



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

(11) BR 112017004046-8 B1



(22) Data do Depósito: 17/09/2015

(45) Data de Concessão: 01/12/2020

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BUTADIENO E HIDROGÊNIO, A PARTIR DE ETANOL EM DUAS ETAPAS REACIONAIS DE BAIXO CONSUMO EM ÁGUA E EM ENERGIA

(51) Int.Cl.: C07C 1/20; C07C 11/167.

(30) Prioridade Unionista: 19/09/2014 FR 1458859.

(73) Titular(es): COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN; MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.; IFP ENERGIES NOUVELLES.

(72) Inventor(es): REJANE DASTILLUNG; BEATRICE FISCHER; MARC JACQUIN; RAPHAEL HUYGHE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2015071361 de 17/09/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/042095 de 24/03/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/02/2017

(57) Resumo: A invenção refere-se a um processo de produção de butadieno, a partir de uma carga etanol, compreendendo pelo menos 80% em peso de etanol, compreendendo pelo menos uma etapa A) de conversão do etanol em acetaldeído A), uma etapa B) de conversão de uma mistura etanol / acetaldeído em butadieno, uma etapa C1) de tratamento do hidrogênio, uma etapa D1) de extração do butadieno, uma etapa D2) de primeira purificação do butadieno, uma etapa D3) posterior de purificação do butadieno, uma etapa E1) de tratamento dos efluentes, uma etapa E2) de eliminação das impurezas e dos óleos castanhos e uma etapa F) de lavagem com água.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BUTADIENO E HIDROGÊNIO, A
PARTIR DE ETANOL EM DUAS ETAPAS REACIONAIS DE BAIXO
CONSUMO EM ÁGUA E EM ENERGIA".**

[001] A presente invenção refere-se a um processo de produção de butadieno, a partir de etanol, operando em duas etapas reacionais: uma primeira etapa reacional, produzindo acetaldeído, e uma segunda etapa, produzindo butadieno, a partir de uma mistura de etanol e de acetaldeído.

TÉCNICA ANTERIOR

[002] Os processos de produção de butadieno, a partir de etanol foram desenvolvidos, em particular, pelos Russos com base em trabalhos de Lebedev nos anos 20 (processo em 1 etapa reacional) e pelos americanos, durante a segunda guerra mundial, a partir dos trabalhos de Ostromilenski (processo em duas etapas reacionais: desidrogenação de etanol em acetaldeído, depois produção do butadieno, a partir de uma mistura etanol / acetaldeído). Este último processo, que permite os rendimentos um pouco melhores, foi operado durante os anos 40 nos Estados Unidos. Todas as unidades desse tipo estão há muito tempo paradas por razões principalmente econômicas.

[003] O processo, em sua versão Lebedev ou Ostromilenski, tem uma conversão por passe amplamente inferior a 50 %, o que implica reciclagens importantes, e complicadas para ajustar exatamente a razão etanol / acetaldeído à entrada do segundo reator.

[004] Um outro problema do processo é a produção de uma grande variedade de impurezas de todas as espécies: hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos, mas também produtos oxigenados (tais como álcoois, fenóis, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, éteres, acetais).

[005] Desses subprodutos determinados, tanto gasosos, quanto

líquidos, nas condições normais de temperatura e de pressão, são gerados em quantidade significativa. Dentre os subprodutos gasosos, podem-se citar o hidrogênio, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, os alcanos e as olefinas em C_1 - C_4 , o metil etil éter. Dentre os subprodutos líquidos, podem-se citar os pentenos, os pentadienos, o dietil éter, o etil vinil éter, os hexenos, os hexadienos, o butanol, o crotonaldeído, o acetato de etila, o dietil acetal, o butanol, o hexanol, o ácido acético. Esses subprodutos gasosos e líquidos são problemáticos para a obtenção de um butadieno nas especificações, mas também pois sua reciclagem para as etapas reacionais com o etanol e o acetaldeído induz uma diminuição do rendimento global da unidade. Sua extração complica muito o processo de separação.

[006] Outros subprodutos são gerados em quantidades ínfimas. Na sequência desse documento, falar-se-á de "óleos marrons" para designar o conjunto de milhares de compostos hidrocarbonetos e oxigenados, produzidos nas seções reacionais, cujas temperaturas de ebulição estão compreendidas entre aquela do etanol e indo até 600°C . Esses óleos marrons têm a particularidade de serem solúveis no etanol, mas insolúveis na água. Eles podem, por toda parte onde eles não são diluídos, por um forte excesso de etanol, incrustar e bujonar os equipamentos. Por outro lado, esses óleos marrons são problemáticos no meio da coluna para destilar que separa a água produzida pela reação e o etanol não convertido. Com efeito, esses óleos marrons são solúveis no efluente água – etanol que alimenta essa coluna para destilar e insolúveis no resíduo essencialmente constituído de água. Uma separação de fase é produzida, portanto, no meio dessa coluna, diminuindo consideravelmente a eficácia da separação. Os óleos marrons são difíceis de eliminar no meio do processo, devido ao fato de serem constituídos de milhares de compostos, tendo propriedades físico-químicas muito diferentes. Uma fração desses óleos se

acumula, portanto, no meio do processo, acarretando uma baixa de sua eficácia ao cabo de alguns dias, ou melhor semanas, de operação e necessitando de purificar periodicamente certos fluxos. A perda em etanol e em acetaldeído gerada degrada o rendimento global do processo para um custo que seria hoje redibitório.

[007] Devido a numerosas impurezas produzidas pelo processo, a purificação do butadieno é complexa. Ela recorre a uma combinação de numerosas operações unitárias, tais como lavagens, destilações simples e extrativas. A técnica anterior ensina a utilização de destilações extrativas, utilizando um solvente bis(2 – cloro etil) éter (Chlorex), hoje proscrito devido à sua forte toxicidade. É importante anotar que as especificações do butadieno são atualmente extremamente severas, pela sensibilidade dos catalisadores de polimerização do butadieno. A reprodução do encadeamento das operações unitárias, conforme a técnica anterior, não permitiria, portanto, atingir as especificações atuais. Por exemplo, a especificação em acetaldeído no butadieno é passada de 1000 ppm a menos de 10 ppm atualmente.

[008] A obra "Synthetic rubber", capítulo 4 (W.J. Toussaint et J.Lee Marah) dá uma vista geral do processo desenvolvido pela Sociedade Carbide and Carbon, cujas principais etapas estão resumidas abaixo.

[009] O etanol, oriundo de uma etapa de tratamento dos efluentes, é convertido em um efluente etanol / acetaldeído em uma primeira etapa reacional. Essa etapa produz também um efluente hidrogênio gasoso. O efluente etanol / acetaldeído é, em seguida, tratado em uma etapa de tratamento dos efluentes, podendo ser previamente enviado para uma etapa de extração do butadieno, de maneira a separar um efluente etanol e um efluente de acetaldeído. O efluente etanol / acetaldeído contém uma quantidade considerável de acetaldeído (aproximadamente 20% em peso), que é muito mais volátil do que o etanol, e,

portanto, mais facilmente arrastado no meio do efluente gasoso.

[0010] O efluente hidrogênio é tratado em uma etapa de lavagem com água que permite recuperar o etanol e o acetaldeído arrastados com o hidrogênio. Uma lavagem eficaz que permite não diminuir o rendimento global da unidade por uma perda de etanol e de acetaldeído implica em utilizar pelo menos duas toneladas de água por tonelada de butadieno produzido ou um equivalente da ordem de cinco toneladas de água por tonelada de acetaldeído e de etanol recuperados. A água de lavagem deve, em seguida, ser tratada em uma etapa de tratamento dos efluentes. A recuperação dos traços de etanol e de acetaldeído arrasta, portanto, um aumento consequente do tamanho dos equipamentos e do consumo energético do processo. O hidrogênio tem uma pureza da ordem de 99% molar ou 90% em peso.

[0011] A segunda etapa reacional de conversão de uma mistura etanol / acetaldeído em butadieno é alimentada pelo etanol e pelo acetaldeído oriundos de uma etapa de tratamento dos efluentes. Ela produz um efluente líquido e um efluente gasoso. O fato de separar os produtos oriundos da primeira etapa reacional em uma etapa de tratamento dos efluentes para misturá-los de novo na entrada da segunda etapa reacional acarreta um aumento do tamanho dos equipamentos e do consumo energético do processo.

[0012] Na técnica anterior, o efluente gasoso oriundo da segunda etapa reacional é lavado com efluentes ricos em etanol, mas impuros, o que tem por consequência dever superdimensionar a etapa de extração do butadieno e a etapa de tratamento dos subprodutos gasosos, e, portanto, por conseguinte, a etapa de tratamento dos efluentes.

[0013] Os efluentes da segunda etapa reacional são tratados em uma etapa de extração do butadieno, a qual é também alimentada por uma parte do efluente etanol / acetaldeído oriundo da primeira etapa reacional. Essa etapa compreende pelo menos uma seção de lavagem

gás – líquido e uma seção de destilação. Essa etapa de extração produz um efluente de butadieno bruto, um efluente de produtos gasosos, e um efluente etanol / acetaldeído / água. Este pode ser reciclado no topo da seção de lavagem gás – líquido da etapa. Todavia, essa reciclagem é problemática, pois a presença de água no etanol reduz a solubilidade do butadieno. É preciso, portanto, aumentar as vazões líquidas para extrair a mesma quantidade de butadieno do fluxo gasoso lavado, a fim de compensar a diminuição de solubilidade.

[0014] O efluente butadieno bruto é lavado com água em uma etapa de primeira purificação, depois purificado em uma última purificação, entre outros por destilação extrativa, utilizando um solvente de tipo bis(2-cloro etil) éter (Chlorex). A água oriunda da lavagem de butadieno bruto é tratada em uma etapa de tratamento dos efluentes, e as impurezas oriundas da última purificação são eliminadas do processo.

[0015] A etapa de primeira purificação do butadieno permite eliminar o acetaldeído presente no efluente butadieno bruto oriundo da etapa e extração do butadieno. Todavia, considerando-se a evolução das especificações em carbonila no butadieno entre os anos 60 e atualmente, a vazão de água que alimenta a etapa de primeira purificação do butadieno deveria ser muito aumentada para atingir as especificações atuais. O efluente água usada assim gerado sendo enviado para a etapa de tratamento dos efluentes, o alcance das especificações seria traduzido por um aumento considerável do tamanho dos equipamentos e do consumo energético. Além disso, o aumento da vazão de água de lavagem para atingir a especificação seria traduzido também por problemáticas de desmistura de butadieno / água na coluna de lavagem.

[0016] A etapa de tratamento dos efluentes permite separar, a partir dos diferentes efluentes tratados, um efluente acetaldeído, um eflu-

ente etanol, um efluente de água, um efluente de subprodutos líquidos e eventualmente um efluente óleos marrons. Essa etapa compreende geralmente de duas a três colunas para destilar. A carga de etanol do processo é alimentada na etapa de tratamento dos efluentes no nível da destilação etanol / água.

[0017] O efluente óleos marrons brutos eventualmente produzido nessa etapa é seja eliminado do processo, seja tratado em uma etapa específica de tratamento dos subprodutos líquidos e dos óleos marrons, permitindo produzir diferentes efluentes valorizáveis, como um efluente rico em acetato de etila ou ainda um efluente rico em hexadienos e visando a minimizar as perdas em etanol e acetaldeído com os subprodutos líquidos e os óleos marrons.

[0018] A complexidade das reciclagens entre as diferentes operações unitárias da etapa de tratamento dos efluentes torna essa etapa delicada de operar. Por outro lado, as separações de fases, que ocorrem no meio das colunas, notadamente por causa dos óleos marrons, são problemáticas para a operação, mas também para o dimensionamento dos equipamentos.

