



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015018332-8 B1



(22) Data do Depósito: 06/02/2014

(45) Data de Concessão: 22/04/2020

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ETILENO A PARTIR DE UM FLUXO DE ETANOL TERMICAMENTE INTEGRADO

(51) Int.Cl.: C07D 301/03; C07D 301/04.

(30) Prioridade Unionista: 12/02/2013 FR 1351163.

(73) Titular(es): IFP ENERGIES NOUVELLES.

(72) Inventor(es): VINCENT COUPARD; THOMAS PLENNEVAUX.

(86) Pedido PCT: PCT FR2014050227 de 06/02/2014

(87) Publicação PCT: WO 2014/125192 de 21/08/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/07/2015

(57) Resumo: RESUMO Patente de Invenção: "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ETILENO A PARTIR DE UM FLUXO DE ETANOL TERMICAMENTE INTEGRADO". A invenção refere-se a um processo de desidratação de uma carga etanol em etileno, depois de oxidação do etileno em óxido de etileno, compreendendo uma etapa de vaporização de uma carga compreendendo essa carga e pelo menos uma parte de um fluxo de água de diluição, compreendendo o etanol reciclado, de maneira produzir uma carga vaporizada, uma etapa de desidratação de uma mistura que compreende essa carga vaporizada e um fluxo vaporizado de água de diluição compreendendo o etanol, uma etapa de separação do efluente oriundo da etapa de desidratação em um efluente compreendendo o etileno e um efluente compreendendo a água, uma etapa de purificação de pelo menos uma parte do efluente que compreende a água e a separação em pelo menos um fluxo de água tratada e um fluxo de água de diluição, compreendendo o etanol, uma etapa de reciclagem e de vaporização de pelo menos uma parte do fluxo de água de diluição que compreende o etanol oriundo da etapa de separação por vaporização parcial ou total em um trocador, graças a uma troca de calor (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ETILENO A PARTIR DE
UM FLUXO DE ETANOL TERMICAMENTE INTEGRADO".**

DOMÍNIO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um processo de transformação do etanol em óxido de etileno, incluindo uma etapa de desidratação do etanol e uma etapa de oxidação do etileno produzido termicamente integradas.

ESTADO DA TÉCNICA ANTECEDENTE

[002] A reação de desidratação do etanol em etileno é conhecida e detalhada a partir do fim do século XIX. *The Deshydration of Alcohols over Alumina. I: The reaction scheme*, H. Knözinger, R. Köhne, *Journal of Catalysis* (1966), 5, 264-270 é considerada como a publicação de base nos trabalhos de desidratação dos álcoois dos quais o etanol. É conhecido que essa reação é muito endotérmica, equilibrada e deslocada para o etileno à alta temperatura. A queda de temperatura correspondente à conversão total do etanol puro em um reator adiabático é de 380 °C, à mais baixa temperatura, o etanol é convertido em dietil éter (DEE). Esse "intermediário" de reação pode estar presente em processos de desidratação do etileno nos quais a conversão é parcial ou entre dois reatores em processos multi-reatores. O DEE pode em seguida ser convertido em etileno à mais alta temperatura. O catalisador de referência frequentemente utilizado é um catalisador monofuncional ácido, a alumina gama sendo o catalisador o mais citado. As zeolitas são também utilizadas para essa aplicação, em particular a ZSM5, a partir dos anos 1980, como, por exemplo, em *Reactions of ethanol over ZSM-5*, S.N. Chaudhuri & al., *Journal of Molecular Catalysis* 62:289-205 (1990).

[003] A patente US 4.232.179 descreve um processo de desidratação do etanol em etileno no qual o calor necessário à reação

é fornecida pela introdução no reator de um fluido portador de calor em mistura com a carga; O fluido portador de calor é seja vapor de água proveniente de uma fonte externa, seja um fluxo externo proveniente do processo, seja a reciclagem de uma parte do efluente do reator de desidratação, isto é, o etileno produzido. A introdução da mistura da carga com esse fluido portador de calor permite fornecer o calor necessário à manutenção da temperatura da camada catalítica a um nível compatível com as conversões desejadas. No caso em que o fluido portador de calor é o efluente do reator de desidratação, um compressor de reciclagem desse efluente é necessário. Todavia, a reciclagem do etileno produzido pela reação é um inconveniente, pois a introdução do etileno modifica o equilíbrio da reação de desidratação. Além disso, o etileno participa das reações secundárias de oligomerização, de transferência de hidrogênio e de desproporcionamento das olefinas que são reações de ordem superior a 0 em relação ao seu reagente. O aumento da concentração em etileno desde o início da reação multiplica a formação de produtos secundários. A perda em etileno é, portanto, mais importante, o que se traduz por uma baixa da seletividade.

[004] O pedido de patente WO 2007/134415 descreve um processo de desidratação do etanol em etileno melhorado em relação àquele da patente US 4 232 179, permitindo um custo de investimento reduzido, graças a um número reduzido de equipamentos e um custo operacional reduzido, graças à não utilização de vapor d'água externa ao processo. Nesse processo, pelo menos uma parte do efluente do reator de desidratação (mistura de etileno produzido e de vapor d'água) e do vapor d'água superaquecida obtida a partir da água produzida pela desidratação do etanol e condensada no reator, são utilizados como fluido portador de calor e entram no reator de desidratação em mistura com o etanol. Esse pedido de patente nada aborda sobre a condição de pressão a respeitar entre a carga etanol e o efluente com a finalidade

de maximizar a troca de calor.

[005] A patente US 4.396.789 descreve também um processo de desidratação do etanol em etileno no qual o etanol e o vapor d'água agindo como fluido portador de calor são introduzidos no primeiro reator a uma temperatura compreendida entre 400 e 520 °C e a uma pressão elevada compreendida entre 20 e 40 atm, de modo que o efluente produzido pela reação de desidratação é estirado do último reator a uma pressão pelo menos superior a 18 atm, esse produto de reação, isto é, o etileno, podendo sofrer após resfriamento a etapa de destilação criogênica final sem etapa de compressão intermediária. Esse processo se caracteriza também por uma troca de calor entre esse produto da reação de desidratação e a carga introduzida no primeiro reator, esse produto de reação sendo utilizado para vaporizar a carga que entra no primeiro reator. O etanol não convertido, pelo menos uma parte da água formada no decorrer das reações do processo e a água acrescentada para a lavagem final dos gases são reciclados para assegurar a conversão completa do etanol.

[006] O pedido de patente WO 2011/002699 divulga um processo de desidratação de uma carga etanol em etileno que compreende a vaporização de uma mistura de etanol e de água e a reação dessa mistura em um reator adiabático. Esse pedido não endereça o problema da maximização da recuperação de calor, visando reduzir o consumo energético do processo.

[007] A patente US3119837 descreve um processo de oxidação de etileno em presença de um catalisador à base de prata. Ele se baseia no efeito positivo do metano sobre a seletividade da reação de conversão do etileno em óxido de etileno e dá as condições operacionais da oxidação em presença de oxigênio purificado. As principais condições operacionais dadas são as seguintes: temperatura compreendida entre 200 °C e 300 °C (preferencialmente) e pressão

compreendida entre 103,4 e 3.447,4kPa (15 e 500 psi abs) (preferencialmente)

[008] A patente EP0496470B1 descreve um catalisador de oxidação que pode ser utilizado no processo descrito pela patente US3119837. Essa patente descreve as principais características do catalisador, assim como as faixas de condições operacionais (temperatura), nas quais ela pode ser utilizada. O catalisador descrito é à base de prata e as condições operacionais são compatíveis com aquelas descritas na patente US3119837.

[009] Mike Brusino, "Scientific Design's Ethanol to Monoethylene Glycol Technology", Hydrocarbon World, Vol.5(2), pp 15-17 (2010) descreve um processo de produção de etileno glicol a partir de etanol bio-recurso incluindo um processo de desidratação de etanol em etileno, um processo de oxidação do etileno, assim produzido, e um processo de conversão do óxido de etileno em glicol. O processo descrito não considera a reciclagem da água em direção à seção de desidratação, nem de integração térmica entre a seção de oxidação e a seção de desidratação.

[0010] Um objetivo da invenção é de fornecer um processo de produção de óxido de etileno, compreendendo uma etapa de desidratação do etanol em etileno e uma etapa de oxidação catalítica do etileno produzido, essas duas etapas sendo integradas uma à outra, a fim de diminuir o consumo energético e o consumo de água, essas diminuições sendo realizadas por uma disposição particular da integração térmica e a utilização de condições operacionais apropriadas, em particular a adequação da evacuação do calor gerado pela reação de oxidação e o nível de diluição necessário na entrada da etapa de desidratação.

SUMÁRIO E INTERESSE DA INVENÇÃO

[0011] A invenção descreve um processo de produção de óxido de

etileno, a partir de etanol. Esse processo consiste na integração de dois processos distintos: a desidratação catalítica do etanol, e a oxidação do etileno produzido.

