



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255 017

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 06 86
(21) PV 4746-86.W

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 31/08

(40) Zveřejněno 11 06 87
(45) Vydáno 01 05 89

(75)
Autor vynálezu

PUTNA ZBYNĚK ing., BRNO,
ČECH STANISLAV, MOST,
KOLÁŘ ZDENĚK, MEZIBOŘÍ,
OLEJNÍK JAROMÍR ing., LITVÍNOV

(54)

Způsob výroby syntetického etanolu

Podstata způsobu výroby syntetického etanolu přímou hydratací etylenu s celkovou tvorbou odplynů obsahujících 90 až 99 % hmot. etylenu nižší než 100 kg na 1 t vyrobeného etanolu spočívá v tom, že z cirkulujícího etylenu se odvětví proud, který se vypere směsí etanolu a vody, expanduje se do tlaku 0,5 až 3 MPa za současného poklesu teploty na 0 až - 40°C s následným odloučením zkondenzovaných podílů a vrátí se do cirkulujícího etylenu nebo /a se tlak kapalně části produktů sníží na hodnotu 0,5 až 3 MPa a uvolněný plyn obsahující etylen se přivádí do cirkulujícího etylenu a využije při výrobě etanolu.

255 017

Vynález se týká způsobu výroby syntetického etanolu přímou hydratací etylenu při podstatně snížené tvorbě odplynů, které je dosaženo využitím části etylenu uvolněného ze surového lihu přímo při syntéze etanolu a/ nebo separací nežádoucích složek z cirkulujícího etylenu.

Principem syntézy etanolu přímou hydratací etylenu je jeho reakce s vodní parou katalyzovaná kyselinou, nejčastěji kyselinou fosforečnou na křemelinovém nosiči. Jelikož stupeň konverze etylenu nepřesahuje 4 %, je nezreagovaný etylen po odloučení kapalných podílů doplněn čistou surovinou a opětovně použit k syntéze etanolu. Kromě hlavní reakce probíhá i několik reakcí vedlejších za vzniku dietyleru a dále pak oligomerizace etylenu za tvorby uhlovodíků, především 1- butenu.

Další nežádoucí příměsi vstupují do systému s čistým ethylenem, který obsahuje max. 0,1 % nečistot, především etanu.

Aby se zabránilo koncentrování nežádoucích látek v systému cirkulujícího etylenu, je jeho část ještě před obohacením čistou surovinou odpouštěna ve formě tzv. vysokotlakého odplynu v průměrném množství např. 60 kg/t synt. etanolu, což odpovídá 8 % vstupujícího etylenu.

Další etylen odchází ze systému spolu s kapalnými podíly reakční směsi - surovým lihem tzv. lihovodným kondenzátem, odkud je uvolňován při jeho expanzi např. z tlaku 7 MPa na tlak 0,45 MPa v množství 40 až 90 kg/t

syntetického lihu.

V případě obou odplynů je možné v současné době pouze jejich energetické využití nebo přepracování.

Pro odvádění inertních látek ze systému by při mezní koncentraci 0,1 % nečistot ve vstupujícím etylenu dostačovalo množství 40 kg odplynů na t syntetického lihu, při běžném složení čistého etylenu méně než 20 kg odplynů na t syntetického lihu.

Výroba vysokotlakých odplynů v současném množství je vynucena potřebou udržet obsah uhlovodíků C_4 v cirkulujícím etylenu na úrovni max. 4 % hmot., množství vzniklého nízkotlakého odplynu je dáno konkrétními technologickými podmínkami výrobní linky přímé hydratace.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nevýhody odstraňuje v podstatné míře podle vynálezu způsob výroby syntetického etanolu přímou hydratací etylenu vodou na fosforečném nosičovém katalyzátoru, jehož podstatou je využití části etylenu, který odchází ze systému spolu s kapalinou jako složky okružního plynu.

Způsob výroby syntetického etanolu přímou hydratací etylenu s celkovou tvorbou odplynů obsahujících 90 až 99 % hmot. etylenu nižší než 100 kg na 1 t vyrobeného etanolu spočívá podle vynálezu v tom, že z cirkulujícího etylenu se odvětví proud, který se vypere směsí etanolu a vody, expanduje se do tlaku 0,5 až 3 MPa za současného poklesu teploty na 0 až -40°C s následujícím odloučením zkondenzovaných podílů a vrátí se do cirkulujícího etylenu nebo a/ se tlak kapalně části produktů sníží na hodnotu 0,5 až 3 MPa a uvolněný plyn obsahující etylen se přivádí do cirkulujícího etylenu a využije při výrobě etanolu.

Lihovodný kondenzát, který se odloučí z okružního plynu při teplotě kolem 50°C a tlaku 7 MPa lze přivádět do odlučovače, ve kterém se tlak tohoto vodného roztoku sníží na hodnotu 2,1 MPa a dojde k uvolnění přibližně

75 % etylenu, který je v lihovodném kondenzátu obsažen. Tento vratný plyn lze přivádět přímo na sání kompresorů čerstvého etylenu a opětovně využít k syntéze etanolu. Výhodné je vratný plyn upravit po předchozím vyprání etanolem chlazením a odloučením vykondenzovaných nečistot. K ochlazení lze užít okružní etylen upravovaný dle tohoto vynálezu.