[0019] Os subprodutos gasosos são tratados em uma etapa de tratamento dos subprodutos gasosos, na qual são lavados por um fluxo de água, o qual é em seguida tratado na etapa de tratamento dos efluentes.

[0020] A patente US 1.977.750 descreve as etapas de conversão do etanol em acetaldeído e de tratamento de hidrogênio. O etanol é parcialmente convertido em uma seção catalítica. O efluente, constituído parcialmente de etanol, de acetaldeído e de hidrogênio, é resfriado em condensador com água, depois em um condensador alimentado por uma salmoura, antes de ser lavado com água. O conjunto dos efluentes líquidos coletados nessas três operações unitárias é reunido e destilado, a fim de recuperar o acetaldeído e o etanol não convertido.

[0021] A patente US 2.249.847 descreve as etapas de conversão do etanol em acetaldeído, e de tratamento dos efluentes, no caso de um processo que só produz acetaldeído e seus subprodutos. Em particular, ela descreve o interesse de introduzir a carga etanol no balão de refluxo da coluna a destilar etanol / água da etapa de tratamento dos efluentes, prática reproduzida no conjunto dos documentos posteriores.

[0022] A patente US 2.403.741 descreve as etapas de conversão do etanol em acetaldeído, de conversão da mistura etanol / acetaldeído em butadieno, de tratamento do hidrogênio, de extração do butadieno, de primeira purificação do butadieno, e de tratamento dos efluentes. Ela descreve o interesse de utilizar o efluente etanol / acetaldeído oriundo da primeira etapa reacional para realizar a etapa de extração do butadieno compreendido no efluente vapor oriundo da segunda etapa reacional.

[0023] A patente US 2.403.742 descreve as etapas de conversão do etanol em acetaldeído, de conversão da mistura etanol / acetaldeído em butadieno, de tratamento do hidrogênio, de extração do butadieno, de primeira purificação do butadieno, e de tratamento dos efluentes. Ela descreve a dificuldade de reciclar um efluente acetaldeído oriundo da etapa de tratamento dos efluentes para a segunda etapa reacional, notadamente por causa da presença de dietil éter, que forma um azeótropo com o acetaldeído. A etapa de tratamento dos efluentes utiliza, portanto, uma coluna para destilar intermediária entre aquela que produz o acetaldeído e aquela que produz o etanol, a fim de eliminar os subprodutos líquidos. Essa prática é encontrada no conjunto dos documentos posteriores.

[0024] As patentes US 2.403.743, US 2.393.381 e 2.395.057 descrevem diferentes configurações da etapa de tratamento dos efluentes e a presença eventual de uma etapa de tratamento dos subprodutos

líquidos e óleos marrons, a fim de minimizar as perdas em etanol e acetaldeído. Esses documentos nos ensinam que, sem a realização das invenções descritas, a pureza do efluente acetaldeído, oriundo da etapa de tratamento dos efluentes, pode ir abaixo de 50% em peso, acarretando graves problemas, quando este é reciclado em direção à segunda etapa reacional. As invenções propostas permitem obter um efluente acetaldeído / etanol oriundo da etapa de tratamento dos efluentes que têm uma pureza superior a 80% em peso, e no melhor dos casos igual a 93% em peso. Todavia, os trens de separação descritos são evidentemente difíceis de operar e energívoros, considerando-se numerosas reciclagens entre as diferentes operações unitárias.

[0025] A patente US 2.409.250 (Carbide and Carbon, 1944) descreve as etapas de purificação sucessivas do butadieno (extração, primeira purificação e última purificação do butadieno por superfracionamento). O butadieno é produzido com uma pureza de 98,7%, mas ao preço de uma perda significativa de rendimento. Para limitar essa perda, os produtos de topos das colunas de purificação do butadieno por superfracionamento são estirados e em parte reciclados para a etapa de extração do butadieno. Essas reciclagens importantes, em particular a reciclagem do fluxo buteno / butadieno, visando eliminar os incondensáveis, induzem um superdimensionamento dos equipamentos.

[0026] A sociedade Koppers propõe, na patente US 2.439.587, uma melhoria do processo Carbide e Carbon que consiste em recuperar o subproduto acetato de etila e a reciclá-lo na segunda etapa reacional. As operações de separação são complexas e difíceis de regular, pois elas empregam, entre outras, estiramentos laterais, decantações, purificações, lavagens com água, e induzem perdas importantes em etanol e em acetaldeído.

[0027] A patente US 1.948.777 (Carbide and Carbon, 1931) des-

creve no detalhe a etapa de última purificação do butadieno por destilação extrativa, utilizando diferentes solventes, dos quais o Chlorex. Limitando a perda em butadieno no topo da coluna, seja uma concentração de 0,2% de butadieno no destilado, a pureza do butadieno, obtido no fundo, é apenas de 70%, enquanto que, buscando obter um butadieno mais puro no fundo, seja 99%, a perda em butadieno no topo é muito mais importante, com uma concentração de butadieno no destilado de 30%. A produção de um butadieno de elevada pureza é, portanto, realizada ao preço de uma baixa de rendimento global da unidade.

[0028] O rendimento global dos esquemas da técnica anterior é baixo, considerando-se que o efluente acetaldeído reciclado para a segunda etapa reacional é impuro, e considerando-se perdas em etanol e acetaldeído.

[0029] Mesmo se atualmente a principal fonte de butadieno for petrolífera, a rarefação futura das jazidas levará a repensar inteiramente esse processo antigo, a fim de permitir a produção de butadieno, a partir de um recurso alternativo.

[0030] A invenção tem por objeto um processo de produção de butadieno, a partir de uma carga etanol, compreendendo pelo menos 80 % em peso de etanol, compreendendo pelo menos:

[0031] A) uma etapa de conversão do etanol em acetaldeído que compreende pelo menos uma seção reacional, alimentada pelo menos por uma fração do efluente rico em etanol oriundo da etapa E1), operada a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa e a uma temperatura compreendida entre 200 e 500 oC , em presença de um catalisador, e uma seção de separação, permitindo separar o efluente dessa seção reacional em pelo menos um efluente hidrogênio sob a forma gasosa e um efluente etanol / acetaldeído sob a forma líquida;

[0032] B) uma etapa de conversão em butadieno, compreendendo

pelo menos uma seção reacional alimentada pelo menos por uma fração desse efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A), por um efluente líquido rico em etanol oriundo da etapa C1), por uma fração do efluente rico em acetaldeído oriundo da etapa E1), operada em presença de um catalisador, a uma temperatura compreendida entre 300 e 400 oC , e a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, as vazões de alimentação sendo reguladas, de tal modo que a relação molar etanol / acetaldeído na entrada dessa seção reacional está compreendida entre 1 e 5, e uma seção de separação, permitindo separar o efluente dessa seção reacional em pelo menos um efluente gasoso e um efluente líquido;

[0033] C1) uma etapa de tratamento do hidrogênio, compreendendo pelo menos uma seção de compressão que comprime esse efluente hidrogênio oriundo da etapa A) a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, e uma seção de lavagem gás – líquido alimentada a uma temperatura compreendida entre 15 oC e -30 oC por uma fração desse efluente etanol oriundo da etapa E1), e por uma fração desse efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A), e alimentada a uma temperatura compreendida entre 25 e 60 oC por esse efluente hidrogênio comprimido e produzindo pelo menos um efluente líquido rico em etanol e um efluente hidrogênio purificado;

[0034] D1) uma etapa de extração do butadieno, compreendendo pelo menos uma seção de compressão, comprimindo esse efluente gasoso oriundo da etapa B) a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, uma seção de lavagem gás – líquido compreendendo uma coluna de lavagem alimentada no topo a uma temperatura compreendida entre 20 e -20 oC por um fluxo etanol constituído dessa carga etanol do processo e/ou de uma fração do efluente etanol oriundo da etapa E1), e no fundo por esse efluente gasoso oriundo da etapa B) e resfriado, e uma seção de destilação operada a uma pressão com-

preendida entre 0,1 e 1 MPa, alimentada pelo menos pelo efluente líquido oriundo dessa etapa B) e pelo efluente líquido dessa seção de lavagem gás-líquido, essa etapa D1) produzindo pelo menos um efluente subprodutos gasosos, um efluente butadieno bruto e um efluente etanol / acetaldeído água;

[0035] D2) uma etapa de primeira purificação do butadieno, compreendendo pelo menos uma seção de lavagem gás-líquido alimentada no fundo pelo efluente butadieno bruto oriundo de D1) e no topo por um fluxo de água que pode ser um fluxo de água de origem externa a esse processo de produção de butadieno e/ou uma fração do efluente oriundo da etapa E1), essa seção de lavagem produzindo, no topo, um efluente butadieno pré-purificado e no fundo um efluente água servida;

[0036] D3) uma etapa posterior de purificação do butadieno, alimentada pelo menos por esse efluente butadieno pré-purificado oriundo dessa etapa D2), e produzindo pelo menos um efluente butadieno purificado;

[0037] E1) uma etapa de tratamento dos efluentes alimentada pelo menos pelo refinado água / etanol / acetaldeído oriundo da etapa E2) e produzindo pelo menos um efluente rico em etanol, um efluente rico em acetaldeído e um efluente rico em água;

[0038] E2) uma etapa de eliminação das impurezas e dos óleos marrons, alimentada pelo menos pelo efluente etanol / acetaldeído / água oriundo da etapa D1) e pelo efluente rico em água oriundo da etapa E1), e produzindo pelo menos um refinado água / etanol / acetaldeído, um efluente óleos marrons leves e um efluente óleos marrons pesados;

[0039] F) uma etapa de lavagem com água, alimentada pelo efluente subprodutos gasoso oriundo da etapa D1), assim como por uma fração do efluente rico em água oriundo dessa etapa E1) e produzindo pelo menos um efluente água alcoolizada.

[0040] A requerente identificou uma disposição de operações unitárias, que permitem superar numerosos inconvenientes da técnica anterior. Em particular, a disposição das operações unitárias, de acordo com a invenção, permite eliminar as impurezas gasosas, as impurezas líquidas e os óleos marrons, minimizando a perda em etanol e em acetaldeído, melhorando assim o rendimento global da unidade, reduzindo o fluxo global de água necessária às etapas de separação e obtendo um butadieno muito puro. A redução importante do fluxo global de água permite reduzir o consumo energético do processo e o tamanho dos equipamentos de separação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Carga

[0041] A carga etanol utilizada no processo, de acordo com a invenção, pode provir de qualquer origem, fóssil, vegetal ou animal, e, em particular, processos de produção de etanol, a partir de recursos vegetais. Essa carga compreende pelo menos 80 % em peso de etanol, preferencialmente pelo menos 90 % em peso e, de maneira preferida, pelo menos 93 % em peso. De maneira muito preferida, essa carga etanol responde às especificações de etanol carburante EM 15376.

Etapa A) de conversão do etanol em acetaldeído

[0042] De acordo com a invenção, uma etapa A) de conversão do etanol em acetaldeído compreende pelo menos uma seção reacional alimentada pelo menos por uma fração do efluente rico em etanol oriundo da etapa E1), essa fração constituindo, de preferência, pelo menos 10% da vazão desse efluente rico em etanol oriundo da etapa E1), e opcionalmente vantajosamente alimentada por pelo menos uma fração dessa carga etanol, e uma seção de separação, permitindo separar o efluente dessa seção reacional em pelo menos um efluente hidrogênio sob a forma gasosa e um efluente etanol / acetaldeído sob

a forma líquida.

[0043] Essa seção reacional permite converter o etanol em acetaldeído em presença de um catalisador que consiste, de preferência, em uma mistura de óxido de cromo e de óxido de cobre, ou qualquer outro catalisador adaptado. Esses catalisadores são bem conhecidos do técnico.

[0044] Essa seção reacional é operada a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, de preferência, entre 0,1 e 0,5 MPa, de maneira preferida entre 0,1 e 0,3 MPa, e a uma temperatura compreendida entre 200 e 500 °C , preferencialmente compreendida entre 250 e 300 °C.

