(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) **1-0027644**

(51)[7] **C07C 1/20**; C07C 11/167

(13) **B**

(21) 1-2017-01155
(22) 17/09/2015
(86) PCT/EP2015/071361 17/09/2015
(87) WO2016/042095 24/03/2016
(30) 1458859 19/09/2014 FR
(45) 25/03/2021 396
(43) 25/08/2017 353A

(73) 1. IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)
1 & 4 avenue du Bois-Préau F-92852 Rueil-Malmaison, France
2. COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN (FR)
12 cours Sablon, F-63000 Clermont-Ferrand, France
3. MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. (CH)
Route Louis Braille 10, CH-1763 Granges-Paccot, SWITZERLAND
(72) DASTILLUNG, Rejane (FR); FISCHER, Beatrice (FR); JACQUIN, Marc (FR); HUYGHE, Raphael (FR).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT BUTAĐIEN TỪ LIỆU CẤP ETANOL

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất butađien từ liệu cấp etanol có ít nhất 80% khối lượng etanol, bao gồm ít nhất bước A) dùng để chuyển hóa etanol thành axetalđehyt A), bước B) dùng để chuyển hóa hỗn hợp etanol/axetalđehyt thành butađien, bước C1) dùng để xử lý hyđro, bước D1) dùng để chiết butađien, bước tinh chế butađien thứ nhất D2), bước tinh chế butađien tiếp theo D3), bước xử lý dòng thoát E1), bước E2) dùng để loại bỏ các tạp chất và các dầu nâu và bước F) dùng để rửa bằng nước.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất butađien từ etanol vận hành trong quy trình hai bước phản ứng: bước phản ứng thứ nhất tạo ra axetalđehyt, và bước thứ hai tạo ra butađien từ hỗn hợp gồm etanol và axetalđehyt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các quy trình sản xuất butađien từ etanol đã được phát triển, cụ thể là bởi người Nga, dựa trên công trình nghiên cứu của Lebedev vào những năm 1920 (quy trình với 1 bước phản ứng), và bởi người Mỹ trong Thế chiến thứ hai từ công trình nghiên cứu của Ostromilenski (quy trình với 2 bước phản ứng: bước loại nước của etanol để tạo ra axetalđehyt, tiếp đó là bước tạo ra butađien từ hỗn hợp etanol/axetalđehyt). Quy trình với 2 bước phản ứng này cho phép có thể có hiệu suất tốt hơn một chút, đã được triển khai ở Mỹ vào những năm 1940. Tất cả các quy trình kiểu này đã không được áp dụng từ lâu, chủ yếu vì lý do kinh tế.

Quy trình sản xuất theo kiểu Lebedev hoặc Ostromilenski, đều có mức độ chuyển hoá trên mỗi lần hầu hết dưới 50%, dường như là liên quan đến việc phải tái tuần hoàn nhiều, và khó điều chỉnh được một cách chính xác tỷ lệ etanol/axetalđehyt ở cửa vào thiết bị phản ứng thứ hai.

Một vấn đề nữa của quy trình này là việc tạo ra rất nhiều loại tạp chất khác nhau: không chỉ các hyđrocacbon no, không no và thơm, mà cả các sản phẩm chứa oxy (như rượu, phenol, alđehyt, keton, axit, este, ete hoặc axetal).

Các sản phẩm phụ nhất định, cả khí lẫn lỏng trong các điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường, được tạo ra với những lượng đáng kể. Các sản phẩm phụ dạng khí có thể được kể đến bao gồm hyđro, cacbon monoxit, cacbon đioxit, C_1-C_4alkan và các olefin, và metyl etyl ete. Các sản phẩm phụ dạng lỏng có thể được kể đến bao gồm các penten, pentađien, đietyl ete, etyl vinyl ete, hexen, hexađien, butanal, crotonalđehyt, etyl axetat, đietyl axetal, butanol, hexanol và axit axetic. Các sản phẩm phụ dạng khí và dạng lỏng này không chỉ ảnh hưởng đến việc tạo ra butađien

đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật, mà còn làm giảm hiệu suất tổng thể của quy trình này bởi vì việc tái tuần hoàn chúng vào bước phản ứng cùng với etanol và axetalđehyt. Việc chiết các sản phẩm phụ này làm phức tạp đáng kể quy trình tách.

Các sản phẩm phụ khác được tạo ra với những lượng nhỏ. Trong phần mô tả dưới đây, thuật ngữ "dầu nâu" sẽ được sử dụng để chỉ chung cho hàng nghìn hyđrocacbon và hợp chất chứa oxy đã được tạo ra trong các bộ phận phản ứng có điểm sôi nằm trong khoảng từ điểm sôi của etanol lên tới 600°C. Các dầu nâu này có tính chất đặc biệt là tan trong etanol nhưng không tan trong nước. Đặc biệt là khi không được pha loãng bởi một lượng dư etanol, thì chúng có thể gây tắc nghẽn và làm kẹt thiết bị. Hơn thế nữa, các dầu nâu này gây bất lợi trong cột chưng cất dùng để tách nước được tạo ra bởi phản ứng và etanol chưa chuyển hoá. Cụ thể là, các dầu nâu này tan trong dòng thoát nước-etanol khi nạp vào cột chưng cất nêu trên, và không tan trong phần cặn được cấu thành chủ yếu bởi nước. Do đó, sự tách pha xảy ra trong cột này, làm giảm một cách đáng kể hiệu suất tách. Khó có thể loại bỏ được các dầu nâu này ra khỏi quy trình bởi vì chúng được cấu thành bởi hàng nghìn hợp chất có các tính chất hoá lý rất khác nhau. Do đó, sự tích tụ của phân đoạn dầu nâu trong quy trình, dẫn đến việc làm giảm hiệu suất hoạt động của nó sau vài ngày hoặc cùng lắm vài tuần, và cần phải thanh lọc định kỳ các dòng nhất định. Việc thất thoát etanol và axetalđehyt dẫn đến việc làm giảm hiệu suất tổng thể của quy trình với chi phí hiện tại không thể chấp nhận được.

Do có nhiều tạp chất đã được tạo ra bởi quy trình này, nên việc tinh chế butađien là phức tạp. Nó đòi hỏi sự kết hợp của nhiều công đoạn đơn nhất như rửa, chưng cất thông thường và cất chiết. Các giải pháp kỹ thuật đã biết khuyến cáo việc sử dụng các kỹ thuật cất chiết nhờ sử dụng dung môi, bis(2-cloetyl)ete (Chlorex), hiện tại đã bị cấm bởi vì độc tính cao của nó. Cần lưu ý rằng các yêu cầu kỹ thuật hiện tại đối với butađien là cực kỳ nghiêm ngặt do tính nhạy của các chất xúc tác trùng hợp butađien. Việc áp dụng lại các giải pháp kỹ thuật đã biết gồm nhiều công đoạn đơn nhất do vậy có thể không đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật hiện tại. Ví dụ, các yêu cầu kỹ thuật đối với axetalđehyt trong butađien hiện tại đã được thay đổi từ 1000ppm xuống còn nhỏ hơn 10ppm.

Ấn phẩm "Synthetic Rubber", chapter 4 (W.J. Toussaint and J. Lee Marah) đưa ra một tổng quan về quy trình được phát triển bởi Carbide và Carbon; các bước chính được tóm tắt dưới đây.

Etanol thu được từ bước xử lý dòng thoát được chuyển hóa thành dòng thoát etanol/axetalđehyt ở bước phản ứng thứ nhất. Bước này cũng tạo ra dòng thoát khí hyđro. Sau đó, dòng thoát etanol/axetalđehyt được xử lý ở bước xử lý dòng thoát, và có thể trước đó đã được chuyển đến bước chiết butađien để tách dòng thoát etanol và dòng thoát axetalđehyt. Dòng thoát etanol/axetalđehyt chứa một lượng lớn axetalđehyt (khoảng 20% khối lượng), nó dễ bay hơn nhiều so với etanol, và do vậy dễ bị cuốn theo hơn trong dòng thoát khí này.

Dòng thoát hyđro được xử lý ở bước rửa bằng nước có thể được sử dụng để thu hồi etanol và axetalđehyt đã bị cuốn theo cùng với hyđro. Việc rửa có hiệu quả, cho phép hiệu suất tổng thể của thiết bị không bị giảm do lượng thất thoát etanol và axetalđehyt, đòi hỏi phải sử dụng ít nhất 2 tấn nước cho một tấn butađien được sản xuất hoặc tương đương khoảng 5 tấn nước cho một tấn axetalđehyt và etanol được thu hồi. Nước rửa này sau đó phải được xử lý ở bước xử lý dòng thoát. Do vậy, việc thu hồi các vi lượng etanol và axetalđehyt làm tăng đáng kể kích thước của thiết bị và mức tiêu thụ năng lượng của quy trình này. Độ tinh khiết của hyđro là khoảng 99%mol hoặc 90% khối lượng.

Bước phản ứng thứ hai dùng để chuyển hoá hỗn hợp etanol/axetalđehyt thành butađien được cấp etanol và axetalđehyt thu được từ bước xử lý dòng thoát. Nó tạo ra dòng thoát lỏng và dòng thoát khí. Việc tách các sản phẩm thu được từ bước phản ứng thứ nhất ở bước xử lý các dòng thoát dùng để trộn chúng một lần nữa ở cửa vào bước phản ứng thứ hai kéo theo việc làm tăng kích thước của thiết bị và mức tiêu thụ năng lượng của quy trình này.

Theo các giải pháp kỹ thuật đã biết, dòng thoát khí thu được từ bước phản ứng thứ hai được rửa bằng các dòng thoát giàu etanol nhưng không tinh khiết, dẫn đến việc đòi hỏi bước chiết butađien và bước xử lý các sản phẩm phụ dạng khí làm tăng quá mức kích thước của thiết bị, và cũng vậy đối với bước xử lý các dòng thoát.

Các dòng thoát từ bước phản ứng thứ hai được xử lý ở bước chiết butađien, bước này cũng được cấp một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước phản ứng thứ nhất. Bước này có ít nhất một bộ phận rửa khí-lỏng và một bộ phận chưng cất. Bước chiết này tạo ra dòng thoát butađien thô, các sản phẩm dạng khí, và dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước. Dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước này có thể được tái tuần hoàn vào đỉnh của bộ phận rửa khí-lỏng của bước này. Tuy nhiên, việc tái tuần hoàn này có vấn đề vì sự có mặt của nước trong etanol làm giảm độ tan của butađien. Do vậy, lưu lượng của các chất lỏng cần phải được tăng lên nhằm chiết một lượng butađien tương đương ra khỏi dòng khí đã được rửa để bù đắp cho sự giảm độ tan.

Butađien chưa được tinh chế được rửa bằng nước ở bước tinh chế thứ nhất, sau đó được tinh chế ở bước tinh chế tiếp sau, bằng cách cất chiết nhờ sử dụng dung môi loại bis(2-cloetyl)ete (Chlorex) không kể những dung môi khác. Nước thu được từ việc rửa butađien chưa được tinh chế được xử lý ở bước xử lý dòng thoát và các tạp chất thu được từ quá trình tinh chế tiếp sau được loại bỏ ra khỏi quy trình này.

Bước tinh chế butađien thứ nhất có thể được sử dụng để loại bỏ axetalđehyt có mặt trong butađien chưa được tinh chế thu được từ bước chiết butađien. Tuy nhiên, do các yêu cầu kỹ thuật được đòi hỏi đối với carbonyl trong butađien vào những năm 1960 là khác với hiện tại, nên lưu lượng của nước cấp vào bước tinh chế butađien thứ nhất đã được tăng lên một cách đáng kể nhằm đạt được các yêu cầu kỹ thuật hiện tại. Dòng thoát nước thải đã được tạo ra như vậy được chuyển tới bước xử lý nước thải, và việc tuân thủ các yêu cầu kỹ thuật như vậy dẫn đến việc làm tăng đáng kể kích thước của thiết bị và mức tiêu thụ năng lượng. Ngoài ra, việc tăng lưu lượng của nước rửa để phù hợp với các yêu cầu kỹ thuật cũng dẫn đến các vấn đề về sự phân lớp butađien/nước trong cột rửa này.

Bước xử lý dòng thoát cho phép khởi đầu từ các dòng thoát đã được xử lý khác nhau, dòng thoát axetalđehyt, dòng thoát etanol, dòng thoát nước, dòng thoát sản phẩm phụ dạng lỏng và tùy ý dòng thoát dầu nâu có thể được tách ra. Bước này nói chung bao gồm hai hoặc ba cột chưng cất. Liệu cấp etanol cho quy trình này được cấp vào bước xử lý dòng thoát ở mức chưng cất etanol/nước.

Dòng thoát dầu nâu có thể được tạo ra ở bước này được loại bỏ ra khỏi quy trình này hoặc được xử lý ở bước xử lý đặc biệt các sản phẩm phụ dạng lỏng và các dầu nâu để tạo ra các dòng thoát dễ nâng cấp khác nhau, như dòng thoát giàu etyl axetat hoặc thực tế là dòng thoát giàu hexađien và nhằm mục đích làm giảm đến mức tối thiểu lượng thất thoát etanol và axetalđehyt cùng các sản phẩm phụ dạng lỏng và các dầu nâu.

Tính phức tạp của việc tái tuần hoàn giữa các công đoạn đơn nhất khác nhau của bước xử lý dòng thoát khiến cho bước này khó vận hành. Hơn thế nữa, sự tách pha xảy ra trong các cột, cụ thể là các dầu nâu, là vấn đề không chỉ liên quan đến việc vận hành, mà còn làm tăng quá mức kích thước của thiết bị.

Các sản phẩm phụ dạng khí được xử lý ở bước xử lý các sản phẩm phụ dạng khí trong đó chúng được rửa bằng dòng nước mà sau đó nó được xử lý ở bước xử lý dòng thoát.

Patent Mỹ số 1977750 mô tả các bước chuyển hóa etanol thành axetalđehyt và xử lý hyđro. Etanol được chuyển hóa không hoàn toàn trong bộ phận có xúc tác. Dòng thoát, mà được cấu thành chủ yếu bởi etanol, axetalđehyt và hyđro, được làm lạnh trong thiết bị ngưng tụ bằng nước, sau đó trong thiết bị ngưng tụ được cấp nước muối, trước khi được rửa bằng nước. Các dòng thoát lỏng đã thu gom trong ba công đoạn đơn nhất này được gộp lại và được chưng cất để thu hồi axetalđehyt và etanol chưa được chuyển hóa.

Patent Mỹ số 2249847 mô tả các bước chuyển hóa etanol thành axetalđehyt, và xử lý các dòng thoát trong trường hợp quy trình tạo ra duy nhất axetalđehyt và các sản phẩm phụ của nó. Cụ thể, nó mô tả tầm quan trọng của việc đưa liệu cấp etanol vào trống ngưng hồi lưu của cột chưng cất etanol/nước của bước xử lý dòng thoát, là một thực tế được sao chép trong tất cả các ấn phẩm tiếp theo.

Patent Mỹ số 2403741 mô tả các bước chuyển hóa etanol thành axetalđehyt, chuyển hóa hỗn hợp etanol/axetalđehyt thành butađien, xử lý hyđro, chiết butađien, tinh chế butađien lần thứ nhất, và xử lý các dòng thoát. Nó mô tả tầm quan trọng của việc sử dụng dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước phản ứng thứ nhất để

tiến hành bước chiết butađien có trong dòng thoát hơi thu được từ bước phản ứng thứ hai.

Patent Mỹ số 2403742 mô tả các bước chuyển hóa etanol thành axetalđehyt, chuyển hóa hỗn hợp etanol/axetalđehyt thành butađien, xử lý hyđro, chiết butađien, tinh chế butađien lần thứ nhất, và xử lý các dòng thoát. Nó mô tả sự khó khăn trong việc tái tuần hoàn dòng thoát axetalđehyt thu được từ bước xử lý các dòng thoát vào bước phản ứng thứ hai, cụ thể là do sự có mặt của đietyl ete tạo ra một hỗn hợp đồng sôi cùng với axetalđehyt. Bước xử lý các dòng thoát do vậy phải sử dụng cột chưng cất trung gian nằm giữa cột tạo ra axetalđehyt và cột tạo ra etanol để loại bỏ các sản phẩm phụ dạng lỏng. Thực tế này cũng thấy được trong tất cả các ấn phẩm tiếp theo.

Các patent Mỹ số 2403743, 2393381 và 2395057 mô tả các hệ thống khác nhau của bước xử lý các dòng thoát và sự có mặt tùy ý của bước xử lý các sản phẩm phụ dạng lỏng và các dầu nâu nhằm làm giảm đến mức tối thiểu lượng thất thoát etanol và axetalđehyt. Các ấn phẩm này đã cho thấy rằng nếu không thực hiện theo các giải pháp của các sáng chế được đề xuất này, thì độ tinh khiết của dòng thoát axetalđehyt thu được từ bước xử lý các dòng thoát có thể sẽ giảm xuống dưới 50% khối lượng, dẫn đến các vấn đề nghiêm trọng khi dòng thoát này được tái tuần hoàn vào bước phản ứng thứ hai. Các sáng chế đã được đề xuất này có thể được sử dụng để tạo ra dòng thoát axetalđehyt/etanol thu được từ bước xử lý dòng thoát với độ tinh khiết trên 80% khối lượng, và trong trường hợp tốt nhất là 93% khối lượng. Tuy nhiên, các hành trình tách đã được đề xuất này là rất khó vận hành và tiêu tốn năng lượng vì cần phải tái tuần hoàn nhiều giữa các công đoạn đơn nhất khác nhau.

Patent Mỹ số 2409250 (Carbide and Carbon, 1944) mô tả các bước tinh chế liên tiếp (chiết, tinh chế lần thứ nhất và tinh chế tiếp theo butađien bằng cách siêu chưng cất phân đoạn). Butađien dù được tạo ra với độ tinh khiết 98,7%, nhưng phải trả giá về sự giảm hiệu suất đáng kể. Để hạn chế việc này, các sản phẩm đỉnh cột từ các cột tinh chế butađien bằng cách siêu chưng cất được rút ra và được tái tuần hoàn một phần vào bước chiết butađien. Việc tái tuần hoàn đáng kể này, cụ thể là tái tuần hoàn dòng butan/butađien nhằm mục đích loại bỏ các chất không ngưng tụ, liên quan đến việc tăng quá mức kích thước của thiết bị.

