



- 1 -

수 단계로부터 얻어지는 유출물을 에틸렌을 포함하는 유출물과, 물을 포함하는 유출물로 분리하기 위한 단계, 물을 포함하는 유출물의 적어도 일부를 정제하고, 이를 적어도 처리수의 흐름과 에탄올을 포함하는 희석수의 흐름으로 분리하기 위한 단계 - 후자의 흐름은 증발 단계의 재순환된 업스트림임 -, 및 에틸렌을 포함하는 유출물에 포함된 에틸렌을 에틸렌 옥시드로 산화시키기 위한 단계 - 이 산화 단계는 켄치 흐름의 증발에 의해 냉각되는 하나 이상의 관형 산화 반응기를 포함하고, 상기 증발된 켄치 흐름을 사용하여 응축 터빈을 구동시킴 - 를 포함하는, 에탄올 공급물을 탈수시켜 에틸렌을 형성한 후, 에틸렌을 에틸렌 옥시드로 산화시키는 방법에 관한 것이다.

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기를 포함하는, 에탄올 공급물의 에틸렌으로의 탈수 이후 에틸렌의 에틸렌 옥시드로의 산화를 위한 방법:

- a) 에탄올 공급물을 단계 e)로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해 70 °C 내지 130 °C 범위의 온도로 예열하기 위한 선택적인 단계;
- b) 70 °C 내지 130 °C 범위의 온도에서 조작되는 산성 고체에 대해 에탄올 공급물을 전처리하여 전처리된 에탄올 공급물을 생성하기 위한 선택적인 단계;
- c) 단계 e)의 마지막 반응기로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해, 상기 전처리된 에탄올 공급물, 및 교환기로 단계 g)로부터의 출구로 재순환되는 에탄올을 포함하는 희석수의 흐름의 적어도 일부를 포함하는, 증발 공급물의 증발을 위한 단계로서, 상기 증발 공급물이 0.1 내지 1.4 MPa 범위의 압력에서 상기 증발 단계에 도입되어, 증발된 공급물을 생성하는 단계;
- d) 탈수 구획 e)에 공급하는 온도에서 및 압축되는 공급물을 생성하기 위하여 압축기에서 상기 증발된 공급물을 압축 및 과열시키기 위한 단계로서, 상기 압축기는, 그 유입물이 산화 구획 i)에서 증발된 켄치 (quench) 흐름인 응축 터빈에 의해 구동되고, 응축 터빈을 떠나는 배기 흐름이 산화 단계 i)로 재순환되는 단계;
- e) 350 °C 내지 550 °C 범위의 입구 온도 및 0.3 내지 1.8 MPa 범위의 입구 압력에서 조작되는, 탈수 반응이 일어나고 하나 이상의 탈수 촉매를 포함하는 하나 이상의 단열 반응기에서의, 압축된 공급물의 탈수를 위한 단계로서, 상기 공급물은 에탄올에 대한 물의 중량 비가 1 내지 4 범위인 단계;
- f) 단계 e)의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물을, 1.6 MPa 미만의 압력에서의 에틸렌을 포함하는 유출물과 물을 포함하는 유출물로 분리시키기 위한 단계;
- g) 단계 f)로부터 얻어지는 물을 포함하는 유출물의 적어도 일부를 정제하고, 적어도 처리수의 흐름과 에탄올을 포함하는 희석수의 흐름으로 분리시키기 위한 단계로서, 후자의 흐름이 증발 단계 c)의 재순환된 업스트림인 단계;
- h) 단계 f)로부터 얻어지는 에틸렌을 포함하는 유출물의 압축을 위한 단계;
- i) 단계 h)로부터 얻어지는 유출물을 에틸렌 옥시드로 산화시키기 위한 단계로서, 이 산화 단계가 단계 d)로부터 얻어지는 상기 켄치 흐름의 증발에 의해 냉각되는 하나 이상의 관형 산화 반응기를 포함하고, 이와 같이 재가열된 상기 켄치 흐름이 단계 d)로 재순환되는 단계.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 압축된 공급물이 단계 e)의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해 단일 상 유형 기체 교환기에서 가열되는 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 단계 h)로부터 얻어지는 압축된 흐름이 정제를 거치는 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 압축된 공급물의 압력이 0.3 내지 1.8 MPa 범위인 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 단계 e)의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물이 270 °C 내지 450 °C 범위의 온도 및 0.2 내지 1.6 MPa 범위의 압력인 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 탈수 단계 e) 가 1 또는 2 개의 반응기에서 실시되는 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 단계 e) 에서 사용되는 탈수 촉매가 무정형 산 촉매 또는 제올라이트 산 촉매인 방법.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 에탄올 공급물이 35 중량% 내지 99.9 중량% 범위의 중량 백분율의 에탄올을 포함하는 방법.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 전처리를 위한 선택적인 단계 b) 가 음이온 교환 수지를 이용한 전처리에 의해 보완되는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 에탄올의 탈수를 위한 통합 단계 및 생성된 에틸렌의 산화를 위한 통합 단계를 포함하는 에탄올의 에틸렌 옥시드로의 변형 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 에탄올의 에틸렌으로의 탈수 반응은 19 세기말 이래 상세히 알려져 있다. 문헌 "The Dehydration of Alcohols over Alumina. I: The reaction scheme", H. Knozinger, R. Kohne, Journal of Catalysis (1966), 5, 264-270 는, 에탄올을 비롯한 알코올 탈수의 연구와 관련한 기본 문헌으로 여겨진다. 이 반응은 매우 흡열 반응이고, 고온에서 에탄올 쪽으로 평형화되어 이동되는 것으로 알려져 있다. 단일 반응기 내에서 순수 에탄올의 전체 전환에 해당하는 온도의 강하점은 380 °C 이다. 보다 낮은 온도에서, 에탄올은 디에틸 에테르 (DEE) 로 전환된다. 이 반응 "중간물" 은 전환이 부분적인 에틸렌 탈수 반응에서 또는 다중-반응기 공정에서의 두 반응기 사이에서 존재할 수 있다. DEE 는 이후 고온에서 에틸렌으로 전환될 수 있다. 종종 사용되는 기준 촉매는 단관능성 산 촉매이다; 감마 알루미늄이 가장 많이 인용되는 촉매이다. 제올라이트 역시 이 적용에 사용되며, 특히 1980 년대 이후에는 ZSM-5 가 있다 - 예를 들어, "Reactions of ethanol over ZSM-5", S.N. Chaudhuri & al., Journal of Molecular Catalysis 62:289-295 (1990) 참조.

[0003] 특허 US 4 232 179 는, 반응에 필요한 열을 공급물과 혼합된 열 전달 유체를 반응기 내로 도입함으로써 공급하는, 에탄올의 에틸렌으로의 탈수 방법을 개시하고 있다. 열 전달 유체는 공정에서 유래하는 외부 흐름 또는 외부 공급원으로부터의 스트림, 또는 생성되는 에틸렌인, 탈수 반응기로부터의 유출물의 일부의 재순환 중 하나이다. 상기 열 전달 유체와의 공급물의 혼합물을 도입한다는 것은, 원하는 전환율과 비교될 만한 수준으로 촉매 층의 온도를 유지하는데 필요한 열이 제공될 수 있다는 것을 의미한다. 열 전달 유체가 탈수 반응기로부터의 유출물인 경우, 상기 유출물을 재순환시키기 위한 압축기가 필요하다. 그러나, 반응에 의해 생성된 에틸렌의 재순환은 에틸렌의 도입이 탈수 반응의 평형을 변형시키기 때문에 단점을 지닌다. 또한, 에틸렌은 2 차 올리고머화 반응, 수소 이동 반응 및 올레핀 불균일화 반응에 참여한다; 이들은 그 시약과 관련해 0 초과의 차수를 갖는 반응이다. 반응의 시작 직후부터 에틸렌의 농도가 증가됨으로써 부산물의 형성을 배가시킨다. 따라서 에틸렌 손실이 더 높아, 결과적으로 선택성을 떨어뜨린다.

[0004] 특허 출원 WO 2007/134415 호에는, 공정의 외부에 있는 스팀이 사용되지 않기 때문에 장비량 및 작업 비용을 저감시킴으로써 투자 비용을 저감시키기 위하여, US 4 232 179 와 비교해 개선된 에탄올의 에틸렌으로의 탈수 방법이 기재되어 있다. 그 방법에서는, 탈수 반응기로부터의 적어도 일부의 유출물 (생성된 에틸렌과 스팀의 혼합물) 및 에탄올의 탈수에 의해 생성되고 반응기에서 응축된 물로부터 얻어지는 과열된 스팀이 열 전달 유체로서 사용되고 에탄올과의 혼합물로서 탈수 반응기에 들어간다. 상기 특허 출원은 열 교환을 최대화하기 위한 목적의 에탄올 공급물과 유출물 사이에 적용되는 압력 조건에 관해서는 언급이 없다.