[0045] De preferência, a conversão do etanol está compreendida entre 30 e 40 %, com uma seletividade compreendida entre 85 e 100 % para o acetaldeído, de maneira preferida compreendida entre 95 % para o acetaldeído. O efluente dessa seção reacional compreende também subprodutos, tais como o crotonaldeído, butiraldeído, o dietil acetal, o etil acetato e o ácido acético.

[0046] Essa seção de separação utiliza meios de separação gás-líquido conhecidos do Técnico. De maneira preferida, utilizar-se-á um separador gás-líquido operado a uma pressão compreendida entre 0,1 e 0,3 MPa, e uma temperatura compreendida entre 25 e 60 °C.

Etapas B) de conversão de uma mistura etanol / acetaldeído em butadieno

[0047] De acordo com a invenção, uma etapa B) de conversão em butadieno compreende pelo menos uma seção reacional alimentada pelo menos por uma fração desse efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A), por um efluente líquido rico em etanol, oriundo da etapa C1), por uma fração do efluente rica em acetaldeído oriundo da etapa E1) e opcionalmente vantajosamente alimentada por um fluxo rico em etanol oriundo da etapa E1), e uma seção de separação, permitindo

separar o efluente dessa seção reacional em pelo menos um efluente gasoso e um efluente líquido. Essa seção reacional pode também ser alimentada por um fluxo externo de acetaldeído.

[0048] A vazão das diferentes alimentações da seção reacional dessa etapa B) é ajustada de tal modo que a relação molar etanol sobre acetaldeído na entrada dessa seção reacional está compreendida entre 1 e 5, de maneira preferida compreendida entre 1 e 3,5, de maneira ainda mais preferida entre 2 e 3, e de maneira muito preferida entre 2,4 e 2,7.

[0049] Essa seção reacional permite converter uma parte da mistura etanol / acetaldeído em pelo menos o butadieno. A seletividade da transformação da mistura etanol / acetaldeído é, de preferência, superior a 60 %, de maneira preferida superior a 70 %, de maneira muito preferida superior a 80 %. Por seletividade, entende-se a relação molar da vazão de butadieno no efluente dessa seção reacional sobre a vazão de etanol e de acetaldeído consumido nessa seção reacional. A conversão da transformação da mistura etanol / acetaldeído é, de preferência, superior a 30 %, de maneira preferida, superior a 40 %, de maneira preferida superior a 30 %, de maneira preferida superior a 40 %, de maneira preferida superior a 47 %. Por conversão, entende-se a relação molar da vazão de etanol e de acetaldeído no efluente dessa seção reacional sobre a vazão de etanol e de acetaldeído na alimentação dessa seção reacional. Ela é operada em presença de um catalisador, vantajosamente um catalisador suportado sobre sílica escolhido no grupo constituído pelos catalisadores, compreendendo o óxido de tântalo, de zircônio ou de colômbio, preferencialmente compreendendo 2 % de óxido de Tântalo (ver, por exemplo, Corson, Jones, Welling, Hincbley, Stahly, Ind. Eng. Chem. 1950, 42, 2, 359-373). Essa seção reacional é operada a uma temperatura compreendida entre 300 e 400 °C, de maneira preferida entre 300 e 400 °C, de maneira reacio-

nal é operada a uma temperatura compreendida entre 300 e 400 °C, de maneira preferida entre 320 e 370 °C, e a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, de preferência entre 0,1 e 0,5 MPa, de maneira preferida entre 0,1 e 0,3 MPa.

[0050] De preferência, aproximadamente 65 a 80 % de acetaldeído são convertidos nessa seção reacional. O efluente dessa seção reacional compreende, portanto, ainda o etanol. Numerosas impurezas podem ser produzidas com o butadieno, dentre as quais o etileno, o propileno, o dietil éter (DEE), o acetato de etila, o butanol, o hexanol, butenos, pentenos, pentadienos, hexenos e hexadienos.

[0051] Essa seção reacional sendo alimentada pelo efluente acetaldeído oriundo da etapa E1) de tratamento dos efluentes, a razão etanol sobre acetaldeído à entrada, essa seção é ajustada, controlando a fração do efluente etanol oriundo dessa etapa E1, que alimenta a etapa A, e, portanto, produzindo o acetaldeído. Com efeito, a fração restante do efluente rica em etanol, oriundo dessa etapa E1), alimenta a etapa C1 de tratamento do hidrogênio e forma, após lavagem do efluente hidrogênio, esse efluente líquido rico em etanol, oriundo dessa etapa C1) que alimenta essa etapa B). Ora, esse efluente líquido rico em etanol oriundo dessa etapa C1 contém apenas muito pouco de acetaldeído. O controle da razão etanol sobre acetaldeído à entrada dessa seção reacional é, portanto, facilitado com o processo, de acordo com a invenção.

[0052] Essa seção de separação utiliza meios de separação gás-líquido conhecidos do Técnico. De maneira preferida, utilizar-se-á um separador gás-líquido operado a uma pressão compreendida entre 0,1 e 0,3 MPa, e uma temperatura compreendida entre 25 e 60 °C .

Etapas C1 de tratamento do hidrogênio

[0053] De acordo com a invenção, uma etapa C1) de tratamento do hidrogênio compreende pelo menos uma seção de compressão

alimentada por esse efluente hidrogênio oriundo da etapa A) e uma seção de lavagem gás-líquido alimentada por uma fração desse efluente etanol oriundo dessa etapa E1, e por uma fração desse efluente etanol / acetaldeído oriundo dessa etapa A, e produz pelo menos um efluente líquido rico em etanol e um efluente hidrogênio purificado. De preferência, essa etapa C1) não é alimentada por nenhum outro fluxo.

[0054] Essa fração desse efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A) está compreendida entre 0 e 100 %. A utilização de uma fração desse efluente etanol / acetaldeído permite diminuir a vazão da fração desse efluente rico em etanol oriundo dessa etapa E1).

[0055] Essa etapa C1) permite obter um efluente hidrogênio purificado muito puro, isto é, compreendendo pelo menos 90 % molar de hidrogênio, de preferência 99,8 % molar de hidrogênio. O efluente hidrogênio purificado compreende também traços de água e de etanol. Essa etapa permite também recuperar o etanol e o acetaldeído compreendido no efluente hidrogênio oriundo dessa etapa A), permitindo assim sua reciclagem e maximizando o rendimento global do processo.

[0056] A utilização de uma fração do efluente rico em etanol oriundo da etapa E1 e de uma fração do efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A em lugar de água – conforme isto era realizado na técnica anterior – permite diminuir a vazão total de água que circula no processo. Assim, a vazão total de água que alimenta as etapas E1 e E2) de tratamento dos efluentes é diminuída, diminuindo dessa forma o tamanho dos equipamentos e o consumo em utilidades das etapas E1 e E2). Além disso, conforme foi descrito anteriormente, o efluente líquido rico em etanol oriundo dessa etapa C1 pode alimentar diretamente a etapa B) de conversão em butadieno, sem ter de ser tratado pela etapa E1 de tratamento dos efluentes.

[0057] A requerente descobriu que, no processo, de acordo com a

invenção, o etanol é um solvente bem melhor que a água para abater o acetaldeído, o que permite reduzir o tamanho dos equipamentos utilizados na etapa C1, de acordo com a invenção, em relação à técnica anterior.

[0058] O efluente hidrogênio oriundo da etapa A) é comprimido em uma seção de compressão a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, vantajosamente entre 0,1 e 0,7 MPa e, de maneira preferida, entre 0,4 e 0,68 MPa. O efeito dessa compressão é, por um lado, de diminuir a vazão volúmica de gás, e, por outro lado, melhorar a eficácia da lavagem a jusante.

[0059] O efluente hidrogênio comprimido é, em seguida, resfriado a uma temperatura compreendida entre 25 e 60 °C, preferencialmente entre 30 °C e 40 °C, depois alimenta no fundo a coluna de lavagem da seção de lavagem, na qual é colocado em contato com essa fração do efluente etanol oriundo da etapa E1, e essa fração do efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A), essas frações sendo respectivamente alimentadas no topo e em um ponto intermediário dessa coluna de lavagem. Essas duas frações são resfriadas, cada uma, a uma temperatura compreendida entre 15 °C e -30 °C, preferencialmente entre 0°C e -15 °C, antes de serem alimentadas nessa coluna de lavagem. Vantajosamente, o efluente rico em etanol oriundo da etapa E1) será alimentado a uma temperatura inferior àquela dessa fração do efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A), criando assim um gradiente térmico entre o topo e o fundo, e limitando as perdas em solvente no efluente hidrogênio purificado. A coluna de lavagem gás – líquido da seção de lavagem é munida de pratos ou de guarnição a granel ou estruturados.

[0060] A requerente descobriu que a presença de uma grande quantidade de etanol em relação à água nessa seção de lavagem permite funcionar a baixas temperaturas, sem risco de formar hidratos

nessa coluna. A temperatura baixa dos líquidos de lavagem e o gradiente de temperatura entre o topo e o fundo permitem obter uma recuperação muito boa do acetaldeído presente no efluente hidrogênio comprimido, e uma pureza muito boa do efluente hidrogênio purificado, estirado no topo dessa seção de lavagem. Assim, a perda em acetaldeído no efluente hidrogênio purificado é nula. Além disso, a perda em etanol no hidrogênio purificado é muito pequena, devido à baixa temperatura do etanol introduzido no topo da seção de lavagem, que é autorizada pela ausência de formação de hidratos.

Etapa opcional C2) de tratamento final do efluente hidrogênio

[0061] Uma etapa C2 de tratamento final do hidrogênio é vantajosamente realizada no final da etapa C1). Essa etapa C2) compreende pelo menos uma seção de lavagem gás-líquido, alimentada pelo efluente hidrogênio purificado oriundo de C1), e por um efluente água pura de origem externa ao processo ou por um efluente rico em água oriundo da etapa E1, e produz um efluente hidrogênio purificado e um efluente água servida.

[0062] Essa seção de lavagem compreende pelo menos uma coluna de lavagem gás-líquido, alimentada no fundo por esse efluente hidrogênio purificado oriundo de C1) e no topo por um efluente água pura ou por um efluente rico em água oriundo da etapa E1, e produzindo um efluente hidrogênio purificado no topo e um efluente água usado em fundo.

[0063] Essa etapa permite recuperar os últimos traços de etanol eventualmente contidos no efluente hidrogênio purificado oriundo de C1). Essa etapa C2, similar ao tratamento de hidrogênio, segundo a técnica anterior, utiliza, todavia, vazões de água bem inferiores às aquelas utilizadas na técnica anterior, o efluente hidrogênio que alimenta a etapa C2) tendo sido tratado previamente pela etapa C1, e, portanto, livre da totalidade do acetaldeído arrastado no efluente hidrogênio o-

riundo da etapa A). No mais sendo tudo igual, por outro lado, a eliminação de traços de etanol por uma lavagem com água demanda vazões menores que a eliminação de traços de acetaldeído. Além disso, o etanol sendo menos volátil que o acetaldeído, é, nas mesmas condições operacionais, muito menos arrastado que o acetaldeído.

Etapa D1) de extração do butadieno

[0064] De acordo com a invenção, uma etapa D1 de extração do butadieno, compreendendo pelo menos uma seção de compressão, uma seção de lavagem, gás – líquido, e uma seção de destilação é alimentada pelo menos por esses efluentes gasosos e líquido oriundos dessa etapa B) por um fluxo etanol constituído dessa carga etanol do processo e/ou de uma fração do efluente etanol oriundo da etapa E1), e produz pelo menos um efluente subprodutos gasosos, um efluente butadieno bruto, e um efluente etanol / acetaldeído / água.