Trong patent Mỹ số 2439587, Koppers đề xuất sự cải tiến đối với quy trình Carbide và Carbon, bao gồm việc thu hồi sản phẩm phụ etyl axetat và tái tuần hoàn nó vào bước phản ứng thứ hai. Các công đoạn tách là phức tạp và khó điều chỉnh do chúng sử dụng, ví dụ, các dòng bên, các quá trình lắng gạn, các quá trình làm sạch và rửa bằng nước, và gây ra các lượng thất thoát lớn của etanol và axetalđehyt.

Patent Mỹ số 1948777 (Carbide and Carbon, 1931) mô tả chi tiết bước tiếp theo dùng để tinh chế butađien bằng cách cất chiết nhờ sử dụng các dung môi khác nhau, bao gồm Chlorex. Bằng cách hạn chế lượng thất thoát butađien ở đầu cột, tức là nồng độ 0,2% butađien trong phần cất, độ tinh khiết của butađien thu được ở đáy chỉ là 70%, trong khi mong muốn có được butađien tinh khiết hơn ở đáy, tức là 99%, lượng thất thoát butađien trong phần cất đỉnh tháp lớn hơn nhiều, với nồng độ butađien trong phần cất là 30%. Do vậy, butađien có độ tinh khiết cao được tạo ra cùng với sự trả giá về việc giảm hiệu suất tổng thể của thiết bị.

Hiệu suất tổng thể theo các giải pháp kỹ thuật đã biết là thấp do dòng thoát axetalđehyt được tái tuần hoàn vào bước phản ứng thứ hai không tinh khiết và do etanol và axetalđehyt thất thoát.

Mặc dù các nguồn cung cấp butađien chủ yếu hiện tại là từ dầu, nhưng sự cạn kiệt của các mỏ dầu trong tương lai đã đòi hỏi việc cần phải xem xét lại một cách toàn diện quy trình cũ này nhằm cho phép butađien được tạo ra từ một nguồn cung cấp khác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất butađien từ liệu cấp etanol có ít nhất 80% khối lượng etanol bao gồm ít nhất:

A) bước chuyển hóa etanol thành axetalđehyt, có ít nhất một bộ phận phản ứng được cấp ít nhất một phần của dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1), được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 500°C với sự có mặt của chất xúc tác, và bộ phận tách dùng để tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên thành ít nhất

một dòng thoát hyđro ở dạng khí và một dòng thoát etanol/axetalđehyt ở dạng lỏng;

B) bước chuyển hóa thành butađien, có ít nhất một bộ phận phản ứng được cấp ít nhất một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A), chất lỏng giàu etanol thu được từ bước C1), một phần của dòng thoát giàu axetalđehyt thu được từ bước E1), được vận hành với sự có mặt của chất xúc tác, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 400°C, và ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, các lưu lượng cấp được điều chỉnh để sao cho tỷ lệ mol etanol/axetalđehyt ở cửa vào của bộ phận phản ứng nêu trên nằm trong khoảng từ 1 đến 5, và bộ phận tách dùng để tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên thành ít nhất một dòng thoát khí và một dòng thoát lỏng;

C1) bước xử lý hyđro, có ít nhất một bộ phận nén dùng để nén dòng thoát hyđro thu được từ bước A) tới áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, và bộ phận rửa khí-lỏng được cấp, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến -30°C, một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước E1) và một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A), và được cấp, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 60°C, dòng thoát hyđro đã được nén nêu trên, và tạo ra ít nhất một dòng thoát giàu etanol lỏng và một dòng thoát hyđro đã được tinh chế;

D1) bước chiết butađien, có ít nhất một bộ phận nén dùng để nén dòng thoát khí thu được từ bước B) tới áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, bộ phận rửa khí-lỏng bao gồm cột rửa được cấp ở đỉnh, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến -20°C, dòng etanol được cấu thành bởi liệu cấp etanol dùng cho quy trình này và/hoặc một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước E1) và được cấp ở đáy dòng thoát khí thu được từ bước B) và được làm lạnh, và bộ phận chưng cất được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1MPa, được cấp ít nhất dòng thoát lỏng thu được từ bước B) và dòng thoát lỏng từ bộ phận rửa khí-lỏng, bước D1) này tạo ra ít nhất một dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí, một dòng thoát butađien chưa được tinh chế và một dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước;

D2) bước tinh chế butađien thứ nhất có ít nhất một bộ phận rửa khí-lỏng có đáy của nó được cấp dòng thoát butađien chưa được tinh chế thu được từ bước D1) và đỉnh của nó được cấp dòng nước mà có thể là dòng nước có nguồn gốc nằm ngoài quy trình sản xuất butađien nêu trên và/hoặc một phần của dòng thoát nước thu được từ bước E1), bộ phận rửa này tạo ra dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ ở đỉnh và dòng thoát nước thải từ đáy;

D3) bước tinh chế butađien tiếp theo được cấp ít nhất dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ thu được từ bước D2), và tạo ra ít nhất một dòng thoát butađien đã được tinh chế;

E1) bước xử lý dòng thoát được cấp ít nhất dịch tàn dư nước/etanol/axetalđehyt thu được từ bước E2), và tạo ra ít nhất một dòng thoát giàu etanol, một dòng thoát giàu axetalđehyt và một dòng thoát giàu nước;

E2) bước loại bỏ các tạp chất và các dầu nâu, được cấp ít nhất dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1), và dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1), và tạo ra ít nhất một dịch tàn dư nước/etanol/axetalđehyt, một dòng thoát dầu nâu nhẹ và một dòng thoát dầu nâu nặng;

F) bước rửa bằng nước được cấp dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí thu được từ bước D1), cũng như một phần của dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1) và tạo ra ít nhất một dòng thoát nước chứa rượu.

Người nộp đơn đã tìm ra giải pháp kết hợp các công đoạn đơn nhất có thể sử dụng được để khắc phục nhiều nhược điểm của các giải pháp kỹ thuật đã biết. Cụ thể, giải pháp kết hợp các công đoạn đơn nhất theo sáng chế có thể được sử dụng để loại bỏ các tạp chất dạng khí, các tạp chất dạng lỏng và các dầu nâu đồng thời làm giảm đến mức tối thiểu lượng thất thoát etanol và axetalđehyt, nhờ đó cải thiện hiệu suất tổng thể của thiết bị đồng thời với việc giảm lưu lượng nước tổng thể cần thiết cho bước tách và tạo ra butađien rất tinh khiết. Sự giảm đáng kể lưu lượng nước tổng thể đồng nghĩa với việc mức tiêu thụ năng lượng của quy trình này có thể được giảm, cùng với kích thước của thiết bị tách.

Liệu cấp

Liệu cấp etanol được sử dụng trong quy trình theo sáng chế có thể có nguồn gốc bất kỳ bao gồm các nguyên liệu hóa thạch, thực vật hoặc động vật, và đặc biệt là từ các quy trình sản xuất etanol từ nguyên liệu thực vật. Liệu cấp này có ít nhất 80% khối lượng etanol, tốt hơn là ít nhất 90% khối lượng, và tốt hơn là ít nhất 93% khối lượng. Tốt nhất là, liệu cấp etanol này thỏa mãn các yêu cầu kỹ thuật đối với nhiên liệu etanol EN 15376.

Bước A) dùng để chuyển hóa etanol thành axetalđehyt

Theo sáng chế, bước A) dùng để chuyển hóa etanol thành axetalđehyt có ít nhất một bộ phận phản ứng được cấp ít nhất một phần của dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1), tốt hơn nếu phần này cấu thành ít nhất 10% lưu lượng của dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1), và tùy ý có lợi, nếu được cấp ít nhất là một phần của liệu cấp etanol, và bộ phận tách dùng để tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên thành ít nhất một dòng thoát hyđro ở dạng khí và một dòng thoát etanol/axetalđehyt ở dạng lỏng.

Bộ phận phản ứng nêu trên có thể được sử dụng để chuyển hóa etanol thành axetalđehyt với sự có mặt của chất xúc tác, tốt hơn nếu là hỗn hợp gồm crom oxit và đồng oxit, hoặc chất xúc tác thích hợp khác bất kỳ. Các chất xúc tác này là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Bộ phận phản ứng nêu trên được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5MPa, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3MPa, và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 500°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 250°C đến 300°C.

Tốt hơn là, mức độ chuyển hóa etanol nằm trong khoảng từ 30% đến 40%, với độ chọn lọc đối với axetalđehyt nằm trong khoảng từ 85% đến 100%, tốt hơn là độ chọn lọc đối với axetalđehyt nằm trong khoảng từ 90% đến 95%. Dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên cũng bao gồm các sản phẩm phụ như crotonalđehyt, butyralđehyt, đietylaxetal, etyl axetat và axit axetic.

Bộ phận tách này sử dụng phương tiện tách khí-lỏng đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt hơn là, sử dụng bộ tách khí-lỏng

vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3MPa và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 60°C.

Bước B) dùng để chuyển hóa hỗn hợp etanol/axetalđehyt thành butađien

Theo sáng chế, bước B) dùng để chuyển hóa thành butađien có ít nhất một bộ phận phản ứng được cấp ít nhất một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A), dòng thoát giàu etanol lỏng thu được từ bước C1), một phần của dòng thoát giàu axetalđehyt thu được từ bước E1) và có lợi nếu và tùy ý được cấp dòng giàu etanol thu được từ bước E1), và bộ phận tách dùng để tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng thành ít nhất một dòng thoát khí và một dòng thoát lỏng. Bộ phận phản ứng này cũng có thể được cấp dòng axetalđehyt từ bên ngoài.

Lưu lượng của các dòng cấp khác nhau vào bộ phận phản ứng của bước B) được điều chỉnh sao cho tỷ lệ mol giữa etanol và axetalđehyt ở cửa vào của bộ phận phản ứng nằm trong khoảng từ 1 đến 5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 3,5, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2 đến 3 và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 2,4 đến 2,7.

Bộ phận phản ứng nêu trên có thể được sử dụng dùng để chuyển hóa một phần của hỗn hợp etanol/axetalđehyt thành ít nhất là butađien. Độ chọn lọc của quá trình chuyển hóa của hỗn hợp etanol/axetalđehyt tốt hơn là lớn hơn 60%, tốt hơn nữa là lớn hơn 70%, tốt nhất là lớn hơn 80%. Thuật ngữ "độ chọn lọc" chỉ tỷ lệ mol giữa lưu lượng của butađien trong dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên và lưu lượng của etanol và axetalđehyt bị tiêu thụ trong bộ phận phản ứng nêu trên. Mức độ chuyển hóa của quá trình chuyển hóa của hỗn hợp etanol/axetalđehyt tốt hơn là lớn hơn 30%, tốt hơn nữa là lớn hơn 40%, tốt hơn nếu lớn hơn 47%. Thuật ngữ "mức độ chuyển hóa" chỉ tỷ lệ mol giữa lưu lượng của etanol và axetalđehyt trong dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên và lưu lượng của etanol và axetalđehyt trong dòng cấp vào bộ phận phản ứng nêu trên. Nó được vận hành với sự có mặt của chất xúc tác, có lợi nếu chất xúc tác được mang trên silic oxit được chọn từ nhóm được cấu thành bởi các chất xúc tác bao gồm tantan oxit, zirconi hoặc colombium, tốt hơn là chứa 2% tantan oxit (xem, ví dụ, Corson, Jones, Welling, Hincbley, Stahly, Ind. Eng Chem.

1950, 42, 2, 359-373). Bộ phận phản ứng này được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 400°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 320°C đến 370°C, và ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5MPa, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3MPa.

Tốt hơn là, khoảng 65% tới 80% axetalđehyt được chuyển hóa trong bộ phận phản ứng này. Dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên do vậy vẫn bao gồm etanol. Nhiều tạp chất có thể được tạo ra cùng với butađien, bao gồm etylen, propylen, đietyl ete (DEE), etyl axetat, butanol, hexanol, buten, penten, pentađien, hexen và hexađien.

Bộ phận phản ứng nêu trên được cấp dòng thoát axetalđehyt thu được từ bước E1) dùng để xử lý các dòng thoát, tỷ lệ giữa etanol và axetalđehyt ở cửa vào bộ phận này được điều chỉnh bằng cách kiểm soát phần dòng thoát etanol thu được từ bước E1) cấp vào bước A), và nhờ vậy tạo ra axetalđehyt. Thực tế, phần còn lại của dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1) được cấp vào bước C1) dùng để xử lý hyđro và, sau khi rửa dòng thoát hyđro, tạo ra dòng thoát giàu etanol lỏng thu được từ bước C1) mà nó được cấp vào bước B). Tuy nhiên, dòng thoát giàu etanol lỏng thu được từ bước C1) chỉ chứa rất ít axetalđehyt. Do vậy, việc kiểm soát tỷ lệ giữa etanol và axetalđehyt ở cửa vào của bộ phận phản ứng nêu trên là dễ dàng đối với quy trình theo sáng chế.

Bộ phận tách này sử dụng phương tiện tách khí-lỏng đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt hơn là, bộ tách khí-lỏng được sử dụng được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,3MPa và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 60°C.

Bước C1) dùng để xử lý hyđro

Theo sáng chế, bước xử lý hyđro C1) có ít nhất một bộ phận nén được cấp dòng thoát hyđro thu được từ bước A), và bộ phận rửa khí-lỏng được cấp một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước E1) và một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A), và tạo ra ít nhất một dòng thoát giàu etanol

lỏng và một dòng thoát hyđro đã được tinh chế. Tốt hơn là, bước C1) này không được cấp dòng khác bất kỳ.

Phần nêu trên của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A) nằm trong khoảng từ 0 đến 100%. Việc sử dụng một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt cho phép lưu lượng của phần dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1) có thể được giảm.

Bước C1) này có thể được sử dụng để tạo ra dòng thoát hyđro đã tinh chế có độ tinh khiết cao, tức là có ít nhất 90%mol hyđro, tốt hơn là 99%mol hyđro, tốt hơn nếu có 99,8%mol hyđro. Dòng thoát hyđro đã tinh chế này cũng bao gồm các vi lượng của nước và etanol. Bước này cũng có thể được sử dụng để thu hồi etanol và axetalđehyt có trong dòng thoát hyđro thu được từ bước A), nhờ đó khiến cho chúng được tái tuần hoàn và tối đa hóa hiệu suất tổng thể của quy trình này.

Việc sử dụng một phần của dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1) và một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A) thay cho nước như trong trường hợp theo các giải pháp kỹ thuật đã biết cho phép tổng lưu lượng nước dịch chuyển trong quy trình có thể được giảm. Do vậy, tổng lưu lượng nước cấp cho bước E1) và E2) dùng để xử lý các dòng thoát được giảm, nhờ đó làm giảm kích thước của thiết bị và chi phí tiêu thụ trong các bước E1) và E2). Ngoài ra, như đã nêu trên, dòng thoát giàu etanol lỏng thu được từ bước C1) có thể được sử dụng để cấp trực tiếp cho bước chuyển hóa butađien B) mà không cần xử lý ở bước xử lý dòng thoát E1).

Người nộp đơn đã phát hiện ra rằng, trong quy trình theo sáng chế, để rửa axetalđehyt thì etanol là một dung môi tốt hơn nhiều so với nước, tương đương với việc kích thước của thiết bị được sử dụng ở bước C1) theo sáng chế có thể được giảm so với các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Dòng thoát hyđro thu được từ bước A) được nén trong bộ phận nén tới áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, có lợi nếu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,7MPa, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,68MPa. Ảnh hưởng của quá trình này một mặt là để làm giảm lưu lượng thể tích của khí, và mặt khác là để cải thiện hiệu quả của quá trình rửa phía sau.

Tiếp đó, dòng thoát hyđro đã nén này được làm nguội xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 60°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30°C đến 40°C, sau đó được cấp vào phần đáy của cột rửa của bộ phận rửa trong đó nó được cho tiếp xúc với phần nêu trên của dòng thoát etanol thu được từ bước E1) và phần nêu trên của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A), các phần này được cấp một cách tương ứng ở đỉnh và vào điểm giữa của cột rửa. Cả hai phần này được làm lạnh xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến -30°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0°C đến -15°C, trước khi được cấp vào cột rửa. Có lợi nếu, dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1) được cấp ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của phần nêu trên của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A), nhờ đó tạo ra một gradien nhiệt giữa đỉnh và đáy và hạn chế các lượng thất thoát dung môi trong dòng thoát hyđro đã tinh chế. Cột rửa khí-lỏng của bộ phận rửa có các đĩa hoặc vật liệu lỏng hoặc vật liệu nhồi cấu trúc.

Người nộp đơn đã phát hiện ra rằng sự có mặt của một lượng lớn etanol so với lượng nước trong bộ phận rửa cho phép việc nhiệt độ vận hành thấp có thể được áp dụng mà không có nguy cơ tạo ra các hyđrat trong cột này. Nhiệt độ thấp của các chất lỏng rửa và gradien nhiệt độ giữa đỉnh và đáy cho phép có thể đạt được việc thu hồi rất tốt axetalđehyt có mặt trong dòng thoát hyđro đã được nén, cùng với độ tinh khiết rất cao của dòng thoát hyđro đã được tinh chế rút ra từ đỉnh của bộ phận rửa nêu trên. Do vậy, lượng thất thoát axetalđehyt trong dòng thoát hyđro đã tinh chế là bằng không. Ngoài ra, lượng thất thoát etanol trong hyđro đã được tinh chế là rất thấp do nhiệt độ của etanol được đưa vào đỉnh của bộ phận rửa là thấp, nhờ vậy tránh được sự tạo thành hyđrat.

Bước C2) tùy ý dùng để xử lý lần cuối cùng dòng thoát hyđro

Có lợi, nếu bước xử lý hyđro cuối cùng C2) được tiến hành ở cuối bước C1). Bước C2) này có ít nhất một bộ phận rửa khí-lỏng được cấp dòng thoát hyđro đã được tinh chế thu được từ bước C1) và dòng thoát nước tinh khiết có nguồn gốc từ bên ngoài quy trình này hoặc dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1), và tạo ra dòng thoát hyđro đã được tinh chế và dòng thoát nước thải.