[0005] 특허 US 4 396 789 호에는 또한 에탄올의 에틸렌으로의 탈수 방법을 기재하고 있으며, 상기 방법에서는 열 전달 유체로서 작용하는 스팀 및 에탄올이 400 °C 내지 520 °C 범위의 온도 및 20 내지 40 atm 범위의 고압에서 제 1 반응기로 도입되어, 탈수 반응에 의해 생성된 유출물이 18 atm 초과의 압력에서 마지막 반응기로부터 취출되며,

상기 반응 생성물, 즉 에틸렌은 중간 압축 단계 없이 냉각 후 최종적인 극저온 증류 단계를 거칠 수 있다. 상기 방법은 또한 상기 탈수 반응 생성물과 제 1 반응기 내로 도입된 공급물 간의 열 교환을 특징으로 하며, 상기 반응 생성물은 제 1 반응기에 들어가는 공급물을 증발시키는데 사용된다. 미전환 에탄올, 방법의 반응 도중 형성된 적어도 일부의 물 및 가스의 최종 세정을 위해 첨가된 물은 재순환되어 에탄올의 완전한 전환을 보장한다.

[0006] 특허 출원 WO 2011/002699 호에는 에탄올과 물의 혼합물을 증발시키고 이 혼합물을 단일 반응기에서 반응시키는 것을 포함하는, 에탄올 공급물의 에틸렌으로의 탈수 방법을 개시하고 있다. 상기 출원은 공정의 에너지 소비를 감소시킬 목적으로 열 회수를 최대화하고자 하는 과제를 다루지 않는다.

[0007] 특허 US 3 119 837 호에는 은계 촉매의 존재 하에서 에틸렌의 산화 방법을 기재하고 있다. 이는 에틸렌의 에틸렌 옥시드로의 전환 반응의 선택성에 대한 메탄의 긍정적인 효과를 기반으로 하며, 정제 산소의 존재 하에서 산화를 위한 작업 조건을 제시한다. 제시된 주된 작업 조건은 다음과 같다: 200 °C 내지 300 °C 범위의 온도 (바람직함) 및 15 내지 500 psi 절대압 범위의 압력 (바람직함).

[0008] 특허 EP 0 496 470 B1 에는 특허 US 3 119 837 에 기재된 방법에 사용될 수 있는 산화 촉매가 기재되어 있다. 상기 특허는 촉매의 주된 특징 뿐만 아니라 사용될 수 있는 작업 조건 범위 (온도) 도 개시한다. 개시된 촉매는 은을 기재로 하며 작업 조건은 특허 US 3 119 837 에 개시된 것과 비교될 만 하다.

[0009] Mike Bruscano, "Scientific Design's Ethanol to Monoethylene Glycol Technology", Hydrocarbon World, Vol. 5(2), pp.15-17 (2010) 에는 에탄올의 에틸렌으로의 탈수 방법을 포함한 에탄올 생물자원으로부터의 에틸렌 글리콜의 제조 방법, 이로써 생성된 에틸렌의 산화 방법, 및 에틸렌 옥시드의 글리콜로의 전환 방법을 개시한다. 개시된 방법은 물을 탈수 구획으로 재순환시키는 것도 고려하지 않고 산화 구획과 탈수 구획 사이의 열 통합도 고려하지 않는다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 하나의 목적은 에탄올의 에틸렌으로의 탈수 단계 및 생성된 에틸렌의 촉매적 산화 단계를 포함하는, 에틸렌 옥시드의 제조 방법을 제공하는 것으로서, 상기 두 단계는 에너지 소비 및 물의 소비를 제한할 수 있도록 서로 통합된다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 에탄올로부터의 에틸렌 옥시드의 제조 방법을 개시한다. 이 방법은 에탄올의 촉매적 탈수, 및 생성된 에틸렌의 산화인 두 구별된 공정의 통합으로 이루어진다.

[0012] 에틸렌을 형성하기 위한 에탄올 공급물의 탈수 방법은, 상기 공급물에 포함된 유기 또는 염기성 질소의 양을 저감시키고 에탄올의 일부를 DEE 로 전환시키는 전처리 단계, 및 마지막 탈수 반응기로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해 교환기에서, 재순환된 에탄올을 포함하는 회석수의 흐름의 적어도 일부와 혼합된 전처리된 에탄올 공급물의 증발 단계를 포함하는 것이 바람직하다. 촉매적 산화 방법은 열 전달 유체의 증발에 의해 냉각되는 하나 이상의 다관형 반응기를 이용하고, 상기 유체는 바람직하게는 반응기 외피 내의 물을 포함한다. 증발된 열 전달 유체를 통해 반응기로부터 추출되는 열 에너지는 탈수 공급물을 압축하고 탈수 구획으로부터의 공급물/유출물에 대한 열 통합을 가능하게 하는 기계적 에너지로서 이용된다.

[0013] 상기 발명은 물의 소비를 저감시키고 에탄올의 에틸렌 옥시드로의 전환에 필요한 에너지 소비를 저감시킨다는 종래 기술의 방법에 비해 이점을 지닌다.

[0014] 특히, 본 발명은 압축에 필요한 기계적 에너지 소비를 저감시키는데 이용될 수 있으며, 이는 특히 열 요구량이 다른 곳으로부터 커버될 경우 특히 유익하다.

[0015] 생성된 에틸렌 옥시드는 수많은 생성물, 예컨대 글리콜, 폴리올, 에톡실레이트, 글리콜 에테르 또는 에탄올아민의 합성에 있어서의 반응 중간물이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 하기를 포함하는, 에탄올 공급물의 에틸렌으로의 탈수 이후 에틸렌의 에틸렌 옥시드로의 산화 방법에

관한 것이다.

- [0017] a) 에탄올 공급물을 단계 e)로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해 70 °C 내지 130 °C 범위의 온도로 예열하기 위한 선택적인 단계;
- [0018] b) 70 °C 내지 130 °C 범위의 온도에서 조작되는 산성 고체에 대해 에탄올 공급물을 전처리하여 전처리된 에탄올 공급물을 생성하기 위한 선택적인 단계;
- [0019] c) 단계 e)의 마지막 반응기로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해, 상기 전처리된 에탄올 공급물 및 교환기로 단계 g)로부터의 출구로 재순환되는 에탄올을 포함하는 희석수의 흐름의 적어도 일부를 포함하는, 증발 공급물의 증발을 위한 단계로서, 상기 증발 공급물이 0.1 내지 1.4 MPa 범위의 압력에서 상기 증발 단계에 도입되어, 증발된 공급물을 생성하는 단계;
- [0020] d) 탈수 구획 e)에 공급하는 온도에서 및 압축되는 공급물을 생성하기 위하여 압축기에서 상기 증발된 공급물을 압축 및 과열시키기 위한 단계로서, 상기 압축기는, 그 유입물이 산화 구획 i)에서 증발된 켄치 (quench) 흐름인 응축 터빈에 의해 구동되고, 응축 터빈을 떠나는 배기 흐름이 산화 단계 i)로 재순환되는 단계;
- [0021] e) 350 °C 내지 550 °C 범위의 입구 온도 및 0.3 내지 1.8 MPa 범위의 입구 압력에서 조작되는, 탈수 반응이 일어나고 하나 이상의 탈수 촉매를 포함하는 하나 이상의 단열 반응기에서의, 압축된 공급물의 탈수를 위한 단계로서, 상기 공급물은 에탄올에 대한 물의 중량 비가 1 내지 4 범위인 단계;
- [0022] f) 단계 e)의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물을, 1.6 MPa 미만의 압력의 에틸렌을 포함하는 유출물과 물을 포함하는 유출물로 분리시키기 위한 단계;
- [0023] g) 단계 f)로부터 얻어지는 물을 포함하는 유출물의 적어도 일부를 정제하고, 적어도 처리수의 흐름과 에탄올을 포함하는 희석수의 흐름으로 분리시키기 위한 단계로서, 후자의 흐름이 증발 단계 c)의 재순환된 업스트림인 단계;
- [0024] h) 단계 f)로부터 얻어지는 에틸렌을 포함하는 유출물의 압축을 위한 단계;
- [0025] i) 단계 h)로부터 얻어지는 유출물을 에틸렌 옥시드로 산화시키기 위한 단계로서, 이 산화 단계가 바람직하게는 단계 d)로부터 얻어지는 상기 켄치 흐름의 증발에 의해 냉각되는 하나 이상의 관형 산화 반응기를 포함하고, 이와 같이 재가열된 상기 켄치 흐름이 단계 d)로 재순환되는 단계.
- [0026] **공급물**
- [0027] 본 발명에 따르면, 상기 방법에서 처리되는 공급물은 에탄올 공급물이다.
- [0028] 상기 에탄올 공급물은 농축된 에탄올 공급물인 것이 유리하다. 용어 "농축된 에탄올 공급물"이란 35 중량% 이상의 중량 백분율의 에탄올을 포함하는 에탄올 공급물을 의미한다. 바람직하게는, 상기 농축된 에탄올 공급물은 35 내지 99.9 중량% 범위의 중량 백분율의 에탄올을 포함한다.
- [0029] 35 중량% 미만의 에탄올을 포함하는 에탄올 공급물은 당업자에게 공지된 임의의 수단을 이용하여, 예컨대 증류, 흡수 또는 투석증발에 의해 농축될 수 있다.
- [0030] 물 이외에, 상기 에탄올 공급물은 또한 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만의 양의, 메탄올, 부탄올 및/또는 이소펜탄올 등의, 에탄올 이외의 알코올, 1 중량% 미만의 양의, 에테르, 산, 케톤, 알데히드 및/또는 에스테르 등의, 알코올 이외의 산소-함유 화합물, 및 0.5 중량% 미만의 양의, 유기 및 무기의 질소 및 황을 포함하는 것이 유리하며, 상기 중량 백분율은 상기 공급물의 전체 중량에 대해 표현된다.
- [0031] 본 발명의 방법에서 처리되는 에탄올 공급물은 임의로는 예컨대 석탄, 천연 가스 또는 탄소질 폐기물 등의 화석 연료로부터의 알코올의 합성 방법에 의해 얻어진다.
- [0032] 상기 공급물은 또한 유리하게는 비-화석 공급원으로부터 유래될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 처리되는 에탄올 공급물은 "바이오에탄올"로서도 종종 알려져 있는, 바이오매스로부터 얻어지는 재생가능원 물질로부터 생성된 에탄올 공급물이다. 바이오에탄올은 생물학적 경로에 의해, 바람직하게는 다양한 양의 물을 함유하는, 예컨대 당-함유 식물, 예컨대 사탕 수수 (사카로오스, 글루코오스, 프럭토오스 및 수크로오스), 사탕무의 경작물로부터, 또는 녹말질 식물 (전분)로부터, 또는 리그노셀룰로오스 바이오매스로부터, 또는 가수분해된 셀룰로오스 (주로 글루코오스 및 자일로오스, 갈락토오스)로부터 얻어지는 당의 발효에 의해 생성된 공급물이다.