[0065] Esse fluxo etanol que alimenta a etapa D1 compreende, de preferência, pelo menos 80 % em peso de etanol, preferencialmente pelo menos 90 % em peso, e, de maneira preferida, pelo menos 93% em peso. Esse fluxo etanol que alimenta a etapa D1 pode conter metanol, água, acetato de etila, butanol e hexanol. De preferência, esse fluxo etanol que alimenta a etapa D1) compreende menos de 10 % em peso de acetaldeído, de preferência menos de 5 % em peso e, de maneira preferida, menos de 1 % em peso. De preferência, esse fluxo etanol que alimenta a etapa D1) compreende menos de 20 % em peso de água, de preferência menos de 5 % em peso, de maneira preferida menos de 1 % em peso.

[0066] Em uma disposição preferida, esse fluxo etanol que alimenta a etapa D1 é constituído dessa carga etanol do processo. Uma vantagem dessa disposição é que essa carga está isenta dos subprodutos das reações que são formados nas etapas A) e B) e que podem se achar concentrados através das reciclagens. Em particular, essa carga

etanol não contém acetaldeído, ou somente no estado traços.

[0067] Em uma outra disposição preferida, esse fluxo etanol é constituído de uma fração do efluente etanol oriundo da etapa E1 de tratamento dos efluentes.

[0068] A utilização de um fluxo de etanol contendo pouco ou nenhum de acetaldeído minimiza o arrastamento de acetaldeído nesse efluente subprodutos gasosos estirado no topo dessa seção de lavagem gás-líquido, reduzindo as perdas em rendimento global do processo, assim como a vazão de água de lavagem necessária na etapa F).

[0069] O efluente gasoso oriundo da etapa B) é comprimido nessa seção de compressão a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, preferencialmente entre 0,1 e 0,7 MPa, e de maneira preferida entre 0,2 e 0,5 MPa. O efeito dessa compressão é, por um lado, de diminuir a vazão volúmica de gás, e, por outro lado, melhorar a eficácia da lavagem a jusante. De preferência, o efluente gasoso comprimido é, em seguida, resfriado a uma temperatura compreendida entre 25 e 60 °C , preferencialmente entre 30 °C e 40 °C .

[0070] De preferência, essa seção de lavagem gás-líquido da etapa D1 compreende uma coluna de lavagem alimentada no topo por esse fluxo etanol que alimenta a etapa D1), no fundo por esse efluente gasoso comprimido e resfriado, e produzid no topo o efluente subprodutos gasosos e no fundo um efluente líquido que alimenta essa seção de destilação da etapa D1).

[0071] Esse fluxo etanol que alimenta a etapa D1 é resfriado, antes de ser alimentado no topo dessa coluna de lavagem gás-líquido da seção de lavagem a uma temperatura compreendida entre 20 e -20 °C, preferencialmente entre 15 °C e 5 °C. O interesse de resfriar esse fluxo etanol é de melhorar o desempenho da operação de lavagem, minimizando o arrastamento de etanol e de acetaldeído nesse efluente sub-

produtos gasosos. Assim, a totalidade do butadieno presente no efluente gasoso oriundo da etapa B) comprimido e resfriado é abatida, e o efluente vapor estirado no topo dessa seção de lavagem gás-líquido está isento de butadieno.

[0072] A minimização do arrastamento de acetaldeído nesse efluente subprodutos gasosos permite, incidentemente, diminuir, de maneira considerável, a vazão de água requerida na etapa F) de lavagem com água dos subprodutos gasosos, cujo objetivo é de recuperar o etanol e os traços eventuais de acetaldeído arrastados no efluente subprodutos gasosos estirado no topo da seção de lavagem no etanol da etapa D1).

[0073] De preferência, o fluxo de etanol enriquecido em butadieno estirado no fundo dessa seção de lavagem gás-líquido da etapa D1), assim como o efluente líquido oriundo da etapa B alimentam essa seção de destilação da etapa D1, de maneira a separar no topo um efluente vapor, compreendendo a maioria do butadieno, denominado efluente butadieno bruto, e no fundo um resíduo etanol / acetaldeído / água. Pela maioria, entende-se mais de 80 °C do butadieno compreendido na alimentação dessa seção de destilação, preferencialmente mais de 90 %, de maneira mais de 95 %, de maneira ainda mais preferida mais de 98 %, de maneira muito preferida mais de 99 %, e, de maneira muito vantajosa, a totalidade do butadieno compreendido nessa alimentação. Esse resíduo etanol / acetaldeído / água compreende etanol e acetaldeído, e compreende também água produzida na etapa B) e subprodutos formados nas etapas A) e B), como, por exemplo, o dietil éter e o acetato de etila e os óleos marrons. Esse resíduo etanol / acetaldeído / água alimenta em seguida a etapa E2) de tratamento dos efluentes. Essa seção de destilação é operada a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1 MPa, e, de maneira preferida, entre 0,2 e 0,5 MPa.

[0074] A disposição das reciclagens e a utilização dos fluxos externos (carga etanol, água), de acordo com a invenção, e, em particular, de um fluxo etanol resfriado, permite minimizar a vazão do efluente água servida, e, portanto, a vazão a tratar por essas seções E1 e E2). O processo, de acordo com a invenção, permite, portanto, minimizar a vazão dos efluentes a tratar na etapa de tratamento dos efluentes.

Etapa D2, de primeira purificação do butadieno

[0075] A etapa D2) de primeira purificação do butadieno compreende pelo menos uma seção de lavagem gás – líquido alimentada no fundo pelo efluente butadieno bruto oriundo de D1), e no topo por um fluxo de água que pode ser um fluxo de água de origem externa a esse processo de produção de butadieno e/ou uma fração do efluente água oriundo da etapa E1), essa seção de lavagem produzindo no topo um efluente butadieno pré-purificado e no fundo um efluente água servida. De maneira preferida, esse fluxo água é um fluxo de água de origem externa ao processo.

[0076] Esse efluente água servida contém o acetaldeído e um pouco de butadieno, e pode ser enviado para a etapa E1) de tratamento dos efluentes, para a seção de destilação do acetaldeído, ou para a etapa E2).

[0077] O objetivo da etapa D2) é de eliminar as impurezas polares, em particular o acetaldeído que não deve estar presente além de alguns ppm no butadieno final, O efluente butadieno bruto oriundo de D1) compreende a maioria do butadieno, mas contém ainda numerosas impurezas, das quais uma quantidade importante de acetaldeído que forma um azeótropo com butadieno e não pode, portanto, ser completamente eliminado por destilação, quando da etapa D1). Assim, a vazão desse fluxo de água é ajustada para se obter a especificação buscada em acetaldeído no efluente butadieno pré-purificado.

[0078] Esse fluxo de água é resfriado a uma temperatura inferior a

25 °C, de preferência, inferior a 20 °C, antes de alimentar a seção de lavagem gás-líquido, de maneira a fazer a lavagem com uma quantidade de água reduzida. A temperatura de alimentação desse fluxo de água é escolhida, de maneira a não formar hidratos com o butadieno e os hidrocarbonetos leves ainda presentes no fluxo butadieno bruto oriundo da etapa D1). A pressão da coluna de lavagem é determinada, de forma a assegurar que não haja nenhuma condensação do butadieno e que reste bem sob a forma de gás. A pressão sobre essa etapa está compreendida entre 0,1 e 1 MPa e, de maneira preferida, entre 0,2 e 0,3 MPa.

Etapa D2bis) opcional de segunda purificação do butadieno

[0079] O efluente butadieno pré-purificado oriundo da etapa D2) sofre vantajosamente uma etapa D2bis) de segunda purificação do butadieno, antes de ser alimentada na etapa D3) posterior de purificação do butadieno, essa etapa D2bis) compreendendo pelo menos uma seção de lavagem alimentada no fundo por esse efluente butadieno pré-purificado oriundo de D2), e no topo por uma solução absorvente. Estira-se no topo dessa seção de lavagem um efluente butadieno pré-purificado, no qual foram eliminados os traços de acetaldeído ainda contidos no efluente butadieno pré-purificado, assim como os traços de outros carbonilas que são menos solúveis na água do que o acetaldeído, como, por exemplo o butanal, a acetona e o hexanal, e, portanto, menos eficazmente eliminados por uma simples lavagem com água. Estira-se no fundo dessa seção de lavagem um efluente líquido que é eliminado do processo.

[0080] Em um primeiro modo de realização dessa etapa D2bis), essa solução absorvente é uma solução aquosa tendo um pH superior a 10, ajustado pelo acréscimo de soda ou de potassa.

[0081] Em um segundo modo de realização dessa etapa D2bis), essa solução absorvente é uma solução aquosa de bissulfito de sódio

ou de potássio, cujo pH está compreendido entre 5 e 8, de maneira preferida entre 6 e 7.

[0082] Em um terceiro modo de realização dessa etapa D2bis), essa solução absorvente é uma solução aquosa contendo um composto da família das hidrazinas.

[0083] A requerente descobriu que a combinação das etapas D2) e D2bis) estava particularmente bem adaptada ao tratamento de um efluente butadieno bruto oriundo de um processo de produção de butadieno, a partir de etanol.

[0084] Com efeito, a aplicação da etapa D2) só necessita de grandes vazões de água para atingir a especificação de menos de 10 ppm de compostos carbonilados. Essas grandes vazões de água são, em seguida, tratados na etapa E1), o que induz custos de operação e de investimento consequentes. Além disso, aumentando, de maneira muito importante, as vazões de água que alimenta a etapa D2, solubiliza-se uma pequena parte de butadieno, o que diminui o rendimento global do processo.

[0085] Por outro lado, a aplicação da etapa D2bis) sozinha não seria conveniente para tratar um efluente butadieno bruto oriundo da etapa D1). Com efeito, o acetaldeído eliminado do efluente butadieno bruto por colocação em contato com uma solução aquosa básica ou uma solução de bissulfito ou uma solução aquosa de um composto da família das hidrazinas, não pode ser facilmente regenerada. Por conseguinte, uma quantidade importante de acetaldeído seria assim perdida, o que se traduziria por uma baixa de rendimento global do processo.

[0086] A requerente identificou, portanto, um funcionamento ótimo do processo, encadeando as etapas D2 e D2bis) de primeira e de segunda purificação do butadieno, permitindo respectivamente atingir as especificações, maximizando o rendimento global do processo e mini-

mizando os custos operacionais.

Etapa D3 posterior de purificação do butadieno

[0087] De acordo com a invenção, uma etapa D3 posterior de purificação do butadieno é alimentada pelo menos por esse efluente butadieno pré-purificado oriundo dessa etapa D2, vantajosamente tratado na etapa D2bis) de segunda purificação, e produzido pelo menos um efluente butadieno purificado.

[0088] Essa etapa D3 permite purificar o butadieno produzido nas etapas reacionais a um nível de pureza muito alto (mais de 99,5 % em peso, preferencialmente mais de 99,8 % em peso, e muito preferencialmente mais de 99,9 % em peso), limitando as perdas de produto, separando as impurezas que não foram retiradas ou o foram parcialmente retiradas no decorrer da etapa D1), D2) e vantajosamente D2bis).

[0089] Em um primeiro modo da invenção, essa etapa D3) compreende pelo menos uma seção de secagem, uma seção de destilação criogênica e uma seção de separação butadieno / butenos por extração líquido – líquido.

[0090] O efluente butadieno pré-purificado, oriundo da etapa D2), vantajosamente tratado na etapa D2bis), alimenta uma seção de secagem. Essa seção tem por objetivo atingir as especificações requeridas em água no produto final (efluente butadieno purificado) e permitir praticar uma separação criogênica, sem risco de formação de hidratos. Na saída dessa seção de secagem, obtém-se um efluente butadieno seco. Por butadieno seco, entende-se menos de 10 ppm de água, de preferência menos de 5 ppm, de preferência menos de 1 ppm.

