



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119535** (13) **C2**
(51) МПК
C07D 301/03 (2006.01)
C07D 301/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2015 08807	(72) Винахідник(и):	Купар Венсан (FR), Пленнево Тома (FR)
(22) Дата подання заявки:	06.02.2014	(73) Власник(и):	ІФП ЕНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil- Malmaison, France (FR)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.07.2019	(74) Представник:	Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1351163	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2007/134415 A2, 29.11.2007 US 4396789 A, 02.08.1983 US 3119837 A, 28.01.1964 Scientific design's ethanol to monoethylene glycol technology / Bruscano M. et al. // Hydrocarbon World. - 2010. - Vol. 5. - № 2. - P. 12, 14-16
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	12.02.2013		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	FR		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.12.2015, Бюл.№ 24		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.07.2019, Бюл.№ 13		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/FR2014/050227, 06.02.2014		

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ОКИСУ ЕТИЛЕНУ З ПОТОКУ ЕТАНОЛУ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу дегідратації етанольної сировини з одержанням етилену і подальшого окиснення етилену до окису етилену, що включає стадію випаровування сировини, що містить вказану етанольну сировину і щонайменше частину потоку води розбавлення, що містить повторно використовуваний етанол, щоб одержати випарену сировину, стадію дегідратації суміші, що містить вказану випарену сировину і пароподібний потік води розбавлення, що містить етанол, стадію розділення потоку, що виходить зі стадії дегідратації, на потік, що містить етилен, і потік, що містить воду, стадію очищення щонайменше частини потоку, що містить воду, і розділення на щонайменше один потік очищеної води і потік води розбавлення, що містить етанол, стадію рециркуляції і випаровування щонайменше частини потоку води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії розділення, шляхом часткового або повного випаровування в теплообміннику внаслідок теплообміну з потоком охолоджувальної рідини, що виходить зі стадії окиснення, причому вказаний потік охолоджувальної рідини після охолодження повертають в один або декілька реакторів стадії окиснення, і стадію окиснення етилену, що міститься в етиленвмісному потоці, до окису етилену, причому ця стадія окиснення включає щонайменше один трубчастий реактор окиснення, що охолоджується за рахунок випаровування вказаного потоку охолоджувальної речовини.

UA 119535 C2

Галузь техніки, до якої належить винахід

Даний винахід стосується способу перетворення етанолу в окис етилену, що включає термічно інтегровані стадію дегідратація етанолу і стадію окиснення одержаного етилену.

Рівень техніки

- 5 Реакція дегідратації етанолу в етилен відома і детально описана ще в кінці 19 століття. Стаття "The Deshydration of Alcohols over Alumina. I: The reaction scheme", H. Knözinger, R. Köhne, Journal of Catalysis (1966), 5, 264-270 вважається базовою публікацією серед робіт з дегідратації спиртів, зокрема етанолу. Відомо, що ця реакція є дуже ендотермічною, рівноважною і зміщеною у бік етилену при високій температурі. Падіння температури, відповідне повній конверсії чистого етанолу в адіабатичному реакторі, становить 380 °С. При нижчій температурі етанол перетворюється в діетиловий ефір (ДЕЕ). Цей "проміжний продукт" реакції може бути присутнім в процесах дегідратації етилену, в яких конверсія є неповною, або між двома реакторами в процесах, що проводяться в декількох реакторах. Потім ДЕЕ можна перетворити в етилен при вищій температурі. Часто використовуваним еталонним каталізатором є монофункціональний кислотний каталізатор, причому найчастіше вказується каталізатор на основі оксиду гамма-алюмінію. Починаючи з 1980-их, в цій галузі використовуються також цеоліти, зокрема, ZSM5, як, наприклад, описано в "Reactions of ethanol over ZSM-5", S.N. Chaudhuri & al., Journal of Molecular Catalysis 62:289-295 (1990).

- Патент US 4,232,179 описує спосіб дегідратації етанолу в етилен, згідно з яким тепло, необхідне для реакції, забезпечується шляхом введення в реактор теплоносія в суміші з сировиною. Теплоносій являє собою або водяну пару, що надходить із зовнішнього джерела, або зовнішній потік з процесу, або є частиною потоку, яка повертається, що виходить з реактора дегідратації, тобто потоку одержаного етилену. Введення суміші сировини з вказаним теплоносієм дозволяє доставити тепло, необхідне для підтримки температури каталітичного шару на рівні, сумісному з бажаними конверсіями. У випадку, коли теплоносій є потоком з реактора дегідратації, необхідний рециркуляційний компресор для цього потоку. Однак, рециркуляція етилену, одержаного в реакції, є недоліком, оскільки введення етилену змінює рівновагу реакції дегідратації. Крім того, етилен бере участь у побічних реакціях олігомеризації, перенесення водню і диспропорціонування олефінів, причому порядок цих реакцій по їх реагенту більший 0. Підвищення концентрації етилену з початку реакції посилює утворення побічних продуктів. Таким чином, втрата етилену є більш значною, що виражається в зниженні селективності.

- Патентна заявка WO 2007/134415 описує спосіб дегідратації етанолу в етилен, поліпшений порівняно зі способом з патенту US 4232179, що дозволяє знизити інвестиційні витрати завдяки меншій кількості одиниць обладнання і зниженим експлуатаційним витратам, оскільки не використовується водяна пара, зовнішня для процесу. У цьому способі щонайменше частина потоку з реактора дегідратації (суміш одержаного етилену і водяної пари) і перегріта водяна пара, одержана з води, утвореної при дегідратації етанолу і сконденсованої в реакторі, використовуються як теплоносій і входять в реактор дегідратації в суміші з етанолом. У вказаній патентній заявці нічого не говориться про умови відносно тиску, які потрібно дотримувати між етанольною сировиною і вихідним потоком, щоб максимально підвищити теплообмін.

- Патент US 4396789 також описує спосіб дегідратації етанолу в етилен, згідно з яким етанол і водяну пару, що діє як теплоносій, вводять в перший реактор при температурі в інтервалі від 400 °С до 520 °С і підвищеному тиску в інтервалі від 20 до 40 атм, щоб потік, одержаний в реакції дегідратації, відбирався з останнього реактора при тиску не менше 18 атм, причому вказаний продукт реакції, тобто етилен, можна після охолодження піддати кінцевій стадії криогенної перегонки без проміжної стадії стиснення. Вказаний спосіб відрізняється також теплообміном між вказаним продуктом реакції дегідратації і сировиною, що вводиться в перший реактор, причому вказаний продукт реакції використовується для перетворення в пару сировини, що входить в перший реактор. Етанол, який не прореагував, щонайменше частину води, утвореної в ході реакцій процесу, і воду, додану для остаточного промивання газів, повертають в цикл, щоб забезпечити повну конверсію етанолу.

- Патентна заявка WO 2011/002699 розкриває спосіб дегідратації етанольної сировини в етилен, що включає перетворення в пару суміші етанолу і води і реакцію цієї суміші в адіабатичному реакторі. Ця заявка не вирішує проблеми максимального підвищення рекуперації тепла з метою зниження енергоспоживання в процесі.

Патент US 3119837 описує спосіб окиснення етилену в присутності каталізатора на основі срібла. Він оснований на позитивному впливі метану на селективність реакції перетворення етилену в окис етилену і приводить робочі умови окиснення в присутності очищеного кисню.

Вказуються наступні основні вказані робочі: температура від 200 до 300 °C (переважно) і абсолютний тиск від 15 до 500 psi (0,1-1,03 МПа) (переважно).

Патент EP0496470B1 описує каталізатор окиснення, який можна застосовувати в способі, описаному в патенті US3119837. Цей патент описує основні характеристики каталізатора, а також діапазони робочих умов (температура), в яких він може використовуватися. Описаний каталізатор має в основі срібло, а робочі умови сумісні з умовами, описаними в патенті US 3119837.

У статті Mike Brusino, "Scientific Design's Ethanol to Monoethylene Glycol Technology", Hydrocarbon World, Vol. 5(2), pp. 15-17 (2010), описується спосіб одержання етиленгліколю з етанольної біосировини, що включає процес дегідратації етанолу в етилен, процес окиснення одержаного етилену і процес перетворення окису етилену в гліколь. Описаний спосіб не розглядає ні рецикл води в секцію дегідратації, ні термічну інтеграцію між секцією окиснення і секцією дегідратації.

Метою винаходу є розробити спосіб одержання окису етилену, що включає стадію дегідратації етанолу з одержанням етилену і стадію каталітичного окиснення одержаного етилену, причому ці стадії інтегровані одна з одною, щоб зменшити витрату енергії і споживання води, причому вказані зменшення реалізуються завдяки особливому поєднанню теплової інтеграції і використанню придатних робочих умов, зокрема, точної відповідності відведення тепла, утвореного в реакції окиснення, і необхідного рівня розбавлення на вході на стадію дегідратації.