- [0033] 종래 발효 방법의 보다 완전한 설명에 관해서는 공개물 "Les Biocarburants, Etat des lieux, perspectives et enjeux du developpement [Biofuels - state of play, perspectives and challenges for development], Daniel Ballerini, Editions Technip" 을 참조할 수 있다.
- [0034] 상기 공급물은 또한 유리하계는 합성 가스로부터 얻어질 수 있다.
- [0035] 상기 공급물은 또한 유리하계는 상응하는 산 또는 에스테르의 수소화에 의해 얻어질 수 있다. 이 경우, 아세트산 또는 아세트산 에스테르를 유리하계는 수소를 이용하여 에탄올로 수소화시킨다. 아세트산은 유리하계는 메탄올의 카르보닐화에 의해 또는 탄수화물의 발효에 의해 수득될 수 있다.
- [0036] 바람직하게는 본 발명의 방법에서 처리되는 에탄올 공급물은 바이오매스로부터 얻어지는 재생가능원으로부터 생성된 에탄올 공급물이다.
- [0037] **예열 단계 a)**
- [0038] 에탄올 공급물은 임의적으로는 탈수 단계 e) 로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해 예열된 에탄올 공급물을 생성하기 위하여 열 교환기에서 예열시키기 위한 단계 a) 를 거친다. 전처리 단계 b) 가 실시되는 경우, 단계 a) 의 종료시 온도는 70 °C 내지 130 °C 범위, 바람직하게는 110 °C 내지 130 °C 범위이다. 에탄올 공급물의 압력은 예열 단계 a) 의 종료시 액체로 남아 있도록, 0.1 내지 3 MPa 범위의 값에서 조절된다.
- [0039] **전처리 단계 b)**
- [0040] 임의로 예열되는 에탄올 공급물은, 임의적으로는, 전처리하여 전처리된 에탄올 공급물을 생성하기 위한 단계 b) 를 거친다. 상기 전처리 단계는 상기 예열된 공급물에 존재하는 질소-함유 화합물을 제거하여 다운스트림에 위치하는 탈수 촉매의 불활성화를 제한하는데 사용될 수 있다.
- [0041] 상기 전처리 단계 b) 는 산성 고체, 바람직하게는 산성 수지에 대하여 70 °C 내지 130 °C 범위, 바람직하게는 110 °C 내지 130 °C 범위의 온도에서 실시된다.
- [0042] 상기 전처리 단계 b) 는 염기성 및/또는 유기성, 및 양이온성 종의 불순물을 제거하여 불순물 수준이 탈수 촉매와 비교될 만한 것인 전처리된 에탄올 공급물을 수득하기 위해 사용될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 작업 조건 하에서 산성 고체에 대한 전처리된 상기 공급물 중에 존재하는 에탄올 중 3 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 8 중량% 내지 12 중량% 가 DEE 로 전환될 수 있다는 것을 의미하며, 중량 백분율은 전처리 단계 b) 로의 입구에서 상기 공급물에 존재하는 에탄올의 총 중량에 대해 결정된다.
- [0044] 산성 고체는 당업자에게 공지된 산성 고체를 모두 포함한다: 실리카-알루미나, 산성 점토, 제올라이트, 황산화 지르코니아, 산성 수지 등. 중요한 점은 산성 고체는 가능한 한 많은 염기성 및 양이온성 종을 포획할 수 있도록 높은 교환 능력, 및 에탄올의 DEE 로의 부분 변형을 실시하는데 충분히 높은 산 강도를 가진다는 점이다.
- [0045] 상업적으로 용이하게 입수가 가능한 산성 고체는 산성으로 만들 수 있는 산으로 처리된 점토 (예, 몬모릴로나이트) 및 2.5 내지 100 몰의 결정 격자 내 실리카 대 알루미나 비를 갖는 제올라이트이다.
- [0046] 산성 수지는 방향족 및/또는 할로지방족 사슬로 구성된 유기 지지체 상에 그래프팅된 술폰기를 포함한다. 바람직하게는, 산성 고체는 1 그램 당 적어도 0.1 mmol H<sup>+</sup> 당량의 교환 능력을 가진다.
- [0047] 산성 수지는 방향족 비닐 기의 중합 또는 공중합에 이어서 술폰화에 의해 제조되며, 상기 방향족 비닐 기는 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 나프탈렌, 비닐 에틸 벤젠, 메틸 스티렌, 비닐 클로로벤젠 및 비닐 자일렌으로부터 선택되고, 상기 수지는 20% 내지 35% 범위, 바람직하게는 25% 내지 35% 범위, 바람직하게는 30% 의 가교결합도, 및 1 그램 당 0.2 내지 10 mmol H<sup>+</sup> 당량, 바람직하게는 1 그램 당 0.2 내지 2.5 mmol H<sup>+</sup> 당량의, KOH 용액에 의한 중화시 전위차적정에 의해 측정된 산 강도를 가진다.
- [0048] 상기 산성 이온 교환 수지는 방향족 기 1 개 당 1 내지 2 개의 말단 술폰 기를 포함한다. 이는 사이즈가 0.15 내지 1.5 mm 범위이다. 용어 "수지 사이즈" 란 수지의 입자를 둘러싸는 가장 작은 구의 직경을 의미한다. 수지 사이즈 부류는 당업자에게 공지된 기법을 이용하여 적절한 씨브에서 체질함으로써 측정된다.
- [0049] 바람직한 수지는 20% 내지 45% 범위, 바람직하게는 30% 내지 40% 범위, 보다 바람직하게는 35% 의 가교결합도, 및 1 그램 당 1 내지 10 mmol H<sup>+</sup> 당량의, 바람직하게는 1 그램 당 3.5 내지 6 mmol H<sup>+</sup> 당량의, KOH 용액에 의한

중화시 전위차적정에 의해 측정된, 상기 수지의 활성 부위의 수를 나타내는, 산 강도를 갖는, 모노비닐 방향족과 폴리비닐 방향족의 공중합체, 매우 바람직하게는 디비닐벤젠과 폴리스티렌의 공중합체로 구성된 수지이다.

일례로, 상기 수지는 Axens 에 의해 판매되는 TA801 수지이다.

[0050] 산성 고체는 일단 교환 능력이 원위치에서 또는 다른 위치에서 염기성 및 양이온성 종의 흡착에 의해 거의 완전히 포화되고 나면, 시간이 지남에 따라 재생될 수 있다. 무기 산성 고체 예컨대 점토 및 제올라이트의 경우, 재생은 불활성 흐름 또는 산소를 함유하는 흐름의 존재 하에서 염기성 종을 탈착시키기 위해 고온에서 단순 가열하는 것일 수 있다. 양이온은 이온 교환에 의해 제거될 수 있다. 산성 수지는 이온 교환에 의해, 전형적으로는 액체 상 중의 산에 의한 처리에 의해 재생될 수 있다. 산성 고체는 또한 일단 포화될 때까지 사용되고 새로운 고체로 대체될 수 있다.

[0051] 산성 고체는 단독으로 또는 다른 유형의 산성 고체와의 혼합물로서 이용될 수 있다. 상이한 산성 고체의 혼합물 또는 산성 고체의 연쇄물(sequence)을 이용하여 염기성 및 양이온성 종의 흡착 능력 및 에탄올의 DEE 로의 부분 변형을 위한 능력을 최적화시킬 수 있다.

[0052] 상기 기재된 전처리는 유리하게는 음이온 교환 수지를 이용한 전처리에 의해 보완될 수 있다. 상기 수지는, 예를 들어, 나트륨으로 충전된 수지이거나 또는 mg ( $\text{OH}^-$ /리터) 으로 측정된 교환 능력이 특징인 트리메틸암모늄일 수 있다. 상기 수지는 예컨대 Amberlite IRN78 수지일 수 있다. 이 보완 수지를 이용하여 촉매의 수명을 연장할 수 있도록 황산염 이온,  $\text{SO}_4^{2-}$  를 보유할 수 있다.

