



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2004 00183**

(22) Data de depozit: **03.09.2002**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.02.2008** BOPI nr. 2/2008

(30) Prioritate:
10.09.2001 US 09/949603

(41) Data publicării cererii:
30.10.2006 BOPI nr. 10/2006

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **US 02/27807 03.09.2002**

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 03/022826 20.03.2003**

(73) Titular:
• **SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.**, 49
INDUSTRIAL AVENUE, LITTLE FERRY,
NEW JERSEY, US

(72) Inventatori:
• **BILLIG BARRY**, 14 BARNEY PARK,
IRVINGTON, NEW YORK, US;
• **MANN JAMES**, 1674 RYDER STREET,
BROOKLYN, NEW YORK, US

(74) Mandatar:
PATENTMARK S.R.L.,
STR. DR. N. TURNESCU, NR. 2,
SECTOR 5, BUCUREȘTI

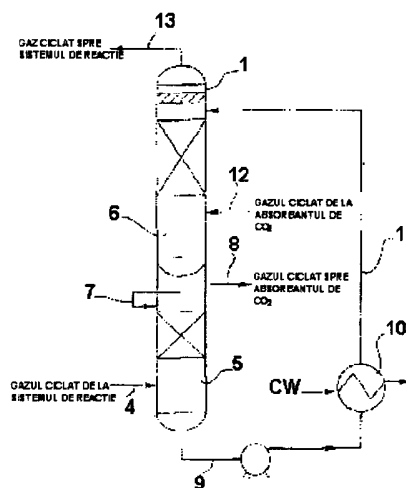
(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0191985; 0191985

(54) PROCEDU DE OBȚINEREA OXIDULUI DE ETILENĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea oxidului de etilenă, în care oxidul de etilenă este îndepărtat dintr-un flux de gaz ciclat, constând în contactarea fluxului de gaz ciclat curățat, provenit de la îndepărtarea oxidului de etilă, într-o primă etapă de contactare, cu o soluție apoasă, în vederea încălzirii curentului de gaz ciclat, îndepărtării oxidului de etilenă conținut de fluxului de gaz ciclat și răcirii numitei soluții apoase; trecerea gazului ciclat încălzit printr-o etapă de absorbție, cu carbonat la cald, pentru a îndepărta CO₂; răcirea gazului ciclat de la absorbția cu carbonat și îndepărtarea carbonatului din acesta, prin aducerea în contact, într-o a doua etapă de contactare, cu soluția apoasă de la prima etapă de aducere în contact, după răcirea respectivei soluții apoase; trecerea acesteia de la a doua etapă de contact la prima etapă de contact și trecerea gazului de ciclare, răcit, de la a doua etapă de contact la reacția oxidului de etilenă.

Revendicări: 1
Figuri: 1



Examinator: ing. BERDE SOFIA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărâri de acordare a acesteia

RO 121689 B1

RO 121689 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru obținerea oxidului de etilenă, în
care oxidul de etilenă este îndepărtat dintr - un curent de gaz ciclat. Procedeu conform in-
3 venției permite îmbunătățirea procesului de recuperare a căldurii într-un sistem de eliminare
a dioxidului de carbon în procesul de oxidare a etilenei.

5 În procese ca cele în care oxidul de etilenă este obținut prin oxidarea etilenei cu
oxigen molecular, în timpul oxidării rezultă și bioxid de carbon. Este necesar ca bioxidul de
7 carbon astfel produs să fie separat, astfel încât să se prevină o acumulare a acestuia (vezi
U.S. Patent 3523957).

9 Alte aspecte ale recuperării compușilor din reacțiile în fază gazoasă sunt dezvăluite
în brevetul **US 4221727** (utilizarea carbonatului de etilenă, pentru absorbția oxidului de
11 etilenă în procesul de obținere a oxidului de etilenă) și **US 4430312**, care se referă la
utilizarea vanadatului de sodiu sau de potasiu pentru mărirea absorbției de bioxid de carbon
13 folosind o soluție de carbonat de potasiu.

15 În **EP 0191985**, este descrisă tratarea amestecurilor gazoase din care este separat
CO₂ prin trecerea amestecului peste o primă zonă de contact gaz/lichid, în același sens cu
un lichid absorbant de CO₂, trecerea amestecului de gaz astfel tratat peste o a doua zonă
17 de contact gaz/lichid, în același sens cu un lichid absorbant de CO₂, și trecerea absorban-
tului de la cea de-a doua zonă de contact, la prima zonă de contact.