[0012] O processo de desidratação de uma carga de etanol em etileno compreende preferencialmente uma etapa de pré-tratamento que reduz a taxa de nitrogênio orgânico ou básico contido nessa carga e converte uma fração do etanol em DEE, e uma etapa de vaporização da carga etanol pré-tratada, em mistura com pelo menos uma parte de um fluxo de água de diluição que compreende o etanol, em um trocador graças a uma troca de calor como efluente oriundo do último reator de desidratação. O processo de oxidação catalítica utiliza pelo menos um reator multitubular resfriado por vaporização de um fluido portador de calor, esse fluido compreendendo preferencialmente a água, na calandra do reator.

[0013] Essa invenção apresenta a vantagem em relação aos processos da técnica anterior de reduzir o consumo da água e diminuir o consumo energético necessário para converter o etanol em óxido de etileno.

[0014] O óxido de etileno produzido é um intermediário reacional na síntese de numerosos produtos, por exemplo, os glicóis, os polióis, de etoxilatos, éteres de glicol, etanol-aminas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0015] A invenção refere-se a um processo de desidratação de uma carga etanol em etileno, depois oxidação do etileno em óxido de etileno, compreendendo:

[0016] a) eventualmente, uma etapa de pré-aquecimento dessa carga etanol a uma temperatura compreendida entre 70 e 130 °C por troca de calor com o efluente oriundo da etapa (e);

[0017] b) eventualmente, uma etapa de pré-tratamento da carga etanol sobre um sólido ácido operando a uma temperatura

compreendida entre 70 e 130 °C, de maneira a produzir uma carga etanol pré-tratada;

[0018] c) uma etapa de vaporização de uma carga de vaporização que compreende essa carga etanol pré-tratada e pelo menos uma parte do fluxo de água de diluição, compreendendo o etanol reciclado segundo a etapa (h) em um trocador graças a uma troca de calor como efluente oriundo do último reator da etapa (e) essa carga de vaporização sendo introduzida nessa etapa de vaporização a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,4 MPa, de maneira produzir uma carga vaporizada;

[0019] d) uma etapa de compressão e superaquecimento dessa carga vaporizada em um compressor, de maneira a produzir uma carga comprimida e à temperatura de alimentação da seção de desidratação e);

[0020] e) uma etapa de desidratação de uma mistura que compreende essa carga comprimida e o fluxo vaporizado de água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (h), essa mistura apresentando uma relação mássica água sobre etanol compreendida entre 1 e 4, em pelo menos um reator adiabático, contendo pelo menos um catalisador de desidratação e no qual a reação de desidratação ocorre, operando a uma temperatura de entrada compreendida entre 350 e 550 °C e a uma pressão de entrada compreendida entre 0,3 e 1,8 MPa;

[0021] f) uma etapa de separação do efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e) em um efluente que compreende o etileno a uma pressão inferior a 1,6 MPa e um efluente que compreende a água;

[0022] g) uma etapa de purificação de pelo menos uma parte do efluente que compreende a água oriunda da etapa (f) e a separação em pelo menos um fluxo de água tratada e um fluxo de água de diluição que compreende o etanol;

[0023] h) uma etapa de reciclagem e de vaporização de pelo menos

uma parte do fluxo de água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (g) por vaporização parcial ou total em um trocador graças a uma troca de calor com um fluxo de temperatura oriundo da etapa (j) de oxidação em um trocador de vaporização, esse fluxo de temperatura, resfriado, sendo em seguida reciclado em direção ao(s) reator(es) da etapa (j) de oxidação, esse fluxo de água de diluição compreendendo o etanol pelo menos parcialmente vaporizado sendo reciclado a montante da etapa (e), a parte não vaporizada do fluxo de água tratada oriunda da etapa (g) sendo reciclada à entrada da etapa (c) de vaporização;

[0024] i) uma etapa de compressão e, de preferência, de purificação do efluente compreendendo o etileno oriundo da etapa (f);

[0025] j) uma etapa de oxidação do etileno compreendido no efluente que compreende o etileno oriundo da etapa (i) em óxido de etileno, essa etapa de oxidação compreendendo pelo menos um reator tubular de oxidação resfriado por vaporização desse fluxo de temperatura oriundo da etapa (h), esse fluxo temperatura assim aquecido sendo reciclado em direção à etapa (h).

CARGA

[0026] De acordo com a invenção, a carga tratada no processo é uma carga etanol.

[0027] Essa carga etanol é vantajosamente uma carga etanol concentrada. Entende-se por carga etanol concentrada uma carga de etanol compreendendo uma percentagem mássica em etanol superior ou igual a 35 % em peso. De preferência, essa carga etanol concentrada compreende uma percentagem mássica em etanol compreendida entre 35 e 99,9 % em peso.

[0028] A carga etanol que compreende pelo menos 35 % em peso de etanol pode ser concentrada por quaisquer meios conhecidos do técnico, por exemplo, por destilação, por absorção, por pervaporação.

[0029] Essa carga etanol compreende também, vantajosamente,

além da água, um teor em álcoois, diferentes do etanol, tais como, por exemplo o metanol, o butanol e/ou o isopentanol inferior a 10 % em peso, e, de preferência, inferior a 5 % em peso, um teor em compostos oxigenados, diferentes dos álcoois, tais como, por exemplo, os éteres, os ácidos, as cetonas, os aldeídos e/ou os ésteres inferior a 1 % em peso e um teor em nitrogênio e em enxofre, orgânico e mineral, inferior a 0,5 em peso, as percentagens em peso sendo expressas em relação à massa total dessa carga.

[0030] A carga etanol tratada no processo, de acordo com a invenção, é eventualmente obtida por um pro de síntese de álcool a partir de recursos fósseis, tais como, por exemplo, a partir do carvão, do gás natural ou dejetos carbonados.

[0031] Essa carga pode também vantajosamente provir de recursos não fósseis. De preferência, a carga etanol tratada no processo, de acordo com a invenção, é uma carga etanol produzida a partir de recurso renovável oriundo da biomassa, frequentemente denominada "bioetanol". O bioetanol é uma carga produzida por via biológica, de preferência por fermentação de açúcares oriundos, por exemplo, culturas de plantas açucareiras como a cana-de-açúcar (sacarose, glicose, frutose e sacarose), beterrabas, ou ainda plantas amiláceas (amido) ou da biomassa lignocelulósica ou de celulose hidrolisada (glicose majoritária e xilose, galactose), contendo quantidades variáveis de água.

[0032] Para uma descrição mais completa dos processos de fermentação clássicos, pode-se reportar-se à obra "Les Biocarburants, État des lieux, perspectives et enjeux du développement, Daniel Ballerini, Editions Technip".

[0033] Essa carga pode também ser obtida a partir de gás de síntese.

[0034] Essa carga pode também vantajosamente ser obtida por

hidrogenação dos ácidos ou ésteres correspondentes. Nesse caso, o ácido acético ou os ésteres acéticos são vantajosamente hidrogenados com o auxílio de hidrogênio em etanol. O ácido acético pode vantajosamente ser obtido por carbonilação do metanol ou por fermentação dos carboidratos.

[0035] De preferência, a carga etanol tratada no processo, de acordo com a invenção é uma carga etanol produzida a partir de fonte renovável oriunda da biomassa.

Etapa (a) de pré-aquecimento

[0036] A carga etanol sofre eventualmente uma etapa (a) de pré-aquecimento em um trocador de calor, de maneira produzir uma carga etanol pré-aquecida, graças a um troca de calor com o efluente oriundo da etapa (e) de desidratação. Quando uma etapa (b) de pré-tratamento é utilizada, a temperatura ao final da etapa (a) está compreendida entre 70 e 130 °C, preferencialmente entre 110 e 130 °C. A pressão da carga etanol é ajustada de tal maneira que esta permanece líquida ao final da etapa (a) de pré-aquecimento, a um valor compreendida entre 0,1 e 3 MPa.

Etapa (b) de pré-tratamento

[0037] A carga etanol, eventualmente pré-aquecida sofre eventualmente etanol, eventualmente pré-aquecida, sofre eventualmente uma etapa (b) de pré-tratamento, de maneira a produzir uma carga etanol pré-tratada. Essa etapa de pré-tratamento permite eliminar os compostos nitrogenados presentes nessa carga pré-aquecida, de maneira a limitar a desativação do catalisador de desidratação colocado a jusante.

[0038] Essa etapa (b) de pré-tratamento é utilizada sobre um sólido ácido, de preferência, uma resina ácida, e a uma temperatura compreendida entre 70 e 130 °C, preferencialmente entre 110 e 130 °C.

[0039] Essa etapa (b) de pré-tratamento permite eliminar as

impurezas, básicas e/ou orgânicas, e as espécies catiônicas, a fim de se obter uma carga etanol pré-tratada, respondendo ao nível de impurezas compatíveis com o catalisador de desidratação.

