendt i industrielle anlegg for absorpsjon av sure forurensninger fra ukondenserbare gasser, eller gass-rensing. For eksempel kan et adsorberende sjikt anvendes som er inneholdt i en reaktor hvori forholdet av reaktorhøyde til -diameter ligger innen området fra 3 til 20. Nevnte adsorberende sjikt er istand til å tilbakeholde mengder av hydrogenklorid på opptil 10%-14%, basert på deres vekt.

For formålet ved den foreliggende oppfinnelse sendes den vaporiserte strømmen inneholdende de sure forurensningene slik som f.eks. hydrogenklorid til reaktoren inneholdende det faste adsorpsjonsmiddel.

Den ovennevnte vaporiserte strøm kan eventuelt inneholde ukondenserbare gasser slik som f.eks. H_2, CO, CO_2 og N_2. I dette tilfelle ligger det prosentvise forhold av ukondenserbare gasser til kondenserbare damper generelt innen området fra 0 volum% til 90 volum%, foretrukket fra 0 volum% til 70 volum%.

Temperatur- og trykkbetingelsene hvorunder fremgangsmåten utføres er ikke kritiske. Generelt holdes reaktoren inneholdende det faste adsorberende sjikt ved en temperatur som ligger innen området fra 30°C til 150°C, foretrukket fra 50°C til 110°C, og under et trykk som ligger innen området fra 0,1 til 50 abs. atm., foretrukket fra 1 til 40 abs. atm., med den betingelse at det valgte par av verdier bør være slik at damper fra kondensering unngås under de valgte driftsbetingelser.

Kontakttidene ligger fordelaktig innen området fra 0,3 til 30 sekunder (som beregnet under standard betingelser), hvortil verdiene av GHSV (Gas Hourly Space Velocity; romhastighet av gass pr. time) tilsvarer som ligger innen området fra 12000 til 120 $timer^{-1}$, mer foretrukket med kontakttider som ligger innen området fra 0,6 til 18 sekunder, hvortil GHSV-verdier tilsvarer som ligger innen området fra 6000 til 200 $timer^{-1}$.

En nødvendig betingelse for fremgangsmåtens anvendelighet er den kjemiske inerti av vaporiserte substrater versus adsorpsjonsmiddelet. I dette tilfelle kan fjerning av hvilke som helst typer sure forurensninger fra strømmer inneholdende hvilke som helst typer organiske komponenter, også inneholdende vann, utføres ved anvendelse av fremgangsmåten i samsvar med den foreliggende oppfinnelse.

I samsvar med en utførelse av den foreliggende oppfinnelse kan den ovennevnte fremgangsmåte anvendes for å fjerne sure forurensninger fra vaporiserte strømmer inneholdende metanol, dimetylkarbonat, vann og ytterligere andre organiske komponenter i mindre mengder.

Foretrukne vaporiserte strømmer for formålet ved den foreliggende oppfinnelse er slike som har den følgende sammensetning (vekt%):

-- CH_3OH: fra 45% til 70%,
-- DMC : fra 25% til 50%,
-- HCl : fra 5 til 1000 ppm,
-- H_2O : fra 2% til 6%, og
-- andre organiske biprodukter: fra 2% til 3%.

Fremgangsmåten i samsvar med den foreliggende oppfinnelse muliggjør fjerning av sure forurensninger ned til lavere nivåer enn 1 ppm på vektbasis.

I tilfellet når fremgangsmåten i samsvar med den foreliggende oppfinnelse anvendes til en DMC syntese prosess, resulterer prosesstrømmen sendt som tilførsel til produkt (DMC) rense/separasjonsseksjonen i å være fri for hydrogenklorid, med den betydelige fordel som følger derav at for bygging av nevnte seksjon kan normale materialer anvendes uten noen korrosjonsproblemer og finansielle byrder.

For bedre å forstå den foreliggende oppfinnelse og for utførelse av denne, angis noen illustrative eksempler i det etterfølgende.

EKSEMPEL 1

Apparaturen anvendt i dette eksempelet er illustrert i figuren.

Nevnte apparatur omfatter en peristaltisk pumpe som leverer tilførselsstrømmen til en fordamper som utgjøres av en glassrørspiral nedsenket i et oljebad som er ved en passende temperatur for vaporisering av all tilførsel, en forvarmer, adsorpsjonsreaktoren inneholdende alumina eller aktivert trekull, og til slutt en kjøler med tilhørende kondensat-oppsamlingskolbe.

Alle ledninger som forbinder de forskjellige delene av utstyret er av glass eller teflon og er oppvarmet med et elektrisk varmebånd, for således å avverge at tilførselsstrømmen blir kondensert på kalde steder.

Den aluminainneholdende reaktoren har en diameter på 15 mm og en variabel høyde som varierer fra 28 til 75 cm, som en funksjon av mengden adsorpsjonsmiddel som man ønsker å fylle i denne.

I tabell 1 er resultatene angitt som ble oppnådd som en funksjon av de anvendte typer alumina eller aktivert trekull, kontakttidene uttrykt som GHSV (t^{-1}), temperaturen av alumina- eller aktivert trekullinneholdende adsorpsjonsreaktor.