#### [0053] 중발 단계 c)

[0054] 상기 전처리된 에탄올 공급물, 및 정제 단계 g) 로부터의 출구로 재순환되는 에탄올을 포함하는 회석수의 흐름의 적어도 일부를 포함하는 혼합물이 "중발 공급물" 로서 알려져 있다.

[0055] 본 발명에 따르면, 탈수 공정은 상기 중발 공급물을 증발시켜 증발된 공급물을 생성하기 위한 단계 c) 를 포함한다. 상기 증발은 열 교환기에서 탈수 단계 e) 로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해 실시된다.

[0056] 바람직하게는, 상기 증발 공급물은 탈수 단계 e) 로부터 얻어지는 유출물의 압력보다 낮은 압력에서 상기 증발 단계 c) 로 도입된다.

[0057] 증발 단계 c) 의 상기 증발 공급물 업스트림의 압력은 유리하게는 응축되는 탈수 단계 e) 로부터 얻어지는 유출물과 증발되는 상기 증발 공급물 사이의 열 교환기 내 온도 차가 2 °C 이상, 바람직하게는 3 °C 이상이 되도록 선택된다.

[0058] 이러한 열 교환기 내 온도 차는 열 평형에의 접근치(approach)로서 알려져 있다.

[0059] 상기 증발 단계 c) 의 업스트림 압력의 조절은 본 발명의 주요 특징이다. 이 압력은, 상기 증발 공급물과 탈수 단계 e) 로부터 얻어지는 상기 유출물 간의 열 교환을 최대화하기 위해, 탈수 단계 e) 로부터의 유출물의 응축 온도와 상기 증발 공급물의 증발 온도 사이의 차가 2 °C 이상, 바람직하게는 3 °C 이상이 되도록, 가능한 한 높게 되도록 선택된다.

[0060] 전처리 단계 b) 가 실시되는 바람직한 구성에서, 제시된 압력에서의 증발 공급물의 증발 온도는 전처리 단계 b) 를 포함하지 않는 연속 단계에 의해 얻어진 공급물과 비교해 저하된다. 탈수 단계 e) 로부터의 유출물의 제시된 응축 온도 및 열 평형에의 고정된 접근치의 경우, 이후, 증발 단계 c) 의 압력 업스트림이 전처리 단계 b) 를 포함하지 않는 연속 단계에서 존재하였던 것보다 높은 값으로 조절될 수 있다.

[0061] 상기 증발 단계 c) 의 압력 업스트림을, 이전 단락에서 정해진 한계치 내에서, 가능한 최고의 값으로 조절하는 것은 본 발명의 방법의 압축 단계 d) 도중 압축에 필요한 에너지가 최소화될 수 있다는 것을 의미한다.

[0062] 상기 증발 공급물은 0.1 내지 1.4 MPa 범위, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 MPa 범위의 압력에서 상기 증발 단계 c) 에 도입된다.

[0063] 상기 증발 공급물을 탈수 단계 e) 의 최종 반응기를 떠나는 유출물의 압력 아래인, 0.1 내지 1.4 MPa 범위, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 MPa 범위의 이와 같은 특정 압력에서 증발 단계 c) 에 도입한다는 것은, 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물의 응축 온도 아래의 상기 증발 공급물의 증발 온도가 활용될 수 있다는 것을 의미한다. 따라서, 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물의 수성 상의 잠열의 대부분을 회수하여 외부 열 가함 없이 상기 증발 공급물을 증발시킨다. 상기 증발 공급물의 증발 엔탈피 전부는 따라서 상기 유출물

의 응축 엔탈피와 교환된다.

[0064] **압축 및 과열 단계 d)**

[0065] 본 발명에 따르면, 상기 증발된 공급물은 압축 단계 d)에서의 압축을 거쳐 압축된 공급물을 생성한다. 상기 압축 단계 d)는 유리하게는 당업자에게 공지된 임의 유형의 압축기에서 실시된다. 특히, 압축 단계 d)는 유리하게는 복합 기어장치 연결 원심형 압축기 유형의 압축기에서, 또는 방사상 휠을 갖는 하나 이상의 블로어 (blower)를 포함하는 압축기에서, 또는 윤활 있는 또는 윤활 없는 용적측정 유형 압축기에서 실시된다.

[0066] 압축에 필요한 기계력은, 그 유입물이 산화 구획 i)에서 증발된 켄치 흐름 (12)인 응축 터빈에 의해 공급된다. 응축 터빈을 떠나는 배기 흐름 (13)은 단계 i)에서의 반응 매질과의 열 교환으로 인한 새로운 증발을 위해 산화 단계 i)로 재순환된다. 임의적으로는, 트랜션트 (transient)를 오프셋시키기 위해, 이러한 동력은 숙련자에게 친숙한 유형의 회전 기계, 예컨대 단계 d)의 압축기의 구동축 상에 전기 모터 또는 제 2의 스팀 또는 가스 터빈이 존재함으로써 보완될 수 있다.

[0067] 단계 b)가 실시되는 구성에서, 상기 단계 b)는 놀랍게도 단계 c)의 고압 업스트림에서 실시될 수 있다; 단계 d)에서의 압축 정도를 저하시켜 상기 단계 d)로부터의 출구의 소정 압력을 수득함으로써, 상기 단계 d)의 에너지 소비를 저감시킨다.

[0068] 압축 단계 d)는 외부 열 전달 유체가 관여되지 않고 공정으로부터 얻어지는 흐름을 이용하는, 상기 단계에 통합되는 열 펌프를 생성하는데 이용될 수 있다.

[0069] 단계 c) 및 단계 d)의 특정한 작업 조건의 조합은, 상기 증발 공급물의 증발을 확보하기 위하여 공정에 외부 열 전달 유체를 가하면, 증발 공급물을 증발시키기 위해 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물의 수성 상의 잠열의 대부분을 회수함으로써 회피될 수 있다는 것을 의미한다.

[0070] 압축 단계 d)로부터 얻어지는 상기 압축된 공급물의 압력은 유리하게는 0.3 내지 1.8 MPa 범위, 바람직하게는 0.5 내지 1.3 MPa 범위이다. 상기 공급물에 대한 출구의 압력은 마지막 반응기로부터 얻어지는 유출물의 응축 온도가 단계 c)에 들어가는 공급물에 대한 증발 온도보다 높게 되도록 충분히 높으며, 이는 단계 c)가 실행이 가능해지는 필수 조건이다.

[0071] 상기 압축 단계 d)로부터 얻어지는 압축된 공급물은 임의적으로는 단계 e)의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환에 의해 단일 상 유형 기체 교환기에서 가열된다. 상기 단일 상 유형 기체 교환기에서, 상기 압축된 공급물은 과열되고, 단계 e)의 마지막 단열 반응기로부터, 기체 상태로, 얻어지는 유출물은 응축되는 일 없이 "과열제거 (desuperheated)"된다.

[0072] 상기 압축된 공급물은 유리하게는 250 °C 내지 420 °C 범위, 바람직하게는 280 °C 내지 410 °C 범위의 출구 온도로 과열된다. 상기 단계 e)의 마지막 단열 반응기의 단일 상 유형 기체 교환기로부터의 출구에서, 기체 상태로, 얻어지는 유출물은 유리하게는 180 °C 내지 260 °C 범위의 온도이다.

[0073] 따라서, 단일 상 기체 및 기/액 증발기 유형의 각종 교환기 및 상기 증발 공급물의 마지막 반응기를 떠나는 유출물의 압력 아래의 압력에서의 증발을 이용한다는 것은, 탈수 단계 e)의 마지막 반응기로부터 얻어지는 유출물에 존재하는 수증기 중 60% 이상의 응축이 실시될 수 있다는 것을 의미한다.

[0074] 상기 단일 상 유형 기체 교환기에서 응축 및 임의로 가열되는 상기 공급물은, 이후 탈수 반응 온도와 비교될 만한 하나 이상의 단열 반응기에 대한 입구 온도가 되도록 퍼니스 내로 도입되는 것이 유리하다. 이러한 단일 상 유형 기체 교환기는 그 기술이 당업자에게 공지되어 있는 교환기로, 큰 교환 표면을 제공하면서 압력 강하를 최소화하는데 사용될 수 있는 것이다. 이러한 낮은 압력 기체/기체 교환은 교환기의 벽을 통한 낮은 열 플럭스 밀도 (낮은 전달 계수)를 유발하여, 큰 교환 표면이 필요해진다. 또한, 압력 손실은 단계 d)의 압축기 상의 부하를 제한하도록 최소화되어야 한다. 일례로써, 이러한 교환기는 Alpha Laval에 의해 제공되는 Packinox 유형의, 외피 내의 압착식 판 교환기일 수 있다.

[0075] **탈수 단계 e)**

[0076] 본 발명에 따르면, 임의로 가열되는, 상기 압축된 공급물은 탈수 촉매의 고정층을 하나 이상 포함하고 탈수 반응이 일어나는 하나 이상의 단열 반응기에서의 탈수 단계 e)를 거친다.