[0040] O pré-tratamento sobre o sólido ácido nas condições operacionais, de acordo com a invenção, permite converter entre 3 % em peso e 20 % em peso, preferencialmente entre 8 e 12 % em peso do etanol presente nessa carga em DEE, a percentagem em peso sendo determinada em relação ao peso total de etanol presente nessa carga na entrada da etapa (b) de pré-tratamento.

[0041] O sólido ácido compreende todos os sólidos ácidos conhecidos pelo Técnico: sílica-aluminas, argilas ácidas, zeolitas, zircônios sulfatados, resinas ácidas, etc.. O essencial é que o sólido ácido possui uma capacidade de troca elevada para captar o máximo possível as espécies básicas e catiônicas e uma força de acidez suficientemente elevada para efetuar a transformação parcial do etanol em DEE.

[0042] Sólidos ácidos que estão comumente disponíveis comercialmente são as argilas tratadas aos ácidos para torná-los ácidos (como a montmorilonita) e as zeolitas, tendo uma relação sílica sobre alumina na rede cristalina de 2,5 a 100 molar.

[0043] A resina ácida compreende grupos sulfônicos, enxertados sobre um suporte orgânico composto de cadeias aromáticas e/ou haloalifáticas. De preferência, os sólidos ácidos possuem uma capacidade de troca de pelo menos de 0,1 mmol H⁺ equivalente por grama.

[0044] A resina ácida é preparada por polimerização ou copolimerização de grupo vinílicas aromáticas seguida de uma sulfonação, esses grupos vinílicos aromáticos sendo escolhidos dentre o estireno, o vinila tolueno, o vinila naftaleno, o vinila etila benzeno, o metila estireno, o vinila clorobenzeno e o vinila xileno, essa resina

apresentando uma taxa de reticulação compreendida entre 20 e 35 %, de preferência, entre 25 e 35 %, e, de maneira preferida, igual a 30 % e uma força ácida dosada por potenciometria, quando da neutralização por uma solução de KOH, de 0,2 a 10 mmol H⁺ equivalente por grama e, de preferência, entre 0,2 e 2,5 mmol H⁺ equivalente por grama.

[0045] Essa resina trocadora de íons ácida contém entre 1 e 2 grupos sulfônicos terminais por grupo aromático. Seu tamanho está compreendido entre 0,15 e 1,5 mm. Por tamanho da resina, entende-se o diâmetro da menor esfera que engloba a partícula de resina. Medem-se as classes de tamanho de resina por peneiramentos sobre peneiras adaptadas, conforme uma técnica conhecida do Técnico.

[0046] Uma resina preferida é uma resina constituída por copolímeros de monovinila aromáticos e polivinila aromáticos, e, de maneira muito preferida, de copolímero de divinila benzeno e de poliestireno que apresenta uma taxa de reticulação compreendida entre 20 e 45 %, de preferência entre 30 e 40 % e, de maneira preferida, igual a 35 % e uma força ácida, representando o número de locais ativos dessa resina, dosadas por potenciômetro, quando da neutralização por uma solução de KOH, compreendido entre 1 e 10 mmol H⁺ equivalente por grama, e, de preferência, compreendido entre 3,5 e 6 mmol H⁺ equivalente por grama. Por exemplo, a resina é uma resina TA801 vendida por sociedade Axens.

[0047] Os sólidos ácidos podem ser regenerados de tempos em tempos, uma vez que a capacidade de troca é quase saturada pela adsorção das espécies básicas e catiônicas in situ ou ex situ. No caso dos sólidos ácidos inorgânicos como as argilas e zeolitas, a regeneração pode consistir em um simples aquecimento à alta t₄, a fim de dessorver as espécies básicas em presença de um fluxo inerte ou contendo o oxigênio. Os cátions podem ser coletados por troca iônica. As resinas ácidas podem ser regeneradas por troca iônica. As resinas

ácidas podem ser regeneradas por troca iônica, tipicamente por um tratamento com um ácido em fase líquida. Os sólidos ácidos podem também ser utilizados, uma vez até a saturação e substituídos por sólido virgem.

[0048] O sólido ácido pode ser utilizado sozinho ou em mistura com outros tipos de sólidos ácidos. Misturas de diferentes sólidos ácidos ou sequências de sólidos ácidos podem ser utilizadas, a fim de otimizar a capacidade de absorver as espécies básicas e catiônicas e a capacidade de transformar parcialmente o etanol em DEE.

[0049] O pré-tratamento descrito acima pode vantajosamente ser completado por um pré-tratamento utilizando uma resina trocadora de ânion. Essa resina pode, por exemplo, ser uma resina carregada em sódio, ou trimetil amônio, caracterizada por uma capacidade de troca medida em mg(OH⁻/litro). Essa resina pode, por exemplo, ser a resina Amberlite IRN78. Essa resina suplementar permite reter os íons sulfatos SO₄²⁻, a fim de prolongar a vida do catalisador.

Etapa (c) de vaporização

[0050] Denomina-se carga de vaporização a mistura que compreende essa carga etanol pré-tratada e pelo menos uma parte do fluxo de água de diluição, compreendendo o etanol reciclado, segundo a etapa (h) de reciclagem e vaporização.

[0051] De acordo com a invenção, o processo de desidratação compreende uma etapa (c) de vaporização dessa carga de vaporização, de maneira a produzir uma carga vaporizada. Essa vaporização é realizada, graças a uma troca de calor como efluente oriundo da etapa (e) de desidratação em um trocador de calor.

[0052] De preferência, essa carga de vaporização é introduzida nessa etapa (c) de vaporização a uma pressão inferior à pressão do efluente oriundo da etapa (e) de desidratação.

[0053] A pressão dessa carga de vaporização a montante da etapa

(c) de vaporização é vantajosamente escolhida, de forma que o desvio de temperatura no trocador de calor entre o efluente oriundo da etapa (e) de desidratação que se condensa e essa carga de vaporização que se evapora é pelo menos superior a 2 °C e, de preferência, pelo menos superior a 3 °C.

[0054] Denomina-se abordagem térmica esse desvio de temperatura no trocador de calor.

[0055] O ajuste dessa pressão a montante da etapa (c) de vaporização é um critério essencial da presente invenção. Essa pressão é escolhida da mais alta possível, de maneira que a diferença entre a temperatura de condensação do efluente da etapa (e) de desidratação e a temperatura de vaporização dessa carga de vaporização seja superior ou igual a 2 °C, de preferência superior ou igual a 3 °C, de maneira a maximizar a troca de calor entre essa carga de vaporização e esse efluente oriundo da etapa (e) de desidratação.

[0056] Em uma disposição preferida na qual a etapa (b) de pré-tratamento é realizada, a temperatura de vaporização da carga de vaporização à pressão determinada é reduzida em relação àquela de uma carga obtida por um encadeamento que não compreenderia a etapa (b) de pré-tratamento. Para uma temperatura de condensação do efluente da etapa (e) de desidratação determinada e uma abordagem térmica fixada, pode-se portanto ajustar a pressão a montante da etapa (c) de vaporização a um valor mais elevado o que ela teria sido em um encadeamento que não compreende a etapa (b) de pré-tratamento.

[0057] O ajuste dessa pressão a montante da etapa (c) de vaporização ao valor o mais alto possível, nos limites determinados no parágrafo precedente, permite minimizar a energia necessária à compressão quando da etapa (d) de compressão do processo, de acordo com a invenção.

[0058] Essa carga de vaporização é introduzida nessa etapa de c)

de vaporização a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,4 MPa, preferencialmente entre 0,2 e 0,6 MPa.

[0059] A introdução dessa carga de vaporização na etapa (c) de vaporização nesse nível de pressão específica compreendido entre 0,1 e 1,4 MPa, preferencialmente entre 0,2 e 0,6 MPa, inferior à pressão do efluente na saída do último reator da etapa (e) de desidratação, permite se beneficiar de uma temperatura de vaporização dessa carga de vaporização inferior à temperatura de condensação do efluente oriundo do último reator adiabático. Assim, a maior parte do calor latente da fase aquosa do efluente oriundo do último reator adiabático é recuperada para vaporizar essa carga de vaporização, sem fornecimento de calor externo. A totalidade da entalpia de vaporização dessa carga de vaporização é, portanto, trocada com a entalpia de condensação desse efluente.

Etapa (d) de compressão e superaquecimento

[0060] De acordo com a invenção, essa carga vaporizada sofre uma compressão em uma etapa (d) de compressão em uma etapa (d) de compressão, de maneira a produzir uma carga comprimida. Essa etapa (d) de compressão é vantajosamente aplicada em qualquer tipo de compressor conhecido do Técnico. Em particular, a etapa (d) de compressão é vantajosamente aplicada em um compressor de tipo compressor radial com multiplicador integrado ou em um compressor que compreende uma ou várias sopradoras com uma roda radial coloca em série sem resfriamento intermediário ou em um compressor de tipo volumétrico com ou sem lubrificação.