Bộ phận rửa nêu trên có ít nhất một cột rửa khí-lỏng được cấp ở đáy dòng thoát hyđro đã được tinh chế thu được từ bước C1), và dòng thoát đỉnh nước tinh khiết hoặc dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1) và tạo ra dòng thoát hyđro đã được tinh chế ở đỉnh và dòng thoát nước thải đáy.

Bước này có thể được sử dụng để thu hồi các vi lượng cuối của etanol có thể có mặt trong dòng thoát hyđro đã được tinh chế thu được từ C1). Bước C2) này, dù là tương tự với việc xử lý hyđro theo các giải pháp kỹ thuật đã biết, nhưng lại dùng nước với lưu lượng thấp hơn nhiều so với các giải pháp kỹ thuật đã biết này, dòng thoát hyđro cấp cho bước C2) đã được xử lý ở bước C1), và do vậy đã giải phóng toàn bộ axetalđehyt bị cuốn theo trong dòng thoát hyđro thu được từ bước A). Với các dấu diệu còn lại là tương đương, thì việc loại bỏ các vi lượng etanol bởi việc rửa bằng nước sẽ cần đến các lưu lượng thấp hơn so với việc loại bỏ các vi lượng axetalđehyt. Ngoài ra, do etanol khó bay hơi hơn so với axetalđehyt, trong cùng điều kiện vận hành, nên nó bị cuốn theo ở mức độ thấp hơn nhiều so với to axetalđehyt.

Bước chiết butađien D1)

Theo sáng chế, bước D1) dùng để chiết butađien có ít nhất một bộ phận nén, bộ phận rửa khí-lỏng và bộ phận chưng cất được cấp ít nhất là các dòng thoát dạng khí và dạng lỏng thu được từ bước B), dòng etanol được cấu thành bởi liệu cấp etanol của quy trình này và/hoặc một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước E1), và tạo ra ít nhất một dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí, một dòng thoát butađien chưa được tinh chế và một dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước.

Tốt hơn, nếu dòng etanol cấp cho bước D1) chứa etanol với lượng ít nhất là 80% khối lượng, tốt hơn là ít nhất là 90% khối lượng, và tốt hơn nếu ít nhất là 93% khối lượng. Dòng etanol cấp cho bước D1) có thể chứa metanol, nước, etyl axetat, butanol và hexanol. Tốt hơn là, dòng etanol cấp cho bước D1) chứa axetalđehyt với lượng nhỏ hơn 10% khối lượng, tốt hơn là nhỏ hơn 5% khối lượng, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1% khối lượng. Tốt hơn là, dòng etanol cấp cho bước D1) chứa nước với lượng nhỏ hơn 20% khối lượng nước, tốt hơn là nhỏ hơn 5% khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1% khối lượng.

Theo một phương án được ưu tiên, dòng etanol cấp cho bước D1) được cấu thành bởi liệu cấp etanol dùng cho quy trình. Một ưu điểm của phương án này đó là liệu cấp này không tạo ra các sản phẩm phụ từ các phản ứng trong các bước A) và B) và chúng được cô bởi sự tái tuần hoàn. Cụ thể, liệu cấp etanol này không chứa axetalđehyt, hoặc chỉ ở các mức vi lượng.

Theo một phương án được ưu tiên khác, dòng etanol nêu trên được cấu thành bởi một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước xử lý dòng thoát E1).

Việc sử dụng dòng etanol chứa ít hoặc không chứa axetalđehyt làm giảm đến mức tối thiểu sự cuốn theo của axetalđehyt trong dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí rút ra từ đỉnh của bộ phận rửa khí-lỏng, làm giảm các lượng thất thoát về hiệu suất tổng thể của quy trình này, cũng như lưu lượng cần thiết của nước rửa ở bước F).

Dòng thoát khí thu được từ bước B) được nén trong bộ phận nén tới áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,7MPa, và tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,5MPa. Ảnh hưởng của quá trình nén này một mặt là để làm giảm lưu lượng thể tích của khí, và mặt khác là để cải thiện hiệu quả của quá trình rửa phía sau. Tốt hơn là, dòng thoát khí đã được nén tiếp đó được làm nguội xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 60°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30°C đến 40°C.

Tốt hơn là, bộ phận rửa khí-lỏng của bước D1) có cột rửa có dòng cấp etanol ở đỉnh cấp cho bước D1), và dòng cấp đáy là dòng thoát khí đã được nén và làm nguội, và tạo ra các sản phẩm phụ dạng khí dưới dạng dòng thoát đỉnh và dòng thoát lỏng đáy mà nó được cấp vào bộ phận chưng cất của bước D1).

Dòng etanol cấp cho bước D1) được làm lạnh trước khi được cấp vào đỉnh của cột rửa khí-lỏng của bộ phận rửa ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến -20°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15°C đến 5°C. Vai trò của việc làm lạnh dòng etanol là để cải thiện tính năng của bộ phận rửa nhờ việc làm giảm đến mức tối thiểu sự cuốn theo của etanol và axetalđehyt trong dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí. Do vậy, toàn bộ butađien có mặt trong dòng thoát khí đã được làm lạnh và nén thu được từ bước B) được rửa và dòng hơi ra của các sản phẩm phụ rút ra từ đỉnh của bộ phận rửa khí-lỏng không có butađien.

Việc làm giảm đến mức tối thiểu sự cuốn theo axetalđehyt trong dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí có thể làm giảm một cách đáng kể lưu lượng nước được đòi hỏi ở bước F) dùng để rửa các sản phẩm phụ dạng khí bằng nước, nhằm mục đích thu hồi etanol và các vi lượng bất kỳ của axetalđehyt bị cuốn theo trong dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí rút ra từ đỉnh của bộ phận rửa etanol của bước D1).

Tốt hơn là, dòng etanol giàu butađien rút ra từ đáy của bộ phận rửa khí-lỏng của bước D1) cũng như dòng thoát lỏng thu được từ bước B) cấp cho bộ phận chưng cất của bước D1) dùng để tách dòng thoát hơi ở đỉnh gồm chủ yếu là butađien, còn được gọi là dòng thoát butađien chưa được tinh chế, và phần cặn etanol/axetalđehyt/nước từ đáy. Thuật ngữ "chủ yếu" có nghĩa là lượng butađien có trong dòng cấp vào bộ phận chưng cất lớn hơn 80%, tốt hơn là lớn hơn 90%, tốt hơn nữa là lớn hơn 95%, còn tốt hơn nữa là lớn hơn 98%, tốt nhất là lớn hơn 99% và có lợi nhất nếu toàn bộ butađien có trong dòng cấp nêu trên. Phần cặn etanol/axetalđehyt/nước này bao gồm etanol và axetalđehyt và cũng bao gồm nước được tạo ra ở bước B) và các sản phẩm phụ được tạo ra trong các bước A) và B) như, ví dụ, đietyl ete và etyl axetat và các dầu nâu. Sau đó, phần cặn etanol/axetalđehyt/nước cấp cho bước xử lý dòng thoát E2). Bộ phận chưng cất này được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,5MPa.

Giải pháp tái tuần hoàn và việc sử dụng các dòng bên ngoài (liệu cấp etanol, nước) theo sáng chế, và đặc biệt là dòng etanol đã được làm lạnh, cho phép lưu lượng của dòng thoát nước thải có thể được làm giảm đến mức tối thiểu, cùng với lưu lượng cần thiết để xử lý bởi các bộ phận E1) và E2). Do đó, quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để làm giảm đến mức tối thiểu lưu lượng của các dòng thoát cần xử lý ở bước xử lý dòng thoát.

Bước tinh chế butađien thứ nhất D2)

Bước tinh chế butađien thứ nhất D2) có ít nhất một bộ phận rửa khí-lỏng có đáy của nó được cấp dòng thoát butađien chưa được tinh chế thu được từ bước D1) và đỉnh của nó được cấp dòng nước mà có thể là dòng nước có nguồn gốc nằm ngoài

quy trình sản xuất butađien và/hoặc một phần của dòng thoát nước thu được từ bước E1), bộ phận rửa này tạo ra dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ ở đỉnh và dòng thoát nước thải từ đáy. Tốt hơn là, dòng nước nêu trên là dòng nước có nguồn gốc từ bên ngoài quy trình.

Dòng thoát nước thải chứa axetalđehyt và một ít butađien và có thể được đưa vào bước E1) dùng để xử lý các dòng thoát, hướng về phía bộ phận chưng cất axetalđehyt hoặc hướng về phía bước E2).

Mục đích của bước D2) là để loại bỏ các tạp chất phân cực, đặc biệt là axetalđehyt, chúng chỉ được có mặt trong butađien với lượng không vượt quá vài ppm. Dòng thoát butađien chưa được tinh chế thu được từ bước D1) bao gồm chủ yếu là butađien, nhưng vẫn còn chứa nhiều tạp chất bao gồm một lượng lớn axetalđehyt tạo ra hỗn hợp đồng sôi với butađien và do vậy không thể loại bỏ được một cách hoàn toàn bởi việc chưng cất ở bước D1). Do vậy, lưu lượng của dòng nước được điều chỉnh để có được đặc điểm kỹ thuật được mong muốn đối với axetalđehyt trong dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ.

Dòng nước nêu trên được làm nguội xuống nhiệt độ dưới 25°C, tốt hơn là dưới 20°C trước khi cung cấp cho bộ phận rửa khí-lỏng để tiến hành rửa bằng một lượng nước nhỏ. Nhiệt độ cung cấp cho dòng nước này được chọn sao cho các hyđrat không được tạo ra với butađien và các hyđrocacbon nhẹ vẫn còn trong dòng butađien chưa được tinh chế thu được từ bước D1). Áp suất của cột rửa được xác định để đảm bảo rằng không có sự ngưng tụ của butađien và nó giữ nguyên ở dạng khí. Áp suất ở bước này nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,3MPa.

Bước tinh chế butađien thứ hai D2bis) tùy chọn

Có lợi, nếu dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ thu được từ bước D2) được đưa vào bước tinh chế butađien thứ hai D2bis) trước khi được cấp vào bước tinh chế butađien tiếp theo D3), bước D2bis) này có ít nhất một bộ phận rửa có đáy của nó được cấp dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ thu được từ bước D2), và đỉnh của nó được cấp dung dịch chất hấp phụ. Dòng thoát butađien đã được tinh chế

sơ bộ được rút ra từ đỉnh của bộ phận rửa nêu trên trong đó các vi lượng của axetalđehytvẫn còn trong trong dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ đã được loại bỏ, cũng như các vi lượng của các carbonyl khác ít tan hơn trong nước so axetalđehyt như, ví dụ, butanal, axeton và hexanal, và do đó việc loại bỏ ít hiệu quả bởi việc rửa đơn giản bằng nước. Dòng thoát lỏng được rút ra từ đáy của bộ phận rửa được loại bỏ ra khỏi quy trình.

Theo phương án thứ nhất của bước D2bis), dung dịch chất hấp phụ là dung dịch nước có độ pH nhỏ hơn 10, được điều chỉnh bằng cách bổ sung natri hoặc kali hyđroxit.

Theo phương án thứ hai của bước D2bis), dung dịch chất hấp phụ là dung dịch nước của natri hoặc kali bisulphit có độ pH của nó nằm trong khoảng từ 5 đến 8, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6 đến 7.

Theo phương án thứ ba của bước D2bis), dung dịch chất hấp phụ là dung dịch nước chứa hợp chất thuộc nhóm hyđrazin.

Người nộp đơn đã phát hiện ra rằng sự kết hợp của bước D2) và D2bis) đặc biệt phù hợp cho việc xử lý dòng thoát butađien chưa được tinh chế thu được từ quy trình sản xuất butađien từ etanol.

Thực tế là, việc tiến hành một mình bước D2) sẽ đòi hỏi lưu lượng nước lớn để đáp ứng yêu cầu kỹ thuật nhỏ hơn 10ppm của hợp chất carbonyl. Lưu lượng nước lớn này sau đó sẽ được xử lý ở bước E1), kéo theo các chi phí đầu tư và vận hành đáng kể. Ngoài ra, do việc làm tăng nhiều lưu lượng nước cấp cho bước D2), nên một phần nhỏ butađien bị hòa tan, dẫn đến làm giảm hiệu suất tổng thể của quy trình này.

Hơn thế nữa, việc tiến hành một mình bước D2bis) có thể sẽ không thích hợp cho việc xử lý dòng thoát butađien chưa được tinh chế thu được từ bước D1). Trong thực tế, axetalđehyt được loại bỏ ra khỏi dòng thoát butađien chưa được tinh chế bởi việc cho tiếp xúc với dung dịch nước kiềm hoặc dung dịch bisulphit hoặc dung dịch nước của hợp chất thuộc nhóm hyđrazin không dễ tái sinh được. Kết quả là, một lượng lớn axetalđehyt có thể sau đó sẽ bị thất thoát, điều này dẫn đến việc làm giảm hiệu suất tổng thể của quy trình này.

Do vậy, Người nộp đơn đã xác định được chức năng tối ưu của quy trình này bằng cách kết hợp các bước D2) và D2bis) của quá trình tinh chế butađien thứ nhất và thứ hai, cho phép các yêu cầu kỹ thuật có thể được đáp ứng một cách tương ứng đồng thời tối đa hóa hiệu suất tổng thể của quy trình này và làm giảm đến mức tối thiểu các chi phí vận hành.

Bước tinh chế butađien tiếp theo D3)

Theo sáng chế, bước tinh chế butađien tiếp theo D3) được cấp ít nhất dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ thu được từ bước D2), có lợi nếu được xử lý ở bước tinh chế thứ hai D2bis), và tạo ra ít nhất một dòng thoát butađien đã được tinh chế.

Bước này D3) có thể được sử dụng để tinh chế butađien đã được tạo ra ở bước phản ứng tới độ tinh khiết rất cao (lớn hơn 99,5% khối lượng, tốt hơn là lớn hơn 99,8% khối lượng và tốt nhất là lớn hơn 99,9% khối lượng), đồng thời hạn chế các lượng thất thoát sản phẩm bằng cách tách các tạp chất chưa được loại bỏ hoặc được loại bỏ không hoàn toàn trong các bước D1), D2) và có lợi nếu là bước D2bis).

Theo phương án thứ nhất của sáng chế, bước D3) này có ít nhất một bộ phận làm khô, bộ phận chưng cất nhiệt độ thấp và bộ phận tách butađien/buten sử dụng quá trình chiết lỏng-lỏng.

Có lợi, nếu dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ thu được từ bước D2), đã xử lý ở bước D2bis), được cấp tới bộ phận làm khô. Bộ phận này được dùng để đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật cần thiết đối với nước trong sản phẩm cuối (dòng thoát butađien đã được tinh chế) và cho phép quá trình tách nhiệt độ thấp được tiến hành mà không có nguy cơ tạo ra hyđrat. Dòng thoát butađien khô thu được ở cửa ra của bộ phận làm khô. Thuật ngữ "butađien khô" có nghĩa là nước có mặt với lượng nhỏ hơn 10ppm, tốt hơn là nhỏ hơn 5ppm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1ppm.

Tốt hơn, nếu bộ phận làm khô bao gồm quá trình làm khô được cấu thành bởi một hoặc nhiều buồng chứa một hoặc nhiều chất hấp phụ có ái lực cao đối với nước. Theo một phương án không nhằm giới hạn, chất hấp phụ này có thể được cấu thành bởi silic oxit và/hoặc nhôm oxit. Theo một phương án không nhằm giới hạn, chất

hấp phụ này có thể là zeolit như zeolit 3A hoặc 4A. Khi chất hấp phụ hoặc các chất hấp phụ đã bão hoà nước, dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ được cấp cho một buồng khác chứa chất hấp phụ hoặc các chất hấp phụ mới hoặc đã tái sinh.

Chất hấp phụ có thể được tái sinh bằng cách thay đổi áp suất riêng phần của nước trong buồng, hoặc bằng cách thay đổi nhiệt độ trong buồng, hoặc bằng cách thay đổi áp suất riêng phần của nước và nhiệt độ trong buồng. Theo phương án cuối, việc tái sinh chất hấp phụ hoặc các chất hấp phụ đã bão hòa nước được tiến hành bằng cách gia nhiệt cho buồng, đồng thời cấp vào nó một dòng chứa rất ít hoặc không có nước. Thuật ngữ "chứa rất ít hoặc không có nước" chỉ nồng độ nước nhỏ hơn 500ppm, tốt hơn là nhỏ hơn 350ppm, tốt hơn nếu nhỏ hơn 10ppm, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 5ppm, tốt nhất là nhỏ hơn 1ppm. Theo một phương án không nhằm giới hạn, dòng chứa rất ít hoặc không có nước này có thể là dòng nitơ, dòng không khí, dòng hyđrocacbon, hoặc dòng hyđro. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, một phần của dòng thoát hyđro đã được tinh chế thu được từ bước C1) được sử dụng.

Dòng chứa rất ít hoặc không có nước được gia nhiệt tới một nhiệt độ đủ để tái sinh chất hấp phụ hoặc các chất hấp phụ trước khi được cấp cho buồng chứa chất hấp phụ hoặc các chất hấp phụ cần được tái sinh, tốt hơn là khoảng 250°C.

Theo phương án thứ nhất này, dòng thoát butađien khô tiếp đó được cấp vào bộ phận chưng cất nhiệt độ thấp sử dụng cột chưng cất. Các sản phẩm nhẹ rời khỏi đỉnh của bộ phận chưng cất nhiệt độ thấp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ -25°C đến -35°C. Phần đáy cột có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25°C đến 45°C, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 30°C đến 40°C; áp suất ở đỉnh cột nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,4MPa, tốt hơn là bằng 0,35MPa. Ưu điểm của cột này đó là nó có thể tạo ra một hiệu quả tách rất tốt đối với các chất không ngưng sau đó, mà không thất thoát butađien (nhỏ hơn 0,05%). Do vậy, tránh được sự tái tái tuần hoàn đáng kể vào bước D1) và sự thất thoát butađien.

Cũng theo phương án thứ nhất này, sản phẩm đáy từ bộ phận chưng cất nhiệt độ thấp, còn được gọi là dòng thoát butađien đã tách phần ngọn, bao gồm buten là một tạp chất chủ yếu. Dòng thoát butađien đã tách phần ngọn này cấp vào bộ phận chiết butađien/buten lỏng-lỏng như được mô tả trong patent Pháp số 2036057.