[0091] Essa seção de secagem compreende preferencialmente uma secagem constituída de um ou vários recipientes contendo um ou vários adsorventes tendo uma grande afinidade para a água. De maneira não limitativa, esse adsorvente pode ser constituído de sílica

e/ou de alumina. De maneira não limitativa, esse adsorvente pode ser uma zeolita, tal como uma zeolita 3A ou 4A. Quando o adsorvente ou os adsorventes são saturados em água, alimenta-se esse efluente butadieno pré-purificado para um outro recipiente contendo o adsorvente ou os adsorventes frescos ou regenerados.

[0092] A regeneração do adsorvente pode ser realizada, seja modificando a pressão parcial de água no meio do recipiente, seja modificando a temperatura no meio do recipiente, seja modificando a pressão parcial de água e a temperatura no meio do recipiente. Neste último modo de realização, a regeneração do ou dos adsorventes saturado em água é feita, aquecendo-se o recipiente, alimentando-a com um fluxo que não contém água ou contém muito pouca água. Por não conter água ou conter muito pouca água, entendem-se menos de 500ppm, preferencialmente menos de 350 ppm, de maneira preferida menos e 10 ppm, de preferência menos de 5 ppm, de maneira muito preferida menos de 1 ppm. Esse fluxo não contendo água ou contendo muito pouca pode ser, de forma não limitativa, um fluxo de nitrogênio, um fluxo de ar, um fluxo de hidrocarboneto, ou um fluxo de hidrogênio. Em um modo preferido da invenção, utiliza-se uma fração do efluente hidrogênio purificado oriundo da etapa C1).

[0093] Esse fluxo que não contém água ou contém muito pouca água é aquecido a uma temperatura suficiente para regenerar o adsorvente ou os adsorventes antes de ser alimentada no recipiente que contém o adsorvente ou os adsorventes a regenerar, preferencialmente, à cerca de 250 °C.

[0094] De acordo com esse primeiro modo de realização, esse efluente butadieno seco alimenta em seguida uma seção de destilação criogênica, utilizando uma coluna para destilar. Os produtos leves saem no topo da seção de destilação criogênica entre -25 °C e - 35 °C. O fundo da coluna está a uma temperatura compreendida entre 20 e

50 °C, preferencialmente entre 25 e 45 °C, de maneira muito preferida entre 30 e 40 °C , a pressão no topo da coluna está compreendida entre 0,3 e 0,4 MPa, preferencialmente 0,35 MPa. O interesse da coluna é de apresentar uma eficácia muito grande de separação dos últimos incondensáveis e isto sem perda de butadieno (menos de 0,05 %). Evita-se assim uma reciclagem importante para a etapa D1) e uma perda de butadieno.

[0095] Sempre de acordo com esse primeiro modo de realização, o produto de fundo dessa seção de destilação criogênica, denominado efluente butadieno , compreende por princípio impureza dos butenos. Esse efluente butadieno alimenta uma seção de separação butadieno /butenos por extração líquido – líquido, tal como descrita na patente FR 2.036.057.

[0096] A seção de separação butadieno /butenos é uma seção de extração líquido – líquido, na qual esse efluente butadieno alimenta uma zona intermediária uma primeira coluna de extração líquido – líquido, na qual um fluxo de solvente polar, preferencialmente o DMSO, é alimentado no topo. No fundo, um solvente hidrocarboneto saturado, preferencialmente o pentano ou ciclo-hexano, é alimentado. As vazões, assim como a razão das vazões de solvente polar sobre solvente hidrocarboneto são reguladas, de tal modo que o essencial dos butenos vai ser arrastado pelo solvente hidrocarboneto e o essencial do butadieno ser arrastado pelo solvente polar.

[0097] A mistura butenos / hidrocarboneto obtida no topo da primeira coluna de extração é, em seguida, tratada em uma primeira coluna a destilar, a fim de obter no topo o efluente buteno, e no fundo o solvente hidrocarboneto que pode ser reciclado.

[0098] A mistura butadieno / solvente polar alimenta em seguida o topo de uma segunda coluna de extração líquido / líquido, na qual o butadieno é extraído do solvente polar por colocação em contato direto

com uma quantidade de solvente hidrocarboneto mais importante que na primeira coluna de extração líquido – líquido, que é introduzida no fundo dessa segunda coluna de extração líquido – líquido.

[0099] A mistura butadieno / hidrocarboneto, obtida no topo da segunda coluna de extração líquido – líquido, é em seguida tratada em uma coluna para destilar, a fim de obter no topo o efluente butadieno purificado, e no fundo o solvente hidrocarboneto que pode ser reciclado.

[00100] De maneira preferida, as colunas de extração líquido – líquido dessa seção de separação butadieno / butenos são operadas a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1 MPa, e uma temperatura compreendida entre 20 e 60 °C.

[00101] Em um outro modo da invenção, essa etapa D3) compreende pelo menos uma destilação e uma destilação extrativa. A etapa de destilação pode ser realizada a montante ou a jusante da etapa de destilação extrativa. A destilação extrativa pode ser realizada, de maneira não limitativa, com um solvente como a N-metil – pirrolidina, o dimetil – formamida ou o acetonitrila.

[00102] As diferentes etapas de tratamento e de purificação do butadieno D1), D2), D2bis) e D3) podem evidentemente também co-tratar qualquer fluxo que compreende o butadieno eventualmente produzido por outros processos situados nas proximidades do processo, de acordo com a invenção.

Etapa E1) de tratamento dos efluentes

[00103] De acordo com a invenção, a etapa E1) de tratamento dos efluentes é alimentada pelo menos pelo refinado água / etanol / acetaldeído oriundo da etapa E2 e produz pelo menos um efluente rico em etanol, um efluente rico em acetaldeído e um efluente rico em água. Se o efluente água servida da etapa D2) ou o efluente água alcoolizada, oriundo da etapa F), ou o efluente água servida, oriundo da etapa

C2), não passarem pela etapa E2) de eliminação das impurezas e dos óleos marrons, eles poderão alimentar diretamente a etapa E1) de tratamento dos efluentes. A seção E1) é vantajosamente também alimentada por uma fração da carga etanol.

[00104] De preferência e diferentemente da técnica anterior, nenhum estiramento com perda de etanol ou acetaldeído é efetuado.

[00105] De preferência, essa etapa E1) compreende pelo menos duas seções de destilação. Uma seção de destilação, dita da água e do etanol, e uma seção de destilação dita do acetaldeído.

[00106] Esse efluente água / etanol / acetaldeído oriundo da etapa E2) e eventualmente o efluente água servida oriundo da etapa D2) alimentam essa seção de destilação do acetaldeído, na qual o acetaldeído é separado, de maneira a formar um efluente rico em acetaldeído, o resíduo dessa seção de destilação do acetaldeído que alimenta uma seção de destilação da água e do etanol, permitindo separar no topo um efluente rico em etanol e no fundo um efluente rico em água. O efluente água alcoolizada, oriundo da etapa F) e o efluente água servida oriundo da etapa C2) não contendo acetaldeído, podem alimentar diretamente essa seção de destilação da água e do etanol.

[00107] O efluente rico em etanol oriundo da etapa E1) é constituído majoritariamente de etanol. Por majoritariamente, entendem-se mais de 80 % em peso, de preferência mais de 84 % em peso. De maneira não limitativa, o efluente rico em etanol oriundo da etapa E1) pode conter impurezas como a água, o acetato de etila, o butanol e o hexanol.

[00108] As impurezas, além da água, representam menos de 10 %, de forma privilegiada menos de 5 %, de forma ainda preferencial menos de 2 % em peso do fluxo.

[00109] O efluente rico em acetaldeído oriundo da etapa E1) é constituído majoritariamente de acetaldeído e de etanol. Por majorita-

riamente, entendem-se mais de 80 % em peso, de preferência mais de 85 % em peso. De maneira não limitativa, o efluente rico em acetaldeído oriundo da etapa E1) pode conter impurezas como a água, o acetato de etila, a acetona. As impurezas diferente da água representam menos de 10 %, de forma preferenciais menos de 5 % em peso do fluxo.

[00110] Esses efluentes ricos em acetaldeído, rico em etanol e rico em água são em seguida reciclados no resto do processo, de acordo com a invenção. A fração desse efluente rica em etanol que alimenta a etapa A) é, de preferência, pelo menos de 0,7, de preferência pelo menos 0,75, de maneira muito preferida pelo menos 0,8. A fração desse efluente rico em água, alimentando essa etapa F), está vantajosamente compreendida entre 0 e 0,3, muito vantajosamente entre 0 e 0,1, mais vantajosamente compreendida entre 0 e 0,01. A fração desse efluente rico em água, alimentando essa etapa E2) de eliminação das impurezas e dos óleos marrons está vantajosamente compreendida entre 0 e 1, preferencialmente entre 0,3 e 0,6, e vantajosamente entre 0,4 e 0,5.

[00111] Em um outro modo de realização da invenção, esses efluentes ricos em acetaldeído, rico em etanol e rico em água sofrem uma etapa de purificação, antes de serem reciclados no resto do processo. Por purificação, entende-se colocar em contato esses efluentes com adsorventes como, por exemplo, carvão ativo, sílica, alumina ou ainda uma resina polimérica funcionalizada. Por exemplo, um carvão ativo permite eliminar os traços de butanol e de hexanol compreendidos no fluxo rico em etanol. Por exemplo, uma resina básica permite eliminar o ácido acético presente no efluente rico em água. Quando os adsorventes são saturados e não permitem garantir a pureza dos efluentes rica em acetaldeído, rica em etanol e rica em água, são seja eliminados, seja regenerados para serem reutilizados.

Etapa E2) de eliminação das impurezas líquidas e dos óleos marrons

[00112] De acordo com a invenção, uma etapa E2) de eliminação das impurezas e dos óleos marrons é alimentada pelo menos pelo efluente etanol / acetaldeído / água oriundo da etapa D1) e por uma fração do efluente água oriundo da etapa E1) e produzido pelo menos um refinado etanol/ acetaldeído / água, um efluente óleos marrons leves e um efluente óleos marrons pesados.

[00113] De preferência, essa etapa E2) compreende pelo menos uma seção de lavagem / contralavagem, um seção de destilação dos óleos marrons leves, e uma seção de destilação dos óleos marrons pesados.

[00114] Essa seção de lavagem / contralavagem preferencial é alimentada em um ponto intermediário por esse efluente etanol / acetaldeído / água oriundo da etapa D1), vantajosamente em mistura com o efluente água servida oriundo da etapa D2), o efluente água alcoolizada oriundo da etapa F) e o efluente água servida oriundo da etapa C2), se esta última etapa for realizada, e, de maneira preferida em mistura com uma fração do efluente água servida, oriundo da etapa D2). Esses efluentes sendo mais ricos em água que o efluente etanol / acetaldeído / água oriundo da etapa D1), sua introdução em mistura permite limitar as perdas em hidrocarboneto no refinado.

[00115] Essa seção de lavagem / contralavagem preferencial é alimentada no fundo por um efluente hidrocarboneto e no topo por uma fração do efluente água servida da etapa E1), que não compreende o etanol e o acetaldeído. O efluente hidrocarboneto e a fração do efluente água oriundo da etapa E1) são alimentados a uma temperatura, de preferência, compreendida entre 10 e 70 °C , preferencialmente entre 45 e 55 °C. Essa seção de lavagem / contralavagem produz no topo um extrato de hidrocarbonetos de lavagens carregada de uma fração

das impurezas e dos óleos marrons, e no fundo esse refinado etanol / acetaldeído / água.

[00116] Essa seção de lavagem / contralavagem é, de preferência, operada a uma pressão compreendida entre 0,1 e 0,5 MPa, preferencialmente entre 0,2 e 0,4 MPa. De preferência, o acréscimo de água para realizar a contralavagem é tal que o teor em água no refinado água / etanol / acetaldeído é superior a 30 % em peso, de maneira preferida superior a 40 % em peso.