19 **EP 0807456** dezvăluie un procedeu termic pentru îndepărtarea contaminanților
dintr-un flux de proces, constând în direcționarea cel puțin unei părți din fluxul contaminat
21 la niște mijloace de încălzire, unde are loc descompunerea cel puțin a unora dintre con-
taminanți. După aceea, produșii de descompunere sunt îndepărtați, iar fluxul purificat este
23 readus în proces. Compușii organici contaminanți sunt descompuși la bioxid de carbon, care
este eliminat instantaneu, săruri anorganice care sunt descompuse în gaze care se elimină
25 instantaneu și săruri anorganice care nu sunt gazoase și care sunt îndepărtate prin spălare.

Brevetul francez **FR 2198776** prezintă separarea CO₂ din amestecuri gazoase,
27 acesta fiind îndepărtat cu soluții apoase de carbonat de potasiu.

Chemical abstracts, vol.100, no.10, din 5 martie 1984, descrie echilibrul fazelor gaz-
29 lichid în etapele de distilare și absorbție din cadrul unui procedeu de obținere a oxidului de
etilenă.

31 În **EP 0133763**, este descrisă prepararea glicolilor din oxid de etilenă în care vaporii
rămași după condensarea parțială a unui flux de vapori provenind din produșii de vârf
33 rezultați la separarea convențională oxidului de etilenă, sunt contactați cu o soluție apoasă
de carbonat de etilenă, pentru recuperarea oxidului de etilenă. După separarea compușilor
35 nereacționați, carbonatul de etilenă este hidrolizat, rezultând glicoli.

Îndepărtarea bioxidului de carbon dintr-un sistem de reacție a oxidului de etilenă este
37 în general făcută într-un sistem cu carbonat la cald (Sistem de Curățare cu Carbonat de
Potasiu), în care tot, sau o parte din gazul de reacție, este trimis la un absorber de CO₂ după
39 ce produsul oxid de etilenă a fost îndepărtat din gaz prin spălare cu apă, într-un scrubler.
Gazul ciclat din sistemul de reacție, după îndepărtarea oxidului de etilenă, este în mod nor-
41 mal la fel de rece ca și temperatura scrublerului, sau ușor mai cald, dacă acesta a fost com-
primat din nou după spălare. În plus, gazul ciclat este saturat cu apă la temperatură scăzută.
43 Dacă acest gaz este trimis direct la absorberul de CO₂, el răcește soluția spălată de carbo-
nat. Căldura soluției de carbonat este pierdută la încălzirea alimentării cu gaz ciclat, ca și
45 prin răcirea datorată evaporării apei în scopul saturării gazului la temperatura cea mai înaltă
de operare a absorberului de CO₂. Această căldură sau energie trebuie să fie cedată în
47 secția de îndepărtare (Regenerator) a sistemului de CO₂ în care soluția de carbonat este
încălzită cu abur pentru a elibera dioxidul de carbon în atmosferă.