Bộ phận tách butađien/buten là một bộ phận chiết lỏng-lỏng trong đó dòng thoát butađien đã tách phần ngọn này được cấp, ở vùng giữa, vào cột chiết lỏng-lỏng thứ nhất có dòng dung môi phân cực, tốt hơn là DMSO, được cấp vào đỉnh của nó. Đáy được cấp dung môi hyđrocacbon no, tốt hơn là pentan hoặc xyclohexan. Các lưu lượng cũng như tỷ lệ giữa lưu lượng dung môi phân cực và lưu lượng dung môi hyđrocacbon được điều chỉnh sao cho phần chủ yếu của buten sẽ bị cuốn theo dung môi hyđrocacbon và phần chủ yếu của butađien bị cuốn theo dung môi phân cực.

Hỗn hợp buten/hyđrocacbon thu được từ đỉnh cột chiết thứ nhất tiếp đó được xử lý trong cột chưng cất thứ nhất để tạo ra dòng thoát buten từ đỉnh và dung môi hyđrocacbon từ đáy mà nó có thể được tái tuần hoàn.

Sau đó, hỗn hợp butađien/dung môi phân cực được cấp vào đỉnh của cột chiết lỏng-lỏng thứ hai trong đó butađien được chiết ra khỏi dung môi phân cực bởi việc đưa nó tiếp xúc trực tiếp với một lượng dung môi hyđrocacbon lớn hơn so với dung môi hyđrocacbon trong cột chiết lỏng-lỏng thứ nhất, nó được đưa vào phần đáy của cột chiết lỏng-lỏng thứ hai này.

Hỗn hợp butađien/hyđrocacbon thu được từ đỉnh của cột chiết lỏng-lỏng thứ hai tiếp đó được xử lý trong cột chưng cất để tạo ra dòng thoát butađien đã được tinh chế ở đỉnh và dung môi hyđrocacbon từ đáy mà nó có thể được tái tuần hoàn.

Tốt hơn là, các cột chiết lỏng-lỏng của bộ phận tách butađien/buten nêu trên được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1MPa, và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 60°C.

Theo một phương án khác của sáng chế, bước D3) bao gồm ít nhất một bước chưng cất và một bước cất chiết. Bước chưng cất này có thể được tiến hành trước hoặc sau bước cất chiết. Theo một phương án không nhằm giới hạn, quá trình cất chiết có thể được tiến hành với dung môi như N-metyl pyroliđon, đimetylformamit hoặc axetonitril.

Các bước xử lý khác nhau dùng để tinh chế butađien, D1), D2), D2bis) và D3), rõ ràng là có thể sử dụng được để xử lý đồng thời dòng chứa butađien bất kỳ có thể được tạo ra bởi các quy trình khác nằm gần với quy trình theo sáng chế.

Bước xử lý dòng thoát E1)

Theo sáng chế, bước E1) dùng để xử lý các dòng thoát được cấp ít nhất dịch tàn dư nước/etanol/axetalđehyt thu được từ bước E2) và tạo ra ít nhất một dòng thoát giàu etanol, một dòng thoát giàu axetalđehyt và một dòng thoát giàu nước. Nếu dòng thoát nước thải thu được từ bước D2) hoặc dòng thoát nước chứa rượu thu được từ bước F) hoặc dòng thoát nước thải thu được từ bước C2) không được đưa vào bước E2) dùng để loại bỏ các tạp chất và các dầu nâu, thì chúng có thể được cấp thẳng vào bước E1) dùng để xử lý các dòng thoát. Có lợi, nếu bộ phận E1) cũng được cấp một phần của liệu cấp etanol.

Tốt hơn là, và khác biệt với các giải pháp kỹ thuật đã biết, việc rút ra không làm thất thoát etanol hoặc axetalđehyt được tiến hành.

Tốt hơn là, bước E1) này có ít nhất hai bộ phận chưng cất, bộ phận chưng cất "nước và etanol" và bộ phận chưng cất "axetalđehyt".

Dòng thoát nước/etanol/axetalđehyt thu được từ bước E2) và tùy ý dòng thoát nước thải thu được từ bước D2) cấp cho bộ phận chưng cất axetalđehyt trong đó axetalđehyt được tách ra theo cách để tạo ra dòng thoát giàu axetalđehyt, phần cặn từ bộ phận chưng cất axetalđehyt cấp cho bộ phận chưng cất nước và etanol để tách dòng thoát đỉnh giàu etanol và dòng thoát đáy giàu nước. Dòng thoát nước chứa rượu thu được từ bước F) và dòng thoát nước thải thu được từ bước C2) không chứa axetalđehyt, và vì vậy chúng có thể được sử dụng để cấp trực tiếp cho bộ phận chưng cất nước và etanol.

Dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1) được cấu thành chủ yếu bởi etanol. Thuật ngữ "chủ yếu" ở đây có nghĩa là lượng etanol chiếm trên 80% khối lượng, tốt hơn là trên 84% khối lượng. Theo một phương án không nhằm giới hạn, dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1) có thể chứa các tạp chất như nước, etyl axetat, butanol và hexanol.

Các tạp chất khác với nước có mặt với lượng nhỏ hơn 10%, tốt hơn là nhỏ hơn 5%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 2% khối lượng của dòng này.

Dòng thoát giàu axetalđehyt thu được từ bước E1) được cấu thành chủ yếu bởi axetalđehyt và etanol. Thuật ngữ "chủ yếu" ở đây có nghĩa là lượng axetalđehyt

và etanol chiếm trên 80% khối lượng, tốt hơn là trên 85% khối lượng. Theo một phương án không nhằm giới hạn, dòng thoát giàu axetalđehyt thu được từ bước E1) có thể chứa các tạp chất như nước, etyl axetat hoặc axeton. Các tạp chất khác với nước có mặt với lượng nhỏ hơn 10%, tốt hơn là nhỏ hơn 5% khối lượng của dòng.

Sau đó, các dòng thoát giàu axetalđehyt, các dòng thoát giàu etanol và các dòng thoát giàu nước được tái tuần hoàn vào phần còn lại của quy trình theo sáng chế. Phần của dòng thoát giàu etanol được cấp vào bước A) tốt hơn là ít nhất với tỷ lệ 0,7, tốt hơn nữa là ít nhất với tỷ lệ 0,75, tốt nhất là ít nhất với tỷ lệ 0,8. Có lợi, nếu phần của dòng thoát giàu nước được cấp vào bước F) với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0 đến 0,3, có lợi nhất nếu nằm trong khoảng từ 0 đến 0,1, có lợi hơn nếu nằm trong khoảng từ 0 đến 0,01. Có lợi, nếu phần của dòng thoát giàu nước được cấp vào bước E2) dùng để loại bỏ các tạp chất và các dầu nâu với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0 đến 1, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3 đến 0,6, và có lợi nếu nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,5.

Theo một phương án khác của sáng chế, các dòng thoát giàu axetalđehyt, các dòng thoát giàu etanol và các dòng thoát giàu nước được đưa vào bước tinh chế trước khi được tái tuần hoàn tới phần còn lại của quy trình này. Thuật ngữ "tinh chế" chỉ việc cho các dòng thoát này tiếp xúc với các chất hấp phụ như than hoạt tính, silic oxit, nhôm oxit hoặc nhựa polyme đã tạo chức chẳng hạn. Ví dụ, than hoạt tính có thể được sử dụng để loại bỏ các vi lượng của butanol và hexanol có trong dòng giàu etanol. Ví dụ, nhựa bazơ có thể được sử dụng để loại bỏ axit axetic có mặt trong dòng thoát giàu nước. Khi các chất hấp phụ đã bão hoà, và không thể đảm bảo được độ tinh khiết của các dòng thoát giàu axetalđehyt, các dòng thoát giàu etanol và các dòng thoát giàu nước, thì chúng được loại bỏ hoặc được tái chế cho việc tái sử dụng.

Bước E2) dùng để loại bỏ các tạp chất lỏng và các dầu nâu

Theo sáng chế, bước E2) dùng để loại bỏ các tạp chất và các dầu nâu được cấp ít nhất dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1) và một phần của dòng thoát nước thu được từ bước E1) và tạo ra ít nhất một dịch tàn dư

etanol/axetalđehyt/nước, một dòng thoát dầu nâu nhẹ và một dòng thoát dầu nâu nặng.

Tốt hơn là, bước E2) này có ít nhất một bộ phận rửa/rửa ngược, một bộ phận dùng để chưng cất các dầu nâu nhẹ, và một bộ phận dùng để chưng cất các dầu nâu nặng.

Bộ phận rửa/rửa ngược được ưu tiên này được cấp dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1) vào điểm giữa, có lợi nếu dưới dạng hỗn hợp với dòng thoát nước thải thu được từ bước D2), dòng thoát nước chứa rượu thu được từ bước F) và dòng thoát nước thải thu được từ bước C2) nếu bước này được tiến hành, và tốt hơn là dưới dạng hỗn hợp với một phần của dòng thoát nước thải thu được từ bước D2). Các dòng thoát này giàu nước hơn so với dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1), và vì vậy việc đưa chúng vào dưới dạng hỗn hợp tương đương với việc thất thoát hyđrocacbon trong dịch tàn dư có thể được hạn chế.

Đáy của bộ phận rửa/rửa ngược được ưu tiên nêu trên được cấp dòng thoát hyđrocacbon và đỉnh được cấp một phần của dòng thoát nước thu được từ bước E1), nó không chứa etanol và axetalđehyt. Tốt hơn, nếu dòng thoát hyđrocacbon và phần dòng thoát nước thu được từ bước E1) được cấp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10°C đến 70°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 45°C đến 55°C. Bộ phận rửa/rửa ngược này tạo ra phần chiết rửa hyđrocacbon ở đỉnh đã được chất một phần của các tạp chất và các dầu nâu, và dịch tàn dư etanol/axetalđehyt/nước từ đáy.

Tốt hơn, nếu bộ phận rửa/rửa ngược này được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,4MPa. Tốt hơn là, nước được bổ sung vào để tiến hành quá trình rửa ngược với lượng sao cho hàm lượng nước trong dịch tàn dư nước/etanol/axetalđehyt lớn hơn 30% khối lượng, tốt hơn là lớn hơn 40% khối lượng.

Theo một phương án, việc tiếp xúc giữa hai pha lỏng trong bộ phận rửa/rửa ngược này được tiến hành trong bộ chiết lỏng-lỏng. Các chế độ tiếp xúc khác nhau có thể được dự liệu. Các ví dụ không nhằm giới hạn có thể được kể đến gồm cột được nhồi, cột được tạo xung hoặc cột chia khoang có khuấy. Theo một phương án

khác, việc tiếp xúc giữa hai pha lỏng trong bộ phận rửa/rửa ngược này được tiến hành trong bộ tiếp xúc kiểu màng, hoặc nhiều tập hợp tầng nối các bộ tiếp xúc kiểu màng. Chế độ tiếp xúc kiểu này đặc biệt phù hợp cho hệ thống được sử dụng. Đã biết rằng trong thực tế các hỗn hợp nước-etanol-hyđrocacbon có thể tạo ra nhũ tương bền, mà điều này có thể là một vấn đề gây trở ngại trong bộ chiết lỏng-lỏng. Bộ tiếp xúc kiểu màng có thể được sử dụng để cho diện tích tiếp xúc lớn, thúc đẩy sự chuyển các tạp chất và các dầu về phía pha hyđrocacbon mà không tạo ra nhũ tương.

Phần chiết rửa hyđrocacbon được cấp vào bộ phận chưng cất các dầu nâu nhẹ, tạo ra phần cất là dòng thoát dầu nâu nhẹ và phần cặn hyđrocacbon bao gồm phần nặng của các dầu nâu.

Dòng thoát dầu nâu nhẹ này bao gồm các tạp chất được tạo ra bởi bước phản ứng B), chủ yếu là đietyl ete, etyl axetat và crotonalđehyt, và cả phần nhẹ của các dầu nâu, bao gồm các tạp chất với lượng nhỏ hơn, bao gồm penten, izopren, butanal và vinyl etyl ete. Dòng thoát này có thể được gia nhiệt để tạo ra một phần nhiệt cần thiết cho vòng tuần hoàn dầu nóng hoặc dung cho các nồi hơi của quy trình này, hoặc được chưng cất để thu hồi dòng thoát đietyl ete và/hoặc dòng thoát etyl axetat/crotonalđehyt, mà nó có thể được nâng cấp hoặc được tái tuần hoàn vào bộ phận phản ứng của bước B) dùng để biến đổi lại.

Phần cặn hyđrocacbon chủ yếu gồm các hyđrocacbon được sử dụng để rửa, và cả phần nặng nhất của các dầu nâu. Nhằm tránh sự các dầu nâu bị tích tụ do việc tái tuần hoàn dòng thoát hyđrocacbon vào bộ chiết lỏng-lỏng, một phần của phần cặn hyđrocacbon này được xử lý trong bộ phận chưng cất các dầu nâu nặng này, bao gồm cột chưng cất, tạo ra phần cất hyđrocacbon vẫn chủ yếu gồm các hyđrocacbon cùng với một ít vi lượng của các dầu nâu và, phần cặn là dòng thoát các dầu nâu nặng chứa các hyđrocacbon với lượng lớn hơn 80%, tốt hơn là lớn hơn 85% cũng như các dầu nâu nặng nhất. Phần dòng thoát hyđrocacbon chuyển vào bộ phận chưng cất các dầu là nằm trong khoảng từ 5% đến 30% tổng lưu lượng của phần cặn hyđrocacbon và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10% đến 20%. Phần cất hyđrocacbon này được trộn với phần của phần cặn hyđrocacbon không được xử lý

trong bộ phận chưng cất các dầu nâu nặng để tạo ra dòng thoát hyđrocacbon được cấp cho bộ phận rửa/rửa ngược.

Tốt hơn, nếu dòng thoát chiếm từ 0,1% tới 20% liệu cấp dùng cho bộ phận chưng cất các dầu nâu nặng này, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,3% đến 5%, có thể được đốt cháy để tạo ra một phần nhiệt cần thiết dùng cho vòng tuần hoàn dầu nóng hoặc các nồi hơi của quy trình này. Việc thêm vào các hyđrocacbon tương đương với các lượng thất thoát ở đáy của bộ phận chưng cất các dầu nâu nặng là cần thiết để duy trì lưu lượng rửa không đổi. Cột này được điều chỉnh để duy trì nồng độ của các dầu nâu trong vòng tái tuần hoàn hyđrocacbon không đổi (vòng tuần hoàn dòng thoát hyđrocacbon/dòng thoát hyđrocacbon rửa).

Các dầu nâu nhẹ và nặng được loại bỏ ra khỏi quy trình.

Dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1) chủ yếu gồm etanol, axetalđehyt, và cả các tạp chất như đietyl ete, etyl axetat và các dầu nâu như đã nêu trên. Các tạp chất này có thể tích tụ nếu chúng được quay vòng trở lại các bước phản ứng A) và B) trong phần chưng cất giàu axetalđehyt và/hoặc phần chưng cất giàu etanol và nếu chúng chỉ được chuyển hoá một phần trong các bộ phận phản ứng của bước A) và B). Bước E2) có thể được sử dụng để thu hồi một phần của các tạp chất này trước bước xử lý dòng thoát E1), nhờ đó sự tích tụ các dầu nâu trong các cột chưng cất có thể tránh được, sơ đồ chưng cất có thể được đơn giản hoá, và dòng thoát etanol, dòng thoát axetalđehyt và dòng thoát nước có độ tinh khiết cao hơn so với các giải pháp kỹ thuật đã biết có thể được tạo ra.

Việc rửa dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1) bằng dòng thoát hyđrocacbon cuốn theo một số tạp chất, trong khi việc rửa ngược dòng hyđrocacbon này cuốn theo một phần của các tạp chất và các dầu nâu bằng một phần dòng thoát nước thu được từ bước E1), theo cách sao cho hạn chế lượng thất thoát bất kỳ của axetalđehyt và etanol.

Người nộp đơn đã phát hiện ra điều đáng ngạc nhiên là có thể tạo ra sự tách pha lỏng-lỏng bằng cách bổ sung các hyđrocacbon nhất định vào phần cặn etanol/axetalđehyt thu được từ bước D1). Kết quả thu được đáng ngạc nhiên là phần cặn etanol/axetalđehyt thu được từ bước này rất giàu etanol và axetalđehyt mà chúng

có thể trộn lẫn được với các hyđrocacbon theo tỷ lệ bất kỳ. Bằng cách lựa chọn hyđrocacbon một cách thích hợp, người nộp đơn đã phát hiện ra rằng có thể tạo ra sự tách pha lỏng-lỏng, và nhờ vậy tiến hành được việc chiết lỏng-lỏng để loại bỏ một phần của các tạp chất được chứa trong dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1). Dòng thoát hyđrocacbon này có thể chứa các hyđrocacbon no và/hoặc không no và/hoặc thơm, tốt hơn là các hyđrocacbon no. Có lợi, nếu dòng thoát hyđrocacbon này được cấu thành bởi hỗn hợp gồm các hyđrocacbon có 6 tới 40 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 10 tới 20 nguyên tử cacbon. Theo một phương án không nhằm giới hạn, dòng thoát hyđrocacbon này có thể là phần chưng cất dầu khí hoặc phần chưng cất dầu hoả đã khử lưu huỳnh hoặc theo một phương án khác là phần chưng cất hyđrocacbon được tạo ra bởi thiết bị kiểu Fischer-Tropsch.

Việc bổ sung nước vào bộ phận rửa/rửa ngược khiến cho có thể đạt được việc vận hành quy trình tốt hơn dùng để loại bỏ các tạp chất và các dầu nâu theo sáng chế.

Do vậy, quy trình theo sáng chế tránh được việc làm sạch thông thường etanol để tránh sự tích tụ của các dầu nâu, điều này tương ứng với với việc hiệu suất tổng thể của quy trình được cải thiện.

Bước F) dùng để rửa các sản phẩm phụ dạng khí bằng nước

Theo sáng chế, bước F) dùng để rửa bằng nước được cấp dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí thu được từ bước D1) cũng như một phần của dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1), và tạo ra ít nhất một dòng thoát nước chứa rượu.

Mục đích của bước F) này là để thu hồi một phần nhỏ của etanol bị cuốn theo trong dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí thu được từ bước D1) nhằm cải thiện hiệu suất tổng thể của quy trình này.