[00117] Em um modo de realização, o contato entre as duas fases líquidas nessa seção de lavagem / contralavagem é realizado no meio de um extrator líquido – líquido. Diferentes modos de contato podem ser considerados. Podem-se citar, de maneira não limitativa, uma coluna guarneçada, uma coluna pulsada ou uma coluna compartimentada agitada. Em um outro modo de realização, o contato entre as duas fases líquidas nessa seção de lavagem / contralavagem é realizado no meio de um contactor membranário, ou uma cascata de contactores membranários. Esse modo de contato é particularmente bem adaptado ao sistema utilizado. Com efeito, as misturas água – etanol – hidrocarboneto são conhecidas para formar emulsões estáveis, que podem ser problemáticas em um extrator líquido – líquido. O contactor membranário permite gerar uma área de contato importante, favorecendo a transferência das impurezas e óleos em direção à fase hidrocarboneto, sem gerar emulsão.

[00118] Esse extrato hidrocarbonetos de lavagens alimenta essa seção de destilação dos óleos marrons leves, a qual produz como destilado esse efluente óleos marrons leves, e um resíduo hidrocarbonetos, compreendendo a fração pesada dos óleos marrons.

[00119] Esse efluente óleos marrons leves é composto de impurezas produzidas pela etapa reacional B), principalmente o dietil éter, o acetato de etila e o crotonaldeído, mas também a fração leve dos

óleos marrons, composta de impurezas em quantidade menor, dentre as quais o penteno, o isopreno, o butanal, o vinil etil éter. Esse efluente pode ser queimado para fornecer uma parte do calor necessário ao circuito de óleo quente ou às caldeiras de vapor do processo, ou destilado para recuperar um efluente dietil éter e/ou um efluente acetato de etila / crotonaldeído, que poderá ser seja valorizada, seja reciclada na seção reacional da etapa B) para ser retransformada.

[00120] Esse resíduo hidrocarbonetos contém essencialmente os hidrocarbonetos que servem para a lavagem, mas também a fração, a mais pesada dos óleos marrons. Para evitar o acúmulo dos óleos marrons pela reciclagem do efluente hidrocarbonetos em direção ao extrator líquido – líquido, uma fração desse resíduo hidrocarbonetos é tratada nessa seção de destilação dos óleos pesados, consistindo em uma coluna para destilar, a qual produz um destilado hidrocarbonetos composto no essencial de hidrocarbonetos com ainda alguns traços de óleos marrons e, como resíduo, esse efluente óleos marrons, compreendendo mais de 80 %, preferencialmente mais de 85 % de hidrocarbonetos, assim como os óleos marrons os mais pesados. A fração desse efluente hidrocarbonetos enviada para essa seção de destilação dos óleos está compreendida entre 5 e 30 % da vazão total desse resíduo hidrocarbonetos, e, preferencialmente, entre 10 e 20 %. O destilado hidrocarbonetos é misturado à fração do resíduo hidrocarbonetos que não foi tratado nessa seção de destilação dos óleos pesados, a fim de formar o efluente hidrocarbonetos, alimentando essa seção de lavagem /contralavagem.

[00121] Esse efluente, que representa, de preferência, entre 0,1 e 20 % da carga dessa seção de destilação dos óleos pesados, preferencialmente entre 0,3 e 5 %, pode ser queimado para fornecer uma parte do calor necessário ao circuito de óleo quente ou às caldeiras com vapor do processo. Um fornecimento de hidrocarbonetos equiva-

lente às perdas no fundo dessa seção de destilação dos óleos pesados é necessário para manter a vazão de lavagem constante. Essa coluna é regulada, de maneira a manter constante a concentração em óleos marrons no circuito de reciclagem dos hidrocarbonetos (circuito efluente hidrocarbonetos / efluente hidrocarbonetos de lavagem).

[00122] Os efluentes óleos marrons e pesados são eliminados do processo.

[00123] O efluente etanol / acetaldeído / água oriundo da etapa D1) compreende, principalmente, o etanol, o acetaldeído, a água, mas também impurezas, tais como o dietil éter, o acetato de etila e os óleos marrons, tais como definidas anteriormente. Essas impurezas poderão se acumular, se elas forem reenviadas em direção às etapas reacionais A) e B) no meio do corte de destilação rica em acetaldeído e/ou do corte de destilação rica em etanol e que elas são apenas parcialmente convertidas nas seções reacionais das etapas A) e B). A etapa E2) permite recuperar uma parte dessas impurezas, antes da etapa E1) de tratamentos dos efluentes, o que permite evitar a desmistura dos óleos marrons no meio das colunas a destilar, simplificar o esquema de destilação, e obter, ao final da etapa E1), um efluente etanol, um efluente acetaldeído e um efluente água de maior pureza em relação à técnica anterior.

[00124] A lavagem do efluente etanol / acetaldeído / água oriunda da etapa D1) com um efluente de hidrocarbonetos arrasta determinadas impurezas, enquanto que a contralavagem do fluxo de hidrocarbonetos arrasta uma parte das impurezas e dos óleos marrons com uma fração do efluente água oriundo da etapa E1), de maneira a limitar qualquer perda em acetaldeído e em etanol.

[00125] De maneira surpreendente, a requerente descobriu que era possível obter uma separação de fase líquido – líquido, acrescentando determinados hidrocarbonetos ao resíduo etanol / acetaldeído oriundo

da etapa D1). Esse resultado é surpreendente, pois o resíduo etanol /acetaldeído, oriundo da etapa, é muito rico em etanol e acetaldeído que são miscíveis em qualquer proporção com os hidrocarbonetos. Por uma seleção adequada de hidrocarboneto, a requerente descobriu que era possível obter uma separação de fase líquida – líquida, e, portanto, realizar uma extração líquido – líquido para eliminar uma parte das impurezas contidas no efluente etanol / acetaldeído / água oriundo da etapa D1). Esse efluente hidrocarboneto pode conter hidrocarbonetos saturados e/ou insaturados e/ou aromáticos, de preferência hidrocarbonetos saturados. Esse efluente hidrocarboneto é vantajosamente constituído de uma mistura de hidrocarbonetos, tendo entre 6 e 40 átomos de carbono, de preferência entre 10 e 20 átomos de carbono. De maneira não limitativa, esse efluente hidrocarboneto pode ser um corte óleo combustível ou querosene dessulfurado ou ainda um corte de hidrocarbonetos produzido por uma unidade de tipo Fischer-Tropsch.

[00126] O acréscimo de água no meio da seção de lavagem / contralavagem permite um melhor funcionamento do processo de eliminação das impurezas e óleos marrons, de acordo com a invenção.

[00127] O processo, de acordo com a invenção, evita assim a purificação regular de etanol, a fim de evitar o acúmulo dos óleos marrons, o que permite melhorar os desempenhos globais do processo.

Etapas F) de lavagem com água dos subprodutos gasosos

[00128] De acordo com a invenção, uma etapa F) de lavagem com água é alimentada pelo efluente subprodutos gasosos oriundo da etapa D1), assim como por uma fração do efluente rico em água oriunda dessa etapa E1) e produz pelo menos um efluente água alcoolizada.

[00129] O objetivo dessa etapa F é de recuperar, a pequena fração de etanol arrastada nesse efluente subprodutos gasosos oriundo da etapa D1), a fim de melhorar o rendimento global do processo.

[00130] A quantidade de água oriunda dessa etapa E1) necessária

nessa etapa F), de acordo com a invenção, é muito pequena, contrariamente àquela necessária na técnica anterior, pois o efluente vapor oriundo da etapa B) foi lavado na etapa D1) com um fluxo etanol, contendo pouco ou nenhum acetaldeído. Resta, portanto, nesse fluxo que uma pequena fração de etanol, facilmente recuperada com uma pequena quantidade de água, em comparação com a quantidade de água, que teria sido necessária, se houvesse traços de acetaldeído no efluente subprodutos gasosos oriundo da etapa D1).

[00131] A água carregada em etanol, após a lavagem é estirada dessa etapa F) e constitui o efluente água alcoolizada. Ela alimenta, de preferência, a etapa E1, diretamente na seção de destilação água – etanol, sem sobrecarregar a seção de destilação do acetaldeído. Em um outro modo da invenção, ela alimenta, de preferência, a etapa E2) de eliminação das impurezas e dos óleos marrons.

[00132] O processo, de acordo com a invenção, permite, portanto, minimizar a vazão dos efluentes a tratar na etapa de tratamento dos efluentes. Ele permite, por outro lado, reduzir ao máximo as perdas em butadieno, permitindo recuperar mais de 98 %, preferencialmente mais de 99 % do butadieno produzido ao final das etapas reacionais nesse efluente butadieno purificado.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[00133] A figura 1 representa, de maneira esquemática e não limitativa, um arranjo do processo, de acordo com a invenção.

[00134] Uma fração do efluente etanol oriundo da seção de destilação 71 é enviada pelo conduto 1, em direção à seção reacional 2, ou uma parte do etanol é convertida principalmente em acetaldeído e em hidrogênio. O efluente dessa seção reacional é enviado pelo conduto 3 para a seção de separação 4.

[00135] A seção de separação 4 permite separar um efluente hidrogênio 5 comprimido na seção 6, e um efluente etanol / acetaldeído,

que é separado em duas frações, uma que alimenta, pelo conduto 52, a seção reacional 18, a outra enviada para a seção de lavagem 8 pelo conduto 50, a fim de lavar o efluente hidrogênio comprimido 7. O efluente hidrogênio comprimido é também lavado com uma fração do efluente etanol 49 oriundo da seção de destilação 71 e evacuado como efluente hidrogênio purificado pelo conduto 10. Esse conjunto é descrito mais particularmente figura 2.

[00136] A seção reacional 18 é alimentada pelo efluente acetaldeído oriundo da seção de destilação 71 pelo conduto 17, pelo efluente etanol / acetaldeído que serviu para a lavagem do hidrogênio que vem pelo conduto 51, e pelo efluente etanol / acetaldeído alimentado pelo conduto 52, a partir da seção de separação 4. O efluente da seção reacional 18 é enviado para a seção de separação 20 pelo conduto 19, para ser separado em um efluente gasoso 21 e um efluente líquido 31.

[00137] O efluente gasoso 21 é comprimido na seção 22. Ele alimenta via o conduto 23 uma seção de lavagem 24, na qual é lavado por colocação em contato com a carga etanol 15. Esse conjunto é mais particularmente descrito na figura 3. O efluente gasoso comprimido e lavado alimenta pelo conduto 26 uma seção de lavagem com água 27, na qual é lavado com uma fração do efluente água 53 oriundo da seção de destilação 71. A água carregada em etanol, após a lavagem é enviada pelo conduto 30 para a seção de destilação 71, diretamente na coluna de separação água – etanol, sem sobrecarregar a coluna acetaldeído. O efluente vapor lavado na seção 27 é estirado pelo conduto 28.

[00138] O efluente líquido oriundo do separador 20, enviado pelo conduto 31 é misturado ao líquido de fundo de lavagem 24 que chega pelo conduto 25. A mistura é enviada à destilação 32, que vai separar no topo um corte butadieno e no fundo uma mistura que compreende a água, o etanol, o as impurezas. O corte butadieno é enviado pelo con-

duto 33 para uma lavagem com água 35, destinada a eliminar as impurezas polares e especialmente o acetaldeído. A água de lavagem, que é a água limpa, é introduzida pelo conduto 36. A água carregada em acetaldeído é reenviada pelo conduto 37 para a seção de destilação 71.

[00139] O efluente butadieno pré-purificado é enviado pelo conduto 38 para uma seção de secagem 54, a fim de eliminar qualquer traço de água. O efluente butadieno seco 56 alimenta uma destilação criogênica 57 e a água é evacuada pelo conduto 55. Esse conduto é descrito mais em detalhes na figura 4. Os produtos leves saem no topo da seção de destilação criogênica a -35°C pelo conduto 58, com uma perda muito pequena em butadieno. O corte butadieno sai pelo conduto 59 e chega em uma seção de extração líquido-líquido 60. O funcionamento dessa extração é descrito mais detalhadamente na figura 5.