Takto upravený vratný plyn lze adiabeticky expandovat při teplotě 0°C až cca -10°C a tlaku 2 MPa na tlak 0,2 až 0,3 MPa a po odloučení vykondenzovaných nečistot použít pro chemickou výrobu, např. k syntéze etylbenzenu.

Ztráty etylenu lze dále omezit potlačením tvorby vysokotlakého odplynu, což by však znamenalo vzestup koncentrace nečistot v okružním plynu, zvláště bude-li zvýšeno množství příměsí omezením tvorby odplynu nízkotlakého, jak je nevrhováno tímto vynálezem.

Nyní bylo zjištěno, že koncentraci dominantní složky příměsí okružního plynu, kterou je 1- buten lze snížit následujícím způsobem:

Z okružního plynu se odvětví proud, který se při provozním tlaku propere etylalkoholem, ochladí na teplotu 30 až 40°C a po odloučení kapaliny nechá adiabeticky expandovat při poklesu teploty na -20°C až -25°C za vykondenzování části nečistot, jako vody, etanolu, dietyleteru a butenu. Plynná část po odloučení kapaliny se po komprimaci společně s čerstvým etylenem a vratným plynem uvolněným z lihovodného kondenzátu přivádí do systému okružního plynu k syntéze etanolu. K předehřátí chladného plynu lze s výhodou použít v trubkovém výměěníku tepla vratný plyn uvolněný z lihového kondenzátu, jak bylo uvedeno dříve.

Kapalné podíly z odlučovačů lze zpracovat společně s lihovodným kondenzátem na etanol a nebo dietylter, plynné složky, které se při tomto zpracování uvolní t.j. zejména etylen a buten, lze využít jako přídavek do topného plynu.

Výhodou tohoto řešení je nejenom snížení spotřeby etylenu omezením nízkotlakého a vysokotlakého odplynů, ale i pokles koncentrace některých nečistot v okružním plynu pod současné hodnoty, což má za následek např. potlačení dezaktivace katalyzátoru při syntéze etanolu, zvýšení kvality finálních výrobků nebo zvýšení konverze. Způsob úpravy technologického procesu je znázorněn na přiloženém schématu:

Reakční směs 2 z linky syntézy etanolu přímou hydratací etylenu 1 se v koncové pračce 3 rozdělí na část kapalnou 15 a plynou 4, tzv. okružní plyn, ze kterého se odvětví proud 5, ve výměníku tepla 6 se ochladí vodou, v pračce 7 se vypere etanolem 8 ze společného přívodu. Vypraný plyn se přes škrticí ventil 10, na kterém se sníží tlak za současného poklesu teploty, vede do odlučovače 11, kde se oddělí od vykondenzovaných podílů 12. Upravený plyn 21 se přes výměník tepla 13, kde se ohřívá na potřebnou teplotu, přivádí na sání kompresoru 27 a po stlačení přidává do okružního plynu 4.

Lihovodný kondenzát 15 z pračky 3 se přivádí do odlučovače 14, kde se oddělí vratný plyn 16 a odloučený lihovodný kondenzát 28 se dále zpracovává běžným způsobem na destilační řadě.

Vratný plyn 16 se v pračce 18 vypere etanolem 17 ze společného přívodu a ochladí ve výměníku tepla 13. Vykondenzované kapalně podíly se oddělí v odlučovači 24 a upravený vratný plyn 26 se vede na sání kompresoru 27 společně s upraveným okružním plynem 22 a čistým etylenem 29 stlačí a použije k syntéze etanolu.

Kapalně podíly 9,12,19 a 25 se zpracovávají společně spolu s lihovodným kondenzátem 28.

Instalace pračky 18 a případně též odlučovače 24 není nutná. V tomto případě byl výměník tepla 13 řešen pro

ohřev vodní parou 0,25 MPa a vratný plyn 16 by se přivádět na sání kompresoru 27 bez předchozí úpravy.

Způsob výroby syntetického lihu a odpouštění odplynů lze znázornit těmito příklady:

Příklad 1 :

Při výrobě syntetického etanolu odpadá jako vedlejší produkt 138 kg/h. vysokotlakého odplynu a stejné množství nízkotlakého odplynu.

Z okružního plynu se při tlaku 7 MPa odvětví a zpracuje ochlazením na 35°C, vypírkou etanolem a ochlazením adiabatickou expanzí do tlaku 2,1 MPa za poklesu teploty na - 20°C a odloučením kapaliny množství 400 kg/h.

Získá se	381,7 kg	upraveného okružního plynu
.	18,3 kg	kapalných podílů, kromě prací kapaliny

Složení proudů je uvedeno v tabulce 1.

Upravený odplyn se po stlačení spolu s čerstvým etylenem vrací do systému a použije k syntéze etanolu.