Lượng nước thu được từ bước E1) cần thiết ở bước F) nêu trên theo sáng chế là rất thấp, khác hẳn với lượng cần thiết theo các giải pháp kỹ thuật đã biết, bởi vì dòng hơi ra thu được từ bước B) đã được rửa bằng dòng etanol chứa ít hoặc không chứa axetalđehyt ở bước D1). Do vậy, chỉ một phần nhỏ etanol nằm lại trong dòng này, nó dễ dàng được thu hồi bằng một lượng nước ít hơn so với lượng nước có thể

được đòi hỏi khi có các vi lượng của axetalđehyt trong dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí thu được từ bước D1).

Nước đã mang etanol sau khi rửa được rút ra từ bước F) và cấu thành dòng thoát nước chứa rượu. Tốt hơn nếu nó được cấp vào bước E1), trực tiếp vào bộ phận chưng cất nước-etanol mà không làm quá tải bộ phận chưng cất axetalđehyt. Theo một phương án khác của sáng chế, tốt hơn nếu nó được cấp vào bước E2) dùng để loại bỏ các tạp chất và các dầu nâu.

Do vậy, quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng để làm giảm đến mức tối thiểu lưu lượng các dòng thoát cần xử lý ở bước xử lý dòng thoát. Nó cũng có thể được sử dụng để làm giảm các lượng thất thoát butađien tới mức có thể, khiến cho thu hồi được butađien được tạo ra ở cuối bước phản ứng ở mức lớn hơn 98%, tốt hơn là lớn hơn 99% trong dòng thoát butađien đã được tinh chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện dưới dạng sơ đồ quy trình của sáng chế theo một phương án không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của nó.

Fig.2 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng 2 và bước xử lý hyđro.

Fig.3 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng 18 và một phần của bước xử lý dòng thoát butađien theo một phương án không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Fig.4 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình làm khô chọn lọc butađien theo một phương án không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Fig.5 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình tinh chế butađien nhờ sử dụng dung môi phân cực, như DMSO (đimetylsulphoxit) chẳng hạn theo một phương án không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Fig.6 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình chiết các tạp chất ít phân cực và các dầu nâu bằng cách rửa/rửa ngược theo một phương án không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Fig.7 thể hiện dưới dạng sơ đồ bộ phận chưng cất 71 theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Fig.1 thể hiện dưới dạng sơ đồ quy trình của sáng chế theo một phương án không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế.

Một phần của dòng thoát etanol thu được từ bộ phận chưng cất 71 được chuyển qua đường ống 1 vào bộ phận phản ứng 2, ở đó một phần của etanol được chuyển hóa chủ yếu thành axetalđehyt và thành hyđro. Dòng thoát từ bộ phận phản ứng này được chuyển qua đường ống 3 vào bộ phận tách 4.

Bộ phận tách 4 có thể được sử dụng để tách dòng thoát hyđro 5 đã được nén trong bộ phận 6, và dòng thoát etanol/axetalđehyt, được tách thành hai phần, một phần được cấp qua đường ống 52 vào bộ phận phản ứng 18, phần còn lại được chuyển qua đường ống 50 vào bộ phận rửa 8 để rửa dòng thoát hyđro đã được nén 7. Dòng thoát hyđro đã được nén cũng được rửa bằng một phần của dòng thoát etanol 49 thu được từ bộ phận chưng cất 71 và được tháo ra dưới dạng dòng thoát hyđro đã được tinh chế qua đường ống 10. Hệ thống thiết bị này được mô tả chi tiết hơn trên Fig.2.

Bộ phận phản ứng 18 được cấp dòng thoát axetalđehyt thu được từ bộ phận chưng cất 71 qua đường ống 17, bởi dòng thoát etanol/axetalđehyt đã được sử dụng để rửa hyđro đi vào qua đường ống 51, và bởi dòng thoát etanol/axetalđehyt được cấp qua đường ống 52 từ bộ phận tách 4. Dòng thoát từ bộ phận phản ứng 18 được chuyển vào bộ phận tách 20 qua đường ống 19 để tách thành dòng thoát khí 21 và dòng thoát lỏng 31.

Dòng thoát khí 21 được nén trong bộ phận 22. Nó được cấp, qua đường ống 23, vào bộ phận rửa 24 ở đó nó được rửa bằng cách cho tiếp xúc với liệu cấp etanol 15. Hệ thống thiết bị này được mô tả chi tiết hơn trên Fig.3. Dòng thoát khí đã được rửa và nén được cấp qua đường ống 26 vào bộ phận rửa nước 27, trong bộ phận này nó được rửa bằng một phần của dòng thoát nước 53 thu được từ bộ phận chưng cất 71. Nước được nạp cùng etanol sau khi rửa được quay vòng lại vào bộ phận chưng

cất 71 qua đường ống 30, trực tiếp vào cột tách nước-etanol mà không làm quá tải cột axetalđehyt. Dòng thoát hơi đã rửa trong bộ phận 27 được rút ra qua đường ống 28.

Dòng thoát lỏng thu được từ bộ tách 20, chuyển qua đường ống 31, được trộn với chất lỏng rửa đáy 24 đi vào qua đường ống 25. Hỗn hợp này được chuyển vào bộ phận chưng cất 32 mà nó sẽ tách phần chưng cất butađien ở đỉnh và hỗn hợp bao gồm nước, etanol, axetalđehyt và các tạp chất từ đáy. Phần chưng cất butađien được chuyển qua đường ống 33 vào bộ rửa nước 35 được dự định để loại bỏ các tạp chất phân cực và nhất là axetalđehyt. Nước rửa, là nước sạch, được đưa vào qua đường ống 36. Nước được nạp cùng với axetalđehyt được quay vòng lại vào bộ phận chưng cất 71 qua đường ống 37.

Dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ được chuyển qua đường ống 38 vào bộ phận làm khô 54 để loại bỏ toàn bộ các vi lượng của nước. Dòng thoát butađien khô 56 được cấp vào bộ phận chưng cất nhiệt độ thấp 57 và nước được tháo ra qua đường ống 55. Hệ thống thiết bị này được mô tả chi tiết hơn trên Fig.4. Các sản phẩm nhẹ rời khỏi bộ phận chưng cất nhiệt độ thấp ở đỉnh ở -35°C qua đường ống 58, cùng với lượng thất thoát rất nhỏ của butađien. Phần chưng cất butađien ở đỉnh rời đi qua đường ống 59 và đi vào bộ phận chiết lỏng-lỏng 60. Chức năng của bộ phận chiết này được mô tả chi tiết hơn trên Fig.5.

Dòng thoát butađien đã được tinh chế rời đi bước chiết này qua đường ống 62, và có độ tinh khiết thỏa mãn các yêu cầu kỹ thuật hiện tại (lớn hơn 99,5%), các tạp chất tồn dư chủ yếu là buten. Buten đã tách ra trong bộ phận này (bao gồm một lượng nhỏ butađien) rời đi hệ thống thiết bị qua đường ống 61.

Phần cặn etanol/axetalđehyt từ phần đáy của bộ phận chưng cất 32 được chuyển qua đường ống 34 vào bộ phận rửa/rửa ngược 63, các hyđrocacbon nặng được cấp qua đường ống 69 và nước tái tuần hoàn được cấp qua đường ống 64. Các hyđrocacbon rửa nặng, được tích cùng với các tạp chất, rời đi qua đường ống 65 và cấp cho bộ phận tái sinh 66, mà các hyđrocacbon nặng rời đi đường ống 69 từ nó và quay lại bộ phận rửa, và phần nhẹ 67 được loại bỏ, cụ thể là chứa đietyl ete và etyl axetat, cùng với một phần các dầu nâu nhẹ. Phần chưng cất nặng 68 cũng được loại

bỏ, chứa các dầu nâu nặng và một phần nhỏ các hyđrocacbon rửa. Chức năng của các bộ phận 63 và 66 được mô tả chi tiết hơn trên Fig.6.

Chất lỏng đáy từ bộ phận rửa/rửa ngược 63, chứa cả phần cặn etanol/axetalđehyt 34 đã giải phóng ra khỏi các tạp chất của nó và có ái lực cao đối với các hyđrocacbon nặng 69 và nước rửa 64, và được chuyển qua đường ống 70 vào bộ phận chưng cất 71. Bộ phận này có thể được sử dụng để tách phần axetalđehyt quay trở lại qua đường ống 17 vào bộ phận phản ứng 18, phần etanol có một phần của nó được chuyển qua đường ống 1 vào bộ phận phản ứng 2 và một phần của nó được chuyển qua đường ống 49 tới bước rửa 8, và phần nước chứa một ít axit axetic, được tái tuần hoàn một phần qua đường ống 53 vào bước rửa 27 và qua đường ống 64 vào bước rửa 63, phần còn lại của nước này được tháo ra khỏi hệ thông thiết bị qua đường ống 72. Chức năng của bộ phận này được mô tả chi tiết hơn trên Fig.7.

Fig.2 thể hiện dưới dạng dạng sơ đồ quá trình tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng 2 và bước xử lý hyđro.

Dòng thoát từ bộ phận phản ứng 2 được cấp qua đường ống 3 vào buồng 401 dùng để tách dòng thoát hyđro 5 và pha lỏng 402. Dòng thoát hyđro 5 được nén bởi máy nén 601. Sau đó, dòng thoát hyđro đã được nén này được chuyển qua đường ống 602 vào bộ trao đổi nhiệt 603 mà nó sẽ làm nguội khí với sự trợ giúp của phương tiện làm nguội 604. Dòng thoát hyđro đã được nén rời khỏi bộ trao đổi nhiệt 603 qua đường ống 7 và đi vào phần đáy của cột rửa đoạn nhiệt 805 và sẽ được rửa bằng hai chất lỏng đã làm lạnh xuống nhiệt độ thấp.

Pha lỏng 402 được bơm nhờ máy bơm 403 lên một áp suất cao hơn để tạo ra dòng thoát etanol/axetalđehyt 404. Phần dòng thoát etanol/axetalđehyt 50 được làm lạnh thông qua bộ trao đổi nhiệt 806 với sự trợ giúp của tác nhân làm lạnh 807 mà nó có thể là propan chẳng hạn. Chất lỏng rời khỏi bộ trao đổi nhiệt 806 qua đường ống 808 trước khi đi vào cột 805 ở mức trung gian giữa đỉnh và phần đáy của cột.

Phần dòng thoát etanol thu được từ bộ phận chưng cất 71 được cấp qua đường ống 49 vào bộ trao đổi nhiệt thứ nhất 801, khiến cho etanol ở đường ống 49 được được làm lạnh và làm nóng lại hyđro rời khỏi cột 805 qua đường ống 809. Ở cửa ra của bộ trao đổi này, dòng thoát hyđro đã được tinh chế, đã được làm nóng lại, ra

khỏi quy trình qua đường ống 10 và etanol đã được làm lạnh được chuyển qua đường ống 802 vào bộ trao đổi 803 để làm lạnh nó tiếp với sự trợ giúp của tác nhân làm lạnh 810 mà nó có thể là propan chẳng hạn. Etanol được chuyển qua đường ống 804 vào cột 805. Dòng thoát lỏng đáy cột 805 được chuyển qua đường ống 51 vào bộ phận phản ứng 18 dưới dạng hỗn hợp với phần 52 của dòng thoát etanol/axetalđehyt 404.

Fig.3 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng 18 và một phần của bước xử lý dòng thoát butađien theo một phương án không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Dòng thoát 19 từ bộ phận phản ứng 18 được cấp vào bộ tách 2001 ở đó dòng thoát butađien 21 và pha lỏng 2002 được tách ra. Dòng thoát butađien 21 được nén trong máy nén 2202, dòng thoát hơi đã nén 2203 tiếp đó được làm nguội trong bộ trao đổi nhiệt 2204 bởi phương tiện làm nguội 2205.

Dòng thoát hơi đã được làm nguội và nén 23 được cấp vào cột rửa đoạn nhiệt 2404 ở đó nó sẽ được rửa bằng liệu cấp etanol 15 đã được làm lạnh trong bộ trao đổi nhiệt 2401 bởi tác nhân làm lạnh đi vào qua đường ống 2402. Liệu cấp etanol đã được làm lạnh trước đi vào cột 2404 qua đường ống 2403. Dòng thoát hơi 26 đã được nén và rửa được thu hồi ở đỉnh và chất lỏng rửa 25 được thu hồi từ đáy.

Chất lỏng rửa đáy 25 được trộn với pha lỏng 2002 đã được bơm nhờ bơm 2003 và được chuyển qua đường ống 31. Hỗn hợp gồm chất lỏng rửa đáy 25 và chất lỏng đường ống 31 chứa toàn bộ butađien được tạo ra, và được chuyển vào bộ phận 32.

Fig.4 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình làm khô chọn lọc butađien theo một phương án không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ đi vào để làm khô qua đường ống 38; nó đi qua van mở 5402-1 hoặc 5402-2, tiếp đó là sàng làm khô nằm trong buồng 5403-1 hoặc 5403-2. Butađien khô rời khỏi buồng 5403-1 hoặc 5403-2 qua van mở 5404-1 hoặc 5404-2, tiếp đó là đường ống 5405-1 hoặc 5405-2 và cuối cùng được chuyển tới bước chưng cất nhiệt độ thấp qua đường ống 56.

Dòng hyđro đi vào qua đường ống 10 và được gia nhiệt trong bộ trao đổi nhiệt 5406 bởi việc trao đổi nhiệt với phương tiện gia nhiệt 5407 mà có thể là dầu nóng chẳng hạn.

Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 5406, dòng hyđro nóng được chuyển qua đường ống 5407-2 hoặc 5407-1 vào van mở 5408-2 hoặc 5408-1, và từ van này vào buồng tái sinh 5403-2 hoặc 5403-1. Ở cửa ra của buồng 5403-2 hoặc 5403-1, khí nóng được nạp cùng với nước đi qua van mở 5409-2 hoặc 5409-1, tiếp đó qua đường ống 5410-2 hoặc 5410-1, đường ống 5411, tiếp đó qua bộ trao đổi nhiệt 5412 ở đó nó được làm nguội và nước được ngưng tụ với sự trợ giúp của nước làm lạnh đi vào qua đường ống 5413. Khí này có thể được làm nguội đồng đều bởi thiết bị làm nguội không khí. Khí đã được làm nguội rời khỏi bộ trao đổi nhiệt 5412 được chuyển qua đường ống 5414 vào bộ tách 5415 ở đó nước đã ngưng tụ được tách ra và được chuyển ra khỏi hệ thống thiết bị qua đường ống 55. Nước đã ngưng tụ chứa một phần etanol có trong dòng 10; tùy ý nó có thể được chuyển vào bộ phận 71 dùng để thu hồi etanol.

Fig.5 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình tinh chế butađien nhờ sử dụng dung môi phân cực, như DMSO (đimetylsulphoxit) chẳng hạn theo một phương án không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Dòng thoát butađien khô được cấp qua đường ống 59 vào cột chiết thứ nhất 6001 có dòng dung môi phân cực có thể là DMSO chẳng hạn, đi vào nó ở đỉnh qua đường ống 6002. Ở đáy, dung môi hyđrocacbon như pentan hoặc xyclohexan được cấp qua đường ống 6003.

Ở phần đáy của cột 6001, dung môi phân cực và butađien đã hòa tan rời đi qua đường ống 6004, được bơm bởi bơm 6005, và được chuyển qua đường ống 6006 tới đỉnh của cột 6007. Một lượng lớn dung môi hyđrocacbon được phun qua đường ống 6049 vào đáy cột 6007 để tách butađien ra khỏi dung môi phân cực. Ở đáy của cột 6007, dung môi phân cực, không có butađien, rời đi qua đường ống 6008 và được bơm nhờ bơm 6009 qua đường ống 6002 quay trở lại cột 6001.

Ở đầu cột, butađien đã hòa tan trong các hyđrocacbon được chuyển qua đường ống 6030 tới bộ trao đổi nhiệt 6031, ở đó nó được gia nhiệt bởi sự trao đổi nhiệt gián tiếp với phần đáy của cột 6033. Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 6031, hỗn hợp butađien-dung môi được cấp qua đường ống 6032 vào cột 6033.

Cột 6033 này được trang bị cơ cấu 6042 dùng để gia nhiệt và sôi lại phần đáy của cột này nhờ sử dụng phương tiện gia nhiệt 6043 mà có thể là hơi nước áp suất thấp chẳng hạn. Ở đầu cột, hơi ở đỉnh rời đi qua đường ống 6034 được làm lạnh và được ngưng tụ hoàn toàn trong bộ trao đổi nhiệt 6035, nhờ sử dụng phương tiện làm nguội 6036. Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 6035, chất lỏng đã ngưng tụ chảy qua đường ống 6037 vào buồng 6038. Chất lỏng này tiếp đó được chuyển qua đường ống 6039 tới máy bơm 6040. Một phần của chất lỏng này được chuyển qua đường ống 6041 để dùng làm dòng hồi lưu vào cột 6033, phần còn lại cấu thành dòng thoát butađien đã được tinh chế, được chuyển qua đường ống 62 ra khỏi quy trình này.

Phần đáy của cột 6033, là dung môi hyđrocacbon, được chuyển qua đường ống 6044 tới bơm 6045. Ở cửa ra của bơm 6045, dung môi được chuyển qua đường ống 6046 tới bộ trao đổi nhiệt 6031, ở đó nó được làm lạnh bởi việc trao đổi nhiệt gián tiếp với liệu cấp cho cột 6033. Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 6031, dung môi được chuyển qua đường ống 6047 tới bộ trao đổi nhiệt 6048, để làm lạnh lần cuối nhờ sử dụng phương tiện làm lạnh 6049. Ở cửa ra của bộ trao đổi 6048, dung môi được quay vòng lại qua đường ống 6049 vào cột rửa 6007.