RO 121689 B1

Mai mult, pentru încălzirea gazului de alimentare a absorberului, este de asemenea necesară răcirea gazului de la ieșirea absorberului, pentru a îndepărta apa înainte ca gazul să poată fi reintrodus în sistemul de reacție a oxidului de etilenă, datorită faptului că apa este dăunătoare pentru catalizator, în sistemul de reacție. De asemenea, pentru a proteja catalizatorul oxidului de etilenă de posibila contaminare cu carbonat, este necesară spălarea gazului din absorber cu apă, pentru asigurarea faptului că nu este transportat carbonat dincolo de secția de reacție. În mod normal, răcirea gazului și spălarea sunt făcute în două operații separate. Răcirea este făcută într-un schimbător de căldură convențional și spălarea este făcută într-un turn de spălare. Căldura de la răcirea gazului este cedată apei de răcire.	1 3 5 7 9
Este de dorit să se îmbunătățească economiile de recuperare a căldurii în asemenea procedee, deoarece chiar îmbunătățiri de mică eficacitate au ca rezultat economii majore, pe scara facilităților în producția oxidului de etilenă.	11
Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, acesta constă în:	13
a). contactarea fluxului de gaz ciclat curățat, provenit de la îndepărtarea oxidului de etilenă într-o primă etapă de contactare, cu o soluție apoasă, în vederea încălzirii curentului de gaz ciclat, îndepărtării oxidului de etilenă conținut de fluxul de gaz ciclat și răcirii numitei soluții apoase;	15 17
b). trecerea gazului ciclat încălzit, printr-o etapă de absorbție cu carbonat la cald, pentru a îndepărta CO ₂ ;	19
c). răcirea gazului ciclat de la absorbția cu carbonat și îndepărtarea carbonatului din acesta, prin aducerea în contact, într-o a doua etapă de contactare, cu numita soluție apoasă de la prima etapă de aducere în contact, după răcirea numitei soluții apoase;	21 23
d). trecerea acesteia de la a doua etapă de contact, la prima etapă de contact și	
e). trecerea gazului de ciclare răcit, de la a doua etapă de contact, la reacția oxidului de etilenă.	25
În conformitate cu prezenta invenție, curentul de gaz ciclat din sistemul de reacție a oxidului de etilenă, după îndepărtarea oxidului de etilenă, este încălzit înainte de trecerea la absorbția CO ₂ , prin contact direct cu un flux apos care a fost încălzit prin contact direct cu curentul de gaz ciclat care se întoarce de la absorbția CO ₂ , în sistemul de reacție a oxidului de etilenă. În acest mod, gazul ciclat care a fost răcit în timpul separării prin spălarea oxidului de etilenă, este încălzit și saturat cu apă, la temperatura mai mare, înainte de trecerea sa la sistemul de absorbție cu carbonat la cald. Astfel, răcirea nedorită și pierderea de căldură din sistemul carbonat, este redusă la minimum.	27 29 31 33
După îndepărtarea CO ₂ , gazul ciclat este răcit și spălat de carbonatul rezidual, înainte de reîntoarcerea în sistemul de reacție, iar conținutul de apă coborât prin contact cu fluxul de apă recirculată răcită, folosită pentru a încălzi gazul ciclat. Căldura din gazul care se reîntoarce de la absorbantul de CO ₂ este transferată eficient gazului ciclat care traversează absorbantul de CO ₂ .	35 37 39
În figură, este o reprezentare schematică a invenției.	
În desen, nu este reprezentată producerea convențională a oxidului de etilenă prin oxidarea cu oxigen molecular a etilenei, sau spălarea convențională cu apă a oxidului de etilenă obținut. Acestea sunt procedee bine cunoscute, care sunt practicate comercial pe scară largă.	41 43
Referindu-ne la desen, în figură, este prezentat presaturatorul 1, care are secțiunea superioară 6 și secțiunea inferioară 5, fiecare secțiune fiind adaptată pentru contactul intim vapori-lichid.	45 47

RO 121689 B1

1 Gazul ciclat din reactorul de oxid de etilenă, după îndepărtarea oxidului de etilenă
2 prin curățare, este introdus prin linia 4 în secțiunea inferioară 5 a presaturatorului 1. Gazul
3 ciclat introdus prin linia 4 de la operația de curățare este relativ rece; ilustrativ, temperatura
4 lui poate fi cuprinsă între 32 și 50°C. În secțiunea inferioară 5, gazul ciclat este adus în con-
5 tact intim cu fluxul apos încălzit din secțiunea superioară 6, care este introdus în secțiunea
6 5, prin linia 7. Fluxul apos introdus prin linia 7, ilustrativ, are temperatura cuprinsă între 70
7 și 85°C.

8 Ca rezultat al contactului din secțiunea 5, fluxul de gaz ciclat este încălzit la 60 - 80°C
9 și saturat cu apă la această temperatură. Acest gaz ciclat încălzit trece prin linia 8, într-o
10 etapă de absorbție la cald cu carbonat, în care CO₂, format în timpul oxidării etilenei, este
11 îndepărtat. Datorită faptului că gazul ciclat este încălzit în presaturator înainte de trecerea
12 în absorbantului cu carbonat cald răcirea fluxului de carbonat cald, este minimizată.