Kapalné podíly obsahující 5,9 kg butenu a 10,8 kg etylenu, se přidávají do lihovodného kondenzátu, kde při snížení tlaku na 0,45 MPa dojde k uvolnění etylenu a butenu, které lze dále zpracovat spolu s nízkotlakým odplynem.

Tímto způsobem se ze systému odebírá nejméně 65 % vznikajícího butenu a množství vysokotlakého odplynu lze snížit z 138 kg/h na 46 kg/h, tvorba nízkotlakého odplynu vzroste o etylen a buten odcházející do lihovodného kondenzátu s kapalnými podíly ze 138 kg/h na 154,7 kg/h, což znamená celkové snížení etylenu o 75,3 kg/h.

Tabulka 1

Složení proudů při úpravě okružního plynu (% hmot.)

	okružní plyn		kapalné podíly
	před úpravou	po úpravě	
etan, etylen	96,28	98,0	59,2
buten	3,34	2,0	32,5
etanol	0,16	0,0	3,5
dietyléter	0,20	0,0	4,4
voda	0,02	0,0	0,4

Příklad 2

Při výrobě 1000 t 100 % etanolu odpadá jako vedlejší produkt 60 t vysokotlakého odplynu a 60 t nízkotlakého odplynu.

Odloučením vratného plynu při tlaku 2,1 MPa poklesne tvorba nízkotlakého odplynu na 15 t a 45 t plynu o složení uvedeném v tabulce 2 se přivádí nasání kompresorů tzv. čerstvého etylenu a využívá dále spolu s okružním plynem.

Pro zajištění konstantní koncentrace uhlovodíků C_4 v systému je třeba zvýšit množství odpouštěného vysokotlakého odplynu na 85 t, což znamená celkové snížení spotřeby vstupujícího etylenu o 20 t.

Tabulka 2

Složení vratného plynu odloučeného z lihovodného kondenzátu (% hmot.)

etylen, etan	95,9
buten	1,7
etanol	0,8
voda	0,5
dietyléter	1,1

Příklad 3

255 017

Při výrobě syntetického lihu za tvorby 138 kg/h nízkotlakého i vysokotlakého odplynu se z lihovodného kondenzátu odloučí a dále využije vratný plyn tak, jak bylo uvedeno v příkladu 2 v množství 103,5 kg/h.

Dále se z okružního plynu odvětví a dle příkladu 1 upraví a zpracuje množství 520 kg/h, z čehož se 496,2 kg/h vrací po úpravě zpět do okružního plynu a 23,8 kg/h kapalných podílů s obsahem 21,7 kg etylenu a butenu zpracuje spolu s lihovodným kondenzátem dle příkladu 1.

Množství vystupujících odplynů potom činí:

vysokotlaký odplyn	46 kg/h
nízkotlaký odplyn	56,2 kg/h

Množství vstupujícího etylenu proto při zachování koncentrace butenu poklesne o 173,8 kg/h.

Koncentrace inertů, které tvoří převážně etan vzroste při průměrné koncentraci nečistot v etylenu 600 ppm hmot. na 1,4 % hmot. při mezní koncentraci 1100 ppm hmot. na 2,2 % hmot., což se neprojeví nepříznivě na průběhu syntézy etanolu.

Příklad 4

Při výrobě syntetického etanolu za tvorby 138 kg/h nízkotlakého i vysokotlakého odplynu se z lihovodného kondenzátu odloučí vratný plyn tak, jak je uvedeno v příkladu 2 v množství 103,5 kg/h.

Dále se z okružního plynu odvětví a dle příkladu 1 upraví a zpracuje množství 1000 kg/h okružního plynu.

Získá se	958,2 kg/h upraveného okružního plynu
	41,8 kg/h kapalných podílů kromě prací kapaliny

Kapalné podíly se zpracují s lihovodným kondenzátem a uvolněný etylen a buten se využijí s nízkotlakým odplynem.

Množství vystupujících odplynů:

255 017

vysokotlaký odplyn 46 kg/h

nízkotlaký odplyn 67,9 kg/h

Spotřeba etylenu se takto snižuje o 162,1 kg/h

Dále dojde ke snížení koncentrace butenu v okružním etylenu na výstupu z linky přímé hydratace před obohacením čistým etylenem ze 3,3 % hmot. na 2,6 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby syntetického etanolu přímou hydratací etylenu s celkovou tvorbou odplynů obsahujících 90 až 99 % hmot. etylenu nižší než 100 kg na 1 t vyrobeného etanolu, vyznačený tím, že z cirkulujícího etylenu se odvětví proud, který se vypere směsí etanolu a vody, expanduje se do tlaku 0,5 až 3 MPa za současného poklesu teploty na 0 až - 40°C s následným odloučením zkondenzovaných podílů a vrátí se do cirkulujícího etylenu nebo /a se tlak kapalně části produktů sníží na hodnotu 0,5 až 3 MPa a uvolněný plyn obsahující etylen se přidává do cirkulujícího etylenu a využije při výrobě etanolu.

1 výkres