[00140] O efluente butadieno purificado sai dessa extração pelo conduto 62, com uma pureza satisfatória para as especificações atuais (mais de 99,5%), as impurezas residuais sendo principalmente butenos. Os butenos separados nessa seção (compreendendo uma pequena quantidade de butadieno) saem da unidade pelo conduto 61.

[00141] O resíduo etanol / acetaldeído, profundo de fundo da destilação 32, é enviado pelo conteúdo 34 em direção à seção 63 de lavagem / contralavagem aos hidrocarbonetos pesados, levados pelo conduto 69 e com água reciclada levada pelo conduto 64. Os hidrocarbonetos pesados de lavagem, carregados em impurezas, saem pelo conduto 65 e alimentam a seção de regeneração 66, das quais vão sair os hidrocarbonetos pesados 69 que retornam à lavagem, uma fração leve 67, contendo, em particular, o dietil éter e etil acetato, mais alguns óleos marrons leves. Sai também um corte pesado 68, contendo óleos marrons pesados e uma pequena parte dos hidrocarbonetos de lavagem. O funcionamento das seções 63 e 66 é descrito mais em

detalhes na figura 6.

[00142] O líquido de fundo da seção de lavagem / contralavagem 63, contendo, ao mesmo tempo, o resíduo etanol / acetaldeído 34 livre de suas impurezas, tendo grandes afinidades com hidrocarbonetos pesados 69 e a água de lavagem 64, é enviado pelo conduto 70 para a seção de destilação 71. Essa seção permite separar uma fração acetaldeído enviada pelo conduto 17 para a seção reacional 18, uma fração etanol enviada, em parte, em direção à seção reacional 2 pelo conduto 1 e, em parte, para a lavagem 8 pelo conduto 49, e uma fração água, contendo um pouco de ácido acético, parcialmente reciclada em direção à lavagem 27 pelo conduto 53 e a lavagem 63 pelo conduto 64, o resto da água sendo purificado fora da unidade pelo conduto 72. O funcionamento dessa seção é descrito em detalhes na figura 7.

[00143] A figura 2 representa, de maneira esquemática e não limitativa, a separação do efluente da seção reacional 2 e a etapa de tratamento do hidrogênio.

[00144] O efluente da seção reacional 2 alimenta pelo conduto 3 um recipiente 401, permitindo separar um efluente hidrogênio 5 e uma fase líquida 402. O efluente hidrogênio 5 é comprimido pelo compressor 601. O efluente hidrogênio comprimido é em seguida enviado pelo conduto 602 para um trocador de calor 603 que vai resfriar o gás com o auxílio de uma unidade fria 604. O efluente hidrogênio comprimido sai do trocador de calor 603 pelo conduto 7 e entra no fundo da coluna de lavagem adiabática 805 e vai ser lavado por dois líquidos refrigerados à baixa temperatura.

[00145] A fase líquida 402 é bombeada pela bomba 403 a uma pressão mais elevada para formar o efluente etanol / acetaldeído 404. A fração do efluente etanol / acetaldeído 50 é resfriada pelo trocador de calor 806 com o auxílio de um produto refrigerante 807 que pode ser, por exemplo, o propano. O líquido sai de 806 pelo conduto 808,

antes de entrar na coluna 805 em um nível intermediário entre o topo e o fundo da coluna.

[00146] A fração do efluente etanol oriundo da seção de destilação 71 é levada pelo conduto 49 a um primeiro trocador de calor 801, permitindo resfriar o etanol de 49 e aquecer o hidrogênio que sai da coluna 805 pelo conduto 809. Na saída desse trocador, o efluente hidrogênio purificado, aquecido, é saído do processo pelo conduto 10, e o etanol resfriado é enviado pelo conduto 802 em direção ao trocador 803 para resfriá-lo mais, com o auxílio de um produto refrigerante 810, que pode ser, por exemplo, o propano. O etanol é enviado pelo conduto 804 na coluna 805. O efluente líquido de fundo de coluna 805 é enviado pelo conduto 51 para a seção reacional 18, em mistura com a fração 52 do efluente etanol / acetaldeído 404.

[00147] A figura 3 representa, de maneira esquemática e não limitativa, a separação do efluente da seção reacional 18 e uma parte da etapa de tratamento do efluente butadieno.

[00148] O efluente 19 da seção reacional 18 alimenta um separador 2001 no qual um efluente butadieno 21 e uma fase líquida 2002 são separados. O efluente butadieno é comprimido em um compressor 2202, o efluente vapor comprimido 2203 sendo em seguida resfriado em um trocador 2204 por uma utilidade fria 2205.

[00149] O efluente vapor comprimido e resfriado 23 alimenta a coluna de lavagem adiabática 2404, onde vai ser lavado pela carga etanol 15, previamente resfriada no trocador de calor 2401 por um produto refrigerante que chega pelo conduto 2402. A carga etanol previamente resfriada chega pelo conduto 2403 na coluna 2404. Recupera-se no topo da coluna um efluente vapor comprimido e lavado 26 e no fundo o líquido de fundo de lavagem 25.

[00150] O líquido de fundo de lavagem 25 é misturado com a fase líquida 2002 que foi previamente bombeada pela bomba 2003 e que

chega pelo conduto 31. A mistura de 25 e 31 contém a totalidade do butadieno produzido, e é enviada para a seção 32.

[00151] A figura 4 representa, de maneira esquemática e não limitativa, a secagem do butadieno sobre peneira.

[00152] O efluente butadieno pré-purificado chega pelo conduto 38 para ser secado, e passa pela válvula aberta 5402-1 ou 2, depois pela peneira de secagem contida no recipiente 5403-1 ou 2. O butadieno seco sai do recipiente 5403-1 ou 2, através da válvula aberta 5404-1 ou 2, depois pelo conduto 5405-1 ou 2 e, enfim, enviado para a destilação criogênica pelo conduto 56.

[00153] O fluxo de hidrogênio chega pelo conduto 10, é aquecido no trocador de calor 5406 por troca com um meio de aquecimento 5407, que pode ser, por exemplo, o óleo quente.

[00154] À saída do trocador de calor 5406, o fluxo de hidrogênio quente é enviado pelo conduto 5407-2 ou 5407-1 em direção à válvula aberta 5408-2 ou 1, e de lá para o recipiente em regeneração 5403-2 ou 1. À saída do recipiente 5403-2 ou 1, o gás quente carregado em água passa pela válvula aberta 5409-2 ou 1, depois pelo conduto 5410-2 ou 1, pelo conduto 5411, depois o trocador de calor 5412, onde é resfriado e a água condensada com o auxílio da água de resfriamento que chega pelo conduto 5413. O gás pode ser resfriado também por um aero-refrigerante. O gás resfriado na saída de 5412 é enviado através do conduto 5414 em direção ao separador 5415, ou onde a água condensada é separada, e enviada para fora da unidade pelo conduto 55. A água condensada contém uma parte do etanol contido no fluxo 10, ela pode eventualmente ser enviada para a seção 71, para recuperar o etanol.

[00155] A figura 5 representa, de maneira esquemática e não limitativa, a purificação do butadieno com o auxílio de um solvente polar, por exemplo, o DMSO (dimetil sulfóxido).

[00156] O efluente butadieno seco alimenta pelo conduto 59 uma primeira coluna de extração 6001, na qual um fluxo de solvente polar, que pode ser, por exemplo, o DMSO, chega no topo pelo conduto 6002. No fundo, um solvente hidrocarboneto, tal como um pentano, ou o ciclo-hexano é alimentado pelo conduto 6003.

[00157] No fundo da coluna 6001, o solvente polar e o butadieno dissolvido saem pelo conduto 6004, são bombeados pela bomba 6005, e são enviados no topo da coluna 6007 pelo conduto 6006. Uma maior quantidade de solvente hidrocarboneto é injetada no fundo da coluna 6007 pelo conduto 6049, a fim de tirar o butadieno do solvente polar. No fundo de 6007, o solvente polar livre do butadieno sai pelo conduto 6008 e é bombeado pela bomba 6009, depois enviado para a coluna 6001 pelo conduto 6002.

[00158] No topo da coluna, o butadieno dissolvido nos hidrocarbonetos é enviado pelo conduto 6030 para o trocador de calor 6031, onde é aquecido por troca indireta com o fundo da coluna 6033. Na saída do trocador de calor 6031, a mistura butadieno-solvente é alimentada na coluna 6033 pelo conduto 6032.

[00159] Essa coluna 6033 é provida de um dispositivo 6042, permitindo aquecer e remexer o fundo da coluna, com o auxílio de um meio de aquecimento 6043, que pode ser, por exemplo, do vapor d'água à baixa pressão. No topo de coluna, o vapor de topo que sai pelo conduto 6034 é resfriado e totalmente condensado no trocador de calor 6035, utilizando uma unidade fria 6036. Na saída do trocador de calor 6035, o líquido condensado escoar no recipiente 6038 pelo conduto 6037. O líquido é, em seguida, enviado pelo conduto 6039 em direção à bomba 6040. Uma parte do líquido é enviada como refluxo à coluna 6033 pelo conduto 6041, o resto, que constitui o efluente butadieno purificado é enviado fora do processo pelo conduto 62.

[00160] O fundo da coluna 6033, que é o solvente hidrocarboneto, é

enviado pelo conduto 6044 à bomba 6045. Na saída da bomba 6045, o solvente é enviado pelo conduto 6046 para o trocador de calor 6033. Na saída do trocador de calor 6031, o solvente é enviado pelo conduto 6047 ao trocador de calor 6048, para acabar o resfriamento com o auxílio de uma unidade fria 6049. Na saída do trocador 6048, o solvente é enviado à coluna de lavagem 6007 pelo conduto 6049.

[00161] No topo da coluna 6001 sai uma mistura solvente hidrocarboneto e butenos, com uma pequena perda em butadieno. Essa mistura é enviada ao trocador de calor 6011, onde é aquecida por troca indireta com o fundo da coluna 6013. Na saída do trocador de calor 6011, a mistura buteno-solvente alimenta a coluna 6013 pelo conduto 6012. Essa coluna 6013 é provida de um dispositivo 6022, permitindo aquecer e misturar o fundo da coluna com o auxílio de um meio de aquecimento 6023, que pode ser, por exemplo, o vapor d'água à baixa pressão. No topo da coluna, o vapor de topo que sai pelo conduto 6014 é resfriado e totalmente condensado no trocador de calor 6015, utilizando uma unidade fria 6016. Na saída do trocador de calor 6015, a mistura parcialmente condensada é alimentada no recipiente 6018 pelo conduto 6017. As fases gasosa e líquida são separadas nesse recipiente 6018. A fase líquida do recipiente é enviada pelo conduto 6019 para a bomba 6020, depois enviado como refluxo à coluna 6013 pelo conduto 6021. A fase vapor, constituída essencialmente de butenos e de um pouco de butadieno, sai do processo pelo conduto 61 para servir, por exemplo, de combustível.

[00162] O fundo da coluna 6013, que é o solvente hidrocarboneto, é enviado pelo conduto 6024 à bomba 6025. Na saída da bomba 6025, o solvente é enviado pelo conduto 6026 ao trocador de calor 6011, onde é resfriado por troca indireta de calor com a carga da coluna 6013. Na saída do trocador de calor 6011, o solvente é enviado pelo conduto 6027 ao trocador de calor 6028, para acabar o resfriamento com o au-

xílio de uma unidade fria 6029. Na saída do trocador 6028 o solvente é enviado à coluna de lavagem 6001 pelo conduto 6003.

[00163] A figura 6 representa, de maneira esquemática e não limitativa, a extração das impurezas pouco polares e óleos marrons por lavagem / contralavagem.