[0077] 에탄올 공급물로 구성된 흐름 및 단계 g)로부터 얻어지는 에탄올을 포함하는 회석수의 흐름의 탈수를 위한 단계 e)로의 입구에서의 혼합물은, 혼합 종료시, 회석비로서 알려진, 에탄올에 대한 물의 중량비가 1 내지 4의

범위가 되도록 생성된다. 희석은 반응기 또는 반응기들 내의 에탄올의 부분 압력을 저하시키고 공정이 에틸렌에 대해 보다 선택적이 되도록 하기 위함이다. 이러한 중량비는 단계 g)의 종료시 처리수의 유속을 변경시킴으로써 및/또는 에탄올 공급물의 유속을 변경시킴으로써 조절된다.

[0078] 탈수 단계 e)는 유리하게는 1 또는 2 개의 반응기에서 실시된다.

[0079] 단계 e)가 단열 반응기에서 실시되는 경우, 임의로 가열되는, 상기 압축된 공급물은 유리하게는 350 °C 내지 550 °C 범위, 바람직하게는 400 °C 내지 500 °C 범위의 입구 온도, 및 0.3 내지 1.8 MPa 범위, 바람직하게는 0.4 내지 0.8 MPa 범위의 입구 압력에서 상기 반응기로 도입된다.

[0080] 상기 단계 e)의 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물은 유리하게는 270 °C 내지 450 °C 범위, 바람직하게는 340 °C 내지 430 °C 범위의 온도, 및 0.2 내지 1.6 MPa 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.8 MPa 범위의 출구 압력을 가진다.

[0081] 단계 e)가 2 개의 단열 반응기에서 실시되는 경우, 또한 임의로 가열되는, 상기 압축된 공급물은, 유리하게는 350 °C 내지 550 °C 범위, 바람직하게는 370 °C 내지 500 °C 범위의 입구 온도 및 0.3 내지 1.8 MPa 범위, 바람직하게는 0.4 내지 1.1 MPa 범위의 입구 압력에서 제 1 반응기로 도입된다.

[0082] 제 1 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물은 유리하게는 270 °C 내지 450 °C 범위, 바람직하게는 290 °C 내지 390 °C 범위의 온도, 및 0.3 내지 1.7 MPa 범위, 바람직하게는 0.3 내지 1.0 MPa 범위의 압력에서 상기 제 1 반응기를 떠난다.

[0083] 상기 유출물은 유리하게는 제 2 단열 반응기 내로의 상기 유출물에 대한 입구 온도가 350 °C 내지 550 °C 범위, 바람직하게는 400 °C 내지 500 °C 범위가 되도록 퍼니스 내로 도입된다. 상기 유출물은 유리하게는 0.3 내지 1.7 MPa 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.9 MPa 범위인 상기 제 2 반응기로의 입구 압력을 가진다.

[0084] 제 2 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물은 유리하게는 270 °C 내지 450 °C 범위, 바람직하게는 340 °C 내지 430 °C 범위인 온도에서 상기 제 2 단열 반응기를 떠난다. 제 2 단열 반응기로부터 얻어지는 상기 유출물에 대한 출구 압력은 유리하게는 0.2 내지 1.6 MPa 범위, 바람직하게는 0.3 내지 0.8 MPa 범위이다.

[0085] 반응기 또는 반응기들에 대한 입구 온도는 유리하게는 탈수 촉매의 불활성화를 방지하기 위해 서서히 상승될 수 있다.

[0086] 본 발명의 방법의 단계 e)의 하나 이상의 단열 반응기에서 일어나는 탈수 반응은 유리하게는 0.1 내지 20 h<sup>-1</sup> 범위, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 h<sup>-1</sup> 범위의 중량 시공 속도로 조작된다. 중량 시공 속도는 촉매의 중량에 대한 순수 에탄올 공급물의 질량 유속의 비로서 정의된다.

[0087] 단계 e)에서 사용된 탈수 촉매는 당업자에게 공지된 촉매이다. 상기 촉매는 바람직하게는 무정형 산 촉매 또는 제올라이트 산 촉매이다.

[0088] 단계 e)에서 사용된 탈수 촉매가 제올라이트 촉매인 경우에는, 상기 촉매는 8, 10 또는 12 개의 산소 원자 (8 MR, 10 MR 또는 12 MR)를 함유하는 세공 입구를 적어도 갖는 제올라이트로부터 선택된 하나 이상의 제올라이트를 포함한다. 실제로 "member ring" 또는 MR로서 알려진, 제올라이트의 채널의 고리모양 구획을 형성하는 산소 원자의 수에 의해 제올라이트의 세공 크기를 한정하는 것으로 알려져 있다. 바람직하게는, 상기 제올라이트 탈수 촉매는 구조 유형 MFI, FAU, MOR, FER, SAPO, TON, CHA, EUO 및 BEA로부터 선택되는 구조 유형을 갖는 제올라이트를 하나 이상 포함한다. 바람직하게는, 상기 제올라이트 탈수 촉매는 구조 유형 MFI를 갖는 제올라이트, 보다 바람직하게는 ZSM-5 제올라이트를 포함한다.

[0089] 본 발명의 방법의 단계 e)에서 사용된 탈수 촉매에서 이용된 제올라이트는 유리하게는 당업자에게 공지된 임의의 탈알루미늄화 또는 탈규산화 방법을 이용한 탈알루미늄화 또는 탈규산화에 의해 개질될 수 있다.

[0090] 본 발명의 방법의 단계 e)에서 사용된 탈수 촉매 또는 최종 촉매에 사용된 제올라이트는 유리하게는 전체 산성도를 약화시키고 내수열성을 향상시키는 성질의 제제에 의해 개질될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제올라이트 또는 상기 촉매는 유리하게는 인, 바람직하게는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 형태로 첨가되는 것을 포함하고, 이후 칼슘, Ca 등의 염기성 전구체에 의해 과잉의 산을 중화시킨 후 스팀 처리가 이어진다. 바람직하게는, 상기 제올라이트는 전체 촉매 중량에 대해 1 중량% 내지 4.5 중량% 범위, 바람직하게는 1.5 중량% 내지 3.1 중량% 범위의 인 함량을 가진다.

- [0091] 바람직하게는, 본 발명의 방법의 단계 e) 에서 사용된 탈수 촉매는 특허 출원 WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268, 또는 WO/2009/098269 에 기재된 촉매이다.
- [0092] 단계 e) 에서 사용된 탈수 촉매가 무정형 산 촉매인 경우에는, 상기 촉매는 알루미늄, 무기 산의 퇴적물에 의해 활성화된 알루미늄, 및 실리카-알루미늄으로부터 선택된 하나 이상의 다공성 내화 산화물을 포함한다.
- [0093] 본 발명의 방법의 단계 e) 에서 사용된 상기 무정형 또는 제올라이트 탈수 촉매는 유리하게는 또한 결합체로서 도 또한 알려진 하나 이상의 산화물 유형 매트릭스를 포함할 수 있다. 용어 "본 발명의 매트릭스" 는 무정형 또는 결정성 매트릭스 또는 무정형 및 결정성 부분을 포함하는 매트릭스를 의미한다. 상기 매트릭스는 유리하게는 점토 (예컨대 천연 점토, 예컨대 카올린 또는 벤토나이트), 마그네시아, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 알루미늄하이드록사이드, 산화티탄, 산화붕소, 지르코니아, 알루미늄 포스페이트, 티탄 포스페이트, 지르코늄 포스페이트 및 석탄으로 이루어진 군의 성분으로부터 선택되며, 단독으로 또는 혼합물로 사용된다. 바람직하게는, 상기 매트릭스는 알루미늄, 실리카 및 점토로 이루어진 군으로부터의 성분으로부터 선택된다.
- [0094] 본 발명의 방법의 단계 e) 에서 사용된 상기 탈수 단계는 유리하게는 각종 유형 및 치수를 갖는 입자 형태로 성형된다. 유리하게는 이엽 (bilobes), 삼엽 (trilobe), 다엽 (polylobe) 등의 다엽형 또는 원통형의 압출물 형태로 사용되지만, 임의로는 분쇄 분말, 정제, 고리, 비드, 펠 또는 구 형태로 조립되어 이용될 수 있다. 바람직하게는 상기 촉매는 압출물 형태이다.
- [0095] 상기 본 발명의 단계 e) 에서 사용되는 탈수 촉매는 유리하게는 고정층 또는 이동층의 하나 이상의 반응기에 배치된다.
- [0096] 본 발명의 방법의 단계 e) 에서, 사용 촉매 및 작업 조건은 에틸렌 생성을 극대화할 수 있도록 선택된다. 본 발명의 단계 e) 와 관련된 전체 탈수 반응은 다음과 같다:
- [0097]  $2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 2 \text{ CH}_2=\text{CH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
- [0098]  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow 2 \text{ CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- [0099] 단계 e) 에서의 에탄올 공급물의 전환율은 90% 초과, 바람직하게는 95%, 보다 바람직하게는 99% 초과이다.
- [0100] 90% 미만의 전환율은 에틸렌으로 전환되지 않은 대량의 DEE 가 다운스트림 분리 단계에서 손실됨에 따라 방법의 전체 수율을 떨어뜨리게 된다.
- [0101] 에탄올 공급물의 전환율은, 하기 식에 의해, 백분율로서 한정된다:
- [0102]  $[1 - (\text{출구에서의 에탄올의 시간 당 질량}) / (\text{입구에서의 에탄올의 시간 당 질량})] \times 100$
- [0103] 입구 및 출구에서의 에탄올의 시간 당 질량은 예컨대 크로마토그래피에 의해, 종래의 방식으로 측정된다.
- [0104] 탈수 반응이 일어나는 단계 e) 는 유리하게는 1 또는 2 개의 반응기에서 실시된다. 바람직한 반응기는 엠프로우 방식 또는 다운플로우 방식으로 작동하는 방사상 반응기이다. 본 발명의 방법의 단계 e) 도중, 공급물의 변형은 억제 화합물의 흡착에 의한 및/또는 코킹에 의한 탈수 촉매의 불활성화가 동반된다. 따라서, 탈수 촉매는 주기적으로 재생 단계를 거쳐야 한다. 바람직하게는, 반응기는 반응 상과 상기 탈수 촉매의 재생을 위한 상이 교대할 수 있도록, 스위칭 반응기로서도 알려진, 교대 재생 방식 반응기로 이용된다. 이러한 재생 처리의 목적은 상기 탈수 촉매 내부 및 표면에 포함된 질소 및 황을 함유하는 종과 함께 유기 퇴적물을 번오프 (burning off) 시키는 것이다. 본 발명에서 실시되는 전처리 단계 b) 는 촉매의 사이클 시간을 변화시키는 염기성 및 유기성, 뿐만 아니라 양이온성 종인, 불순물의 양을 저감시키는데 사용될 수 있다. 이러한 종의 제거는 따라서 촉매 재생의 수가 제한될 수 있음을 의미한다.
- [0105] 상기 단계 e) 에서 사용된 탈수 촉매의 재생은 유리하게는, 예컨대 산소를 회석하고 재생의 발열 성질을 조절하기 위해 물을 포함하는 또는 포함하지 않는 연소 공기의 재순환을 이용하여, 공기의 흐름 중 또는 공기/질소 혼합물 중의 코크 및 억제 화합물의 산화에 의해 실시된다. 이 경우, 반응기로의 입구에서의 산소 함량은 유리하게는 공기 첨가에 의해 조절될 수 있다. 재생은 대기압과 반응 압력 사이의 범위의 압력에서 일어난다.
- [0106] 재생 온도는 유리하게는 400 °C 내지 600 °C 로 선택된다; 이는 유리하게는 재생시에 변동될 수 있다. 재생의 종료는 - 코크의 연소가 완료되었다는 표시인 - 더이상의 산소 소비가 없을 때에 감지된다.
- [0107] 단계 e) 의 마지막 단일 반응기로부터 얻어지는 유출물은 임의적으로는 단일 상 유형 기체 교환기로 보내지고,