Суть винаходу і його переваги

Винахід описує спосіб одержання окису етилену з етанолу. Цей спосіб полягає в об'єднанні (інтеграції) двох різних процесів: каталітичної дегідратації етанолу і окиснення одержаного етилену.

Спосіб дегідратації етанольної сировини в етилен переважно включає стадію попередньої обробки, яка знижує кількість органічного або основного азоту, що міститься у вказаній сировині, і перетворює частину етанолу в ДЕЕ, і стадію випаровування попередньо обробленої етанольної сировини в суміші з щонайменше частиною потоку води розбавлення, що містить етанол, в теплообміннику за допомогою теплообміну з потоком, що виходить з останнього реактора дегідратації. У способі каталітичного окиснення використовується щонайменше один багатотрубинний реактор, який охолоджується випаровуванням теплоносія, причому вказаний теплоносій переважно містить воду, в оболонці реактора.

Даний винахід має переваги порівняно зі способами рівня техніки відносно зниження витрати води і енергоспоживання, необхідного для перетворення етанолу в окис етилену.

Одержаний окис етилену є проміжним продуктом реакції в синтезі багатьох продуктів, наприклад, гліколів, поліолів, етоксилатів, гліколевих ефірів, етаноламінів.

Опис винаходу

Винахід стосується способу дегідратації етанольної сировини з одержанням етилену і подальшого окиснення етилену до окису етилену, що включає:

а) необов'язково, стадію попереднього нагрівання вказаної етанольної сировини до температури в інтервалі від 70 до 130 °C шляхом теплообміну з потоком, що виходить зі стадії е),

б) необов'язково, стадію попередньої обробки етанольної сировини на твердій кислоті, що здійснюється при температурі від 70 до 130 °C, щоб одержати попередньо оброблену етанольну сировину,

с) стадію випаровування випаровуваної сировини, що містить вказану попередньо оброблену етанольну сировину і щонайменше частину потоку, що повертається зі стадії г), води розбавлення, що містить етанол, в теплообміннику за допомогою теплообміну з потоком, що виходить з останнього реактора стадії е), причому вказана випаровувана сировина, вводиться на вказану стадію випаровування при тиску в інтервалі від 0,1 до 1,4 МПа, щоб одержати випарену сировину,

д) стадію стиснення і перегрівання вказаної випареної сировини в компресорі, щоб одержати стиснуту сировину при температурі подачі в секцію дегідратації е),

е) стадію дегідратації суміші, що містить вказану стиснуту сировину і випарений потік води розбавлення, що містить етанол і одержаний на стадії б), причому вказана суміш має масове відношення води до етанолу від 1 до 4, в щонайменше одному адіабатичному реакторі, який містить щонайменше один каталізатор дегідратації і в якому протікає реакція дегідратації, що працює при вхідній температурі 350-550 °C і вхідному тиску від 0,3 до 1,8 МПа,

ф) стадію розділення потоку, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), на потік, що містить етилен при тиску нижче 1,6 МПа, і потік, що містить воду,

g) стадію очищення щонайменше частини потоку, що містить воду, що виходить зі стадії f), і розділення на щонайменше один потік очищеної води і потік води розбавлення, що містить етанол,

h) стадію рециркуляції і випаровування щонайменше частини потоку води розбавлення, що містить етанол і що виходить зі стадії g), шляхом часткового або повного випаровування в теплообміннику за допомогою теплообміну з потоком охолоджувальної рідини, що виходить зі стадії j) окиснення, у випарному теплообміннику, причому вказаний охолоджений потік охолоджувальної рідини повертають потім в один або декілька реакторів стадії j) окиснення, а вказаний, щонайменше частково перетворений в пару, потік води розбавлення, що містить етанол, повертають в процес вище стадії e), а частину потоку очищеної води, яка не випарувалася, що виходить зі стадії g), повертають на вхід стадії c) випаровування,

i) стадію стиснення і, переважно, очищення потоку, що містить етилен і виходить зі стадії f),

j) стадію окиснення етилену, що містить в етиленвмісному потоці, що виходить зі стадії i), з одержанням окису етилену, причому ця стадія окиснення включає щонайменше один трубчастий реактор окиснення, що охолоджується за рахунок випаровування вказаного потоку охолоджувальної рідини, що переважно містить воду і виходить зі стадії h), причому повторно нагрітий потік охолоджувальної рідини повертають на стадію h).

Сировина

Згідно з винаходом, сировина, що обробляється способом за винаходом, є етанольною сировиною.

Вказана етанольна сировина переважно є концентрованою етанольною сировиною. Під концентрованою етанольною сировиною розуміється етанольна сировина, в якій вагова частка етанолу більша або дорівнює 35 мас. %. Переважно, вказана концентрована етанольна сировина має вагову частку етанолу в інтервалі від 35 до 99,9 мас. %.

Етанольну сировину, що містить менше 35 мас. % етанолу, можна сконцентрувати будь-якими способами, відомими фахівцеві, наприклад, перегонкою, абсорбцією, перфузією.

Нарівні з водою, вказана етанольна сировина переважно містить також інші спирти крім етанолу, такі, наприклад, як метанол, бутанол і/або ізопентанол у вмісті менше 10 мас. %, переважно менше 5 мас. %, окисдовані сполуки, що не є спиртами, такі, наприклад, як прості ефіри, кислоти, кетони, альдегіди і/або складні ефіри, у вмісті менше 1 мас. %, і органічні або мінеральні азот і сірку у вмісті менше 0,5 мас. %, причому вагові процентні вмісти виражені на повну вагу вказаної сировини.

Етанольна сировина, що обробляється способом згідно з винаходом, необов'язково одержана способом синтезу спирту з викопних ресурсів, наприклад, з вугілля, природного газу або з вуглистих відходів.

Указану сировину можна також з успіхом одержати не з викопних джерел. Переважно, етанольна сировина, що обробляється в способі згідно з винаходом, є етанольною сировиною, що походить з відновлюваного джерела, одержаного з біомаси, і, що часто називається "біоетанолом". Біоетанол являє собою сировину, одержану біологічним шляхом, переважно ферментацією цукрів, що походять, наприклад, з культур рослин-цукроносів, як цукрова тростина (сахароза, глюкоза, фруктоза і технічний цукор), буряки, або ж крохмалевмісних рослин, (крохмаль), або з лігноцелюлозної біомаси, або гідролізованої целюлози (в основному глюкоза, крім того, ксилоза, галактоза), і може містити різну кількість води.

Для більш повного опису класичних способів ферментації можна послатися на роботу "Les Biocarburants, État des lieux, perspectives et enjeux du développement", Daniel Ballerini, Editions Technip (Біопаливо: стан справ, перспективи і проблеми розвитку).

Вказана сировина також може бути з успіхом одержана, виходячи з синтез-газу.

Вказана сировина також може бути з успіхом одержана гідруванням відповідних кислот або складних ефірів. У цьому випадку оцтову кислоту або оцтовий ефір переважно гідрують за допомогою водню з одержанням етанолу. Оцтова кислота може бути з успіхом одержана карбонілуванням метанолу або ферментацією вуглеводів.

Переважно, етанольна сировина, що обробляється способом згідно з винаходом, є етанольною сировиною, що походить з відновлюваного джерела, одержаного з біомаси.

Стадія а) попереднього нагрівання

Етанольну сировину необов'язково піддають стадії а) попереднього нагрівання в теплообміннику, щоб одержати попередньо нагріту етанольну сировину, внаслідок теплообміну з потоком, що виходить зі стадії e) дегідратації. Якщо стадію b) попередньої обробки проводять, температура на виході зі стадії а) становить від 70 до 130 °C, переважно від 110 до 130 °C. Тиск етанольної сировини встановлюють в інтервалі від 0,1 до 3 МПа, щоб сировина залишалася рідкою на виході зі стадії а) попереднього нагрівання.

Стадія b) попередньої обробки

Етанольну сировину, можливо попередньо нагріту, необов'язково піддають стадії b) попередньої обробки, щоб одержати попередньо оброблену етанольну сировину. Вказана стадія попередньої обробки дозволяє видалити азотовмісні сполуки, присутні у вказаній попередньо нагрітій сировині, щоб знизити дезактивацію каталізатора дегідратації, розташовану далі за потоком.

Вказану стадію b) попередньої обробки здійснюють на твердій кислоті, переважно кислій смолі, і при температурі в інтервалі від 70 до 130 °C, переважно від 110 до 130 °C.

Вказана стадія b) попередньої обробки дозволяє видалити домішки, основні і/або органічні, і катіонні сполуки, щоб одержати попередньо оброблену етанольну сировину, рівень домішок в якій сумісний з каталізатором дегідратації.

