



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60382 (13) C2

(51) 7 C07D301/10, F22B1/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛЕНОКСИДУ ПРЯМИМ ОКИСЛЮВАННЯМ ЕТИЛЕНУ ПОВІТРЯМ АБО КИСНЕМ

1

(21) 2001042716
(22) 20 09 1999
(24) 15 10 2003
(86) PCT/EP99/06941, 20 09 1999
(31) 198 43 654 8
(32) 23 09 1998
(33) DE
(46) 15 10 2003, Бюл. № 10, 2003 р
(72) Тайз Герхард, DE, Вансант Франс, BE
(73) БАСФ АКЦІЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE
(56) US 3552122 A, 5 01 1971
DE 3935030 A, 25 04 1991
EP 0532325 A, 17 03 1993
(57) 1 Спосіб одержання етиленоксиду шляхом прямого окислювання етилену повітрям або киснем з використанням води як теплоносія для відводу тепла реакції, при якому водяну пару, яка утворюється, з безупинно зростаючим у процесі виробництва тиском, згодом дроселюють, який відрізняється тим, що дроселювання пари здійснюють в одній або декількох парових турбінах Т, котрі працюють за принципом протитиску
2 Спосіб згідно з п 1, який відрізняється тим, що

2

парова турбіна Т пускає в хід одну або декілька робочих машин М, зокрема насоси і компресори і/або один або декілька генераторів G
3 Спосіб згідно з п 1 або 2, який відрізняється тим, що парова турбіна (турбіни) використовує(ють) пару тиском 25-70 бар, переважно 30-65 бар
4 Спосіб згідно з одним з пп 1-3, у якому з етиленоксиду шляхом його гідролізу, збезводнювання під тиском і у вакуумі і наступної перегонки одержують моноетиленгліколь, а водяну пару, яка утворюється при прямому окислюванні етилену, дроселюють через парову турбіну (турбіни) Т для живлення випарників колон S по збезводнюванню або випарника S першої колони по збезводнюванню або обігріву колон по збезводнюванню або першої колони по збезводнюванню
5 Спосіб згідно з одним з пп 1-3, який відрізняється тим, що дроселюванню через парову турбіну (турбіни) Т пару використовують у парових мережах N або для створення робочого тиску споживачів, зокрема пароінжекторів або парообігрівачів

Винахід відноситься до способу одержання етиленоксиду (надалі ЕО), а також до способу одержання з ЕО гліколей шляхом його гідролізу, збезводнювання під тиском, вакуумом і наступним очищенням дистиляцією

В даний час ЕО в промисловості виготовляється шляхом прямого окислювання етилену повітрям або киснем. Реакція сильно екзотермічна (теплота реакції складає 225-400 КДж/моль етилену), тому для відводу надлишкового тепла реакції загальноприйняте використання кожухотрубного реактора. При цьому реакційна суміш подається в трубний простір, а між труб у якості теплоносія циркулює кипляча рідина, наприклад, гас або тетралін, останнім часом використовується багаторазово циркулююча вода.

Подібного роду винахід описаний в енциклопедії промислової хімії Ульманна, 5 видання, том 10А, сторінка 117ff. Відповідно до цього джерела етилен і кисень подаються в круговий потік, який

містить поряд з інертним газом і побічними продуктами окислювання окису етилену діоксид вуглецю.

Пари води, які містяться в процесі прямого окислювання, дроселюються, як правило, через клапан у парову мережу. При цьому енергія водяної пари, яка утворюється при дроселюванні, не використовується.

Значна частина світового виробництва ЕО відповідно до сучасних тенденцій переробляється в моноетиленгліколь. Для підвищення селективності гідролізу в реакторі для гідролізу використовують значну кількість води (співвідношення вода/ЕО = 15/1). При цьому можливо перетворення частини моноетиленгліколю у вищі гліколи, зокрема в диетиленгліколь, триетиленгліколь і т.д. Реакцію гідролізу проводять у реакторі звичайно при температурі 120-250°C і тиску 30-40 бар. Продукт гідролізу насамперед збезводнюють до залишкового вмісту води 100-200 ppm і потім переробляють

(13) C2

(11) 60382

(19) UA

шляхом очищення в різні піколі

Збезводнювання, як правило, відбувається в каскадах, які складаються з ряду послідовно з'єднаних колон з поступово зменшуваним тиском. Виходячи з розуміння теплового балансу, як правило, нагрівач першої колони споживає свіжу пару, всі інші колони, залежно від обставин, нагріваються вторинною парою з колон, які знаходяться попереду. У залежності від вмісту води в реакційній зоні гідролізу і рівня температури і тиску використовуваної пари в обігрівачі першої колони каскади по збезводнюванню, котрі працюють під тиском, складаються з 2-7 колон. До збезводнюючих колон, які працюють під тиском, приєднані вакуумні збезводнюючі колони, котрі працюють під вакуумом. Висушену суміш гліколей у вигляді розчину переробляють в одній або декількох колонах в очищені моноетиленгліколь, диетиленгліколь і триетиленгліколь.