여기서, 자체 과열되는, 단계 d) 로부터 얻어지는 압축된 공급물과의 열 교환에 의해 응축되는 일 없이 "과열제거" 된다.

[0108] 상기 "과열제거" 된 유출물은 이후 유리하게는 제 2 기/액 유형 교환기로 보내지고, 여기서 열 교환에 의해 부분 응축되어 증발 공급물을 증발시킨다.

[0109] 상기 유출물은 이후 에탄올 공급물을 예열하기 위한 단계 a) 도중 에탄올 공급물과의 열 교환에 의해 추가로 냉각된다.

#### [0110] 분리 단계 f)

[0111] 본 발명에 따르면, 단계 e) 의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물은 1.6 MPa 미만, 바람직하게는 0.8 MPa 미만의 압력으로 에탄올을 포함하는 유출물과 물을 포함하는 유출물로 분리하기 위한 단계 f) 를 거친다.

[0112] 단계 e) 의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 상기 유출물의 분리를 위한 단계 f) 는 유리하게는 당업자에게 공지된 임의의 방법, 예컨대 기/액 분리 구역, 바람직하게는 기/액 분리 칼럼을 이용하여 실시될 수 있다.

[0113] 1.6 MPa 미만의 압력의 에틸렌을 포함하는 유출물은 이후 유리하게는 압축을 거친다. 상기 압축은, 상기 유출물의 압력이, 정제에 필요한, 유리하게는 2 내지 4 MPa 범위인 압력으로 상승되도록 할 수 있다.

#### [0114] 정제 단계 g)

[0115] 본 발명에 따르면, 분리 단계 f) 로부터 얻어지는 물을 포함하는 유출물은 정제 단계 g) 를 거친다. 정제 단계 g) 는 당업자에게 공지된 임의의 정제 방법을 이용하여 실시될 수 있다. 예시으로써, 정제 단계 g) 는 유리하게는 예를 들어 pH 를 조절하기 위해, 수산화나트륨 또는 아민 등의 화학적 제제를 첨가함으로써, 및 예를 들어 생성물을 안정화시키는 계면활성제 및 바이솔파이트로부터 선택되는 중합 억제제 등의 화학적 제제를 첨가함으로써, 이온 교환 수지를 이용하여 실시될 수 있다.

[0116] 처리수의 적어도 하나의 흐름 및 미전환 에탄올을 포함하는 회석수의 적어도 하나의 흐름이 이후 분리된다. 분리를 사용하여 에탄올-부재의 처리수 (10 중량% 미만, 바람직하게는 1% 미만의 에탄올) 의 흐름을 수득할 수 있는데, 이는 에탄올의 손실을 제한하는 것이며, 분리는 당업자에게 공지된 임의의 분리 방법을 이용하여 실시될 수 있다. 일례로써, 분리는 유리하게는 예컨대 분자체, 스팀 또는 열 스트립핑을 이용하는 증류에 의해, 또는 글리콜화된 용매를 이용한 용매 흡수에 의해 실시될 수 있다.

[0117] 경질 기체 및 에탄올, 바람직하게는 아세트알데히드 및 메탄올을 포함하는 흐름이 유리하게는 또한 분리되어 단계 f) 로 재순환될 수 있다.

[0118] 본 발명에 따르면, 정제 단계 g) 로부터 얻어지는 에탄올을 포함하는 회석수의 흐름은 증발 단계 c) 의 재순환된 업스트림이다.

[0119] 단계 g) 로부터 얻어지는 에탄올을 포함하는 회석수의 흐름은 열 반응 회석제로서 작용한다.

#### [0120] 압축 단계 h)

[0121] 본 발명에 따르면, 단계 f) 로부터 얻어지는 에틸렌을 포함하는 흐름은 이후 당업자에게 공지된 수단, 즉 임의로는, 중간 냉각을 갖는 다단계인, 원심형 또는 용량측정 압축기를 이용한 압축을 거친다: 응축물은 유리하게는 정제 단계 g) 에 대한 공급물과 혼합될 수 있다. 이러한 압축은, 유출물이 이어져서 일어나는 임의의 정제 단계를 가능케 하는데 충분한 압력으로 될 수 있다는 것을 의미하며, 그 단계의 작동 압력은 압력 강하에 관계없이 이러한 압축기에 따라 직접적으로 달라진다. 바람직하게는, 배기 압력은 산화 단계 i) 에 대한 에틸렌 직접 주입을 가능케 하도록 충분히 높다. 이러한 배기 압력은 1.1 내지 5.1 MPa 범위, 바람직하게는 1.6 내지 3.6 MPa 범위이다.

[0122] 압축된 흐름은 이후 유리하게는 당업자에게 공지된 수단을 이용하는, 예를 들어 임의로는 극저온의, 하나 이상의 증류에 의한, 및/또한 수지 유형 포획 물질을 이용하는 정제를 거친다. 에틸렌을 포함하는 흐름의 정제는 그 목적에 따라, 예컨대 산화 단계 i) 에 대해 선택되는 기술에 따라, 또는 (에틸렌 옥시드의 생성과 동시에) 산화 없이 에틸렌을 생성할 수 있는 가능성 등에 따라 달라진다.

#### [0123] 산화 단계 i)

[0124] 본 발명에 따르면, 압축 단계 h) 로부터 얻어지는 에틸렌을 포함하는 흐름의 적어도 일부는 산화 단계 i) 로 보내진다. 이러한 산화 단계는 에틸렌을 산화시켜 에틸렌 옥시드를 형성할 수 있도록 하기 위해 당업자에게

공지된 장치, 촉매 및 화학적 생성물의 세트를 포함한다.