Hỗn hợp gồm dung môi hyđrocacbon và buten rời khỏi cột 6001 ở đỉnh, cùng với một lượng thất thoát nhỏ butađien. Hỗn hợp này được chuyển tới bộ trao đổi nhiệt 6011, ở đó nó được gia nhiệt bởi việc trao đổi gián tiếp với phần đáy của cột 6013. Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 6011, hỗn hợp buten-dung môi cấp cho cột 6013 qua đường ống 6012. Cột 6013 được trang bị cơ cấu 6022 có thể sử dụng được để gia nhiệt và sôi lại phần đáy của cột nhờ sử dụng phương tiện gia nhiệt 6023 mà có thể là hơi nước áp suất thấp chẳng hạn. Ở đầu cột, hơi ở đỉnh rời đi qua đường ống 6014 được làm lạnh và được ngưng tụ hoàn toàn trong bộ trao đổi nhiệt 6015, nhờ sử dụng phương tiện làm nguội 6016. Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 6015, hỗn

hợp đã ngưng tụ một phần được cấp qua đường ống 6017 vào buồng 6018. Các pha khí và lỏng được tách riêng trong buồng 6018 này. Pha lỏng từ buồng này được chuyển qua đường ống 6019 tới bơm 6020, sau đó chuyển dưới dạng dòng hồi lưu qua đường ống 6021 vào cột 6013. Pha hơi, được cấu thành chủ yếu bởi buten và một ít butađien, được loại bỏ qua đường ống 61 ra khỏi quy trình dùng để đóng vai trò làm nhiên liệu chẳng hạn.

Phần đáy của cột 6013, là dung môi hyđrocacbon, được chuyển qua đường ống 6024 tới bơm 6025. Ở cửa ra của bơm 6025, dung môi được chuyển qua đường ống 6026 tới bộ trao đổi nhiệt 6011, ở đó nó được làm lạnh bởi việc trao đổi nhiệt gián tiếp với liệu cấp cho cột 6013. Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 6011, dung môi được chuyển qua đường ống 6027 tới bộ trao đổi nhiệt 6028, để làm lạnh lần cuối nhờ sử dụng phương tiện làm nguội 6029. Ở cửa ra của bộ trao đổi 6028, dung môi được quay vòng lại qua đường ống 6003 vào cột rửa 6001.

Fig.6 thể hiện dưới dạng sơ đồ quá trình chiết các tạp chất ít phân cực và các dầu nâu bằng cách rửa/rửa ngược theo một phương án không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Phần cặn etanol/axetalđehyt 34 được cấp vào cột rửa 6301. Dung môi hyđrocacbon nặng (nó có thể, ví dụ, là phần chưng cất dầu khí hoặc dầu hỏa đã khử lưu huỳnh, hoặc phần chưng cất được tạo ra bởi hệ thống thiết bị kiểu Fischer-Tropsch), được cấp qua đường ống 69 vào phần đáy của cột 6301, trong khi một phần của dòng thoát nước 64 cấp cho cột 6301 ở đỉnh.

Dòng thoát rửa hyđrocacbon nặng được rút ra ở đỉnh từ cột 6301 qua đường ống 65 và được chuyển vào bộ phận 66 dùng để tái sinh. Nó được gia nhiệt sơ bộ trong bộ trao đổi nhiệt 6601 bởi việc trao đổi với phần đáy của cột 6603. Ở cửa ra của bộ trao đổi 6601, dòng thoát rửa hyđrocacbon nặng đã gia nhiệt sơ bộ được chuyển qua đường ống 6602 vào cột 6603.

Cột 6603 này được trang bị cơ cấu 6612 để gia nhiệt và sôi lại phần đáy của cột nhờ sử dụng phương tiện gia nhiệt 6613 mà có thể là dầu nóng chẳng hạn. Ở đầu cột, hơi ở đỉnh rời đi qua đường ống 6604 được làm lạnh và được ngưng tụ hoàn toàn

trong bộ trao đổi nhiệt 6605, nhờ sử dụng phương tiện làm nguội 6606. Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 6605, chất lỏng đã ngưng tụ chảy qua đường ống 6607 vào buồng 6608. Chất lỏng này tiếp đó được chuyển qua đường ống 6609 tới bơm 6610. Một phần của chất lỏng này được chuyển qua đường ống 6611 vào cột 6603 làm dòng hồi lưu; phần còn lại được chuyển qua đường ống 67 ra khỏi hệ thống thiết bị.

Phần đáy của cột 6603 được chuyển qua đường ống 6614 tới bơm 6615. Một phần của chất lỏng ra khỏi bơm 6615 được chuyển qua đường ống 6618 vào một cột chưng cất khác 6619. Phần còn lại được chuyển qua đường ống 6616 tới bộ trao đổi nhiệt 6601, và có thể được sử dụng để làm lạnh chất lỏng đáy 6616 bởi việc trao đổi gián tiếp với liệu cấp 65 dùng cho cột 6603. Chất lỏng đáy đã được làm lạnh rời khỏi bộ trao đổi 6601 qua đường ống 6617 dùng để chuyển tới bộ trao đổi nhiệt 6637.

Cột tinh chế 6619 được trang bị cơ cấu 6630 để gia nhiệt và sôi lại phần đáy của cột nhờ sử dụng phương tiện gia nhiệt 6631 mà có thể là dầu nóng chẳng hạn. Ở đầu cột, hơi ở đỉnh rời đi qua đường ống 6620 được làm lạnh và được ngưng tụ hoàn toàn trong bộ trao đổi nhiệt 6621, nhờ sử dụng phương tiện làm nguội 6622. Ở cửa ra của bộ trao đổi nhiệt 6621, chất lỏng đã ngưng tụ chảy qua đường ống 6623 vào buồng 6624. Chất lỏng này tiếp đó được chuyển qua đường ống 6625 tới bơm 6626. Một phần của chất lỏng này được chuyển qua đường ống 6628 vào cột 6619 làm dòng hồi lưu, phần còn lại được chuyển qua đường ống 6629 tới bộ trao đổi 6637 dưới dạng hỗn hợp với phần đáy của cột 6603 ở đó nó được làm lạnh nhờ sử dụng phương tiện làm nguội 6638. Các hyđrocacbon rời khỏi bộ trao đổi 6637 được chuyển qua đường ống 69 vào cột rửa 6301.

Phần đỉnh của cột 6619 chủ yếu bao gồm các hyđrocacbon nặng cùng với một vài vi lượng của "dầu đen". Việc bổ sung tương đương các hyđrocacbon nặng (không được thể hiện) là cần thiết để duy trì lưu lượng rửa không đổi.

Chất lỏng từ phần đáy của cột 6619 được loại bỏ qua đường ống 6631 và được bơm nhờ bơm 6632 để chuyển qua đường ống 6633 tới bộ trao đổi nhiệt 6634, ở đó nó được làm lạnh bởi lưu chất 6635, để được loại ra khỏi quy trình qua đường ống 68. Sau đó, nó có thể đóng vai trò làm nhiên liệu chẳng hạn. Lưu chất 6635 có thể là nước làm lạnh; nó cũng có thể sử dụng không khí cùng với một thiết bị làm

nguội không khí, hoặc sử dụng một dòng từ hệ thống thiết bị đã được gia nhiệt lại làm lưu chất thứ ba 6635.

Fig.7 thể hiện dưới dạng sơ đồ bộ phận chưng cất 71 theo một phương án của sáng chế.

Hỗn hợp etanol/axetalđehyt/nước/các tạp chất phân cực thu được từ bộ phận rửa 63 được cấp qua đường ống 70 vào bộ phận chưng cất 71. Dòng này được trộn với nước rửa đã mang axetalđehyt đi vào qua đường ống 37 từ bộ phận rửa 35. Hỗn hợp của hai dòng này được gia nhiệt bởi việc trao đổi nhiệt gián tiếp với dòng 7133 trong bộ trao đổi nhiệt 7101. Dòng thoát từ bộ trao đổi này được cấp qua đường ống 7102 vào cột 7103. Phần đỉnh cột rời đi qua đường ống 7104 được ngưng tụ hoàn toàn trong bộ trao đổi nhiệt 7105 bởi việc trao đổi nhiệt với phương tiện làm nguội 7106. Dòng thoát từ bộ trao đổi 7105 được cấp qua đường ống 7107 vào trống ngưng hồi lưu 7108. Chất lỏng từ trống này rời đi qua đường ống 7109 về phía bơm 7110 được chuyển dưới dạng dòng hồi lưu qua đường ống 7111 vào cột 7103 và phần cất (dòng thoát giàu axetalđehyt) qua đường ống 17 tới bộ phận phản ứng 18. Phần cất này chứa chủ yếu là axetalđehyt, và cả nước, etanol và các tạp chất nhẹ khác (đietyl ete, butanal, axeton, etyl axetat, v.v.).

Cột 7103 được sôi lại với sự trợ giúp của bộ trao đổi 7112 cùng với hơi nước áp suất thấp đi vào qua đường ống 7113 chẳng hạn. Sản phẩm từ phần đáy của cột 7103, chứa chủ yếu là nước, etanol, một ít butanol, axit axetic và một vài tạp chất khác, rời đi qua đường ống 7114, tiếp đó được chuyển với sự trợ giúp của bơm 7115 qua đường ống 7116 vào cột 7118. Nước rửa từ bộ phận rửa 27, đã mang etanol, đi vào qua đường ống 30 và được trộn với sản phẩm đáy từ cột 7103 đi vào qua đường ống 7116. Hỗn hợp này được chuyển qua đường ống 7117 vào cột 7118.

Phần đỉnh của cột 7118 rời đi qua đường ống 7119 tiếp đó được ngưng tụ hoàn toàn nhờ bộ trao đổi nhiệt 7120 với sự trợ giúp của phương tiện làm nguội 7121. Dòng thoát từ bộ trao đổi 7120 được cấp qua đường ống 7122 vào trống ngưng hồi lưu 7123. Chất lỏng từ trống này rời đi qua đường ống 7124 tới bơm 7125, nó chuyển dưới dạng dòng hồi lưu qua đường ống 7126 vào cột 7118 và phần cất qua đường ống 7127, một phần qua đường ống 1 vào bộ phận phản ứng 2, phần còn lại

qua đường ống 49 (dòng thoát giàu etanol) vào bộ phận rửa 8. Việc điều chỉnh tỷ lệ giữa hai đích này tương ứng với tỷ lệ etanol/axetalđehyt ở đầu vào của thiết bị phản ứng của bộ phận 18 có thể được điều chỉnh. Phần cất này chủ yếu gồm etanol, và cả nước, một ít butanol, và một vài tạp chất khác.

Cột 7118 được sôi lại với sự trợ giúp của bộ trao đổi 7128 vùng với, ví dụ, hơi áp suất thấp đi vào qua đường ống 7129. Sản phẩm đáy từ cột 7118 (dòng thoát giàu nước), chứa chủ yếu là nước và một ít axit axetic, rời đi qua đường ống 7130 và được chuyển với sự trợ giúp của bơm 7131 qua đường ống 7132 tới bộ trao đổi nhiệt 7101, ở đó nó được làm lạnh bởi việc trao đổi gián tiếp với liệu cấp cho cột 7103. Sản phẩm được loại bỏ ra khỏi cột 7101 qua đường ống 7133 và được làm lạnh trong bộ trao đổi 7134 với sự trợ giúp của phương tiện làm nguội 7135. Ở cửa ra của bộ trao đổi, một phần của nước được chuyển qua đường ống 64 tới bước rửa 63 và qua đường ống 53 tới bước rửa 27; phần còn lại được tháo ra khỏi hệ thống thiết bị qua đường ống 72.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây dựa trên các mô phỏng quy trình áp dụng sự tái tuần hoàn dòng và dữ liệu nhiệt động tích phân dựa trên cơ sở các điểm thực nghiệm (dữ liệu cân bằng hai thành phần lỏng-hơi và hệ số phân bố phân bố lỏng-lỏng). Trong mỗi ví dụ này, lưu lượng liệu cấp được điều chỉnh để tạo ra sản lượng butađien hàng năm là 150 nghìn tấn/năm có độ tinh khiết nằm trong khoảng từ 99,5% đến 100% khối lượng (phù hợp với việc sử dụng hiện tại của sản phẩm), với khoảng thời gian vận hành trong năm của quy trình này là 8000 giờ.

Ví dụ 1

Quy trình sản xuất butađien theo giải pháp kỹ thuật đã biết

1.1 - Bước xử lý hyđro

Pha khí ở cửa ra của thiết bị phản ứng dùng để chuyển hóa etanol thành axetalđehyt, có lưu lượng 10 tấn/giờ, chứa hyđro được sản xuất đồng thời bởi phản ứng, etanol và axetalđehyt. Điều quan trọng là hạn chế càng nhiều càng tốt các

lượng thất thoát etanol và axetalđehyt để tối đa hoá hiệu suất tổng thể của quy trình này. Việc rửa pha khí bằng nước có nghĩa là 95,5% khối lượng axetalđehyt và etanol có trong pha khí này có thể được thu hồi.

Mục tiêu của việc rửa này được đáp ứng nhờ sử dụng nước với mức 50 tấn/giờ. 50 tấn nước có thể đơn thuần là nước sạch, từ bên ngoài quy trình, hoặc một phần từ nước được tái tuần hoàn từ quy trình. Lượng thất thoát etanol trong dòng thoát hyđro đã tinh chế là 31kg/giờ.

Việc sử dụng nước tái tuần hoàn khiến cho sự tiêu thụ nước sạch có thể được làm giảm đến mức tối thiểu nhưng, do mức độ ảnh hưởng của việc tái tuần hoàn, nó sẽ có thể mang axit axetic vào dòng thoát hyđro đã được tinh chế. Mức nước tái tuần hoàn tối đa 40 tấn/giờ có thể được áp dụng. Sự tiêu thụ nước "sạch" nhờ vậy có thể được giảm xuống mức tối thiểu là 10 tấn/giờ. Mức nước nằm trong khoảng từ 10 đến 50 tấn/giờ tương ứng với lượng nằm trong khoảng từ 35% đến 70% dong nước được xử lý trong toàn bộ hệ thống thiết bị theo giải pháp kỹ thuật đã biết.

Cho dù có hay không nước rửa một phần có nguồn gốc từ nước tái tuần hoàn hoặc hoàn toàn từ sạch nước, thì lưu lượng nước đi vào bộ phận chưng cất nước/etanol/axetalđehyt vẫn cao tới 142 tấn/giờ.

1.2 - Bước tách butađien thứ nhất, phương án tuỳ chọn 1

Dòng thoát hơi từ bước chuyển hóa butađien được nén trước khi được rửa bằng cách đưa nó vào tiếp xúc với dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ thiết bị phản ứng dùng để chuyển hóa hợp chất etanol thành axetalđehyt, nó đã được làm nguội xuống 35°C. Việc rửa dòng thoát hơi bằng cách sử dụng dòng thoát etanol/axetalđehyt khiến cho gần như toàn bộ butađien (99,988%) có trong dòng thoát hơi này trước khi rửa có thể được thu hồi. Dòng thoát hơi rời khỏi bước rửa tạo ra dòng thoát khí đã được rửa. Nó chứa các sản phẩm phụ của phản ứng (etylen, etan, v.v.), và cả etanol và axetalđehyt.

Dòng khí ra đã được rửa này tiếp đó được rửa bằng nước tái tuần hoàn để thu hồi axetalđehyt và etanol. Cần phải sử dụng nước với lượng 12,7 tấn/giờ để thu hồi toàn bộ axetalđehyt và etanol.

1.3 - Bước tách butađien thứ nhất, phương án tuỳ chọn 2

Ví dụ này khác với ví dụ trên ở chỗ dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ thiết bị phản ứng dùng để chuyển hóa etanol thành axetalđehyt được làm nguội trước xuống 14°C trước khi được sử dụng để rửa dòng thoát hơi từ bước chuyển hóa butađien đã được nén.

Việc làm giảm nhiệt độ của dòng thoát etanol/axetalđehyt khiến cho toàn bộ butađien có trong dòng thoát hơi có thể được thu hồi và lượng etanol và axetalđehyt bị cuốn theo trong dòng thoát khí đã được rửa có thể được giảm.

Dòng thoát khí đã được rửa này tiếp đó được rửa bằng nước tái tuần hoàn để thu hồi axetalđehyt và etanol. Cần phải sử dụng nước với lượng 8,5 tấn/giờ để thu hồi toàn bộ axetalđehyt và etanol.

Ví dụ 2

Quy trình sản xuất butađien theo sáng chế

2.1 - Bước xử lý hyđro

Sau khi nén, pha khí ở cửa ra của thiết bị phản ứng dùng để chuyển hóa hợp chất etanol thành axetalđehyt được rửa bằng một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước xử lý dòng thoát. Pha khí đã được rửa này tạo ra dòng thoát hyđro đã được tinh chế. Lượng thất thoát etanol trong dòng thoát hyđro đã tinh chế là 32kg/giờ, tương đương với lượng thất thoát axetalđehyt 31kg/giờ từ hệ thống thiết bị theo các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Việc rửa bằng etanol được tái tuần hoàn thay cho nước khiến cho lưu lượng nước ở cửa vào bộ phận chưng cất nước/etanol/axetalđehyt có thể được giảm bớt 50 tấn/giờ, tức là nó được giảm xuống còn 91 tấn/giờ. Điều này thể hiện sự tiết kiệm 35% lưu lượng nước dịch chuyển trong toàn bộ hệ thống thiết bị của quy trình này, và đặc biệt là trong các cột của bộ phận chưng cất. Sự tiết kiệm này đã làm giảm mức đầu tư và chi phí thiết bị cho toàn bộ bộ phận thu hồi etanol và axetalđehyt.

2.2 - Bước tách butađien thứ nhất, phương án tuỳ chọn 1

Trong ví dụ này, dòng thoát hơi từ bước chuyển hóa butađien được nén, sau đó được rửa bởi việc tiếp xúc với liệu cấp etanol dùng cho quy trình chuyển hóa. Dòng thoát khí rời khỏi bước rửa tạo ra dòng thoát khí đã được rửa.

Liệu cấp etanol có thành phần sau: 93,3% khối lượng etanol và 6,7% nước, cùng với các vi lượng tạp chất không thể xác định được. Nó được cấp vào cột rửa ở nhiệt độ 35°C. Việc rửa này được sử dụng để thu hồi 99,88% butađien có trong dòng thoát hơi. Dòng thoát khí đã được rửa không có axetalđehyt, khác hẳn với các ví dụ theo các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Dòng thoát khí đã được rửa tiếp đó được rửa bằng nước tái tuần hoàn để thu hồi etanol. Cần phải sử dụng nước với mức 3,2 tấn/giờ để thu hồi toàn bộ etanol, tức là ít hơn nhiều so với các ví dụ theo các giải pháp kỹ thuật đã biết.

2.3 - Bước tách butađien thứ nhất, phương án tuỳ chọn 2

Ví dụ này khác với ví dụ trên ở chỗ liệu cấp etanol được làm nguội trước xuống 14°C trước khi được sử dụng để rửa dòng thoát hơi đã được nén trước đó từ bước chuyển hóa butađien. Bước rửa này được sử dụng để thu hồi toàn bộ butađien có trong dòng thoát hơi này.