Попередня обробка на твердій кислоті в робочих умовах згідно з винаходом дозволяє перетворити від 3 до 20 мас. %, переважно від 8 до 12 мас. % етанолу, присутнього у вказаній сировині, в ДЕЕ, причому вагові проценти визначені з розрахунку на повну вагу етанолу, присутнього у вказаній сировині, на вході на стадію b) попередньої обробки.

Тверда кислота включає будь-які тверді кислоти, відомі фахівцям: алюмосилікати, кислоти глини, цеоліти, сульфатовані оксиди цирконію, кислоти смоли і т. д. Важливо, щоб тверда кислота мала високу іонообмінну здатність, щоб вловлювати якомога більше основних і катіонних сполук, і досить високу кислотність, щоб здійснити часткове перетворення етанолу в ДЕЕ.

Твердими кислотами, широко представленими в продажу, є глини, оброблені кислотами, щоб надати їм кислоти властивості (такі як монтморилоніт), і цеоліти з молярним відношенням оксиду кремнію до оксиду алюмінію в кристалічній решітці від 2,5 до 100.

Кисла смола містить сульфонові групи, прищеплені на органічну підкладку, що складається з ароматичних і/або галоаліфатичних ланцюгів. Переважно, тверді кислоти мають іонообмінну ємність щонайменше 0,1 ммоль-екв H^+ на грам.

Кислу смолу одержують полімеризацією або співполімеризацією вінілароматичних груп з подальшим сульфурванням, причому вказані вінілароматичні групи вибрані зі стиrolу, вінілтолуолу, вінілнафталіну, вінілетилбензолу, метилстиролу, вінілхлорбензолу і вінілксилолу, причому вказані смоли мають ступінь зшивання в інтервалі від 20 до 35 %, переважно від 25 до 35 %, що переважно дорівнює 30 %, і міцність кислоти, що визначається потенціометрично при нейтралізації розчином KOH, від 0,2 до 10 ммоль-екв H^+ на грам, переважно від 0,2 до 2,5 ммоль-екв H^+ на грам.

Вказана іонообмінна смола містить від 1 до 2 кінцевих сульфогруп на одну ароматичну групу. Розмір смоли становить від 0,15 до 1,5 мм. Під розміром смоли розуміється діаметр найменшої сфери, що охоплює частинку смоли. Класи розмірів смоли визначають просіюванням через придатні сита способом, відомим фахівцям.

Переважною смолою є смола, що складається з моновінілароматичних і полівінілароматичних співполімерів, дуже переважно, зі співполімеру дивінілбензолу і полістиролу, що має ступінь зшивання від 20 до 45 %, переважно від 30 до 40 %, що переважно дорівнює 35 %, і міцність кислоти, що являє собою кількість активних центрів у вказаній смолі, що визначаються потенціометрично при нейтралізації розчином KOH, в інтервалі від 1 до 10 ммоль-екв H^+ на грам, переважно від 3,5 до 6 ммоль-екв H^+ на грам. Прикладом є смола TA801, що випускається в продаж фірмою Axens.

Тверді кислоти можна час від часу регенерувати, *in situ* або *ex situ*, після того як їх іонообмінна ємність буде майже насичена внаслідок адсорбції основних і катіонних сполук. У випадку неорганічних твердих кислот, як глини і цеоліти, регенерація може полягати в простому нагріванні до високої температури, щоб десорбувати основні сполуки в присутності інертного потоку або потоку, що містить кисень. Катіони можна видалити шляхом іонного обміну. Кислі смоли можна регенерувати шляхом іонного обміну, звичайно обробкою кислотою в рідкій фазі. Тверді кислоти можна також використовувати однократно аж до насичення і замінювати свіжою твердою кислотою.

Тверда кислота може використовуватися самостійно або в суміші з іншими типами твердих кислот. Можна використовувати суміші різних твердих кислот або послідовності твердих кислот, щоб оптимізувати здатність адсорбувати основні і катіонні сполуки і здатність до парціального перетворення етанолу в ДЕЕ.

Вищеописана попередня обробка може бути з успіхом доповнена попередньою обробкою, що використовує аніонообмінну смолу. Ця смола може бути, наприклад, смолою, наповненою натрієм або триметиламонієм, що має іонообмінну здатність, що вимірюється в $mg(OH)/літр$. Це може бути, наприклад, смола Amberlite IRN78. Ця додаткова смола дозволяє затримувати сульфатні іони SO_4^{2-} , продовжуючи термін служби каталізатора.

Стадія с) випаровування

Назвемо випаровуваною сировиною суміш, що містить вказану попередньо оброблену етанольну сировину і щонайменше частину потоку води розбавлення, що містить етанол, що повертається в цикл зі стадії g) очищення.

5 Згідно з винаходом, спосіб дегідратації включає в себе стадію с) випаровування вказаної випаровуваної сировини, щоб одержати випарену сировину. Вказане випаровування здійснюють шляхом теплообміну в теплообміннику з потоком, що виходить зі стадії е) дегідратації.

10 Переважно, вказану випаровувану сировину вводять на вказану стадію с) випаровування при тиску нижче тиску потоку, що виходить зі стадії е) дегідратації.

Тиск вказаної випаровуваної сировини до стадії с) випаровування переважно вибирати так, щоб різниця температур в теплообміннику між потоком, що виходить зі стадії е) дегідратації, який конденсується, і вказаною випаровуваною сировиною, яка перетворюється в пару, була не менше 2 °C, переважно не менше 3 °C.

15 Назвемо цю різницю температур в теплообміннику близькістю до теплової рівноваги.

Встановлення вказаного тиску вище стадії с) випаровування є важливим критерієм даного винаходу. Цей тиск вибирається якомога вищим, щоб різниця між температурою конденсації потоку зі стадії е) дегідратації і температурою випаровування вказаної випаровуваної сировини була більшою або дорівнювала 2 °C, переважно більше або дорівнює 3 °C, щоб максимально підвищити теплообмін між вказаною випаровуваною сировиною і вказаним потоком, що виходить зі стадії е) дегідратації.

20 В одній переважній конфігурації, коли стадію b) попередньої обробки проводять, температура випаровування випаровуваної сировини при заданому тиску нижча, ніж температура сировини, що одержується в послідовності стадій, яка не включає стадію b) попередньої обробки. Таким чином, для заданої температури конденсації потоку зі стадії е) дегідратації і заданого наближення до теплової рівноваги можна встановити вищий тиск до стадії с) випаровування, ніж тиск, який був би, якщо послідовність стадій не включала стадію b) попередньої обробки.

30 Встановлення вказаного тиску вище стадії с) випаровування на якомога вище значення в межах, визначених в попередньому абзаці, дозволяє знизити енергію, необхідну для стиснення на стадії d) стиснення способу за винаходом.

Вказана випаровувана сировина вводиться на вказану стадію с) випаровування при тиску від 0,1 до 1,4 МПа, переважно від 0,2 до 0,6 МПа.

35 Введення вказаної випаровуваної сировини на стадію с) випаровування при цьому конкретному рівні тиску 0,1 до 1,4 МПа, переважно від 0,2 до 0,6 МПа, який нижчий тиску потоку на виході з останнього реактора стадії е) дегідратації, дозволяє здобути вигоду з того, що температура випаровування вказаної випаровуваної сировини нижча температури конденсації потоку, що виходить з останнього адіабатичного реактора. Таким чином, велика частина прихованої теплоти водної фази в потоці, що виходить з останнього адіабатичного реактора, використовується для випаровування вказаної випаровуваної сировини, без внесення зовнішнього тепла. Таким чином, вся ентальпія випаровування вказаної випаровуваної сировини обмінюється на ентальпію конденсації вказаного потоку.

Стадія d) стиснення і перегрівання

45 Згідно з винаходом, вказану випарену сировину піддають стисненню на стадії d) стиснення, щоб одержати стиснуту сировину. Вказана стадія d) стиснення переважно проводиться в компресорі будь-якого типу, відомого фахівцеві. Зокрема, стадія d) стиснення з успіхом проводиться у відцентровому компресорі з вбудованим редуктором, або в компресорі, що містить одну або декілька повітродувок з радіальними колесами, встановленими послідовно, без проміжного охолодження, або в компресорі об'ємного типу або без змашування.

50 В одній конфігурації, коли здійснюють стадію b), причому вказана стадія b) дозволяє працювати при вищому тиску до стадії с), ступінь стиснення, необхідний на стадії d), знижують, щоб одержати заданий тиск на виході з вказаної стадії d), тим самим знижуючи витрату енергії на вказаній стадії d).