- [0125] 산화 촉매는 유리하게는 은을 기재로 하고, 반응 선택성은 유리하게는 반응의 온도를 제어함으로써, 및 임의로는 메탄 회석을 이용함으로써 최적화될 수 있다. 이러한 메탄은 저장 장치로부터 또는 메탄 생성 장치로부터 유래할 수 있다.
- [0126] 이러한 파라미터의 조절은 반응에 의해 배출되는 열의 양이 제어될 수 있고, 결과적으로 켄치 유체의 증발을 거쳐 추출되는 열 및 따라서 단계 d) 에서 이러한 유체의 탈압 및 응축의 기계력이 제어될 수 있음을 의미한다.
- [0127] 본 발명에 따르면, 에틸렌 산화 반응의 온도는, 반응이 관에서 일어나는 하나 이상의 다관형 반응기(들) 의 외피 내 "켄치 흐름" 이라고 명명한, 흐름의 증발에 의해, 100 °C 내지 500 °C, 바람직하게는 150 °C 내지 300 °C 범위로 제어된다. 켄치 흐름은 바람직하게는 물을 포함하고, 유리하게는 공정 수 흐름, 증류수 흐름 또는 오염되지 않거나 또는 약간만 오염된 물을 포함하는 임의의 다른 흐름일 수 있다. 반응의 온도는, 예를 들어, 반응기 또는 반응기들의 외피 측 상의 온도를 변화시킴으로써 제어될 수 있으며, 이는 켄치 유체의 증발 온도를 변화시키는 영향이 있다.
- [0128] 산화 단계 i) 는 에틸렌 옥시드를 포함하는 하나 이상의 유출물, 및 부분적으로 또는, 바람직하게는, 완전하게 증발되고 이후 압축 단계 d) 로 보내지는 켄치 흐름에 해당하는 하나 이상의 고온 흐름을 생성한다.
- [0129] 켄치 흐름은 압축 단계 d) 와 산화 단계 i) 사이의 밀폐 루프에서 움직인다; 이는 산화 구획 i) 으로부터의 반응 열이 탈수 공급물을 압축하는데 사용될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0130] 통상적으로, 산화 반응에 의해 발생된 스팀은 사용될 수 있는 스팀 회로로 보내지되, 단 그 온도는, 다른 고온 유틸리티 요건을 지지할 수 있는 것이다. 출원인은 발생하는 스팀의 양 및 질이 기계력과 관련한 압축 단계 d) 의 요건을 충족시키기에 충분하다는 것을 발견하였는데, 이는 유틸리티의 소비가 실질적으로 저감될 수 있는 것을 의미하며, 예컨대 고온 유틸리티에 대한 요구량이 이미 다른 곳에서 만족되었을 때의 실행가능한 대안을 제공한다.
- [0131] **도면의 설명**
- [0132] 도 1 은 방법의 단계 g) 도중 에탄올을 포함하는 회석수의 적어도 일부의 재순환을 갖는 에탄올의 농축된 공급물의 경우 에탄올의 탈수에 이어서 생성된 에틸렌의 산화가 이어지는 대표 도식이다.
- [0133] 에탄올 공급물 (1) 은 도관 (7) 을 거쳐 교환기 내로 관통하는 탈수 단계 e) 로부터의 유출물에 의해 교환기 a) 에서 예열된다. 예열된 에탄올 공급물은 이후 도관 (2) 을 거쳐 전처리 구역 b) 으로 도입된다. 전처리된 에탄올 공급물은 이후 반응 회석제로서 작용하도록 도관 (16) 을 거쳐 재순환되는 분리 구역 g) 으로부터 얻어지는 에탄올을 포함하는 회석수의 흐름과 도관 (3) 에서 혼합된다. 증발 공급물을 구성하는 이러한 혼합물은 도관 (3) 을 거쳐 증발 단계 c) 로 도입되고, 여기서 상기 혼합물은 증발된 공급물을 생성하도록 도관 (23) 을 거쳐 교환기 내로 관통하는 탈수 단계 e) 로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환을 거친다. 탈수 단계 e) 로부터 얻어지는 유출물의 잠열은, 또한 응축 엔탈피로도 알려져 있으며, 외부 열 첨가 없이 증발 공급물을 증발시키는데 사용된다.
- [0134] 증발된 공급물은 이후 도관 (4) 을 거쳐 압축 및 과열 단계 d) 로 보내진다. 압축 및 과열 단계 d) 에서, 상기 증발된 공급물은 압축 및 과열되고, 탈수 구획 e) 으로부터 얻어지는, 기체 상태의, 유출물은 응축되는 없이 "과열제거" 된다. 단계 d) 에서의 압축에 필요한 동력은 산화 구획 i) 로부터 얻어지는 증발된 켄치 유체로 구성된 흐름 (12) 에 의해 공급된다. 응축된 켄치 유체는 이후 도관 (13) 을 거쳐 산화 단계 i) 로 재순환된다.
- [0135] 상기 증발된, 압축된 및 과열된 공급물은 이후 단계 e) 로 도입되며, 여기서 탈수 반응 온도와 비교될 만한 온도가 되도록 퍼니스 또는 당업자에게 공지된 다른 장치를 통과한다.
- [0136] 탈수 구획 e) 로부터 얻어지는 유출물은 이후 단계 d), c) 및 a) 에서 상기 기재된 3 가지 연속 교환을 거친다.
- [0137] 단계 a) 로부터 얻어지는 유출물은 도관 (8) 을 거쳐 분리 구획 f) 으로 보내지며, 여기서 에틸렌을 포함하는 유출물 (9) 과 물을 포함하는 유출물 (14) 로 분리된다.
- [0138] 에틸렌을 포함하는 유출물은 라인 (9) 을 거쳐 압축 및 정제 단계 h) 로 보내진다. 단계 h) 는 상기 에틸렌을 포함하는 유출물이 정제되기에 충분한 압력, 바람직하게는 산화 구획 i) 에 대한 공급 압력에 비교될 만한 압력이 되도록 하는데 이용될 수 있다. 단계 h) 는 또한 하나 이상의, 경질 기체를 포함하는 흐름 (17) 및

정제 단계 g) 로 재순환되는 물 및 미반응 에탄올의 흐름 (18) 으로 분리함으로써 에틸렌을 포함하는 유출물을 정제하는데 이용될 수 있다.

[0139] 단계 h) 로부터 얻어지는 에틸렌을 포함하는 압축 및 정제된 유출물 (10) 은 산화 구획 i) 으로 보내지고, 여기서 에틸렌 옥시드로의 전환을 거친다. 단계 i) 는 에틸렌 옥시드를 포함하는 흐름 (11) 을 형성하는데 이용될 수 있다. 단계 i) 의 반응 열을 이용하여 켄치 유체 (13) 를 증발시킬 수 있으며, 이는 이후 도관 (12) 을 거쳐 탈수 공급물의 압축을 위한 단계 d) 로 재순환된다.

[0140] 단계 f) 로부터 얻어지는 물을 포함하는 유출물은 도관 (14) 을 거쳐 정제 단계 g) 로 보내진다. 미전환 에탄올을 포함하는 회석수의 하나 이상의 흐름 (16) 및 처리수의 하나 이상의 흐름 (19) 이 분리된다. 경질 기체 및 미전환 에탄올을 함유하는 흐름 (21) 이 또한 분리되어 단계 f) 로 재순환된다.

[0141] 정제 단계 g) 로부터 얻어지는 미전환 에탄올을 포함하는 회석수의 상기 흐름 전부는 도관 (16) 을 거쳐 증발 단계 c) 로 보내진다.

[0142] 이어지는 실시예는 본 발명의 범위를 제한하는 일 없이 본 발명을 예시한다.

### [0143] 실시예

#### [0144] 실시예 1: 본 발명에 따름

[0145] 실시예 1 은 본 발명에 따른 방법을 예시한다.

[0146] 고려되는 에탄올 공급물은 건조 밀링 공정을 이용하여, 글루텐을 추출하지 않은 밀의 발효에 의해 생성하였다.

#### [0147] 단계 a)

[0148] 상기 에탄올 공급물을 1.15 MPa 의 압력에서 45 664 kg/h 의 유속으로 교환기 (E1) 로 도입하고, 단계 e) 의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물에 대해, 120 °C 의 온도로, 액상으로 유지하면서 가열하였다.

#### [0149] 단계 b)

[0150] 가열된 에탄올 공급물을 미량의 질소-함유 화합물을 제거하기 위해 TA801 수지에 대해 전처리하였다. 이 전처리 도중, 에탄올의 일부가 DEE 로 전환되었다. 미정제 및 전처리된 에탄올 공급물의 특징을 표 1 에 제시한다.

**표 1**

	에탄올 공급물	전처리 후 에탄올
에탄올	91.2%	82.1%
H2O	8.7%	10.5%
DEE	0%	7.3%
질소-함유 화합물	0.005%	0.000%

표 1 전처리 전 및 후의 에탄올 공급물의 특징 (중량 기준 백분율)

[0151]

#### [0152] 단계 c)

[0153] 증발 공급물은, 단계 g) 에 따라 재순환된 미전환 에탄올 및 처리수의 140970 kg/h 와 혼합되는 전처리된 에탄올 공급물로 구성되는 것으로서, 0.37 MPa 의 압력으로 교환기 (E2) 로 도입되었다. 증발 공급물은 129 °C 에서 교환기 (E2) 로 들어가고, 따라서 이미 55 중량% 규모로 증발되었다. 교환기 (E2) 로의 입구의 압력은, 단계 e) 의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 흐름과의 열 평형에의 접근치가 최소 15 °C 가 되도록 조절되었다.

[0154] 단계 c) 에서, 단계 e) 의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물의 수성 상의 잠열의 대부분은 외부 열의 추가 없이 증발 공급물을 증발시키기 위해 회수되었다. 따라서, 51.9 MW 가 상기 증발 공급물과 상기 유출물 사이에서 교환되었다.