[0061] Em uma disposição na qual a etapa (b) é realizada, essa etapa (b) permitindo, de maneira surpreendente, operar à mais alta pressão a montante da etapa (c), a taxa de compressão necessária na etapa (d) é reduzida para atingir uma pressão determinada ao final dessa etapa (d), reduzindo assim o consumo energético dessa etapa (d).

[0062] A etapa (d) de compressão permite realizar uma bomba a calor integrada a esse processo, utilizando os fluxos oriundos do processo, e não fazendo intervir fluido portador de calor externo.

[0063] A combinação das condições operacionais específicas da etapa (c) e da etapa (d) permite evitar o fornecimento de fluido portador de calor externo ao processo, para assegurar a vaporização dessa carga de vaporização, recuperando a maior parte do calor latente da fase aquosa do efluente oriundo do último reator adiabático para vaporizar a carga de vaporização. Assim, só os fluxos oriundos do processo são utilizados.

[0064] A pressão dessa carga comprimida no final da etapa (d) de compressão está vantajosamente compreendida entre 0,3 e 1,8 MPa, preferencialmente entre 0,5 e 1,3 MPa. A pressão de saída dessa carga é suficientemente elevada para que a temperatura de condensação do efluente oriundos do último reator seja superior à temperatura de vaporização da carga que entra na etapa (c) o que é uma condição necessária à realização da etapa (c).

[0065] Essa carga comprimida oriunda da etapa (d) de compressão é eventualmente aquecida em um trocador de tipo monofásico gás, graças a uma troca de calor com o efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e). Nesse trocador de tipo monofásico gás, essa carga comprimida é superaquecida e o efluente oriundo, no estado gasoso, do último reator adiabático da etapa (e) é dessuperaquecido sem ser condensado.

[0066] Essa carga comprimida é vantajosamente superaquecida a uma temperatura de saída compreendida entre 250 e 420 °C e, de preferência, compreendida entre 280 e 410 °C. Ao final desse trocador de tipo monofásico gás, o efluente oriundo, no estado gasoso, do último reator adiabático da etapa (e) apresenta vantajosamente uma temperatura compreendida entre 180 e 260 °C.

[0067] Assim, a utilização dos diferentes trocadores, de tipo monofásico gás e evaporador gás/líquido, e a vaporização, a uma pressão inferior à pressão do efluente na saída do último reator, dessa carga de vaporização, permite a condensação de pelo menos 60 % dos vapores d'água presentes no efluente oriundo do último reator da etapa (e) de desidratação.

[0068] O trocador de tipo monofásico gás é um trocador de uma tecnologia conhecida do Técnico que permite minimizar as perdas de carga, tendo uma grande superfície de troca. Essa troca gás/gás à baixa pressão induz uma densidade de fluxo de calor baixo através da parede do trocador (coeficiente de transferência baixo), o que força a ter uma grande superfície de troca. Além disso, a perda de pressão deve ser minimizada, a fim de limitar a carga do compressor da etapa (d). Por exemplo, esse trocador pode ser um trocador com placas pressurizadas em uma calandra, de tipo Packinox fornecido por Alphalaval.

Etapa (e) de desidratação

[0069] De acordo com a invenção, essa carga comprimida, e eventualmente aquecida é misturada ao fluxo vaporizado de água de diluição compreendendo etanol oriundo da etapa (h) de reciclagem e vaporização. A mistura é vantajosamente introduzido em um forno de maneira a leva-lo a uma temperatura de entrada em pelo menos um reator adiabático compatível com a temperatura da reação de desidratação. Ela sofre em seguida uma etapa (e) de desidratação em pelo menos um reator adiabático contendo pelo menos uma camada fixa de catalisador de desidratação e no qual a reação de desidratação ocorre.

[0070] A mistura à entrada da etapa (e) de desidratação do fluxo constituído da carga etanol e do fluxo d'água de diluição, compreendendo o etanol oriundo da etapa (g) é realizada de tal maneira que, no final da mistura, a relação mássica água sobre etanol,

denominada taxa de diluição, está compreendida entre 1 e 4. A diluição tem por finalidade reduzir as pressões parciais de etanol no(s) reator(es) e tornar o processo mais seletivo em etileno. Essa relação mássica é ajustada, modificando-se o fluxo de água tratada ao final da etapa (g) e/ou modificando o fluxo de carga etanol.

[0071] A etapa (e) de desidratação é vantajosamente realizada em um ou dois reatores.

[0072] No caso em que a etapa (e) é aplicada em um reator adiabática, essa carga comprimida, e eventualmente aquecida, é vantajosamente introduzida nesse reator a uma temperatura de entrada compreendida entre 350 e 550 °C e, de preferência, entre 400 e 500 °C, e a uma pressão de entrada compreendida entre 0,3 e 1,8 MPa, e, de preferência, entre 0,4 e 0,8 MPa.

[0073] O efluente oriundo desse reator adiabático da etapa (e) apresenta vantajosamente uma temperatura compreendida entre 270 e 450 °C e, de preferência, entre 340 e 430 °C, e uma pressão de saída compreendida entre 0,2 e 1,6 MPa e, de preferência, entre 0,3 e 0,8 MPa.

[0074] No caso em que a etapa (e) é utilizada em dois reatores adiabáticos, essa carga comprimida, e eventualmente aquecida, é vantajosamente introduzida no primeiro reator a uma temperatura de entrada compreendida entre 350 e 550 °C e, de preferência, a uma temperatura compreendida entre 370 e 500 °C, e a uma pressão de entrada compreendida entre 0,3 e 1,8 MPa, e, de preferência, entre 0,4 e 1,1 MPa.

[0075] O efluente oriundo do primeiro reator adiabático sai vantajosamente desse primeiro reator a uma temperatura compreendida entre 270 e 450 °C, e, de preferência, entre 290 e 390 °C, e a uma pressão compreendida entre 0,3 e 1,7 MPa e, de preferência entre 0,3 e 1,0 MPa.

[0076] Esse efluente é em seguida vantajosamente introduzido em um forno, de maneira que a temperatura de entrada desse efluente no segundo reator adiabático esteja compreendida entre 350 e 550 °C e, de preferência, entre 400 e 500 °C. Esse efluente apresenta uma pressão de entrada nesse segundo reator vantajosamente compreendida entre 0,3 e 1,7 MPa e, de preferência, entre 0,3 e 0,9 MPa.

[0077] O efluente oriundo do segundo reator adiabático sai desse segundo reator adiabático a uma temperatura vantajosamente compreendida entre 270 e 450 °C e, de preferência, entre 340 e 430 °C. A pressão de saída desse efluente oriundo do segundo reator adiabático está vantajosamente compreendida entre 0,2 e 1,6 MPa e, de preferência, entre 0,3 e 0,8 MPa.

[0078] A temperatura de entrada do(s) reator(es) pode vantajosamente ser gradualmente aumentada para evitar a desativação do catalisador de desidratação.

[0079] A reação de desidratação que ocorre em pelo menos um reator adiabático da etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, opera vantajosamente a uma velocidade ponderal horária compreendida entre 0,1 e 20 h⁻¹ e, de preferência entre 0,5 e 15 h⁻¹. A velocidade ponderal horária é definida como sendo a relação do fluxo mássico da carga etanol pura sobre a massa de catalisador.

[0080] O catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) é um catalisador conhecido do Técnico. Esse catalisador é, de preferência, um catalisador ácido amorfo ou um catalisador ácido zeolítico.

[0081] No caso em que o catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) é um catalisador zeolítico, esse catalisador compreende pelo menos uma zeolita escolhida dentre as zeolitas que têm pelo menos aberturas de poros, contendo 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio (8 MR, 10 MR ou 12 MR). É conhecido, com efeito, definir o tamanho dos poros

das zeolitas pelo número de átomos de oxigênio que forma a seção anular dos canais das zeolitas, denominados "*member ring*" ou MR em inglês. De maneira preferida, esse catalisador de desidratação zeolítica compreende pelo menos uma zeolita que apresenta um tipo estrutural escolhido dentre os tipos estruturais MFI, FAU, MOR, FER, SAPO, TON, CHA, EUO e BEA. De preferência, esse catalisador de desidratação zeolítica compreende uma zeolita de tipo estrutural MFI e, de maneira preferida, uma zeolita ZSM-5.

[0082] A zeolita utilizada no catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, pode vantajosamente ser modificada por desaluminação ou dessilicação, segundo qualquer método de desaluminação ou dessilicação conhecida do Técnico.

[0083] A zeolita utilizada no catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, ou o catalisador final pode vantajosamente ser modificado por um agente de natureza a atenuar sua acidez total e a melhorar suas propriedades de resistência hidrotermais. De preferência, essa zeolita ou esse catalisador compreende vantajosamente o fósforo, de preferência, acrescentado sob a forma H_3PO_4 seguida de um tratamento ao vapor, após neutralização do excesso de ácido por um precursor básico, tais como, por exemplo, o cálcio Ca. De maneira preferida, essa zeolita compreende um teor em fósforo compreendida entre 1 e 4,5 % em peso, de preferência entre 1,5 e 3,1 em peso em relação à massa total do catalisador.