Задачею винаходу є використання водяної пари, яка утворюється при окислюванні етилену, у якості теплоносія для енергетичної оптимізації процесу одержання, як ЕО, так і/або моноетиленгліколя.

Поставлена задача вирішується тим, що водяну пару, яка утворюється в процесі одержання ЕО прямим окислюванням етилену повітрям або киснем із застосуванням води у якості теплоносія, згодом дроселюють.

Відомий спосіб, при якому використовується дросельована водяна пара в одній або декількох парових турбінах, які працюють за принципом протитиску.

Парові турбіни, які описані у відомому способі, являють собою теплові машини з ротором, у яких, завдяки скиданню тиску пари, в одну або кілька ступіней вдається одержати механічну роботу. У залежності від властивостей водяної пари розрізняються і використовувані типи парових турбін, так при використанні так званих турбін, які працюють за принципом протитиску, енергія відпрацьованої пари використовується для різних цілей, у більшості випадків для опалення.

У даному процесі може бути в принципі використана будь-яка парова турбіна, яка працює за принципом протитиску (надалі - парова турбіна).

Парова турбіна звичайно приводиться в дію парою з постійними параметрами. На противагу цьому відповідно до винаходу парова турбіна приводиться в дію парою з постійно зростаючою витратою і тиском. Для підвищення економічності цього рішення вирішальною умовою є підтримка в часі умов процесу (кількість пари і тиск) на середньому рівні.

Використовувані в процесі окислювання технічні каталізатори містять до 15мас % срібла у вигляді тонкої шихти, нанесеної на носії. Вони в ході процесу втрачають свою активність, що приводить до часткового зменшення вибіркового процесу. Для того, щоб успішно підтримувати на постійному рівні кількість основного продукту слідує, за інших рівних умов, збільшувати температуру реакції на постійному рівні, внаслідок чого підвищують тиск водяної пари. Одночасно зменшується активність каталізатора, приводить до збільшення кількості пари. Звичайно великі промислові установки най-

частіше починають експлуатацію з області тиску пари в 30бар і безупинно підвищують тиск протягом двох років до, приблизно, 65бар.

В залежності від якості пари можуть застосовуватися турбіни з однієї або декількох робочих машин, особливо для процесів перекачування (замкнуте водопостачання) або компресійних установок (для перекачування газу), і/або один або кілька генераторів.

Тиск водяної пари, яка підводиться до турбін, повинен складати, як правило, 25-70бар, найбільш переважно 30-65бар.

Особливо переважне використання дросельованої пари, яка утворюється при прямому окислюванні етилену в способі з одержанням моноетиленгліколю з етиленоксиду при гідролізі ЕО, збезводнюванні під тиском і вакуумом і наступній дистиляції, який пройшов через парову турбіну для живлення каскаду випарників колон по збезводнюванню або випарника першої колони по збезводнюванню або обігріву колон по збезводнюванню або першої колони по збезводнюванню.

При відповідному конструюванні ступіней по збезводнюванню (ступіней, працюючих під тиском) можна наблизити кількість пари, необхідну для збезводнювання, до кількості пари, отриманої при окислюванні етилену. При цьому чітко просліджується тенденція до зменшення кількості пари високого тиску.

Нагрівання колон, які збезводнюють, (колон працюючих під тиском) або першої колони з каскаду відбувається через випарник, а конденсат, котрий утворюється, повертається в процес одержання етиленоксиду.

По мірі подальшого протікання реакції відбувається відвід пари через парові турбіни, або він використовується у виробництві в парових мережах або для виробничих потреб споживачів як, наприклад, для парової інжекції або обігріву випарників.

Завдяки пропонованому способу можна понизити витрату енергії для установки по одержанню ЕО і/або моноетиленгліколя шляхом високого ступеня інтеграції тепла. Колони, які роблять гліколі, можуть споживати вторинну пару з процесу збезводнювання. Спостерігається чітке зменшення витрати пари високого тиску.

Економічні й енергетичні переваги даного рішення орієнтовані на визначені передумови, зокрема на рівень розвитку парових мереж, а також цін на енергію.

Винахід пояснюється наступними прикладами і кресленнями.

Дані в наступних прикладах відповідають середньому терміну служби каталізаторів у реакціях одержання ЕО.

На фіг 1 представлений приклад багаторазового використання пари з процесу одержання ЕО в парових турбінах (із протитиском) із приєднанням генератором і дроселювання пари в першу ступінь випарника колони по збезводнюванню гліколя. Дані по потоках наведені в табл 1.