13 Fluxul apos de contact este trecut prin linia 9 din secțiunea inferioară 5 a presatu-
14 ratorului 1 în răcitorul 10, în care curentul este răcit în continuare, ilustrativ, la 40 - 45°C.
15 Fluxul apos răcit, trece prin linia 11 în secțiunea superioară 6 a presaturatorului 1, în care
16 curentul apos răcit ia contact intim și răcește curentul de gaz ciclat care se întoarce prin linia
17 12, de la absorbția la cald cu carbonat.

18 În secțiunea 6, gazul ciclat din absorbant este atât răcit și curățat de carbonatul
19 conținut, care ar putea afecta negativ catalizatorul oxidului de etilenă, de unde acesta trebuie
20 să fie returnat în reactorul de oxid de etilenă.

21 Din secțiunea 6, curentul apos de contact, acum încălzit ilustrativ la 65 - 85°C, trece
22 prin linia 7 în secțiunea inferioară 5 în care, așa cum este descris mai sus; acesta încălzește
23 gazul ciclat, înainte de trecerea gazului ciclat în absorberul de carbonat la cald.

24 Gazul ciclat răcit, care, ilustrativ, este la temperaturi de 45 până la 48°C, conținând
25 carbonat în cantitate neglijabilă și având un conținut de apă redus în comparație cu fluxul din
26 linia 12, trece prin linia 13, ca reciclu, pentru a reintra în sistemul de reacție a oxidului de
27 etilenă.

28 Aplicarea invenției, așa cum este descrisă în desen, are un număr semnificativ de
29 avantaje față de sistemele convenționale. Alături de recuperarea căldurii din gazul ciclat din
30 absorberul de CO₂, rata apei de spălare poate fi stabilită la o valoare foarte ridicată, pentru
31 a se obține o spălare îmbunătățită în comparație cu un sistem convențional de spălare cu
32 dispunere liberă. În plus, căderea de presiune a gazului ciclat este mai redusă decât atunci
33 când este folosit un schimbător. Aceasta ajută la reducerea necesarului de energie în
34 sistemul de reacție a oxidului de etilenă.

35 Un al doilea beneficiu, care este foarte important pentru un sistem cu carbonat la
36 cald, este reducerea oxidului de etilenă rezidual în gazul ciclat, alimentat în absorberul de
37 CO₂. În mod obișnuit, atunci când oxidul de etilenă rezultat este curățat din gazul ciclat, unele
38 cantități mici de oxid de etilenă rămân în gaz. Atunci când acest gaz este trimis la sistemul
39 cu carbonat la cald, oxidul de etilenă rezidual conținut în acesta este transformat în glicol,
40 care se acumulează în flux, până când este îndepărtat prin supapa de CO₂. Glicolul devine
41 o problemă de poluare și adesea sunt necesare precauții pentru a-l îndepărta. Reducerea
42 oxidului de etilenă rezidual la alimentarea absorbantului este de o deosebită importanță
43 pentru menținerea unui nivel redus de CO₂ în sistemul de reacție al oxidului de etilenă, pe
44 măsură ce cantitatea de gaz ciclat alimentată în absorber este mărită. De exemplu, la 7
45 vol % CO₂ în gazul de reacție a oxidului de etilenă, numai circa 20% din gazul ciclat este
46 alimentat în absorber. Oricum, atunci când este necesar să se mențină 1 vol% CO₂, întregul
47 gaz ciclat este alimentat în absorber, conducând la creșterea producerii potențiale a
48 glicolului, cu un factor de multiplicare de 5, dacă nu este redus oxidul de etilenă rezidual de
49 la alimentarea absorbantului.

RO 121689 B1

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu figura anexată. 1

Exemplu. Într-o instalație de oxid de etilenă de 600000 tone metrice/an, fluxul 4 de gaz ciclat din sistemul de reacție, după curățarea oxidului de etilenă, este de 13300 Kg-moli/oră, pentru nivel de CO₂ coborât, proiectat cu o compoziție tipică de 2,2 vol% CO₂ și un conținut de apă de 0,39 vol%. Conținutul de oxid de etilenă reziduală, este 33 vol. ppm. Temperatura este 41°C și presiunea este 20,0 bari. Fluxul 7 de circulație a apei ar putea fi de aproximativ 70400 kg/moli/oră, la o temperatură de 43°C. Fluxul de circulație a apei după ce aceasta părăsește secțiunea 6 de răcire a gazului, a fost încălzit la 79,3°C. Această apă este adusă în contact cu gazul ciclat, de exemplu secțiunea compactă 5 a presaturatorului 1. Gazul este încălzit la 77°C și lichidul este răcit la 57°C. Aproximativ 28,2 milioane de kcal., sunt transferate de la lichid la gaz. Temperatura gazului este ridicată de la 77°C și conținutul de apă este ridicat la 2,12 vol %. Conținutul de oxid de etilenă al gazului alimentat în absorbtantul de CO₂, este redus până la 60%. 3
5
7
9
11
13