[0084] De preferência, o catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, é o catalisador descrito nos pedidos de patente WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268, ou WO/2009/098269.

[0085] No caso em que o catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) é um catalisador ácido amorfo, esse catalisador compreende

pelo menos um óxido refratário poroso escolhido dentre a alumina, a alumina ativada por um depósito de ácido mineral e a sílica alumina.

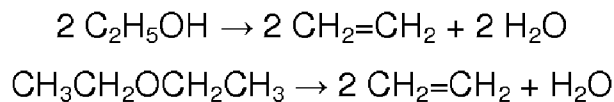
[0086] Esse catalisador de desidratação amorfa ou zeolítica utilizado na etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, pode vantajosamente também compreender pelo menos uma matriz de tipo óxido também denominado ligante. Entende-se por matriz, de acordo com a invenção, uma matriz amorfa, cristalizada, ou compreendendo partes amorfas e cristalizadas. Essa matriz é vantajosamente escolhida dentre os elementos do grupo formado pelas argilas (tais como, por exemplo, dentre as argilas naturais, tais como o caulim ou a bentonita), o manganês, as aluminas, as sílicas, as sílica-aluminas, os aluminatos, o óxido de titânio, o óxido de boro, o zircônio, os fosfatos de alumínio, os fosfatos de titânio, os fosfatos de zircônio, e o carvão, utilizados sozinhos ou em mistura. De preferência, essa matriz é escolhida dentre os elementos do grupo formado pelas aluminas, pelas sílicas e pelas argilas.

[0087] Esse catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, é vantajosamente enformado sob a forma de grãos de diferentes formas e dimensões. Ele é vantajosamente utilizado sob a forma de extrudados cilíndricos ou polilobados, tais como bilobados, trilobados, polilobados de forma reta ou torcida, mas pode eventualmente ser fabricado e empregado sob a forma de pó amontado, de tabletes, de anéis, de esferas, de rodas, de esferas. De preferência, esse catalisador está sob a forma de extrudados.

[0088] Esse catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, é vantajosamente utilizado em pelo menos um reator, em camada fixa ou em camada móvel.

[0089] Na etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, os catalisadores utilizados e as condições operacionais são escolhidos de

maneira a maximizar a produção de etileno. As reações globais de desidratação utilizadas na etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, são as seguintes:



[0090] A conversão da carga etanol na etapa (e) é superior a 90 %, de preferência, 95 % e, de maneira preferida, superior a 99 %.

[0091] Uma conversão inferior a 90 % tem por efeito baixar o rendimento global do processo, uma quantidade mais importante de DEE não convertido em etileno sendo perdido nas etapas de separação inferior.

[0092] A conversão etanol é definida, em percentagem, pela seguinte fórmula:

$$[1 - (\text{massa horária de etanol na saída/massa horária de etanol na entrada})] \times 100$$

[0093] A massa horária de etanol e na saída é medida de maneira clássica, por exemplo, por cromatografia.

[0094] A etapa (e) na qual a reação de desidratação ocorre é vantajosamente realizada em um ou dois reatores. Um reator preferido é um reator radial que funciona em modo ascendente ou descendente. Quando da etapa (e) do processo, de acordo com a invenção, a transformação da carga é acompanhada da desativação do catalisador de desidratação por coqueação e/ou por adsorção de compostos inibidores. O catalisador de desidratação deve, portanto, sofrer periodicamente uma etapa de regeneração. De preferência, o reator é utilizado em um modo de regeneração alternado, também denominado reator swing, a fim de alternar as fases de reação e de regeneração desse catalisador de desidratação. O objetivo desse tratamento de regeneração é de queimar os depósitos orgânicos assim como as espécies contendo o nitrogênio e o enxofre, contidas na superfície e no

meio desse catalisador de desidratação. A etapa (b) de pré-tratamento utilizada nessa invenção permite reduzir a quantidade de impurezas, básicas e orgânicas, assim como as espécies catiônicas que vão vir alterar a duração de ciclo do catalisador. A eliminação dessas espécies permite assim limitar o número de regeneração do catalisador.

[0095] A regeneração do catalisador de desidratação utilizado nessa etapa (e) é vantajosamente realizada por oxidação do coque e compostos inibidores sob fluxo de ar ou sob uma mistura ar/nitrogênio, por exemplo, utilizando-se uma recirculação do ar de combustão com ou sem água, a fim de diluir o oxigênio e controlar o exoterma de regeneração. Nesse caso, pode-se vantajosamente ajustar o teor em oxigênio na entrada do reator por um fornecimento de ar. A regeneração ocorre à pressão compreendida entre a pressão atmosférica e a pressão de reação.

[0096] A temperatura de regeneração é vantajosamente escolhida entre 400 e 600 °C; ela pode vantajosamente variar em curso de regeneração. O fim da regeneração é detectado quando não há mais consumo de oxigênio, sinal de uma combustão total do coque.

[0097] O efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e) é eventualmente enviado em um trocador de tipo monofásico gás, no qual ele é "dessuperaquecido", sem ser condensado por troca de calor com a carga comprimida oriunda da etapa (d), que é superaquecida.

[0098] Esse efluente "dessuperaquecido" é em seguida vantajosamente enviado em um segundo trocador de tipo gás/líquido no qual é condensado parcialmente por uma troca de calor que serve para vaporizar a carga de vaporização.

[0099] Esse efluente é em seguida ainda resfriado por troca de calor com a carga etanol, quando da etapa (a) de pré-aquecimento da carga etanol.

Etapa (f) de separação

[00100] De acordo com a invenção, o efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e) sofre uma etapa de separação f) em um efluente que compreende o etileno a uma pressão inferior a 1,6 MPa, preferencialmente inferior a 0,8 MPa e um efluente que compreende a água.

[00101] A etapa (f) de separação desse efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e) pode vantajosamente ser utilizada por qualquer método conhecido do Técnico, tal como, por exemplo, por uma zona de separação gás/líquido, e, de preferência, uma coluna de separação gás/líquido.

[00102] O efluente que compreende o etileno a uma pressão inferior a 1,6 MPa sofre em seguida vantajosamente uma compressão. Essa compressão permite subir de novo a pressão desse efluente a uma pressão vantajosamente compreendida entre 2 e 4 MPa necessária à sua purificação.

Etapa (g) de purificação

[00103] De acordo com a invenção, o efluente que compreende a água oriundo da etapa (f) de separação sofre uma etapa (g) de purificação. A etapa (g) de purificação conhecida do Técnico. A título de exemplo, a etapa (g) de purificação pode vantajosamente ser utilizada pelo uso de resinas trocadoras de íons, por acréscimo de agentes químicos para ajustar o pH, tais como, por exemplo, a soda ou as aminas e pelo acréscimo de agentes químicos para estabilizar os produtos, tais como, por exemplo, os inibidores de polimerização escolhidos dentre os bissulfitos e os tensoativos.

[00104] Pelo menos um fluxo de água tratada e pelo menos um fluxo de água de diluição compreendendo o etanol são em seguida separados. Esse etanol corresponde ao etanol não convertido na etapa (e). A separação permite obter um fluxo de água tratada sem etanol (menos de 10 % mássico de etanol, de preferência, menos de 1%), o

que limita as perdas de etanol, e pode ser utilizada por qualquer método de separação conhecido do Técnico. A título de exemplo, a separação pode vantajosamente ser utilizada por destilação, a utilização de peneiras moleculares, removedor ao vapor ou ao calor ou por absorção ao solvente, tais como, por exemplo, os solventes glicolados.

[00105] Um fluxo contendo os gases leves e o etanol, de preferência, o acetaldeído e o metanol pode vantajosamente também ser separado e reciclado em direção à etapa (f).

Etapa (h) de reciclagem e vaporização

[00106] De acordo com a invenção, o fluxo de água de diluição que compreende o etanol oriundo da etapa (g) de purificação sofre uma etapa (h) de reciclagem e vaporização.

[00107] Pelo menos uma parte do fluxo de água de diluição que compreende o etanol oriundo da etapa (g) sofre uma vaporização, graças a uma troca de calor com um fluxo de têmpera oriundo da etapa (j) de oxida o em um trocador de vaporiza o. Por "pelo menos uma parte", entende-se uma quantidade astuciosamente escolhido para que sua fra o vaporizada, seja de pelo menos 50 %, preferencialmente 80 %,   saída do trocador de vaporiza o. O fluxo de têmpera oriundo da etapa (j)   parcialmente, de preferência totalmente, condensado no decorrer dessa troca de calor, depois reciclado em dire o   etapa (j) de oxida o.