Dòng thoát khí đã được rửa, không có axetalđehyt, tiếp đó được rửa bằng nước tái tuần hoàn để thu hồi etanol. Cần phải sử dụng nước với mức 0,4 tấn/giờ để thu hồi toàn bộ etanol, tức là ít hơn 20 lần so với các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Việc giảm lưu lượng nước cần thiết cho việc rửa khiến cho lưu lượng nước ở đầu vào bước xử lý dòng thoát có thể được giảm 13%; Kết quả là, việc này dẫn đến làm giảm kích thước của thiết bị tách và sự tiêu tốn năng lượng của chúng.

Phương án có lợi này theo sáng chế sử dụng liệu cấp etanol thay vì sử dụng một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước xử lý dòng thoát khiến cho lưu lượng của các dòng rửa phần chưng cất butađien có thể được giảm. Nhờ vậy, lưu lượng etanol được giảm tới 16%.

2.4 - Bước tách butađien thứ nhất, phương án tuỳ chọn 3

Trong ví dụ này, dòng thoát hơi từ bước chuyển hóa butađien được nén, sau đó được rửa bởi việc tiếp xúc với một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước xử lý dòng thoát. Dòng thoát khí rời khỏi bước rửa tạo ra dòng thoát khí đã được rửa.

Dòng thoát etanol thu được từ bước xử lý dòng thoát có thành phần sau: 84% khối lượng etanol và 16% khối lượng nước, cùng với các vi lượng tạp chất không thể xác định được. Nó được cấp vào cột rửa ở nhiệt độ 35°C. Bước rửa này có thể được sử dụng để thu hồi toàn bộ butađien có trong dòng thoát hơi này. Dòng thoát khí đã được rửa không có axetalđehyt, khác hẳn với các ví dụ theo các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Dòng thoát khí đã được rửa tiếp đó được rửa bằng nước tái tuần hoàn để thu hồi etanol. Cần phải sử dụng nước với mức 2,8 tấn/giờ để thu hồi toàn bộ etanol, tức là thấp hơn nhiều so với các ví dụ theo các giải pháp kỹ thuật đã biết.

2.5 - Bước tách butađien thứ nhất, phương án tuỳ chọn 4

Ví dụ này khác với ví dụ trước ở chỗ phần dòng thoát etanol thu được từ bước xử lý các dòng thoát được làm nguội trước xuống 14°C trước khi được sử dụng để rửa dòng thoát hơi đã được nén trước đó từ bước chuyển hóa butađien. Việc rửa này được sử dụng để thu hồi toàn bộ butađien có trong dòng thoát hơi này.

Dòng thoát khí đã được rửa, không có axetalđehyt, tiếp đó được rửa bằng nước tái tuần hoàn để thu hồi etanol. Cần phải sử dụng nước với mức 0,4 tấn/giờ để thu hồi toàn bộ etanol, tức là thấp hơn 20 lần so với các giải pháp kỹ thuật đã biết.

Việc giảm lưu lượng nước cần thiết cho việc rửa khiến cho lưu lượng nước ở đầu vào bước xử lý dòng thoát có thể được giảm 13%; Kết quả là, việc này dẫn đến làm giảm kích thước của thiết bị tách và sự tiêu tốn năng lượng của chúng.

2.6 - Bước tách butađien tiếp sau

Dòng thoát butađien đã được tinh chế thu được từ bước tinh chế butađien thứ nhất được cấp vào bộ phận làm khô bởi việc chuyển nó liên tục qua nhôm oxit, sau

đó qua zeolit 4A, để rửa toàn bộ nước mà có thể có mặt trong dòng thoát butađien đã được tinh chế. Dòng thoát từ bộ phận làm khô tạo ra dòng thoát butađien khô. Tiếp đó, dòng thoát butađien khô này được cấp vào cột chưng cất nhiệt độ thấp vận hành với áp suất đỉnh 0,35MPa, nhiệt độ đáy 34°C và nhiệt độ đỉnh -33°C.

Cuối cùng, phần cặn chưng cất, đã biết là dòng thoát butađien đã tách phần ngọn, được cấp vào bộ phận chiết lỏng-lỏng sử dụng DMSO và xyclohexan.

Cột rửa thứ nhất được cấp ở đỉnh DMSO với mức 260 tấn/giờ và ở đáy xyclohexan với mức 52 tấn/giờ. Cột thứ nhất này gồm 20 đĩa rửa lý thuyết. Sản phẩm đáy từ cột thứ nhất này được chuyển vào cột rửa thứ hai gồm 10 đĩa lý thuyết.

Sản phẩm đỉnh từ cột rửa thứ hai này được xử lý trong cột chưng cất, nó khiến cho butađien có thể được tách ra khỏi xyclohexan; nó gồm 24 đĩa lý thuyết và vận hành với tỷ lệ hồi lưu bằng 8.

Sản phẩm đỉnh từ cột rửa thứ nhất được xử lý trong cột chưng cất để tách buten ra khỏi xyclohexan; nó gồm 26 đĩa lý thuyết và vận hành với tỷ lệ hồi lưu bằng 10.

99,3% butađien đi vào bước tách butađien thứ hai được thu hồi dưới dạng sản phẩm có độ tinh khiết 99,88% khối lượng.

Dòng thoát butađien đã được tinh chế thu được từ cửa ra của bộ phận chiết lỏng-lỏng có hàm hàm lượng butađien là 99,88% khối lượng. Lượng thất thoát butađien trong toàn bộ bước tinh chế (được tính theo tỷ lệ giữa lưu lượng butađien tinh khiết có trong dòng thoát butađien đã được tinh chế và lưu lượng butađien tinh khiết có trong trong dòng thoát từ thiết bị phản ứng chuyển hóa butađien) là nhỏ hơn 0,8% khối lượng.

Việc bố trí các bước và sự tái tuần hoàn theo sáng chế, cụ thể là bằng cách ngăn ngừa sự tích tụ của các tạp chất, khiến cho gần như toàn bộ các hợp chất chưa phản ứng có thể được tái tuần hoàn. Do vậy, cho dù có mức độ chuyển hóa thấp trên mỗi lần chuyển qua trong các thiết bị phản ứng, giống như các giải pháp kỹ thuật đã biết, nhưng hiệu suất tổng thể tính theo $\text{tấn}_{\text{butađien được sản xuất}}$ trên $\text{tấn}_{\text{etanol được chuyển hóa}}$ là 41%. Việc tiến hành sự tái tuần hoàn theo sáng chế khiến cho hiệu suất tổng thể có thể được cải thiện hơn 20 điểm so với trường hợp không có sự tái tuần hoàn cũng

như việc thu hồi và nâng cấp toàn bộ axetalđehyt có mặt trong dòng thoát từ bước chuyển hóa thứ hai. Nhờ vậy, trên 99,9% etanol có trong liệu cấp dùng cho quy trình được nâng cấp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất butađien từ liệu cấp etanol có ít nhất 80% khối lượng etanol, bao gồm ít nhất:

A) bước chuyển hóa etanol thành axetalđehyt, có ít nhất một bộ phận phản ứng được cấp ít nhất một phần của dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1), được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 500°C với sự có mặt của chất xúc tác, và bộ phận tách dùng để tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên thành ít nhất một dòng thoát hyđro ở dạng khí và một dòng thoát etanol/axetalđehyt ở dạng lỏng;

B) bước chuyển hóa thành butađien, có ít nhất một bộ phận phản ứng được cấp ít nhất một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A), chất lỏng giàu etanol thu được từ bước C1), một phần của dòng thoát giàu axetalđehyt thu được từ bước E1), được vận hành với sự có mặt của chất xúc tác, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 400°C, và ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, các lưu lượng cấp được điều chỉnh để sao cho tỷ lệ mol etanol/axetalđehyt ở cửa vào của bộ phận phản ứng nêu trên nằm trong khoảng từ 1 đến 5, và bộ phận tách dùng để tách dòng thoát từ bộ phận phản ứng nêu trên thành ít nhất một dòng thoát khí và một dòng thoát lỏng;

C1) bước xử lý hyđro, có ít nhất một bộ phận nén dùng để nén dòng thoát hyđro thu được từ bước A) tới áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, và bộ phận rửa khí-lỏng được cấp, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến -30°C, một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước E1) và một phần của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A), và được cấp, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 60°C, dòng thoát hyđro đã được nén nêu trên, và tạo ra ít nhất một dòng thoát giàu etanol lỏng và một dòng thoát hyđro đã được tinh chế;

D1) bước chiết butađien, có ít nhất một bộ phận nén dùng để nén dòng thoát khí thu được từ bước B) tới áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0MPa, bộ phận rửa khí-lỏng bao gồm cột rửa được cấp ở đỉnh, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến -20°C, dòng etanol được cấu thành bởi liệu cấp etanol dùng cho quy trình này và/hoặc

một phần của dòng thoát etanol thu được từ bước E1) và được cấp ở đáy dòng thoát khí thu được từ bước B) và được làm lạnh, và bộ phận chưng cất được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1MPa, được cấp ít nhất dòng thoát lỏng thu được từ bước B) và dòng thoát lỏng từ bộ phận rửa khí-lỏng, bước D1) này tạo ra ít nhất một dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí, một dòng thoát butađien chưa được tinh chế và một dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước;

D2) bước tinh chế butađien thứ nhất có ít nhất một bộ phận rửa khí-lỏng có đáy của nó được cấp dòng thoát butađien chưa được tinh chế thu được từ bước D1) và đỉnh của nó được cấp dòng nước mà có thể là dòng nước có nguồn gốc nằm ngoài quy trình sản xuất butađien nêu trên và/hoặc một phần của dòng thoát nước thu được từ bước E1), bộ phận rửa này tạo ra dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ ở đỉnh và dòng thoát nước thải từ đáy;

D3) bước tinh chế butađien tiếp theo được cấp ít nhất dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ thu được từ bước D2), và tạo ra ít nhất một dòng thoát butađien đã được tinh chế;

E1) bước xử lý dòng thoát được cấp ít nhất dịch tàn dư nước/etanol/axetalđehyt thu được từ bước E2), và tạo ra ít nhất một dòng thoát giàu etanol, một dòng thoát giàu axetalđehyt và một dòng thoát giàu nước;

E2) bước loại bỏ các tạp chất và các dầu nâu, được cấp ít nhất dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1), và dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1), và tạo ra ít nhất một dịch tàn dư nước/etanol/axetalđehyt, một dòng thoát dầu nâu nhẹ và một dòng thoát dầu nâu nặng;

F) bước rửa bằng nước được cấp dòng thoát các sản phẩm phụ dạng khí thu được từ bước D1), cũng như một phần của dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1) và tạo ra ít nhất một dòng thoát nước chứa rượu.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước xử lý hyđro cuối cùng C2) được tiến hành ở cuối bước C1), bước C2) này có ít nhất một bộ phận rửa khí-lỏng được cấp dòng thoát hyđro đã được tinh chế thu được từ bước C1) và dòng thoát nước tinh khiết có

nguồn gốc từ bên ngoài quy trình này hoặc dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1), và tạo ra dòng thoát hyđro đã được tinh chế và dòng thoát nước thải.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ thu được từ bước D2) được đưa vào bước tinh chế butađien thứ hai D2bis) trước khi được cấp vào bước tinh chế butađien tiếp theo D3), bước D2bis) này có ít nhất một bộ phận rửa có đáy của nó được cấp dòng thoát butađien đã được tinh chế sơ bộ thu được từ bước D2), và đỉnh của nó được cấp dung dịch chất hấp phụ.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó dung dịch chất hấp phụ là dung dịch nước có độ pH nhỏ hơn 10, được điều chỉnh bằng cách bổ sung natri hoặc kali hyđroxit.

5. Quy trình theo điểm 3, trong đó dung dịch chất hấp phụ là dung dịch nước natri hoặc kali bisulphit có độ pH của nó nằm trong khoảng từ 5 đến 8.

6. Quy trình theo điểm 3, trong đó dung dịch chất hấp phụ là dung dịch nước chứa hợp chất thuộc nhóm hyđrazin.

7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó bước E2) có ít nhất một bộ phận rửa/rửa ngược, bộ phận chưng cất các dầu nâu nhẹ, và bộ phận chưng cất các dầu nâu nặng, bộ phận rửa/rửa ngược này được cấp ở vị trí giữa dòng thoát etanol/axetalđehyt/nước thu được từ bước D1), ở đáy dòng thoát hyđrocacbon và ở đỉnh một phần của dòng thoát giàu nước thu được từ bước E1), bộ phận chưng cất các dầu nâu nhẹ này được cấp phần chiết hyđrocacbon rửa và tạo ra, phần cất là dòng thoát dầu nâu nhẹ và phần cặn hyđrocacbon, bộ phận chưng cất các dầu nâu nặng này được cấp một phần chiếm 5% tới 30% tổng lưu lượng của phần cặn hyđrocacbon và tạo ra phần cất hyđrocacbon và, phần cặn là dòng thoát dầu nâu nặng, phần cất hyđrocacbon và phần không được xử của phần cặn hyđrocacbon được trộn để cấu thành dòng thoát hyđrocacbon cấp cho bộ phận rửa/rửa ngược.

8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, trong đó bước A) còn được cấp ít nhất một phần của liệu cấp etanol.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 8, trong đó bộ phận phản ứng của bước B) còn được cấp dòng giàu etanol thu được từ bước E1).

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, trong đó bộ phận phản ứng của bước B) còn được cấp dòng axetalđehyt từ bên ngoài.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 10, trong đó bước C1) không được cấp dòng khác bất kỳ.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 11, trong đó dòng thoát giàu etanol thu được từ bước E1) được cấp vào bộ phận rửa khí-lỏng của bước C1) ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của dòng thoát etanol/axetalđehyt thu được từ bước A).

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 12, trong đó bước D3) có ít nhất một bộ phận làm khô, bộ phận chưng cất nhiệt độ thấp và bộ phận tách butađien/buten bằng cách chiết lỏng-lỏng.

14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 13, trong đó bước D3) bao gồm ít nhất một quá trình chưng cất và một quá trình cất chiết.

15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 14, trong đó bộ phận E1) còn được cấp một phần của liệu cấp etanol.

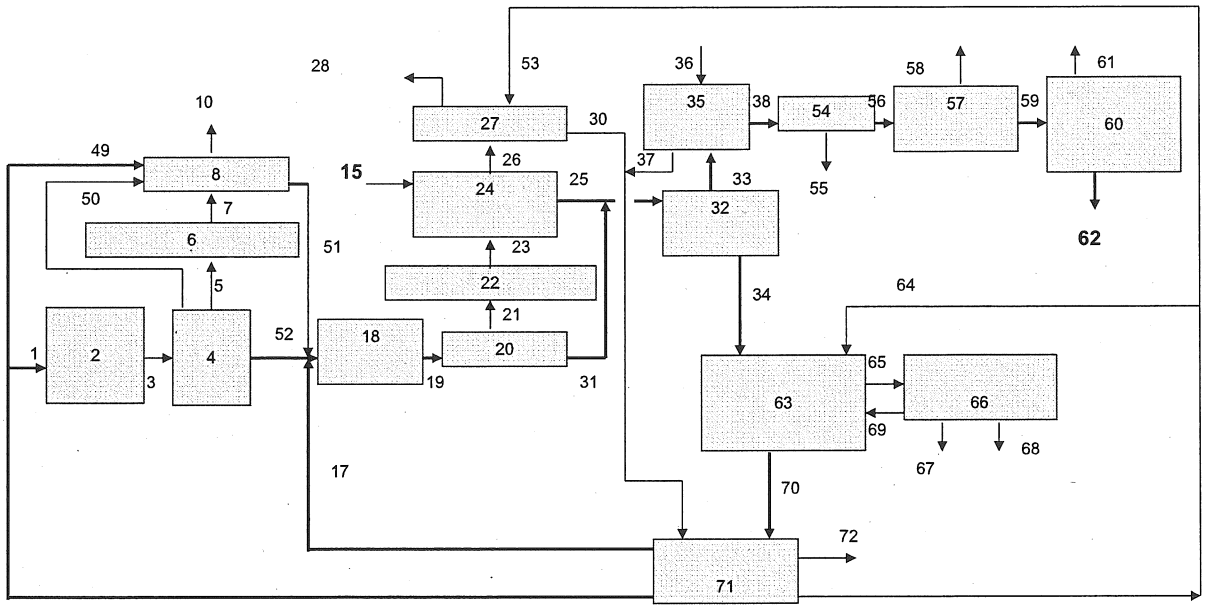
1
2
3
4
5
6
7
8
10
15
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
30
31
32
33
34
35
36
37
38
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72