TABELL 1

Type adsorpsjonsmiddel	GHSV, t^{-1}	Reaktortemperatur, °C	Klorioner inneholdt i kondensatet ppm
PURASPEC 2110 alumina,	5700	110	<1
5 x 8 mesh	4800	110	<1
	5700	90	<1
	2800	80	<1
	1000	80	<1
A-203 Cl alumina,	3000	95	<1
5 x 8 mesh	1000	85	<1
SELEXSORB spcl ALUMINA,	1300	85	<1
(3,2 mm)	900	85	<1
Cl-750 alumina,	1000	90	<1
5 x 8 mesh	1000	80	<1
CALGON TYPE IVP aktivert trekull 4 x 5 mesh	1200	80	<1
DARCO aktivert trekull, 20-40 mesh	1000	80	<1

Tilførsel (vekt%):

-- H_2O : 5%,

-- CH_3OH: 60%,

-- DMC : 35%, og

-- HCl : 5 ppm.

EKSEMPEL 2

Dette eksempelet omtaler en typisk test av adsorpsjon av hydrogenklorid inneholdt i en vaporisert tilførsel som bevirkes til å strømme over et alumina- eller aktivert trekullsjikt. Apparaturen anvendt for dette formål er den samme apparaturen som anvendes i eksempel 1, vist i figuren.

Adsorpsjonsreaktoren fylles med PURASPEC 2110 alumina i form av 5x8 mesh pelleter (42 ml/34,3 g), og reaktortemperaturen innstilles på 80°C, temperaturen av fordamperen innstilles på 100°C og temperaturen av forvarmeren innstilles på 80°C.

Til fordamperen tilføres en strøm på 210,4 g/t (GHSV på omtrent 2800 t^{-1}) av en oppløsning som har den følgende sammensetning (vekt%):

-- H_2O : 4,78%,
-- CH_3OH: 60,41%,
-- DMC : 34,82%, og
-- HCl : 5 ppm,

og 210 g/t kondensat oppsamles, som har den følgende sammensetning (vekt%):

-- H_2O : 4,68%,
-- CH_3OH: 60,8%,
-- DMC : 34,52%, og
-- HCl : <1 ppm.

Testen fortsettes i mer enn 50 timer og adsorpsjonen av hydrogenklorid var alltid fullstendig. Målinger av kondensatkonduktivitet ga verdier innen området fra 0,15 μS til 0,3 μS gjennom hele tidsforløpet av testen.

EKSEMPEL 3

Det anvendes den samme apparatur som er omtalt i eksempel 1.

I dette tilfelle har tilførselen den følgende sammensetning (vekt%):

-- H_2O : 5%,
-- CH_3OH: 60%,
-- DMC : 35%, og
-- HCl : 500 ppm.

Formålet med dette eksempelet er å verifisere adsorpsjonsgraden som ytes av aluminaer og aktiverte trekull angitt i den etterfølgende tabell 2, som en funksjon av kontakttiden

(GHSV), idet mengdene av adsorbert hydrogenklorid uttrykkes som vekt% basert på vekten av påfylt adsorpsjonsmiddel.

Testresultatene er angitt i tabell 2. Slike resultater demonstrerer klart at selv om konsentrasjonen av hydrogenklorid ble økt opptil 500 ppm, adsorberer alle testede alumina- og aktiverte trekullkvaliteter fullstendig syren hvis konsentrasjon faktisk forblir konstant lavere enn 1 ppm i kondensatene, inntil de adsorberte mengder nås som er angitt i tabell 2.

TABELL 2

Type adsorpsjonsmiddel	**GHSV, t^{-1}**	**Reaktortemperatur, °C**	**% adsorbert HCl, basert på adsorpsjonsmiddel påfylt kolonnen**
PURASPEC 2110 alumina,	3000	95	3,8
5 x 8 mesh	1200	80	10,0
A-203 Cl alumina,	2500	85	4,15
5 x 8 mesh	3000	80	12,5
Cl-750 alumina,	1200	80	11
5 x 8 mesh			
CALGON TYPE IVP aktivert trekull	700	88	6,5
4 x 5 mesh			

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm omfattende en alkanol, et alkylkarbonat, vann og andre organiske produkter i mindre mengder,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten består i å sende nevnte strøm til en adsorpsjonsreaktor inneholdende et fast adsorberende sjikt omfattende alumina eller aktivert trekull.

2. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at adsorpsjonsreaktoren inneholder et fast adsorberende sjikt omfattende modifiserte aluminaer eller modifiserte aktiverte trekull.

3. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de modifiserte aluminaer er valgt fra de følgende produkter: PURASPEC 2110, A-203 Cl, Cl-750 og Selexsorb SPCL.

4. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det modifiserte aktiverte trekull er Calgon Type IVP.

5. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det aktiverte trekull er Darco.