[00108] A pressão da etapa (h) de reciclagem e vaporiza o de água de dilui o compreendendo o etanol   ajustada, de maneira permitir a inje o sem compressão o fluxo vaporizado de água de dilui o que compreende o etanol a montante da etapa (e). No caso em que o fluxo de água de dilui o que compreende o etanol   particularmente vaporizado pela troca térmica com o fluxo de têmpera oriundos da etapa (j), a parte não vaporizada   separada, expandida, e reciclada   entrada da etapa (c).

[00109] Em uma disposição preferida, o fluxo de água de diluição que compreende o etanol oriundo da etapa (h) é injetado à entrada da etapa (e).

[00110] Em uma outra disposição preferida, o fluxo de água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (h) é injetado à entrada de um trocador monofásico gás/gás na etapa (d) de compressão e superaquecimento.

[00111] A parte não vaporizada do fluxo de água de diluição que compreende o etanol oriundo da etapa (g) de purificação que compreende a fração não vaporizada ao final da troca de calor, assim como a parte que não sofreu troca de calor é vantajosamente reciclada e misturada, à entrada da etapa (c) de vaporização, à carga etanol pré-tratada.

[00112] Vaporizando uma parte do fluxo d'água de diluição que compreende o etanol oriundo da etapa (g) e reciclando essa parte vaporizada a montante da etapa (e), minimiza-se a diluição do etanol à entrada da etapa (c). Essa minimização da diluição tem por efeito baixar a temperatura e a entalpia de vaporização da mistura na etapa (c), em relação à situação na qual a integralidade do fluxo d'água de diluição compreendendo o etanol teria sido reciclado na entrada da etapa (c), o que facilita a evaporação dessa mistura e, portanto, minimiza as necessidades energéticas no nível da etapa (c).

[00113] Os fluxos d'água reciclados exercem o papel de diluente reacional térmico.

[00114] O ajuste judicioso das condições operacionais da etapa (j) de oxidação do etileno e da etapa (e) de desidratação permite, pela utilização da etapa (h), limitar a energia necessária tem a compressão na etapa (d), evitando comprimir em fase vapor a totalidade do fluxo d'água de diluição, compreendendo etanol oriundo da etapa (g) e maximizar a integração térmica do processo, reduzindo o consumo total

da água.

Etapa (i) de compressão

[00115] De acordo com a invenção, o fluxo que compreende o etileno oriundo da etapa (f) sofre em seguida uma compressão por meios conhecidos do Técnico, por exemplo por compressor centrífugo ou volumétrico, eventualmente em vários estágios com resfriamento intermediário. Os condensados podem vantajosamente ser misturados à alimentação da etapa (g) de purificação. Essa compressão permite levar o efluente a uma pressão suficiente para permitir as eventuais etapas de purificações que seguem e cuja pressão operacional é diretamente dependente desse compressor, às perdas de carga pronta. De preferência, a pressão de descarga é suficientemente elevada para permitir a injeção direta do etileno na etapa (j) de oxidação. Essa pressão de descarga se situa entre 1,1 e 5,1 MPa, de preferência entre 1,6 e 3,6 MPa.

[00116] O fluxo comprimido sofre em seguida vantajosamente uma purificação por meios conhecidos do Técnico, por exemplo, por uma ou várias destilações, eventualmente criogênica, e/ou utilizando massas de captação de tipo resina. A purificação do fluxo que compreende o etileno depende de sua destinação, por exemplo, da tecnologia escolhida para a etapa (i) de oxidação ou da possibilidade ou não de produzir o etileno, sem oxidá-lo (paralelamente à produção de óxido de etileno).

Etapa (j) de oxidação

[00117] De acordo com a invenção, pelo menos uma parte do fluxo, que compreende o etileno oriundo da etapa (f) de separação, comprimido em uma etapa (i) de compressão e eventualmente purificado, é dirigida para uma etapa (j) de oxidação. Essa etapa de oxidação compreende o conjunto dos equipamentos, catalisadores e produtos químicos conhecidos do Técnico, permitindo uma oxidação do etileno em óxido de etileno.

[00118] O catalisador de oxidação é vantajosamente à base de prata. A seletividade de reação pode vantajosamente ser otimizada, controlando a temperatura da reação e, opcionalmente, por utilização de uma diluição ao metano. Esse metano pode provir seja de uma estocagem, seja de uma unidade de produção de metano.

[00119] Um ajuste desses parâmetros permite controlar a quantidade de calor liberada pela reação, e, por conseguinte, o calor extraída via a evaporação do fluido de têmpera e o calor recuperável pela condensação desse fluido no nível da etapa (h).

[00120] De acordo com a invenção, a temperatura da reação de oxidação do etileno é controlada entre 100 e 500 °C, de preferência entre 150 e 300 °C, graças à vaporização de um fluxo portador de calor, denominado fluxo de têmpera, na calandra de um ou vários reator(es), a reação ocorrendo nas tubulações. O fluxo de têmpera compreende preferencialmente a água e pode vantajosamente ser um fluxo d'água de processo, de água destilada, ou qualquer outro fluxo compreendendo a água pouco ou não incrustante. A temperatura da reação pode, por exemplo, ser controlada, fazendo-se variar a pressão lado calandra do(s) reator(es), o que tem por efeito fazer variar a temperatura de vaporização do fluido de têmpera.

[00121] A pressão de vaporização do fluxo de têmpera, e, portanto, sua temperatura de vaporização são escolhidas, de maneira a maximizar a densidade no(s) trocador(es) da etapa (h) de reciclagem e vaporização d'água de diluição compreendendo o etanol. A abordagem térmica de uma troca de calor é definida como o valor absoluto mínimo do desvio de temperatura entre os dois lados da troca de calor considerado. A pressão de vaporização do fluxo de têmpera é escolhida, de maneira a ter uma abordagem térmica máxima no(s) trocador(es) da etapa (h), de preferência, superior a 10 °C, preferencialmente superior a 30 °C. Isto permite minimizar a superfície de troca e o preço do(s)

trocador(es) de vaporização da etapa (h).

[00122] A etapa (j) de oxidação produz pelo menos um efluente que compreende óxido de etileno e pelo menos um fluxo de temperatura parcialmente ou totalmente vaporizado que é em seguida voltado para a etapa (h) de reciclagem e vaporização.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[00123] A figura 1 representa esquematicamente o processo de desidratação do etanol seguido da oxidação do etileno produzido no caso de uma carga de etanol concentrada com uma reciclagem do fluxo d'água de diluição, compreendendo o etanol oriundo da etapa (h) do processo.

[00124] A carga etanol 1 é pré-aquecida em um trocador a) como efluente da etapa de desidratação e) que penetra no trocador b) via o conduto 2. A carga etanol pré-tratada é em seguida misturada no conduto 3) como fluxo não vaporizado d'água de diluição, compreendendo o etanol oriundo da zona de reciclagem e vaporização h) que reciclado, de maneira a servir de diluente reacional via o conduto 23. Essa mistura, constituindo a carga de vaporização, é introduzida via o conduto 3 na etapa de vaporização c), na qual essa mistura sofre uma troca de calor como efluente oriundo da etapa de desidratação e) que penetra no trocador via o conduto 23, de maneira a produzir uma carga vaporizada. O calor latente, dito também entalpia de condensação, do efluente oriundo da etapa de desidratação e) é utilizado para vaporizar a carga de vaporização, sem fornecimento de calor externo.

[00125] A carga vaporizada é em seguida enviada via o conduto 4 na etapa de compressão e superaquecimento d). Na etapa de compressão e superaquecimento d), essa carga vaporizada é comprimida e superaquecida, e o efluente oriundo, no estado gasoso, da seção de desidratação e) é "desaquecida", sem ser condensado.

[00126] Essa carga vaporizada, comprimida e superaquecida, é, em

seguida, misturada ao fluxo vaporizado de água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (h) de reciclagem e vaporização, depois introduzida na etapa (e) na qual ela atravessa um forno ou qualquer outro equipamento conhecido do Técnico, de maneira a levá-la a uma temperatura compatível com a temperatura da reação de desidratação.

[00127] O efluente oriundo da seção de desidratação e) sofre em seguida as três trocas sucessivas descritas anteriormente nas etapas d), c) e a).

[00128] O efluente da etapa (a) é enviado via o conduto 8 na seção de separação f) na qual é separado em um efluente compreendendo o etileno 9 e um efluente compreendendo a água 14.

[00129] O efluente compreendendo o etileno é enviado na etapa (i) de compressão via a canalização 9. A etapa (i) permite levar esse efluente compreendendo o etileno a uma pressão suficiente para permitir sua purificação e preferencialmente compatível com a pressão de alimentação da seção j) de oxidação. A etapa (i) permite também purificar o efluente que compreende o etileno, separando pelo menos um fluxo que compreende os gases leves 17 e um fluxo de água e de etanol não reagido 18 reciclado para a etapa (g) de purificação.