55 Стадія d) стиснення дозволяє здійснити інтеграцію теплового насоса у вказаний спосіб, використовуючи потоки, що утворюються в процесі, і не вдаючись до зовнішнього теплоносія.

Комбінація особливих робочих умов на стадії с) і стадії d) дозволяє обійтися без введення зовнішнього для процесу теплоносія, щоб забезпечити перетворення в пару вказаної випаровуваної сировини, використовуючи велику частину прихованої теплоти водної фази з потоку, що виходить з останнього адіабатичного реактора, щоб перетворити в пару

випаровувану сировину. Таким чином, використовуються тільки потоки, що утворюються в процесі.

Тиск вказаної стиснутої сировини на виході зі стадії d) стиснення переважно становить від 0,3 до 1,8 МПа, переважно від 0,5 до 1,3 МПа. Вихідний тиск вказаної сировини досить високий, щоб температура конденсації потоку, що виходить з останнього реактора, була вищою температури випаровування сировини, що входить на стадію с), що є необхідною умовою для здійсненості стадії с).

Вказану стиснуту сировину, що виходить зі стадії d) стиснення, необов'язково нагрівають в однофазному газовому теплообміннику шляхом теплообміну з потоком, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії e). У вказаному однофазному газовому теплообміннику вказана стиснута сировина перегрівається, і перегрівання газоподібного потоку, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії e), усувається без конденсації.

Вказану стиснуту сировину переважно перегрівають до температури на виході від 250 до 420 °С, переважно від 280 до 410 °С. На виході вказаного однофазного газового теплообмінника газоподібний потік, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії e), переважно має температуру в інтервалі від 180 до 260 °С.

Таким чином, використання різних теплообмінників, типу однофазного газового теплообмінника, і випарного теплообмінника типу газ/рідина, і перетворення в пару, при тиску нижче тиску потоку на виході з останнього реактора, вказаної випаровуваної сировини, дозволяє сконденсувати щонайменше 60 % парів води, присутніх в потоці, що виходить з останнього реактора стадії e) дегідратації.

Однофазний газовий теплообмінник працює за технологією, відомою фахівцеві, яка дозволяє мінімізувати втрати напору, забезпечуючи одночасно велику поверхню обміну. Обмін між газами при низькому тиску приводить до низької густини теплового потоку через стінки теплообмінника (низький коефіцієнт передачі), що примушує мати велику поверхню обміну. Крім того, потрібно мінімізувати падіння тиску, щоб зменшити навантаження на компресор на стадії d). Наприклад, цей теплообмінник може бути пластинчатим теплообмінником в кожусі високого тиску, типу теплообмінників Packinox від фірми Alphasval.

Стадія e) дегідратації
Згідно з винаходом, вказану стиснуту і, можливо, нагріту сировину змішують із випареним потоком води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії h) рециркуляції і випаровування. Суміш переважно вводять в піч, щоб довести її температуру входу в щонайменше один адіабатичний реактор до значення, сумісного з температурою реакції дегідратації. Потім її проводять через стадію e) дегідратації в щонайменше одному адіабатичному реакторі, що містить щонайменше один нерухомий шар каталізатора дегідратації, в якому протікає реакція дегідратації.

Змішування на вході стадії дегідратації (e) потоку етанольної сировини і потоку, що виходить зі стадії g), води розбавлення, що містить етанол, здійснюють так, щоб після змішування масове відношення води до етанолу, що називається ступенем розбавлення, становило від 1 до 4. Ціллю розбавлення є знизити парціальний тиск етанолу в реакторі або реакторах і зробити процес більш селективним за етиленом. Це масове відношення встановлюють, змінюючи витрату очищеної води на виході зі стадії g) і/або змінюючи витрату етанольної сировини.

Стадія e) дегідратації проводиться переважно в одному або двох реакторах.

У випадку, коли стадію e) здійснюють в одному адіабатичному реакторі, вказану стиснуту і, можливо, нагріту сировину переважно вводять у вказаний реактор при вхідній температурі від 350 до 550 °С, переважно від 400 до 500 °С, і при вхідному тиску від 0,3 до 1,8 МПа, переважно від 0,4 до 0,8 МПа.

Потік, що виходить з вказаного адіабатичного реактора стадії e), переважно має температуру від 270 до 450 °С, переважно від 340 до 430 °С, і тиск на виході від 0,2 до 1,6 МПа, переважно від 0,3 до 0,8 МПа.

У випадку, коли стадія e) реалізовується в двох адіабатичних реакторах, вказану стиснуту і, можливо, нагріту сировину переважно вводять в перший реактор при вхідній температурі в інтервалі від 350 до 550 °С, переважно при температурі від 370 до 500 °С, і при вхідному тиску від 0,3 до 1,8 МПа, переважно від 0,4 до 1,1 МПа.

Потік, що виходить з першого адіабатичного реактора, переважно виходить з цього першого реактора при температурі в інтервалі від 270 до 450 °С, переважно від 290 до 390 °С, і при тиску від 0,3 до 1,7 МПа, переважно від 0,3 до 1,0 МПа.

Потім вказаний потік переважно вводять в піч, щоб температура вказаного потоку на вході у другий адіабатичний реактор становила від 350 до 550 °С, переважно від 400 до 500 °С.

Вказаний потік має тиск на вході у вказаний другий реактор переважно від 0,3 до 1,7 МПа, переважно від 0,3 до 0,9 МПа.

Потік, що виходить з другого адіабатичного реактора, виходить з нього при температурі, що переважно становить від 270 до 450 °С, переважно від 340 до 430 °С. Тиск вказаного потоку, що виходить з другого адіабатичного реактора, на виході з реактора сприятливо становить від 0,2 до 1,6 МПа, переважно від 0,3 до 0,8 МПа.

Температуру на вході в реактор або реактори можна з успіхом поступово збільшувати, щоб уникнути дезактивації каталізатора дегідратації.

Реакцію дегідратації, яка має місце щонайменше в одному адіабатичному реакторі стадії е) способом згідно з винаходом, сприятливо проводити при масовій часовій швидкості від 0,1 до 20 год.⁻¹, переважно від 0,5 до 15 год.⁻¹. Масова часова швидкість визначається як відношення масової витрати чисто етанольної сировини до маси каталізатора.

Каталізатор дегідратації, що використовується на стадії е), фахівцеві відомий. Вказаний каталізатор переважно є аморфним кислотним каталізатором або цеолітним кислотним каталізатором.

У випадку, коли каталізатор дегідратації, що використовується на стадії е), є цеолітним каталізатором, він містить щонайменше один цеоліт, вибраний з цеолітів, що мають щонайменше розкриття пор, що містять 8, 10 або 12 атомів кисню (8 MR, 10 MR або 12 MR). Дійсно, прийнято визначати розмір пор цеолітів по кількості атомів кисню, що утворюють кільцевий переріз каналів цеолітів, що називаються англійською "member ring" або MR. Переважно, вказаний цеолітний каталізатор дегідратації містить щонайменше один цеоліт структурного типу, вибраного зі структурних типів MFI, FAU, MOR, FER, SAPO, TON, CHA, EUO і BEA. Переважно, вказаний цеолітний каталізатор дегідратації містить цеоліт структурного типу MFI, переважно цеоліт ZSM-5.

Цеоліт, що використовується в каталізаторі дегідратації, що застосовується на стадії е) способом згідно з винаходом, може бути з успіхом модифікований шляхом деалюмінівання або знекремнювання будь-яким способом деалюмінівання або знекремнювання, відомим фахівцеві.

Цеоліт, що використовується в каталізаторі дегідратації, що застосовується на стадії е) способом згідно з винаходом, або кінцевий каталізатор можна з успіхом модифікувати природним агентом, щоб послабити повну кислотність каталізатора і поліпшити його гідротермічну стійкість. Переважно, вказаний цеоліт або вказаний каталізатор сприятливо містить фосфор, доданий переважно в формі H₃PO₄ з подальшою обробкою парою після нейтралізації надлишку кислоти попередником основи, таким, наприклад, як кальцій Са. Переважно, вказаний цеоліт має вміст фосфору від 1 до 4,5 мас. %, переважно від 1,5 до 3,1 мас. % від повної ваги каталізатора.

Переважно, каталізатор дегідратації, що використовується на стадії е) способом згідно з винаходом, є каталізатором, описаним в патентних заявках WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 або WO/2009/098269.

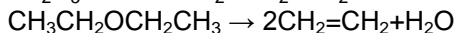
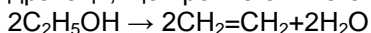
У випадку, коли каталізатор дегідратації, що використовується на стадії е), є аморфним кислотним каталізатором, вказаний каталізатор містить щонайменше один пористий жаростійкий оксид, вибраний з оксиду алюмінію, оксиду алюмінію, активованого осаждением неорганічної кислоти, і алюмосилікату.