FIG.1

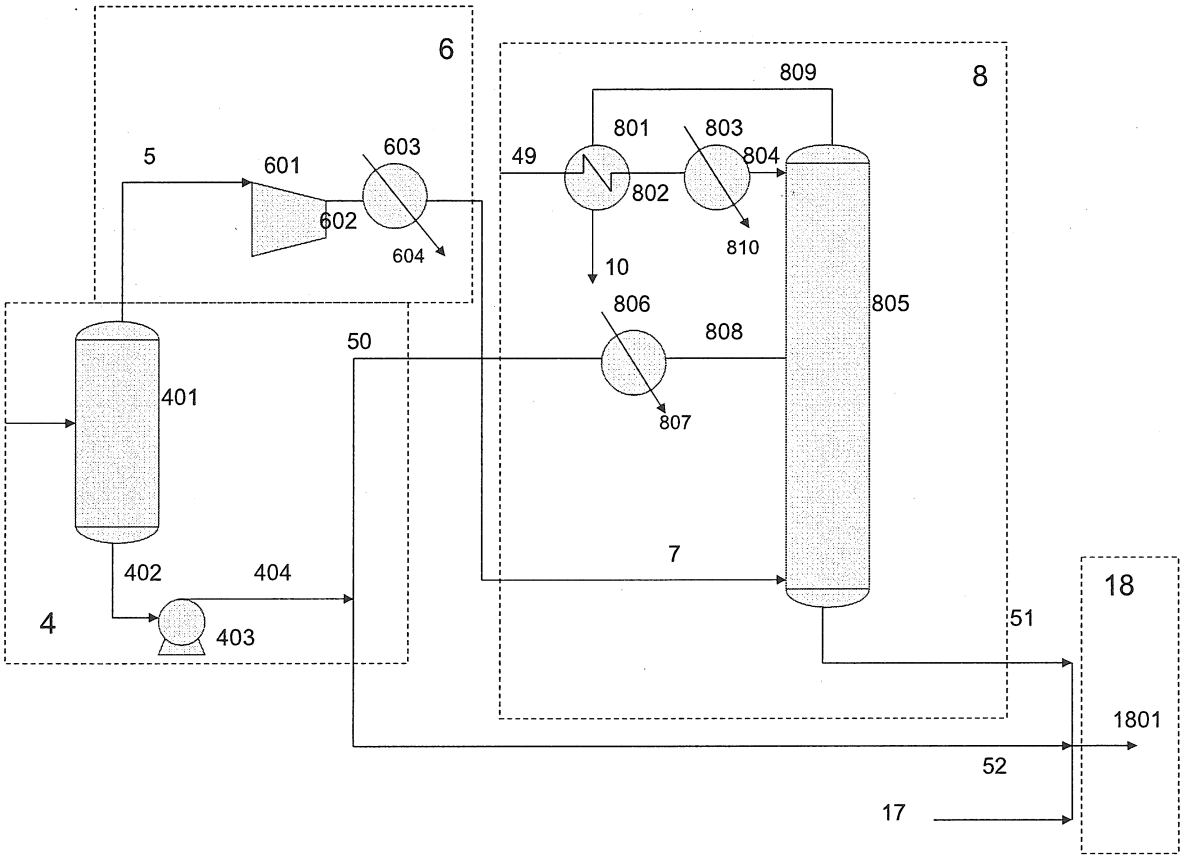
4
5
6
7
8
10
17
18
49
50
51
52
401
402
403
404
601
602
603
604
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
1801

FIG.2

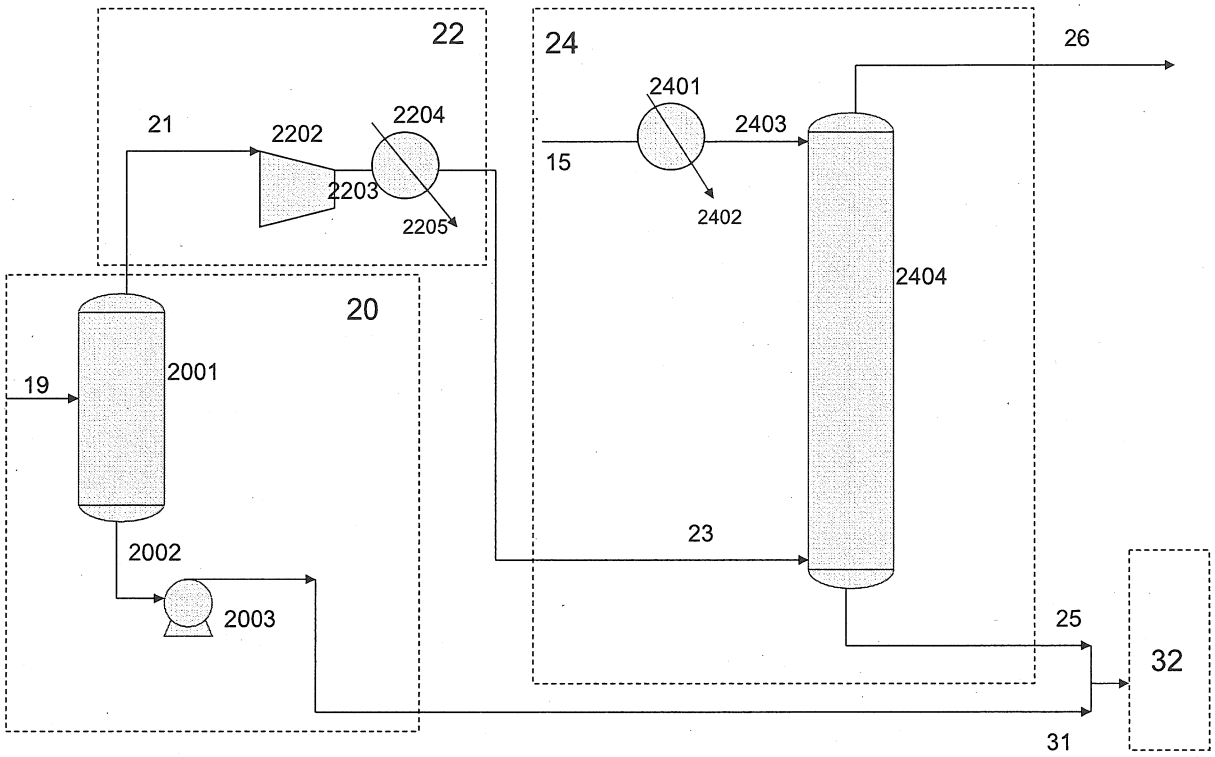
22
24
26
21
2202
2204
2401
2403
15
2203
2205
2402
2404
20
19
2001
2002
23
2003
25
32
31

FIG.3

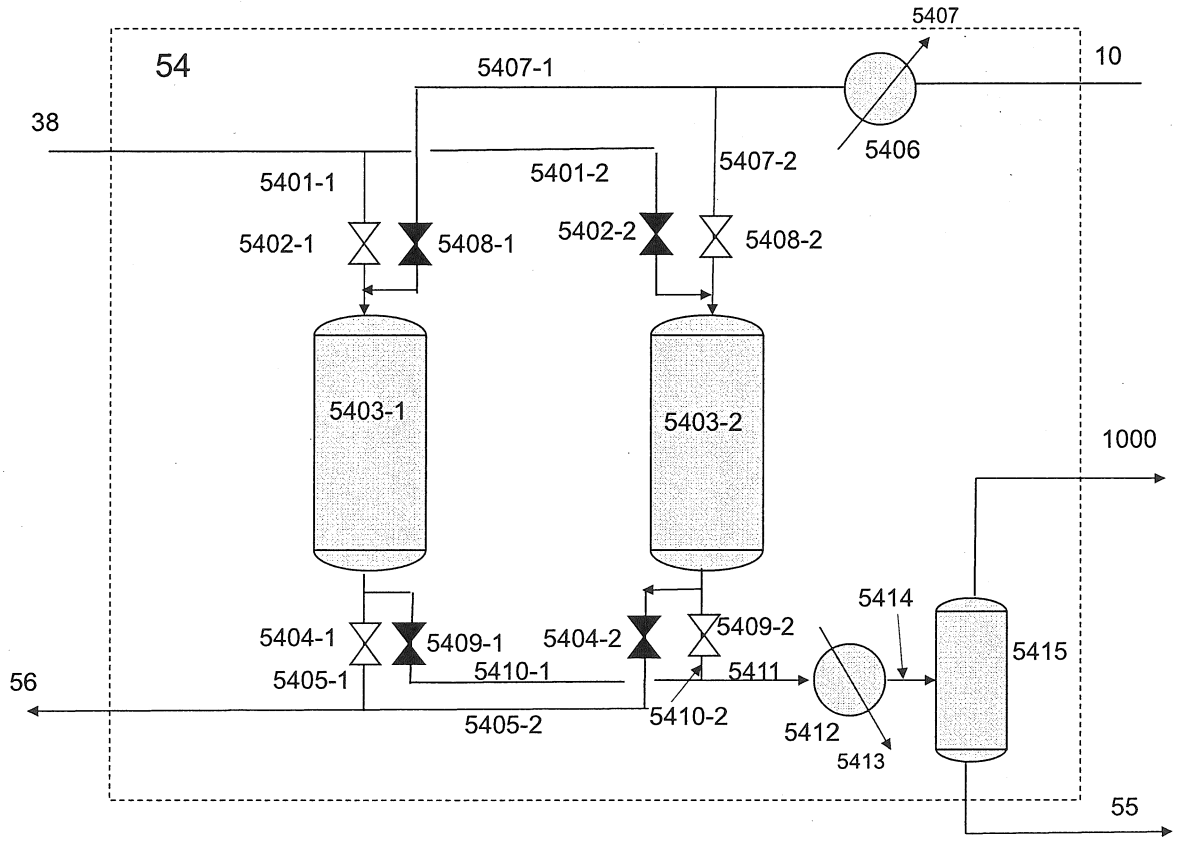
5407
54
5407-1
10
38
5406
5401-1
5401-2
5407-2
5402-1
5408-1
5402-2
5408-2
5403-1
5403-2
1000
5414
5404-1
5409-1
5404-2
5409-2
5415
5405-1
5410-1
5411
56
5405-2
5410-2
5412
5413
55

FIG.4

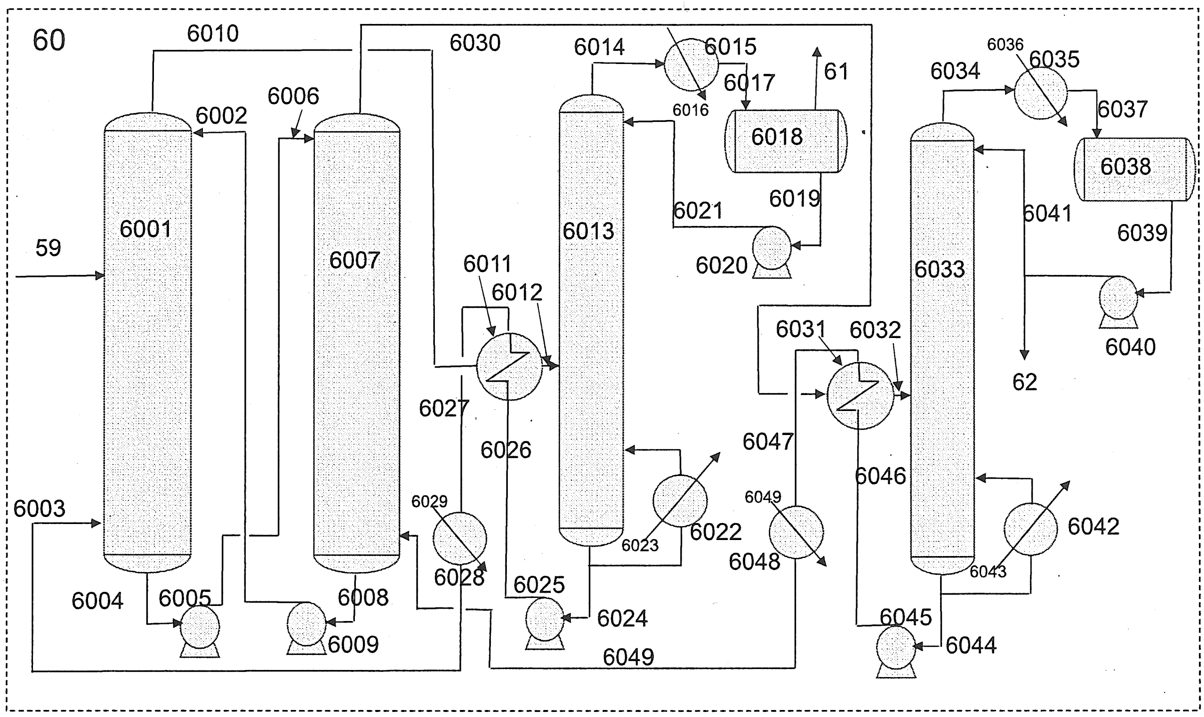
60
6010
6030
6014
6015
6016
6017
61
6036
6035
6034
6037
6002
6006
6018
6038
6001
6007
6013
6021
6019
6041
6039
59
6011
6012
6020
6033
6040
6031
6032
62
6027
6026
6047
6046
6003
6029
6049
6023
6022
6042
6048
6043
6004
6005
6008
6028
6025
6024
6045
6044
6009
6049

FIG.5

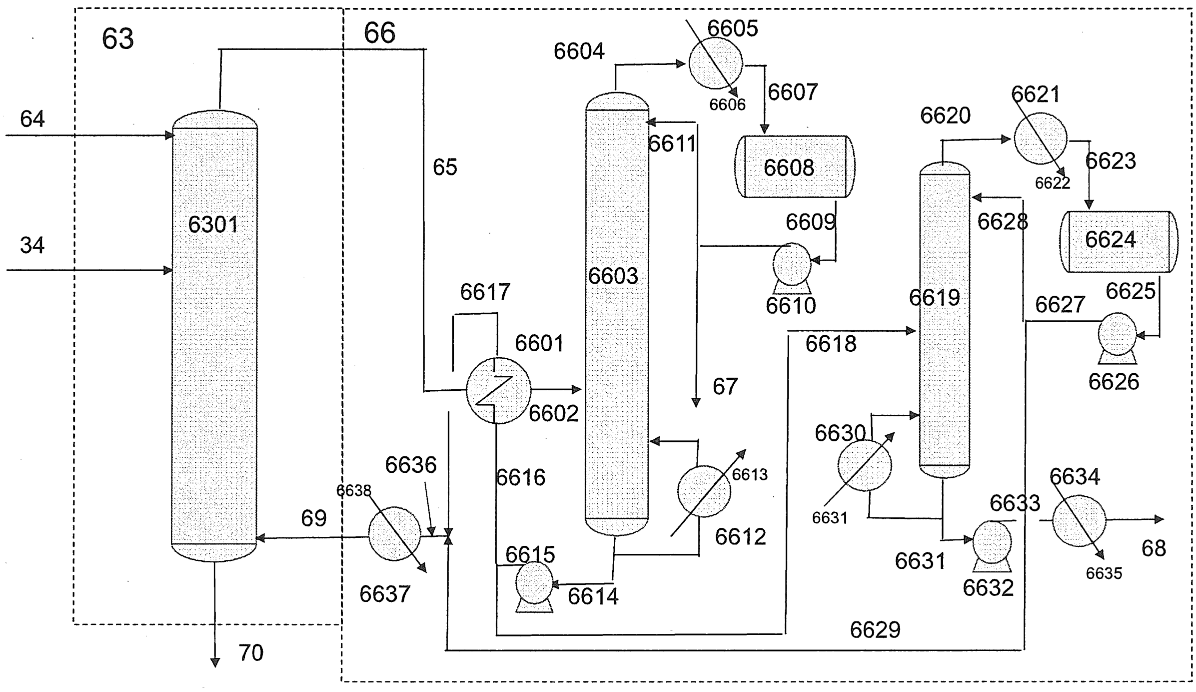
63
66
6605
6604
6607
6606
64
6611
6620
6621
6608
65
6623
6622
34
6301
6609
6628
6624
6603
6610
6619
6617
6625
6627
6601
6618
6626
67
6602
6630
6636
6616
6613
6638
6631
6634
69
6633
6612
6615
68
6635
6637
6631
6632
6614
6629
70

FIG.6

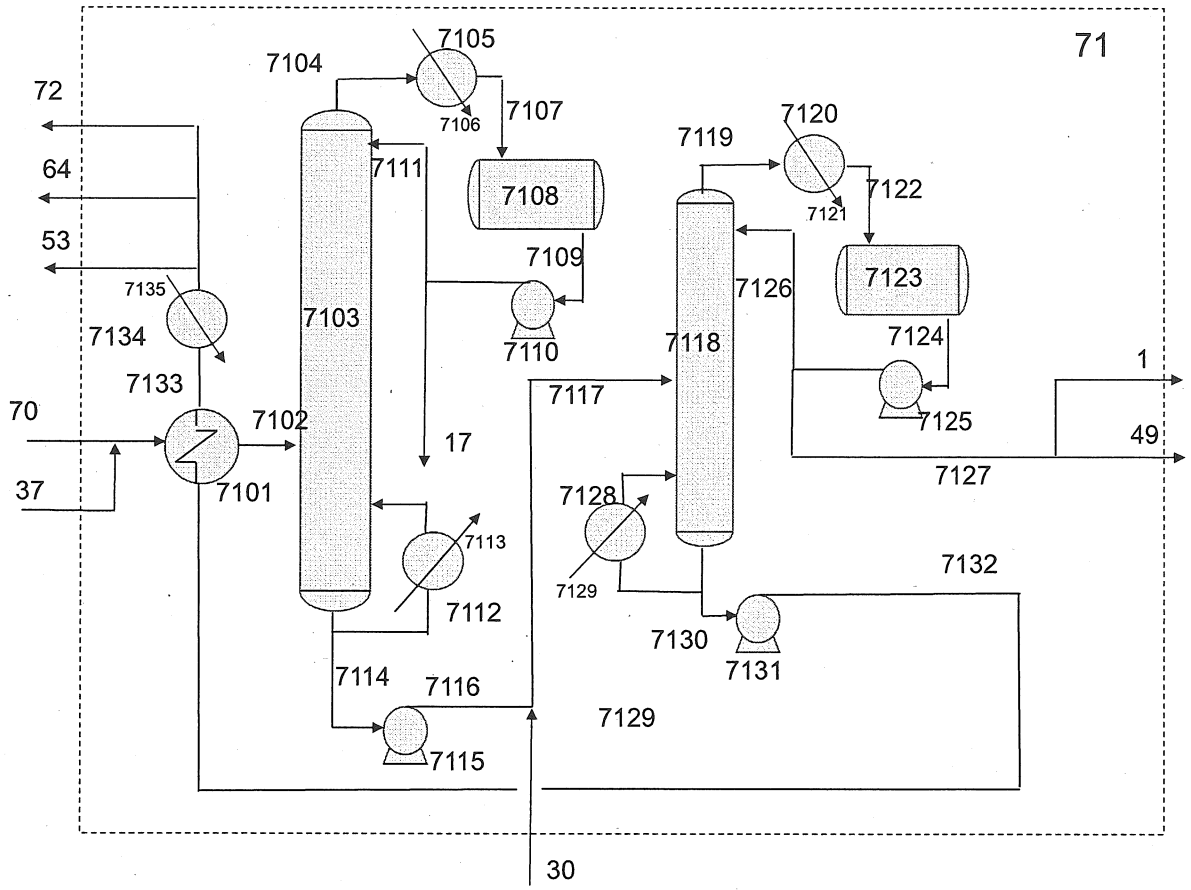
71
72
64
53
7135
7134
7133
70
37
7101
7102
7103
7104
7105
7106
7107
7108
7109
7110
7111
17
7112
7113
7114
7115
7116
7117
7118
7119
7120
7121
7122
7123
7124
7125
7126
7127
7128
7129
7130
7131
7132
1
49
30

FIG.7