[00130] O efluente comprimido e purificado que compreende o etileno 10 oriundo da etapa (i) é enviado na seção j) de oxidação onde sofre uma conversão em óxido de etileno. A etapa (j) permite formar um fluxo que compreende o óxido de etileno 11. O calor de reação da etapa (j) permite vaporizar o fluido de têmpera 13 que é em seguida reciclado via o conduto 12 para a etapa de reciclagem e de vaporização h).

[00131] O efluente que compreende a água oriunda da etapa (f) é enviada via o conduto 14 em uma etapa (g) de purificação. Pelo menos um fluxo de água de diluição que compreende o etanol não convertido e pelo menos um fluxo d'água tratado 19 são separados. Um fluxo,

contendo os gases leves e o etanol não convertido 21, é também separado e reciclado para a etapa (f).

[00132] A totalidade desse fluxo d'água de diluição que compreende o etanol não convertido oriundo da etapa (g) de purificação é enviada na etapa de reciclagem e vaporização h) ou é dividido em dois fluxos 15 e 23. O fluxo 15 é opcionalmente bombeado a uma pressão compatível com a injeção do fluxo 16 a montante da etapa (e), depois é vaporizado parcial ou totalmente graças a uma troca de calor, utilizando a condensação do fluido 12, de temperatura vaporizado oriundo da oxidação j). O fluido de temperatura condensado é reciclado via o conduto 13 na seção de oxidação j). O efluente da etapa (h) vaporizado 16 é incorporado a montante da etapa (e) de desidratação à carga de etanol pré-tratada.

[00133] A parte não vaporizada 23 oriunda da etapa (h) é reciclada a montante da etapa (c) de vaporização. No caso em que a vaporização do fluxo 15 não é completa, a parte líquida pode vantajosamente é espalhada e misturada ao fluxo 23.

[00134] Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem limitar-lhe o alcance.

EXEMPLO

Exemplo 1: conforme a invenção.

[00135] O exemplo 1 ilustra um processo, de acordo com a invenção.

[00136] A carga etanol considerada é produzida por fermentação de trigo, sem extração dos glútenos, por um processo de tipo *dry milling* (moagem a seco), conforme o termo anglo-saxônico.

Etapa (a)

[00137] Essa carga etanol é introduzida, a um fluxo de 45664 kg/h no trocador E1 a uma pressão igual a 1,15 MPa e é aquecida, permanecendo em fase líquida até uma temperatura de 120 °C contra o efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e).

Etapa (b)

[00138] A carga etanol aquecida é pré-tratada sobre uma resina TA801, fim de eliminar os traços de compostos nitrogenados. Quando desse pré-tratamento, uma parte do etanol é convertida em DEE. As características da carga etanol bruto e pré-tratada são dadas na tabela 1.

	CARGA ETANOL	ETANOL, APÓS PRÉ-TRATAMENTO
Etanol	91,2 %	82,1%
H ₂ O	8,7%	10,5 %
DEE	0%	7,3 %
COMPOSTOS NITROGÊNIO	0,005 %	0,000%

TABELA 1: características da carga etanol antes e depois do pré-tratamento (percentagens mássicas).

Etapa (c)

[00139] A carga de vaporização, constituída da carga etanol pré-tratada em mistura com 85380 kg/h de água de diluição e de etanol não convertido reciclados segundo a etapa (h) é introduzida em um trocador E2 a uma pressão igual a 0,37 MPa. A carga de vaporização entra no trocador E2 a 113 °C e está, portanto, já vaporizada a 8 % mássico. A pressão na entrada do trocador E2 foi ajustada, de tal maneira que a aproximação térmica como fluxo oriundo do último reator adiabático da etapa (e) seja no mínimo de 15 °C.

[00140] Na etapa (c, a maioria do calor latente da fase aquosa do efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e) é recuperada para vaporizar a carga de vaporização, sem fornecimento de calor externo. Assim, 51.9 MW são trocados entre essa carga de vaporização e esse efluente.

Etapa (d)

[00141] A carga vaporizada é em seguida comprimida em um compressor radial K1 com multiplicador integrado, de maneira que a

pressão dessa carga vaporizada seja igual a 0,695 MPa ao final da compressão.

[00142] A carga comprimida é, em seguida, aquecida em um trocador E3 de tipo monofásico gás, graças a uma troca de calor com o efluente oriundo do reator adiabático da etapa (e). Nesse trocador de tipo monofásico gás, essa carga comprimida é superaquecida a uma temperatura de 419 °C e o efluente oriundo, no estado gasoso, do último reator adiabático da etapa (e) é "dessuperaquecido", sem ser condensado e apresenta uma temperatura de 273 °C.

Etapa (e)

[00143] A etapa (e) de desidratação comporta dois fornos e dois reatores adiabáticos em série.

[00144] Essa carga comprimida e aquecida nesse trocador de tipo monofásico gás é em seguida misturada a 55590 kg/h de água de diluição vaporizada oriunda etapa (h) de reciclagem e vaporização. Essa mistura é em seguida introduzida em um forno de maneira a levá-la a uma temperatura de entrada no primeiro reator adiabático da etapa (e) compatível com a temperatura da reação de desidratação e de conversão do DEE em etileno altamente endotérmico, isto é, a uma temperatura de 470 °C. A temperatura de saída do último reator adiabático da etapa (e) é de 420 °C.

[00145] A taxa de diluição na entrada do reator (isto é, a relação mássica água/etanol) é de 3.

[00146] O aprisionamento dos compostos nitrogenados na etapa (b) de pré-tratamento permite reduzir significativamente a temperatura na entrada do primeiro reator adiabático da etapa (e).

[00147] Essa carga comprimida e aquecida é introduzida no primeiro reator adiabático a uma pressão de entrada de 0,595 MPa. A pressão do efluente na saída do último reator adiabático da etapa (e) é de 0,500 MPa. A etapa (e) de desidratação é operada a uma velocidade ponderal

horária de 7 h⁻¹.

[00148] O reator adiabático contém uma camada fixa de catalisador de desidratação, esse catalisador compreendendo 80 % em peso de zeolita ZSM-5 tratada com H₃PO₄, de maneira que o teor em fósforo P seja de 3 % em peso.

[00149] A conversão da carga etanol na etapa (e) é de 95 %.

Etapa (f)

[00150] O efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e) sofre em seguida as três trocas de calor anteriormente descritos e é enviado em uma coluna de separação gás/líquido. Um efluente compreendendo o etileno a uma pressão igual a 0,36 MPa é separado assim como um efluente compreendendo a água. Essa separação é realizada pela utilização de uma coluna de separação gás/líquido, com reciclagem da água produzida no fundo de coluna para a cabeça de coluna e após resfriamento e injeção de agente neutralizante.

Etapa (g)

[00151] Um fluxo de água de diluição compreendendo o etanol não convertido 15, assim como um fluxo contendo os gases leves 21 são em seguida separados por destilação clássica à baixa pressão da água bruta. Um fluxo d'água tratada é separado 19 e constitui a purificação do processo, seu fluxo parcial de água corresponde à água formada pela reação de desidratação da etapa (e).

Etapa (h)

[00152] O fluxo d'água de diluição comportando o etanol não convertido é dividido em dois fluxos 23 e 15. O fluxo 15 é enviado em um remisturador, permitindo vaporizá-lo, graças ao calor fornecido pelo fluxo (12) oriundo da seção de oxidação (j). 35 MW são trocados nessa etapa (e) permitem vaporizar 100 % mássicos do fluxo 15. O fluxo quente oriundo da etapa (j) é condensado e reciclado em direção ao reator da etapa (j) de oxidação. Esse fluxo é constituído unicamente de

65914 kg/h de água destilada, sua pressão de entrada na etapa (h) é 1,5 MPa à sua temperatura de rosácea, no caso 200 °C.

[00153] O fluxo vaporizado 16 é reciclado a montante da etapa (r) e o fluxo líquido 23 é reciclado a montante da etapa (c).

Etapa (i)

[00154] O efluente que compreende o etileno sofre em seguida uma compressão para subir sua pressão a 2,78 MPa, antes da sua purificação final realizada com uma destilação criogênica. Um fluxo de gases leves é separado 17 na cabeça dessa coluna e um fluxo de condensados compreendendo a água e o etanol é reciclado para a etapa (g).

Etapa (j)

[00155] O efluente de etileno purificado oriundo da etapa (i) é enviado na seção j) de oxidação. As condições operacionais dessa seção são as seguintes:

- conversão por passe: 16 %
- seletividade: 85 % molar sobre o etileno
- taxa O₂/Etileno = 7
- pressão de alimentação do reator de oxidação: 137,9kPa
(20 barg)
- temperatura de entrada do reator 230 °C
- exoterma da reação: 40 °C

[00156] O exoterma da reação e, portanto, sua seletividade está limitado, graças a uma forte diluição do meio reacional por metano que é reciclado no processo. A purificação do metano é realizada, graças a uma coluna de absorção, utilizando uma solução de carbonato de potássio.

[00157] O reator é um reator multitubular, permitindo gerar 65914 kg/h do vapor saturado sob uma pressão de 1,5 MPa. Esse vapor é enviado na seção (h) de reciclagem e vaporização via o fluxo 12.