Вказаний каталізатор дегідратації, аморфний або цеолітний, що використовується на стадії е) способом згідно з винаходом, переважно може також містити щонайменше одну матрицю оксидного типу, що називається також зв'язуючим. Під матрицею згідно з винаходом розуміється аморфна, кристалізована матриця або матриця, що містить аморфні і кристалічні частини. Вказана матриця переважно вибрана з елементів групи, що складається з глини (таких, наприклад, як природні глини, такі, як каолін або бентоніт), магnezії, оксидів алюмінію, оксидів кремнію, алюмосилікатів, алюмінатів, оксиду титану, оксиду бору, оксиду цирконію, фосфатів алюмінію, фосфатів титану, фосфатів цирконію і вугілля, що використовуються окремо або в суміші. Переважно, вказана матриця вибрана з елементів групи, що складається з оксидів алюмінію, оксидів кремнію і глини.

Вказаний каталізатор дегідратації, що використовується на стадії е) способом згідно з винаходом, переважно формують з одержанням зерен різної форми і розмірів. Він переважно використовується у вигляді циліндричних або багаточасточкових екструдатів, таких, як двочасткові, тричасткові, багаточасткові прямої або скрученої форми, але необов'язково вони можуть бути також виготовлені і застосовуватися у вигляді подрібненого порошку, таблеток, кілець, кульок, коліщаток, сфер. Переважно, вказаний каталізатор знаходиться у формі екструдатів.

Вказаний каталізатор дегідратації, що застосовується на стадії е) способом згідно з винаходом, переважно використовується в щонайменше одному реакторі, у вигляді нерухомого шару або рухомого шару.

На стадії е) способом згідно з винаходом використовувати каталізатори і робочі умови вибирають так, щоб максимально підвищити одержання етилену. Підсумкові реакції дегідратації, що протікають на стадії е) способом згідно з винаходом, наступні:



Конверсія етанольної сировини на стадії е) перевищує 90 %, переважно перевищує 95 % і переважно вона вища 99 %.

При конверсії нижче 90 % знижувалася б загальна продуктивність способу, і більш значна кількість ДЕЕ, що не перетворився в етилен, втрачалася б на подальшій стадії розділення.

Конверсія етанольної сировини, в процентах, визначається за наступною формулою:

$[1 - (\text{масовий часовий потік етанолу на виході} / \text{масовий часовий потік етанолу на вході})] \times 100$.

Часовий потік етанолу на вході і виході визначають класичним способом, наприклад, хроматографією.

Стадію е), на якій протікає реакція дегідратації, переважно здійснюють в одному або двох реакторах. Переважним реактором є радіальний реактор, що працює в режимі висхідного або низхідного потоку. На стадії е) способом згідно з винаходом перетворення сировини супроводжується дезактивацією каталізатора дегідратації через закоксування і/або через адсорбцію інгібуючих сполук. Таким чином, каталізатор дегідратації необхідно періодично регенерувати. Переважно, реактор використовується в режимі почергової регенерації (називається також реактором, який насичується), щоб чергувати фази реакції і регенерації вказаного каталізатора дегідратації. Метою цієї регенераційної обробки є спалити органічні відкладення, а також речовини, що містять азот і сірку, що є на поверхні і всередині вказаного каталізатора дегідратації. Стадія б) попередньої обробки, здійснювана в даному винаході, дозволяє зменшити кількість основних і органічних домішок, а також катіонних сполук, які можуть знизити тривалість циклу роботи каталізатора. Таким чином, видалення цих сполук дозволить зменшити кількість циклів регенерації каталізатора.

Регенерацію каталізатора дегідратації, що використовується на вказаній стадії е), реалізують переважно шляхом окиснення коксу і інгібуючих сполук в потоці повітря або суміші повітря/азот, наприклад, використовуючи рециркуляцію повітря для горіння з або без води, щоб розбавити кисень і керувати екзотермічністю регенерації. У цьому випадку можна з успіхом регулювати вміст кисню на вході в реактор шляхом додавання повітря. Регенерація відбувається при тиску в інтервалі від атмосферного до тиску реакції.

Температуру регенерації переважно вибирати в інтервалі від 400 °C до 600 °C; переважно її можна змінювати в ході регенерації. Кінець регенерації детектують, коли більше не буде витрати кисню, що вказує на повне спалювання коксу.

Потік, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), необов'язково проводять в однофазний газовий теплообмінник, в якому його перегрівання усувається без конденсації внаслідок теплообміну зі стиснутою сировиною, що виходить зі стадії d), яка сама є перегрітою.

Потім вказаний охолоджений потік переважно проводять у другий теплообмінник типу газ/рідина, в якому він частково конденсується внаслідок теплообміну, що служить для перетворення в пару випаровуваної сировини.

Потім вказаний потік додатково охолоджують шляхом теплообміну з етанольною сировиною на стадії а) попереднього нагрівання етанольної сировини.

Стадія f) розділення

Згідно з винаходом, потік, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), піддають стадії розділення f) на потік, що містить етилен при тиску нижче 1,6 МПа, переважно нижче 0,8 МПа, і потік, що містить воду.

Стадію f) розділення вказаного потоку, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), можна з успіхом провести будь-яким способом, відомим фахівцеві, таким, наприклад, як зона розділення газ/рідина, переважно колона розділення газ/рідина.

Потік, що містить етилен при тиску нижче 1,6 МПа, потім переважно піддають стисненню. Вказане стиснення дозволяє знову підвищити тиск вказаного потоку до тиску, необхідного для його очищення, який переважно становить від 2 до 4 МПа.

Стадія g) очищення

Згідно з винаходом, потік, що містить воду, який виходить зі стадії f) розділення, піддають стадії g) очищення. Стадію g) очищення можна здійснити будь-яким способом очищення,

відомим фахівцеві. Наприклад, стадію g) очищення можна з успіхом здійснити, застосовуючи іонообмінні смоли, додаючи хімічні реактиви, щоб встановити рН, такі, наприклад, як гідроксид натрію або аміни, і додаючи хімічні реактиви для стабілізації продуктів, такі, наприклад, як інгібітори полімеризації, вибрані з бісульфітів, і поверхнево-активні речовини.

Потім виділяють щонайменше один потік очищеної води і щонайменше один потік води розбавлення, що містить етанол. Цей етанол відповідає етанолу, який не прореагував на стадії e). Розділення дозволяє одержати потік очищеної води без етанолу (менше 10 мас. % етанолу, переважно менше 1 мас. %), що знижує втрати етанолу, при цьому розділення може бути здійснене будь-яким способом, відомим фахівцеві. Наприклад, розділення може бути з успіхом здійснено перегонкою, застосуванням молекулярних сит, відгонкою за допомогою водяної пари або тепла, або абсорбцією розчинником, таким, наприклад, як гліколеві розчинники.

Потік, що містить легкі гази і етанол, переважно ацетальдегід і метанол, також може бути переважно виділений і повернутий на стадію f).

Стадія h) рециркуляції і випаровування

Згідно з винаходом, потік води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії g) очищення, піддають стадії h) рециркуляції і випаровування.

Щонайменше частину потоку води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії g), випаровують шляхом теплообміну з потоком охолоджувальної рідини, що виходить зі стадії j) окиснення, у випарному теплообміннику. Під виразом "щонайменше частина" розуміється кількість, ретельно вибрана так, щоб випарена частка становила щонайменше 50 %, переважно 80 % на виході з випарного теплообмінника. Потік охолоджувальної рідини, що виходить зі стадії j), частково, а переважно повністю, конденсують в ході вказаного теплообміну, а потім повертають на стадію j) окиснення.

Тиск на стадії h) рециркуляції і випаровування води розбавлення, що містить етанол, підбирається так, щоб дозволити ввести без стиснення випарений потік води розбавлення, що містить етанол, вище стадії e). У випадку, коли потік води розбавлення, що містить етанол, частково перетворюють в пару за допомогою теплообміну з потоком охолоджувальної рідини, що виходить зі стадії j), а не частину, що випарувалася, відділяють, розширюють і повертають на вхід стадії c).

В одній переважній конфігурації потік води розбавлення, що містить етанол, що виходить зі стадії h), нагнітають на вхід стадії e).

В іншій переважній конфігурації потік води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії h), нагнітають на вхід однофазного теплообмінника газ/газ на стадії d) стиснення і перегрівання.

Не випарену частину потоку води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії g) очищення, яка на виході з теплообмінника містить фракцію, що не випарувалася, а також частину, що не піддалася теплообміну, переважно повертають на вхід стадії c) випаровування в суміші із попередньо обробленою етанольною сировиною.