Насичена пара 1 з парового барабану D дроселюється в парову турбіну Т при тиску 21бар або Турбіна Т пускає в хід генератор G, призначений для виробництва електричного струму (наприклад,

400В). У залежності від ефективності турбіни потужність приводу складає близько 2МВт. Розширення пари в турбіні Т приводить до його зволоження, тому в конденсаторі А відбувається поділ конденсату 2 і насиченої пари 3. Конденсат 2 перекачується далі в паровий барабан D. Насичена пара 3 подається у випарник S першої ступіні колони по збезводнюванню гліколя під тиском. При недопекі насиченої пари 3 його відшкодування відбувається з парової мережі 4. Конденсат 6, який випливає з випарника S, також перекачується назад у паровий барабан D.

На фіг.2 наведений другий приклад. Тут дроселювання відбувається при протитиску 5бар абс (див. дані по потоках у табл.2). Парова турбіна Т може пускати в хід одну або декілька робочих машин М (насос, компресор) потужністю близько

2,7МВт. Насичена пара направляється в основному у випарник S першої колони (потік 5). Надлишок насиченої пари 4 відводиться в парову мережу N.

На фіг.3 приведений третій приклад. Дроселювання відбувається при протитиску 17бар абс (див. дані по потоках у табл.3). Парова турбіна Т надає руху генератору G для вироблення електричної енергії (наприклад, 400В) потужністю близько 3,8МВт. Велика частина насиченої пари 3 подається в парову мережу N (потік 4). Частина парового потоку 5 використовується в одному або декількох інжекторах (І). У даному прикладі інжектована пара використовується для нагрівання випарника колони К і одночасно потік, який витікає з випарника, охолоджується в приєднаному апараті В. Конденсат при цьому відводиться з водою W, використовуюваною в процесі.

Таблиця 1

Потік №		1	2	3	4	5	6
Витрата	т/год	52,3	2,6	49,7	9,3	59	59
Тиск	бар _{абс}	53	21	21	41	21	21
Температура	°C	268	215	215	400	242	215
		г	р	г	г	г	р

г - газ, р - рідина

Таблиця 2

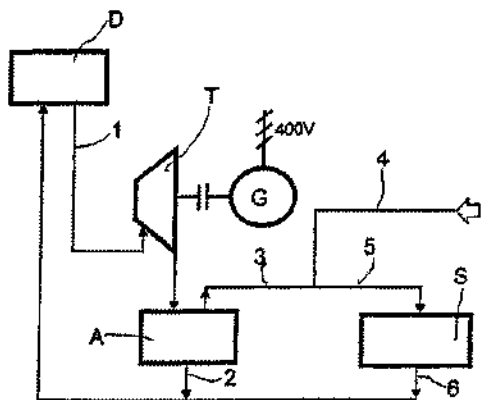
Потік №		1	2	3	4	5	6
Витрата	т/год	31,4	2,8	28,6	12,3	16	16
Тиск	бар _{абс}	53	5	5	5	5	5
Температура	°C	268	152	152	152	152	152
		г	р	г	г	г	р

г - газ, р - рідина

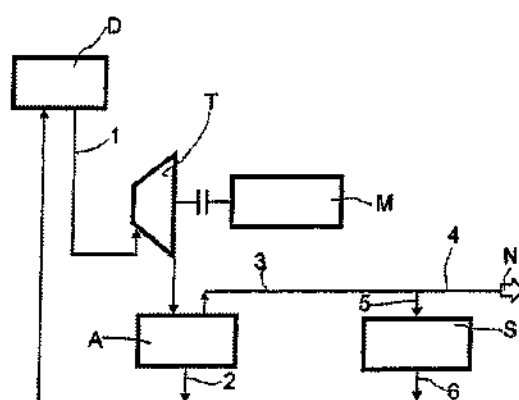
Таблиця 3

Потік №		1	2	3	4	5	6
Витрата	т/год	83,7	4,8	78,9	63,4	15,5	
Тиск	бар _{абс}	53	17	17	17	17	
Температура	°C	268	204	204	204	204	
		г	р	г	г	г	

г - газ, р - рідина



Фіг. 1



Фіг. 2

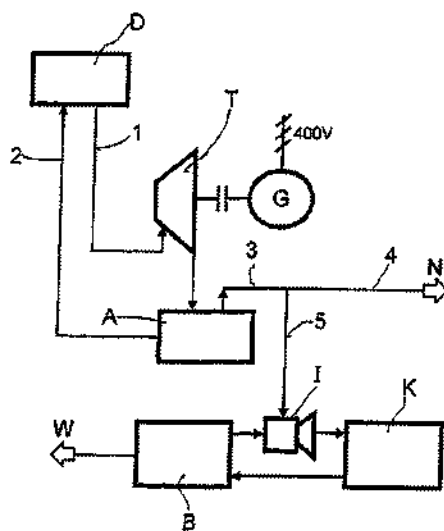


Fig. 3