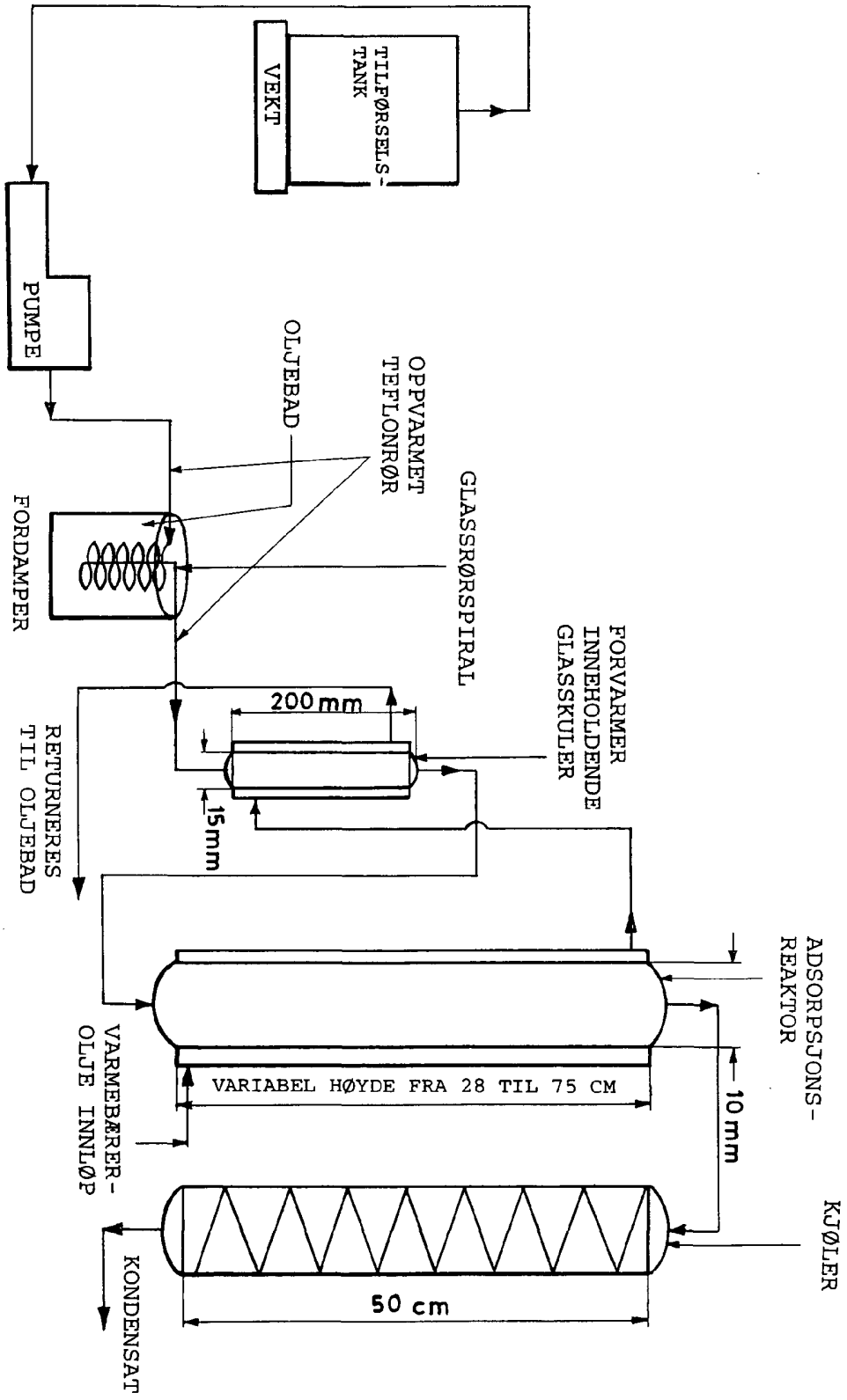
6. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminaene og de aktiverte trekull anvendes i pelletform, med gjennomsnittlig størrelse av pelleter innen området fra 2 mm til 4 mm i diameter.

7. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det adsorberende sjikt er inneholdt inne i en reaktor hvori forholdet av reaktorhøyde til -diameter er innen området fra 3 til 20.

8. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaktoren inneholdende det faste adsorberende sjikt holdes ved en temperatur innen området fra 30°C til 150°C og under et trykk innen området fra 0,1 til 50 abs. atm.

9. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaktoren inneholdende det faste adsorberende sjikt holdes ved en temperatur innen området fra 50°C til 110°C og under et trykk innen området fra 1 til 40 abs. atm.

10. Fremgangsmåte for å fjerne sure forurensninger inneholdt i en vaporisert strøm som angitt i de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte strøm inneholder metanol, dimetylkarbonat, vann og ytterligere andre organiske produkter i mindre mengder.


VEKT
TILFØRSELS-
TANK
PUMPE
OLJEBAD
OPPVARMET
TEFLONRØR
GLASSRØRSPIRAL
FORDAMPER
200 mm
FORVARMER
INNEHOLDENDE
GLASSKULER
15 mm
RETURNERES
TIL OLJEBAD
ADSORPSJONS-
REAKTOR
VARIABEL HØYDE FRA 28 TIL 75 CM
10 mm
VARMEBÆRER-
OLJE INNLØP
KJØLER
KONDENSAT
50 cm