- [0155] 단계 d)
- [0156] 증발된 공급물을 이후, 상기 증발된 공급물의 압력이 압축의 종료시 0.695 MPa 가 되도록 하는 방식으로 복합 기어장치 연결 원심형 압축기 (K1) 에서 압축하였다. 압축에 필요한 기계력은 8 MW 이었다. 이는 유입 물이 산화 구획 i) 로부터 얻어지는 흐름 (12) 을 거쳐 공급되는 스팀인 압축기와 결합된 응축 스팀 터빈에 의해 공급되었다. 이러한 흐름은 오직 65914 kg/h 의 보일러 공급수로만 구성되었다; 그 단계 h) 로의 입구 압력은 이슬점 온도, 이 경우에는 200 °C 에서 1.5 MPa 이었다. 응축 터빈으로부터의 배기 흐름은 35 °C 에서 산화 단계 i) 로 재순환되었다.
- [0157] 압축된 공급물을 이후 단계 e) 의 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물과의 열 교환을 이용하는 단일 상 유형 기체 교환기 (E3) 에서 가열하였다. 상기 단일 상 유형 기체 교환기에서, 상기 압축된 공급물은 404 °C 의 온도로 과열되었으며, 단계 e) 의 마지막 단열 반응기로부터, 기체 상태로, 얻어지는 유출물은 응축되는 일 없이 "과열제거" 되었으며, 234 °C 의 온도를 가졌다.
- [0158] 단계 e)
- [0159] 탈수 단계 e) 는 직렬로 된 2 개의 펄스 및 2 개의 단열 반응기를 포함하였다.
- [0160] 상기 단일 상 유형 기체 교환기에서 압축 및 가열된, 상기 공급물을, 이후 펄스로 도입하여, 매우 흡열성인 탈수 및 DEE 의 에틸렌으로 전환 반응의 온도와 비교될 만한, 단계 e) 의 제 1 단열 반응기에 대한 입구 온도, 즉 470 °C 의 온도가 되도록 하였다. 단계 e) 의 마지막 단열 반응기로부터의 출구 온도는 420 °C 이었다.
- [0161] 전처리 단계 b) 에서 질소-함유 화합물을 포획한다는 것은 단계 e) 의 제 1 단열 반응기로의 입구 온도가 상당히 저하될 수 있었음을 의미하였다.
- [0162] 상기 압축 및 가열된 공급물을 0.595 MPa 의 입구 압력으로 제 1 단열 반응기로 도입하였다. 단계 e) 로부터의 마지막 단열 반응기로부터의 출구의 유출물의 압력은 0.500 MPa 이었다. 탈수 단계 e) 는  $7\text{ h}^{-1}$  의 중량 시공 속도로 조작되었다.
- [0163] 단열 반응기는 탈수 촉매의 고정층을 포함하였으며, 상기 촉매는 인 P 함량이 3 중량% 가 되도록  $\text{H}_3\text{PO}_4$  로 처리된 ZSM-5 제올라이트를 80 중량% 포함하였다.
- [0164] 단계 e) 에서의 에탄올 공급물의 전환율은 95% 이었다.
- [0165] 단계 f)
- [0166] 단계 e) 의 마지막 단열 반응기로부터 얻어지는 유출물은 이후 상기 기재한 바와 같은 3 가지 열 교환을 거쳤으며 기/액 분리 칼럼으로 보내졌다. 0.36 MPa 의 압력의 에틸렌을 포함하는 유출물을 이후, 물을 포함하는 유출물과 함께, 분리하였다. 이러한 분리는 칼럼 보텀에서 생성된 물을 칼럼의 헤드로 재순환시키는 기/액 분리 칼럼을 이용하고 냉각 및 중화제 주입 후에 실시하였다.
- [0167] 단계 g)
- [0168] 미반응 에탄올을 포함하는 회석수의 흐름 (16) 및 경질 기체를 함유하는 흐름 (21) 을 이후, 불순물이 섞인 물의 통상적인 저압 증발에 의해 분리하였다. 처리수의 또다른 흐름 (19) 이 분리되어 공정의 폐지를 구성하였다; 그의 부분적인 물 유속은 단계 e) 의 탈수 반응에 의해 형성된 물에 해당하였다.
- [0169] 단계 h)
- [0170] 에틸렌을 포함하는 유출물은 이후 압축을 거쳐 그 압력을 2.78 MPa 로 상승시킨 후에, 극저온 증류에 의해 실시되는 최종 정제를 거쳤다. 경질 기체의 흐름 (17) 을 이 칼럼의 헤드로부터 분리하였고, 물 및 에탄올을 포함하는 응축물의 흐름을 단계 g) 로 재순환시켰다.
- [0171] 단계 i)
- [0172] 단계 h) 로부터 얻어지는 정제된 에틸렌 유출물을 산화 구획 i) 으로 보내었다. 이 구획에 대한 작업 조건은 다음과 같았다:
- [0173] · 1 회 패스 당 전환율: 16%;
- [0174] · 선택성: 에틸렌의 경우 85 몰%;

- [0175]       ·  $O_2$ /에틸렌 비 = 7;
- [0176]       · 산화 반응기에 대한 공급 압력: 20 barg;
- [0177]       · 반응기 입구 온도: 230 °C
- [0178]       · 반응의 발열성: 40 °C
- [0179]       반응의 발열성, 및 따라서 그의 선택성은, 공정으로 재순환되는 메탄에 의한 반응 매질의 대규모 회석 때문에 제한되었다.       상기 메탄은 탄산칼슘의 용액을 이용하는 흡수 칼럼을 이용하여 정제되었다.
- [0180]       반응기는 1.5 MPa 의 압력에서 65914 kg/h 의 포화 증기를 발생하는 다관형 반응기였다.       이 증기를 흐름 (12) 에 의해 압축 및 과열 구획 d) 로 보내었다.
- [0181]       에틸렌 옥시드를 물 흡수 칼럼에 이어 스트리핑 칼럼에서 분리하였다.
- [0182]       추가 산소와 메탄의 혼합물을 도관 (22) 을 거쳐 산화 구획 i) 에 주입하였다.
- [0183]       정제된 에틸렌 옥시드를 에틸렌 글리콜 전환 구획으로 보내기 전에 흐름 (11) 에서 추출하였다.
- [0184]       각종 흐름을 kg/h 로 표 2 에 나타낸다:

표 2

스트림		1	2	3	4	5	6
온도	°C	25	120	129	133	404	420
물	kg/h	3993	3993	143730	143730	143730	158602
에탄올	kg/h	41671	41671	39538	39538	39538	2187
DEE	kg/h			3366	3366	3366	14
에틸렌	kg/h						25228
에틸렌 옥시드	kg/h						
기타 (경질 + 산소- 함유 화합물)	kg/h						603
합계		45664	45664	186634	186634	186634	186634
스트림		8	19	16	12	13	17
온도	°C	135	25	143	200	35	25
물	kg/h	158602	19680	138922	65914	65914	
에탄올	kg/h	2187	103	2034			50
DEE	kg/h	14		14			
에틸렌	kg/h	25228					
에틸렌 옥시드	kg/h						
기타 (경질 + 산소- 함유 화합물)	kg/h	603	100				503
합계		186634	19883	140970	65914	65914	553
스트림		9	10	11	22		
온도	°C	35	25	35	35		
물	kg/h	300					
에탄올	kg/h	150					
DEE	kg/h	0					
에틸렌	kg/h	25228	25228				
에틸렌 옥시드	kg/h			33438			
기타 (경질 + 산소- 함유 화합물)	kg/h	503			8210		
합계		26181	25228	33438	8210		

표 2: 주요 흐름의 조성

[0185]

[0186]

[0187]

[0188]

[0189]

[0190]

경질 화합물은 C3 및 C4 탄화수소 화합물이다.

에탄올의 에틸렌으로의 변환을 위한 공정의 선택성은 99% 이었다.

이는 다음과 같이 산출되었다: (에틸렌을 포함하는 유출물에 포함된 에틸렌) / (0.61 \* 전환된 에틸렌의 양), 여기서 전환된 에틸렌의 양은 전처리 이전 에탄올 공급물에 포함된 에탄올 - 물의 퍼징된 흐름 및 에틸렌을 포함하는 유출물에 포함된 에탄올이다. 0.61 g 은 순수 에탄올 1 g 을 탈수시킴으로써 얻어지는 에틸렌의 최대량이다.

상기 실시예는 밀폐 루프 내의 산화 구획으로부터 얻어지는 스팀을 이용하면 압축 단계 d) 에서의 기계 에너지 8 MW 를 절약할 수 있다는 것을 보여준다.

또한, 산화 단계 i) 로부터의 켄치 물을 재순환시킨다는 것은, 종래 기술에 따른, 흐름 (13) 의 유속과 동등한 물의 흐름을 재-처리에 이용하기 위한, 이 방법의 외부에 있는 물을 재순환시키는 단계가 생략될 수 있다는 것을 의미한다. 마지막으로, 밀폐 루프 내에서 재순환시킨다는 것은, 켄치 흐름의 압력이 단계 d) 의 터빈에

서의 에너지 회수를 최적화시킬 수 있도록 조심스럽게 조절될 수 있음을 의미한다.

도면

도면1