[00158] A separação do óxido de etileno é realizada em uma coluna de absorção na água seguida de uma coluna de *stripping*.

[00159] Uma mistura de oxigênio e de metano de fornecimento é injetada na seção de oxidação (j) via o conduto 22.

[00160] O óxido de etileno purificado é extraído no fluxo 11, antes de ser enviado em uma seção de conversão em etileno glicol.

[00161] Os diferentes fluxos, em kg/h, são informados na tabela 2:

Corrente		1	2	3	4	5	6
Temperatura	°C	25	120	113	132	419	420
Água	Kg/h	3993	3993	88133	88132,6	88132,6	158602
Etanol	Kg/h	41671	41671	42903	42903	42903	2187
DEE	Kg/h			8	8	8	14
Etileno	Kg/h			0	0	0	25228
	Kg/h						
Outro (leves + oxigenados)	Kg/h						603
Total		45664	45664	131044	131044	131044	186634
Corrente		8	19	16	12	13	17
Temperatura	°C	135	25	170	200	35	25
Água	Kg/h	158602	19680	54782	65914	65914	
Etanol	Kg/h	2187	103	802			50
DEE	Kg/h	14		6			
Etileno	Kg/h	25228					
Óxido de etileno	Kg/h						
Outro (leves + oxigenados)	Kg/h	603	100				503
Total		186634	19883	55590	65914	65914	553
Corrente		23	9	10	11	22	
Temperatura	°C	143	35	25	35	35	
Água	Kg/h	84140	300				
Etanol	Kg/h	1232	150				
DEE	Kg/h	8	0				
Etileno	Kg/h		25228	25228			

Óxido de etileno	Kg/h				33438		
Outro (leves + oxigenados)	Kg/h		503			8210	
Total		85380	26181	25228	33438	8210	

TABELA 2 – Composição dos principais fluxos

[00162] Os compostos leves são compostos hidrocarbonados em C3 e C4, assim como o hidrogênio e o dióxido de carbono.

[00163] A seletividade do processo de transformação de etanol em etileno é de 99 %.

[00164] Ela é calculada da seguinte forma: (etileno contido no efluente que compreende o etileno)/(0.61 *quantidade de etanol convertido) onde a quantidade de etanol convertido é o etanol contido na carga etanol antes do pré-tratamento subtraído do etanol contido nos fluxos d'água purificada e no efluente que compreende o etileno. 0,61 g é a quantidade máxima de etileno obtida, desidratando 1 g de etanol puro.

[00165] Esse exemplo mostra que o trocador E3 permite recuperar 35MW de energia térmica oriunda da seção de oxidação para realizar a vaporização da água de diluição da seção de desidratação. O nível térmico dessa fonte de calor sendo largamente superior (200 °C nesse exemplo) à temperatura de vaporização da água de diluição compreendendo o etanol (135 °C aproximadamente nesse exemplo), a densidade de fluxo de calor através do trocador E3 é elevado em relação a um processo conforme a técnica anterior ou a vaporização da água de diluição seria realizada por troca como efluente da etapa (e) de desidratação.

[00166] Além disso, o fato de utilizar um circuito fechado de água destilada para a recuperação de calor produzido na etapa (j) de oxidação apresenta a vantagem de não necessitar de seção de purificação da água de têmpera antes de sua reciclagem (em relação a um processo ou a água de diluição é diretamente utilizada como fluido

de têmpera na calandra do reator de oxida o, antes de ser injetada na se o de desidrata o).

[00167] O fato de não comprimir a totalidade do fluxo de água de dilui o compreendendo o etanol oriundo da etapa (g) permite diminuir a potência necessária   compressão na etapa (d) de 40 % em rela o a um processo segundo a técnica anterior ou o fluxo de água de dilui o compreendendo o etanol oriunda da etapa (g)   reciclada integralmente a montante da etapa (c) de vaporiza o.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de desidratação de uma carga de etanol em etileno, e posterior oxidação do etileno em óxido de etileno, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) uma etapa opcional de pré-aquecimento da referida carga de etanol a uma temperatura compreendida entre 70 e 130 °C por troca de calor com o efluente oriundo da etapa (e);

(b) uma etapa opcional de pré-tratamento da carga de etanol sobre um sólido ácido operando a uma temperatura compreendida entre 70 e 130 °C, de maneira a produzir uma carga etanol pré-tratada;

(c) uma etapa de vaporização de uma carga de vaporização que compreende a referida carga de etanol pré-tratada e pelo menos uma parte do fluxo de água de diluição, compreendendo o etanol reciclado segundo a etapa (h) em um trocador por uma troca de calor como efluente oriundo do último reator da etapa (e), a referida carga de vaporização sendo introduzida na referida etapa de vaporização a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,4 MPa, escolhida da mais alta possível, de maneira que a diferença de temperatura no trocador de calor entre o efluente obtido da etapa (e) de desidratação que é condensado e a referida carga de vaporização que é vaporizada é superior ou igual a 2 °C, para produzir uma carga vaporizada;

(d) uma etapa de compressão e superaquecimento da referida carga vaporizada em um compressor, de maneira a produzir uma carga comprimida e à temperatura de alimentação da seção de desidratação (e);

(e) uma etapa de desidratação de uma mistura que compreende a referida carga comprimida e o fluxo vaporizado de água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (h), a referida mistura apresentando uma relação mássica água sobre etanol compreendida entre 1 e 4, em pelo menos um reator adiabático,

contendo pelo menos um catalisador de desidratação e no qual a reação de desidratação ocorre, operando a uma temperatura de entrada compreendida entre 350 e 550 °C e a uma pressão de entrada compreendida entre 0,3 e 1,8 MPa;

(f) uma etapa de separação do efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e) em um efluente que compreende o etileno a uma pressão inferior a 1,6 MPa e um efluente que compreende a água;

(g) uma etapa de purificação de pelo menos uma parte do efluente que compreende a água oriunda da etapa (f) e a separação em pelo menos um fluxo de água tratada e um fluxo de água de diluição que compreende o etanol;

(h) uma etapa de reciclagem e de vaporização de pelo menos uma parte do fluxo de água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (g) por vaporização parcial ou total em um trocador devido a uma troca de calor com um fluxo de têmpera oriundo da etapa (j) de oxida o em um trocador de vaporiza o, o referido fluxo de têmpera, resfriado, sendo em seguida reciclado em dire o ao(s) reator(es) da etapa (j) de oxida o, o referido fluxo de água de dilui o compreendendo o etanol pelo menos parcialmente vaporizado sendo reciclado a montante da etapa (e), a parte não vaporizada do fluxo de água diluída compreendendo etanol oriunda da etapa (g) sendo reciclada   entrada da etapa (c) de vaporiza o, a pressão da etapa (h) sendo ajustada de maneira que o fluxo de água de dilui o compreendendo o etanol pelo menos parcialmente vaporizado pode ser injetado na entrada da etapa (e) sem compressão;

(i) uma etapa de compressão e, de preferência, de purifica o do efluente compreendendo o etileno oriundo da etapa (f);

(j) uma etapa de oxida o do etileno compreendido no efluente que compreende o etileno oriundo da etapa (i) em óxido de etileno, essa etapa de oxida o compreendendo pelo menos um reator

tubular de oxidação resfriado por vaporização do referido fluxo de têmpera oriundo da etapa (h), o referido fluxo têmpera desta maneira aquecido sendo reciclado em direção   etapa (h).

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o fluxo de água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (h) ser injetado na entrada da etapa (e)

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o fluxo de água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (h) ser injetado   entrada de um trocador monofásico gás/gás na etapa (d) de compressão e superaquecimento.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato da referida carga comprimida ser aquecida em um trocador de tipo monofásico gás, por meio de uma troca de calor como efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e).

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de o fluxo comprimido oriundo da referida etapa (i) sofrer uma purificação.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a parte do fluxo d'água de diluição compreendendo o etanol oriundo da etapa (g) trocando calor com o fluxo de têmpera   de maneira que pelo menos 50 % do referido fluxo de água de diluição   vaporizado a saída do referido trocador de vaporização.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de a pressão da carga comprimida estar compreendida entre 0,3 e 1,8 MPa.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de o efluente oriundo do último reator adiabático da etapa (e) apresentar na saída do último

reator adiabático da etapa (e) uma temperatura compreendida entre 270 e 450 °C, e uma pressão compreendida entre 0,2 e 1,6 MPa.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de a etapa (e) de desidratação ser realizada em um ou dois reatores.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato do referido catalisador de desidratação utilizado na etapa (e) ser um catalisador ácido amorfo ou um catalisador ácido zeolítico.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato da referida carga de etanol compreender uma percentagem mássica em etanol compreendida entre 35 e 99,9 % em peso.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a etapa (b) opcional de pré-tratamento é completada por um pré-tratamento que utiliza uma resina trocadora de ânion.