Випаровуючи частину потоку, що виходить зі стадії g), води розбавлення, що містить етанол, і повертаючи цю випарену частину в процес вище стадії e), зменшують розбавлення етанолу на вході стадії c). Результатом цього зменшення розбавлення є зниження температури і ентальпії випаровування суміші на стадії c) в порівнянні з ситуацією, коли весь потік води розбавлення, що містить етанол, повертали на вхід стадії c), що полегшує випаровування вказаної суміші і, отже, знижує потребу в енергії на рівні стадії c).

Потоки води, що повертають, грають роль розріджувача теплової реакції.

Розумне регулювання робочих умов стадії j) окиснення етилену і стадії e) дегідратації дозволяє завдяки здійсненню стадії h) знизити енергію, необхідну для стиснення на стадії d), уникаючи стиснення в паровій фазі всього потоку, що виходить зі стадії g), води розбавлення, що містить етанол, і довести до максимуму теплову інтеграцію способу, одночасно знижуючи сумарну витрату води.

Стадія i) стиснення

Згідно з винаходом, потік, який містить етилен, що виходить зі стадії f), піддають потім стисненню засобами, відомими фахівцеві, наприклад, за допомогою: відцентрового або об'ємного компресора, можливо в декілька рівнів з проміжним охолодженням. Конденсат можна з успіхом змішувати з подачею на стадію g) очищення. Це стиснення дозволяє довести потік до достатнього тиску, щоб дозволити здійснити наступні факультативні стадії очищення, на яких робочий тиск прямо залежить від цього компресора, якщо не зважати на втрати напору. Переважно, тиск нагнітання є досить високим, щоб дозволити пряме введення етилену на стадію i) окиснення. Цей тиск нагнітання лежить в інтервалі від 1,1 до 5,1 МПа, переважно від 1,6 до 3,6 МПа.

Потім стиснутий потік переважно піддають очищенню засобами, відомими фахівцям, наприклад, шляхом однієї або декількох перегонів, можливо кріогенних, і/або використовуючи уловлюючу масу типу смоли. Очищення потоку, що містить етилен, залежить від його призначення, наприклад, від технології, вибраної для стадії j) окиснення, або від можливості або

5 неможливості одержати етилен без його окиснення (паралельно одержанню окису етилену).

Стадія j) окиснення

Згідно з винаходом, щонайменше частину потоку, що містить етилен, що виходить зі стадії f) розділення, стискають на стадії i) стиснення і необов'язково очищують і, направляють на стадію i) окиснення. Стадія окиснення містить всю сукупність обладнання, каталізаторів і хімічних

10 реактивів, відомих фахівцям, що дозволяє здійснити окиснення етилену до окису етилену.

Каталізатор окиснення переважно має в основі срібло. Селективність реакції можна з успіхом оптимізувати, контролюючи температуру реакції і, необов'язково, застосовуючи розбавлення метаном. Метан можна брати або із запасів, або з установки одержання метану.

Регулювання цих параметрів дозволяє контролювати кількість тепла, що виділяється при реакції, і, отже, тепла, що одержується через випаровування охолоджувальної рідини, і тепла, що отримується через випаровування охолоджувальної рідини, і тепла, яке можна витягнути

15 шляхом конденсації цієї рідини на стадії h).

Згідно з винаходом, температура реакції окиснення етилену утримується в діапазоні від 100 до 500 °C, переважно від 150 до 300 °C завдяки випаровуванню потоку теплоносія, що називається потоком охолоджувальної рідини, в оболонці одного або декількох багатотрубних реакторів, причому реакція протікає в трубах. Потік охолоджувальної рідини переважно містить

20 воду і з успіхом може бути потоком технологічної води, дистильованої води або будь-яким іншим потоком, що містить малозабруднену або незабруднену воду. Реакційну температуру можна контролювати, наприклад, змінюючи тиск з боку оболонки реактора або реакторів, внаслідок чого змінюється температура випаровування охолоджувальної рідини.

Тиск випаровування потоку охолоджувальної рідини і, отже, його температуру випаровування, вибирають так, щоб максимально підвищити густину теплового потоку в теплообміннику або теплообмінниках стадії h) рециркуляції і випаровування води розбавлення, що містить етанол. Наближення до теплової рівноваги теплообміну визначається як мінімальне

30 абсолютне значення різниці температур між двома сторонами теплообміну, що розглядається. Тиск випаровування потоку охолоджувальної рідини вибирають так, щоб мати максимальну близькість до теплової рівноваги в теплообміннику або теплообмінниках стадії h), переважно вище 10 °C, переважно вище 30 °C. Це дозволяє звести до мінімуму поверхню теплообміну і вартість випарних теплообмінників стадії h).

Стадія j) окиснення дає щонайменше один потік, що містить окис етилену, і щонайменше один потік охолоджувальної рідини, частково або повністю випареного, який потім направляють на стадію h) рециркуляції і випаровування.

Опис фігури

Фігура 1 схематично ілюструє спосіб дегідратації етанолу з подальшим окисненням одержаного етилену для випадку концентрованої етанольної сировини з поверненням потоку

40 води розбавлення, що містить етанол, який виходить зі стадії h) способу.

Етанольну сировину (1) попередньо нагрівають в теплообміннику а) за допомогою потоку зі стадії дегідратації е), який входить в теплообмінник по лінії (7). Попередньо нагріту етанольну сировину вводять потім в зону попередньої обробки б) по лінії (2). Потім попередньо оброблену етанольну сировину змішують в лінії 3) з не випаруваним потоком води розбавлення, що містить етанол, і що виходить із зони рециркуляції і випаровування h), який повертають в процес по лінії (23), щоб він служив реакційним розріджувачем. Цю суміш, що утворює випаровувану сировину, вводять по лінії (3) на стадію випаровування с), де вказану суміш піддають теплообміну з потоком, що виходить зі стадії дегідратації е), який входить в

50 теплообмінник по лінії (23), щоб одержати випарену сировину. Приховану теплоту, що називається також ентальпією конденсації, потоку, що виходить зі стадії дегідратації е), використовують для перетворення в пару випаровуваної сировини без внесення зовнішнього тепла.

Випарену сировину направляють потім по лінії (4) на стадію стиснення і перегрівання d). На стадії стиснення і перегрівання d) вказану випарену сировину стискають і перегрівають, і газоподібний потік, що виходить зі секції дегідратації е), охолоджують без конденсації.

Вказану випарену, стиснуту і перегріту сировину змішують потім з випареним потоком води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії h) рециркуляції і випаровування, а потім вводять на стадію е), в якій він проходить через піч або будь-яке інше обладнання, відоме фахівцям, щоб довести його до температури, сумісної з температурою реакції дегідратації.

60

Потік, що виходить з секції дегідратації е), піддають потім трьом послідовним обмінам тепла, описаним вище для стадій d), c) і а).

Потік, що виходить зі стадії а), направляють по лінії (8) в секцію розділення f), де його розділяють на потік (9), що містить етилен, і потік (14), що містить воду.

Потік, що містить етилен, направляють на стадію і) стиснення по лінії (9). Стадія і) дозволяє довести вказаний потік, що містить етилен, до достатнього тиску, щоб дозволити його очищення, і, переважно, сумісного з тиском подачі в секцію j) окиснення. Стадія і) дозволяє також очистити потік, що містить етилен, відділяючи щонайменше один потік (17), що містить легкі гази, і потік (18) води і етанолу, що не прореагував, який повертається на стадію g) очищення.

Стиснутий і очищений потік (10), що містить етилен, що виходить зі стадії і), направляють в секцію j) окиснення, де він перетворюється в окис етилену. Стадія j) дозволяє утворити потік (11), що містить окис етилену. Теплота реакції на стадії j) дозволяє випарувати охолоджувальну рідину (13), яку потім повертають по лінії (12) на стадію рециркуляції і випаровування d).

Потік, що містить воду, що виходить зі стадії f), проводиться по лінії (14) на стадію g) очищення. Виділяють щонайменше один потік води розбавлення, що містить етанол, що не прореагував, і щонайменше один потік очищеної води (19). Виділяють також потік, що містить легкі гази і етанол (21), що не прореагував, і повертають на стадію f).

Весь потік води розбавлення, який виходить зі стадії g) очищення, що містить етанол, який не прореагував, направляють на стадію рециркуляції і випаровування h), де його розділяють на два потоки (15) і (23). Потік (15) необов'язково накачують до тиску, сумісного з введенням потоку (16) вище стадії (e), потім його частково або повністю випаровують за допомогою теплообміну, використовуючи конденсацію випареної охолоджувальної рідини (12), що виходить з окиснення j). Сконденсовану охолоджувальну рідину повертають по лінії (13) в секцію окиснення j). Випарений потік (16) зі стадії h) вводять вище стадії e) дегідратації в попередню оброблену етанольну сировину.