Apa din secțiunea 5 de încălzire a gazului este pompată și răcită în schimbătorul de căldură 10, la 43°C înainte de a fi returnată în partea superioară a secțiunii 6, de răcire a gazului. Gazul care se reîntoarce din absorberul de CO₂ prin linia 12, este la 98°C și are un conținut de apă de 3,6 vol %. Gazul este răcit la 45°C, de apa recirculată în secțiunea 6 și conținutul său de umiditate este redus la 0,49 vol %. În plus față de răcire, gazul ciclat preia oxidul de etilenă care a fost dizolvat în apă în secțiunea inferioară 5, ridicând conținutul de oxid de etilenă de la zero în fluxul 12, care revine de la absorber, la 17,5 vol. ppm în fluxul 13. Astfel, este recuperat 60% din oxidul de etilenă care a fost în gazul alimentat original. 15
17
19
21

Gazul ciclat, care se reîntoarce în sistemul de reacție prin linia 13, are conținutul său de CO₂ redus în absorber, de la 2,1 vol % în gazul original de alimentare, la 1,0 vol. %. Presiunea gazului care se reîntoarce, este 19,7 bari, ceea ce reprezintă o cădere de presiune la nivelul sistemului total, de numai 0,3 bari, din care 0,2 bari este căderea în presaturatorul 1. Aceasta este comparată cu circa 0,6 bari atunci când este folosit un schimbător de căldură convențional. 23
25
27

În acest exemplu, au fost îndeplinite următoarele obiective. În conformitate cu invenția, circa 62% din căldura disponibilă în curentul de gaz 12 de la absorberul de CO₂ este recuperată și transferată gazului ciclat alimentat în absorberul de CO₂. Gazul returnat din absorberul de CO₂ a fost spălat și răcit pentru a-i reduce conținutul de umiditate. Conținutul de oxid de etilenă rezidual al gazului alimentat în absorberul de CO₂, a fost redus până la 60%. Aceste obiective sunt îndeplinite în condițiile unei căderi de presiune mai coborâtă decât într-un sistem convențional. 29
31
33

În contextul unei instalații de oxid de etilenă de talie mondială, sunt realizate economii semnificative. 35

Va fi evident că secțiunile 5 și 6, care sunt prezentate în același presaturator în desen, se pot de asemenea afla în recipiente separate sau combinate cu alte recipiente, cum ar fi absorberul de CO₂. Concepția este aceeași și secțiunile 5 și 6 acționează în același mod cu cel descris. 37
39

Revendicare

 41

Procedeu pentru obținerea oxidului de etilenă, în care oxidul de etilenă este îndepărtat dintr-un flux de gaz ciclat, constând în 43
45

a). contactarea fluxului de gaz ciclat curățat provenit de la îndepărtarea oxidului de etilenă într-o primă etapă de contactare, cu o soluție apoasă, în vederea încălzirii curentului de gaz ciclat, îndepărtării oxidului de etilenă conținut de fluxul de gaz ciclat și răcirii numitei soluții apoase; 47
49

RO 121689 B1

- 1 b). trecerea gazului ciclat încălzit, printr-o etapă de absorpție cu carbonat la cald, pentru a îndepărta CO₂;
- 3 c). răcirea gazului ciclat de la absorpția cu carbonat și îndepărtarea carbonatului din acesta, prin aducerea în contact într-o a doua etapă de contactare, cu numita soluție apoasă de la prima etapă de aducere în contact, după răcirea numitei soluții apoase;
- 5 d). trecerea acesteia de la a doua etapă de contact, la prima etapă de contact și
- 7 e). trecerea gazului de ciclare răcit, de la a doua etapă de contact, la reacția oxidului de etilenă.

(51) Int.Cl.

C07D 301/04 (2006.01);

C07D 301/32 (2006.01)