Частину (23), що не випарувалася, яка виходить зі стадії h), повертають в процес вище стадії c) випаровування. У випадку, коли випаровування потоку (15) не є повним, рідку частину можна з успіхом дроселювати і змішати з потоком (23).

Наступні приклади ілюструють винахід, не обмежуючи його об'єм.

Приклад

Приклад 1: згідно з винаходом

Приклад 1 ілюструє спосіб згідно з винаходом.

Етанольна сировина, що розглядається, одержана ферментацією пшениці без екстракції глютенів, способом типу сухого помелу (dry milling англійською).

Стадія а)

Вказану етанольну сировину вводять з витратою 45664 кг/год. в теплообмінник E1 при тиску, що дорівнює 1,15 МПа, і назрівають, залишаючи її в рідкій фазі, до температури 120 °C, за рахунок потоку, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії e).

Стадія b)

Нагріту етанольну сировину піддають попередній обробці на смолі TA801, щоб видалити сліди азотовмісних сполук. Під час цієї попередньої обробки частина етанолу перетворюється в ДЕЕ. Характеристики неочищеної і попередньо обробленої етанольної сировини наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики етанольної сировини до і після попередньої обробки (в мас. %)

	Етанольна сировина	Етанол після попередньої обробки
Етанол	91,2 %	82,1 %
H ₂ O	8,7 %	10,5 %
ДЕЕ	0 %	7,3 %
Сполуки азоту	0,005 %	0,000 %

Стадія c)

Випаровувана сировина, що складається із попередньо обробленої етанольної сировини в суміші з 85380 кг/год. води розбавлення і етанолу, що не прореагував, повернутого зі стадії (h), вводять в теплообмінник E2 при тиску, що дорівнює 0,37 МПа. Випаровувана сировина входить в теплообмінник E2 при 113 °C і, таким чином, вже має вміст пари 8 мас. %. Тиск на вході в

теплообмінник E2 встановлювали таким чином, щоб наближення до теплової рівноваги з потоком, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), становив мінімум 15 °С.

На стадії с) велику частину прихованої теплоти водної фази потоку, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), використовують на перетворення в пару випаровуваної сировини без внесення зовнішнього тепла. Так, між вказаною випаровуваною сировиною і вказаним потоком передається 51,9 МВт теплової енергії.

Стадія d)

Випарену сировину стискають потім у відцентровому компресорі K1 з вбудованим редуктором, таким чином, щоб тиск вказаної випаровуваної сировини, дорівнював 0,695 МПа на виході зі стиснення.

Стиснуту сировину нагрівають потім в однофазному газовому теплообміннику E3 шляхом теплообміну з потоком, що виходить з адіабатичного реактора стадії е). У вказаному однофазному газовому теплообміннику вказану стиснуту сировину перегрівають до температури 419 °С, і переохолоджений газоподібний потік, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), охолоджується без конденсації і має температуру 273 °С.

Стадія е)

Стадія (е) дегідратації включає в себе дві печі і два послідовних адіабатичних реактори.

Вказану стиснуту сировину, нагріту у вказаному однофазному газовому теплообміннику, змішують потім з 55590 кг/год. випаровуваної води розбавлення, що виходить зі стадії (h) рециркуляції і випаровування. Цю суміш вводять потім в піч, щоб довести її температуру на вході в перший адіабатичний реактор стадії е) до значення, сумісного з температурою реакції дегідратації і сильно ендотермічній конверсії ДЕЕ в етилен, тобто до температури 470 °С. Температура на виході з останнього адіабатичного реактора стадії е) становить 420 °С.

Ступінь розбавлення на вході в реактор (тобто масове відношення вода/етанол) дорівнює 3. Уловлювання азотовмісних сполук на стадії b) попередньої обробки дозволяє істотно знизити температуру на вході в перший адіабатичний реактор стадії е).

Вказану стиснуту і нагріту сировину вводять в перший адіабатичний реактор при тиску на вході 0,595 МПа. Тиск потоку на виході з останнього адіабатичного реактора стадії е) становить 0,500 МПа. Стадія е) дегідратації проводиться при часовій ваговій швидкості 7 год.⁻¹.

Адіабатичний реактор містить нерухомий шар каталізатора дегідратації, причому вказаний каталізатор містить 80 мас. % цеоліту ZSM-5, обробленого H₃PO₄, щоб вміст в ньому фосфору Р становив 3 мас. %.

Конверсія етанольної сировини на стадії е) становить 95 %.

Стадія f)

Потік, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), піддають потім трьом теплообмінам, описаним вище, і направляють в колону розділення газ/рідина. Відділяють потік, що містить етилен, при тиску, що дорівнює 0,36 МПа, а також потік, що містить воду. Це розділення здійснюють, застосовуючи колону розділення газ/рідина, з поверненням води, відібраної з куба колони, в голову колони після охолодження і введення нейтралізатора.

Стадія g)

Потік води розбавлення (15), що містить етанол, що не прореагував, а також потік (21), що містить легкі гази, розділяють потім методом класичної перегонки при низькому тиску неочищеної води. Виділяють інший потік очищеної води (19), яка утворює промивальну воду в процесі, її парціальна витрата відповідає воді, утвореній в реакції дегідратації на стадії (е).

Стадія h)

Потік води розбавлення, що містить етанол, який не прореагував, розділяють на два потоки (23) і (15). Потік (15) направляють у ребойлер, що дозволяє випарувати його за рахунок тепла, що вноситься потоком (12), який виходить з секції окиснення (j). На цій стадії теплообміном було одержано 35 MW, що дозволяє випарувати 100 мас. % потоку (15). Гарячий потік, що виходить зі стадії (j), конденсують і повертають в реактор стадії (j) окиснення. Цей потік складається виключно з 65914 кг/год. дистильованої води, причому її тиск на вході на стадію (h) дорівнює 1,5 МПа при її точці роси, тут 200 °С.

Випарений потік (16) повертають в процес до стадії (b), а рідкий потік (23) повертають до стадії (c).

Стадія i)

Потік, який містить етилен, піддають потім стисненню, щоб підняти його тиск до 2,78 МПа перед остаточним очищенням, що реалізовується із застосуванням криогенної перегонки. Потік легких газів відбирають (17) з голови цієї колони, в потік конденсату, що містить воду і етанол, повертають на стадію g).

Стадія j)

Потік очищеного етилену, що виходить зі стадії h), направляють в секцію i) окиснення. Робочі умови в цій секції наступні:

- Конверсія за прохід: 16 %
- Селективність по етилену: 85 моль %
- Відношення O_2 /етилен = 7
- Тиск подачі в реактор окиснення: 20 бар надл.
- Температура на вході реактора: 230 °C
- Екзотермічність реакції: 40 °C.

Екзотермічність реакції i, отже, її селективність, знижені завдяки сильному розбавленню реакційного середовища метаном, який повертають в процес. Очищення метану здійснюється в абсорбційній колонії, що використовує розчин карбонату калію.

Реактор є багатотрубним реактором, що дозволяє створювати 65914 кг/год. насиченої пари під тиском 1,5 МПа. Ця пара проводиться в секцію (h) рециркуляції і випаровування як потік (12).

Відділення кисню етилену здійснюється у водопоглинаючій колонії і в подальшій відпарній колонії.

Суміш кисню і додаткового метану вводять в секцію окиснення (j) по лінії (22).

Очищений окис етилену виділяють в потік (11), перш ніж провести в секцію перетворення в етиленгліколь.

Різні потоки, в кг/год., вказані в таблиці 2.

Таблиця 2

Склад основних потоків

Потік		1	2	3	4	5	6
Температура	°C	25	120	113	132	419	420
Вода	кг/год.	3993	3993	88133	88132,6	88132,6	158602
Етанол	кг/год.	41671	41671	42903	42903	42903	2187
ДЕЕ	кг/год.			8	8	8	14
Етилен	кг/год.			0	0	0	25228
	кг/год.						
Інше (легкі + кисневмісні сполуки)	кг/год.						603
Усього		45664	45664	131044	131044	131044	186634
Потік		8	19	16	12	13	17
Температура	°C	135	25	170	200	35	25
Вода	кг/год.	158602	19680	54782	65914	65914	
Етанол	кг/год.	2187	103	802			50
ДЕЕ	кг/год.	14		6			
Етилен	кг/год.	25228					
Окис етилену	кг/год.						
Інше (легкі + кисневмісні сполуки)	кг/год.	603	100				503
Усього		186634	19883	55590	65914	65914	553
Потік		23	9	10	11	22	
Температура	°C	143	35	25	35	35	
Вода	кг/год.	84140	300				
Етанол	кг/год.	1232	150				
ДЕЕ	кг/год.	8	0				
Етилен	кг/год.		25228	25228			
Окис етилену	кг/год.				33438		
Інше (легкі + кисневмісні сполуки)	кг/год.		503			8210	
Усього		85380	26181	25228	33438	8210	

Під легкими сполуками маються на увазі вуглеводневі сполуки C3 і C4, а також водень і діоксид вуглецю.

Селективність способу перетворення етанолу в етилен становить 99 %.

Вона розраховується таким чином: (етилен, що міститься в етиленвмісному потоці)/(0,61 * кількість етанолу, що прореагував), де кількість етанолу, що прореагував, означає кількість

етанолу, що міститься в етанольній сировині до попередньої обробки, мінус кількість етанолу, що міститься в потоці очищеної води і в потоці, що містить етилен. 0,61 г є максимальна кількість етилену, яка може бути одержана дегідратацією 1 г чистого етанолу.

Цей приклад показує, що теплообмінник ЕЗ дозволяє рекуперувати 35 МВт теплової енергії, виділеної в секції окиснення, щоб здійснити випаровування води розбавлення з секції дегідратації. Оскільки температурний рівень цього джерела тепла значно вищий (в даному прикладі - 200 °С) температури випаровування води розбавлення, що містить етанол (в даному прикладі - близько 135 °С), густина теплового потоку через теплообмінник ЕЗ вища, ніж в способі згідно з рівнем техніки, де випаровування води розбавлення було б реалізоване за допомогою обміну з потоком зі стадії е) дегідратації.)

Крім того, те, що для рекуперації тепла, одержаного на стадії j) окиснення, використовується замкнений контур дистильованої води, вигідно тим, що не потрібна секція очищення охолоджувальної води перед її поверненням в цикл (порівняно зі способом, де вода розбавлення прямо використовується як охолоджувальна рідина в оболонці реактора окиснення перед її введенням в секцію дегідратації).

Той факт, що проводять стиснення не всього, а частини потоку води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії g), дозволяє знизити потужність, що потрібна на стиснення на стадії d), на 40 % порівняно зі способом колишнього рівня, де потік води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії g), повертають повністю вище стадії c) випаровування.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб дегідратації етанольної сировини з одержанням етилену і подальшого окиснення етилену до окису етилену, який включає:

с) стадію випаровування випаровуваної сировини, що містить етанольну сировину і щонайменше частину потоку води розбавлення, що містить етанол і рециркульований згідно зі стадією h) в теплообмінник за допомогою теплообміну з потоком, що виходить з останнього реактора стадії е), причому вказану випаровувану сировину подають на вказану стадію випаровування при тиску від 0,1 до 1,4 МПа, вибраному якомога вищим, щоб різниця температур в теплообміннику між потоком, що виходить зі стадії е) дегідратації, що конденсується, і вказаною випаровуваною сировиною, яка перетворюється на пару, була не менше 2 °С, щоб отримати випарену сировину,

d) стадію стиснення і перегрівання вказаної випареної сировини в компресорі, з одержанням стиснутої сировини при температурі подачі в секцію дегідратації е),

е) стадію дегідратації суміші, що містить вказану стиснуту сировину і випарений потік води розбавлення, що містить етанол і одержаний на стадії h), причому вказана суміш має масове відношення води до етанолу від 1 до 4, в щонайменше одному адіабатичному реакторі, який містить щонайменше один каталізатор дегідратації і в якому протікає реакція дегідратації, що працює при вхідній температурі 350-550 °С і вхідному тиску від 0,3 до 1,8 МПа,

f) стадію розділення потоку, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії е), на потік, що містить етилен при тиску нижче 1,6 МПа, і потік, що містить воду,

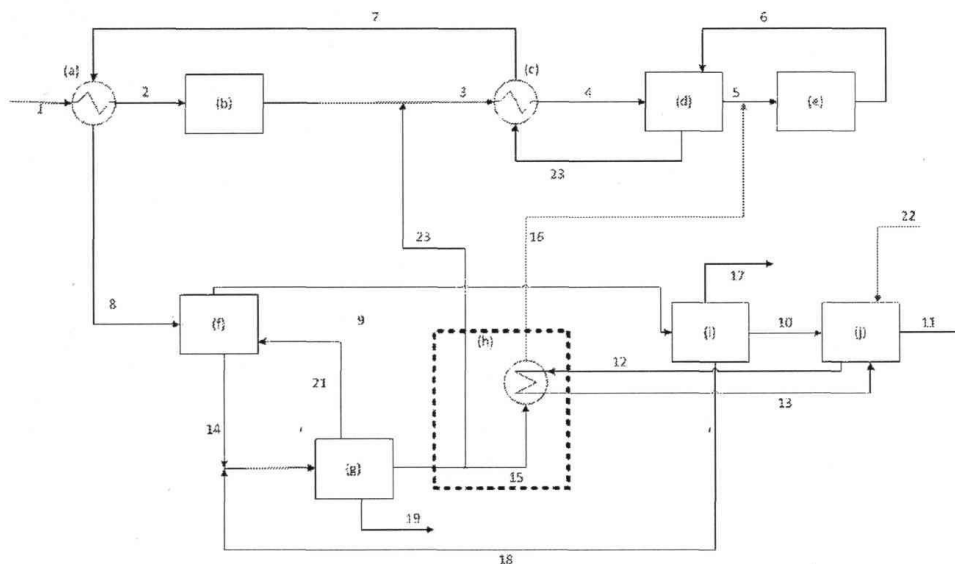
g) стадію очищення щонайменше частини потоку, що містить воду, що виходить зі стадії f), і розділення на щонайменше один потік очищеної води і потік води розбавлення, що містить етанол,

h) стадію рециркуляції і випаровування щонайменше частини потоку води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії g), шляхом часткового або повного випаровування в теплообміннику за допомогою теплообміну з охолоджувальним потоком, що виходить зі стадії j) окиснення, у випарному теплообміннику, причому вказаний охолоджений охолоджувальний потік повертають потім в один або декілька реакторів стадії j) окиснення, а вказаний, щонайменше частково перетворений на пару, потік води розбавлення, що містить етанол, повертають вище за потоком від стадії е), а частину потоку, що не випарувалася, води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії g), повертають на вхід стадії c) випаровування,

i) стадію стиснення потоку, що містить етилен і виходить зі стадії f),

j) стадію окиснення етилену, що міститься в етиленвмісному потоці, що виходить зі стадії i), з одержанням окису етилену, причому на цій стадії окиснення використовують щонайменше один трубчастий реактор окиснення, що охолоджується за рахунок випаровування вказаного охолоджувального потоку, що виходить зі стадії h), причому, таким чином, повторно нагрітий охолоджувальний потік повертають на стадію h).

2. Спосіб за п. 1, в якому потік води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії h), нагнітають на вхід стадії e).
3. Спосіб за п. 1, в якому потік води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії h), нагнітають на вхід однофазного теплообмінника газ/газ на стадії d) стиснення і перегрівання.
- 5 4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому вказану стиснуту сировину нагрівають в однофазному газовому теплообміннику за допомогою теплообміну з потоком, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії e).
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому стиснутий потік на виході з вказаної стадії i) піддають очищенню.
- 10 6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому частина потоку води розбавлення, що містить етанол і виходить зі стадії g), що була піддана теплообміну з охолоджувальним потоком, така, щоб на виході вказаного випарного теплообмінника випаровувалося щонайменше 50% вказаного потоку води розбавлення.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому тиск стиснутої сировини становить від 0,3 до 1,8 МПа.
- 15 8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому потік, що виходить з останнього адіабатичного реактора стадії e), має на виході з цього реактора температуру від 270 до 450 °С і тиск від 0,2 до 1,6 МПа.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, в якому стадію e) дегідратації здійснюють в одному або двох реакторах.
- 20 10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, в якому вказаний каталізатор дегідратації, що використовується на стадії e), є аморфним кислотним каталізатором або цеолітним кислотним каталізатором.
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому вказана етанольна сировина має масовий вміст етанолу від 35 до 99,9 мас. %.
- 25 12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, в якому стадію a) здійснюють перед стадією c) для попереднього нагрівання вказаної етанольної сировини до температури в інтервалі від 70 до 130 °С шляхом теплообміну з потоком, що виходить зі стадії e).
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, в якому стадію b) здійснюють перед стадією c) для попередньої обробки етанольної сировини на твердій кислоті, що відбувається при температурі від 70 до 130 °С з одержанням попередньо обробленої етанольної сировини.
- 30 14. Спосіб за п. 13, в якому стадія b) попередньої обробки доповнюється попередньою обробкою, що використовує аніонообмінну смолу.



Фіг. 1

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601