[00164] O resíduo etanol /acetaldeído 34 alimenta a coluna de lavagem 6301. O solvente hidrocarbonetos pesados (que pode ser, por exemplo, corte óleo combustível ou querosene dessulfurado ou um corte produzido por uma unidade tipo Fischer-Tropsh) é alimentado no fundo da coluna 6301 pelo conduto 69, enquanto que uma fração do efluente água 64 alimenta a coluna 6301 no topo de coluna.

[00165] O efluente hidrocarbonetos pesados de lavagem é estirado no topo da coluna 6301, pelo conduto 65 e é enviado na seção 66 para ser regenerado. Ele é pré-aquecido no trocador de calor 6601 por troca com o fundo da coluna 6603. À saída do trocador 6601, o efluente hidrocarbonetos pesados de lavagem pré-aquecida é enviado pelo conduto 6602 para a coluna 6603.

[00166] Essa coluna 6603 é provida de um dispositivo 6612, permitindo aquecer e remexer o fundo da coluna com o auxílio de um meio de aquecimento 6613, que pode ser, por exemplo, o óleo quente. No topo da coluna, o vapor de topo que sai pelo conduto 6604 é resfriado e totalmente condensado no trocador de calor 6605, utilizando uma unidade fria 6606. Na saída do trocador de calor 6605, o líquido condensado escoar no recipiente 6608 pelo conduto 6607. O líquido é, em seguida, enviado pelo conduto 6609 para a bomba 6610. Uma parte do líquido é enviada como refluxo à coluna 6603 pelo conduto 6611, o resto é enviado fora da unidade pelo conduto 67.

[00167] O fundo da coluna 6603 é enviado pelo conduto 6614 à bomba 6615. Uma fração do líquido na saída da bomba 6615 é enviada pelo conduto 6618 para uma outra coluna para destilar 6619. A fra-

ção restante é enviada pelo conduto 6616 para o trocador 6601, que vai permitir resfriar o líquido de fundo 6616 por troca indireta com a carga 65 da coluna 6603. O líquido de fundo resfriado do trocador 6601 pelo conduto 6617 para ser enviado no trocador de calor 6637.

[00168] A coluna de purificação 6619 provida de um dispositivo 6630, permitindo aquecer e remexer o fundo da coluna com o auxílio de um meio de aquecimento 6631, que pode ser, por exemplo, o óleo quente. No topo da coluna, o vapor de topo que sai pelo conduto 6620 é resfriado e totalmente condensado no trocador de calor 6621, utilizando uma unidade fria 6622. Na saída do trocador de calor 6621, o líquido condensado escoar no recipiente 6624 pelo conduto 6623. O líquido é, em seguida, enviado pelo conduto 6625 para a bomba 6626. Uma parte do líquido é enviada como refluxo à coluna 6619 pelo conduto 6628, o resto é enviado pelo conduto 6629 em direção ao trocador 6637 em mistura com o fundo da coluna 6603 onde é resfriado com o auxílio de uma unidade fria 6638. Os hidrocarbonetos na saída de 6637 são enviados pelo conduto 69 para a coluna de lavagem 6301.

[00169] O topo de coluna 6619 é composto no essencial de hidrocarbonetos pesados com ainda alguns traços de "óleo negro". Um fornecimento equivalente de hidrocarbonetos pesados (não representado) é necessário para manter a vazão de lavagem constante.

[00170] O líquido de fundo da coluna 6619 sai pelo conduto 6631 e é bombeado pela bomba 6632, depois enviado pelo conduto 6633 para um trocador de calor 6634, onde é resfriado por um fluido 6635, para sair do processo pelo conduto 68. Ele poderá em seguida servir, por exemplo, de combustível. O fluido 6635 pode ser a água de resfriamento, é possível também utilizar o ar com um aero-refrigerante, ou utilizar para esse fluido 6635 um fluxo da unidade que deve ser aquecido.

[00171] A figura 7 apresenta um arranjo possível para a seção de destilação 71.

[00172] A mistura etanol / acetaldeído / água / impurezas polares oriundo da lavagem 63 é levado pelo conduto 70 em direção à seção de destilação 71. Esse fluxo é misturado com a água de lavagem carregada em acetaldeído que chega pelo conduto 37 da seção de lavagem 35. A mistura desses dois fluxos é aquecida por troca térmica indireta contra o fluxo 7133 no trocador de calor 7101. A saída desse trocador é levada à coluna 7103 pelo conduto 7102. O topo da coluna que sai pelo conduto 7104 é totalmente condensado no trocador de calor 7105 por troca com uma unidade fria 7106. A saída do trocador 7105 é levada pelo conduto 7107 para o balão de refluxo 7108. O líquido desse balão sai pelo conduto 7109 em direção à bomba 7110, que envia um refluxo para a coluna 7103 pelo conduto 7111 e um destilado (efluente rico em acetaldeído) pelo conduto 17 em direção à seção reacional 18. Esse destilado comporta principalmente a acetaldeído, mas também a água, o etanol e outras impurezas leves (dietil éter, butanal, acetona, etil acetato, etc).

[00173] A coluna 7103 é remexida com o auxílio do trocador 7112 com, por exemplo, o vapor baixa pressão que chega pelo conduto 7113. O produto de fundo da coluna 7103, contendo principalmente a água, o etanol, um pouco de butanol, o ácido acético e algumas outras impurezas saem pelo conduto 7114, depois é enviado com o auxílio da bomba 7115 pelo conduto 7116 para a coluna 7118. A água de lavagem de seção de lavagem 27, carregada em etanol chega pelo conduto 30 e é misturada com o produto de fundo de 7103 que chega pelo conduto 7116. A mistura é enviada pelo conduto 7117 em direção à coluna 7118.

[00174] O topo da coluna 7118 sai pelo conduto 7119, depois é totalmente condensado pelo trocador de calor 7120 com o auxílio de

uma utilidade fria 7121. A saída do trocador 7120 é levada pelo conduto 7122 para o balão de refluxo 7123. O líquido desse balão sai pelo conduto 7124 em direção à bomba 7125, que envia um refluxo em direção à coluna 7118 pelo conduto 7126 e um destilado pelo conduto 7127, em parte em direção à seção reacional 2 pelo conduto 1, a outra parte em direção à lavagem 8 pelo conduto 49 (efluente rico em etanol). O ajuste da razão entre essas duas destinações permite ajustar a razão etanol / acetaldeído à entrada do reator da seção 18. Esse destilado comporta principalmente o etanol, mas também a água, um pouco de butanol, e algumas outras impurezas.

[00175] A coluna 7118 é remexida com o auxílio do trocador 7128 com, por exemplo, do vapor baixa pressão que chega pelo conduto 7129. O produto de fundo da coluna 7118 (efluente rico em água) contendo principalmente água, e um pouco de ácido acético sai pelo conduto 7130, é enviado com o auxílio da bomba 7131 pelo conduto 7132 para o trocador de calor 7101 onde é resfriado por troca indireta com a carga da coluna 7103. O produto sai de 7101 pelo conduto 7133 e é resfriado no trocador 7134 com o auxílio de uma unidade fria 7135. Na saída do trocador, uma parte da água é enviada pelo conduto 64 para a lavagem 63 e pelo conduto 53 para a lavagem 27, o resto é purificado pelo conduto 72 ao exterior da unidade.

EXEMPLOS

[00176] Os exemplos seguintes são baseados em simulações de processos, considerando-se as reciclagens dos fluxos, e integrando dados termodinâmicos escorados em pontos experimentais (dados de equilíbrio líquido – vapor binários e coeficientes de divisão líquido - líquido). Em cada um dos exemplos, a vazão de carga é ajustada, de maneira a se obter uma produção anual de 150 kt/an de um butadieno que tem uma pureza compreendida entre 99,5 e 100% em peso (em adequação com a utilização atual do produto), com uma duração de

funcionamento anual do processo de 8000 h.

Exemplo 1 – Processo de produção de butadieno, segundo a técnica anterior

1.1 – Etapa de tratamento do hidrogênio

[00177] A fase gás na saída do reator de conversão do etanol em acetaldeído, que representa uma vazão de 10 t/h, compreende o hidrogênio coproduzido pela reação, do etanol e do acetaldeído. É importante limitar ao máximo as perdas em etanol e acetaldeído, a fim de maximizar o rendimento global do processo. A lavagem da fase gás pela água permite recuperar 95,5% em peso de acetaldeído e etanol contidos nessa fase gás.

[00178] Esse objetivo de lavagem é atingido, utilizando-se 50 t/h de água. Essas 50 toneladas em t de água podem ser unicamente de água limpa, de fonte externa ao processo, ou ser em parte água reciclada proveniente do processo. A perda em etanol no efluente hidrogênio purificado é de 31 kg/h.

[00179] A utilização de água reciclada permite minimizar o consumo de água própria, mas, por efeito de reciclagem, vai levar o ácido acético no máximo 40 t/h de água reciclada pode ser utilizada. O consumo de água "limpa" será, portanto, no mínimo, de 10 t/h. Essas 10 a 50 t/h de água representam elas sozinhas entre 35 e 70% do fluxo de água tratado no conjunto do esquema processo da técnica anterior.

[00180] Quer a água de lavagem provenha em parte de água reciclada ou totalmente água limpa, a vazão e água que entra na seção de destilação água / etanol / acetaldeído se eleva a 142 t/h.

1.2 – Etapa de primeira separação do butadieno, alternativa 1

[00181] O efluente vapor da etapa de conversão em butadieno é comprimido, depois lavado pela colocação em contato com o efluente etanol / acetaldeído oriundo do reator de conversão do etanol em acetaldeído, previamente resfriado a 35 °C. A lavagem desse efluente va-

por esse efluente etanol / acetaldeído permite recuperar a quase totalidade do butadieno (99,988%) compreendido nesse efluente vapor, antes da lavagem. O efluente vapor na saída de lavagem forma o efluente gás lavado. Ele compreende os subprodutos reacionais (etileno, etano, etc...), mas também o etanol e o acetaldeído.

[00182] Esse efluente gás lavado é em seguida lavado com água reciclada para recuperar o acetaldeído e o etanol. É necessário empregar 12,7 t/h de água para recuperar o conjunto do acetaldeído e do etanol.

1.3- Etapa de primeira separação do butadieno, alternativa 2

[00183] Esse exemplo se diferencia do exemplo precedente pelo fato de o efluente etanol / acetaldeído oriundo do reator de conversão do etanol em acetaldeído é previamente resfriado a 14 °C, antes de ser utilizado para lavar o efluente vapor da etapa de conversão em butadieno previamente comprimido.

[00184] A diminuição da temperatura do efluente etanol / acetaldeído permite recuperar a integralidade do butadieno compreendido nesse efluente vapor e reduzir a quantidade de etanol e de acetaldeído arrastada no efluente gás lavado.

[00185] Esse efluente gás lavado é, em seguida, lavado com água reciclada para recuperar o acetaldeído e o etanol. É necessário empregar 8,5 t/h de água para recuperar o conjunto de acetaldeído e do etanol.

Exemplo 2 - Processo de produção de butadieno, de acordo com a invenção

2.1 – Etapa de tratamento do hidrogênio

[00186] A fase gás em saída do reator de conversão do etanol em acetaldeído é lavada, após compressão, com uma fração do efluente etanol oriundo da etapa de tratamento dos efluentes. A fase gás lavada forma o efluente hidrogênio purificado. A perda em etanol no e-

fluente hidrogênio purificado é de 32 kg / h, similar à perda de 31 kg / h de acetaldeído no esquema da técnica anterior.

[00187] A lavagem com o etanol reciclado no lugar de água permite reduzir de 50 t/h a vazão de água na entrada da seção de destilação água / etanol / acetaldeído, que é, portanto, reduzida a 91 t/h. Isto representa um ganho de 35% sobre a vazão de água que circula no conjunto do esquema processo, e, em particular, nas colunas da seção de destilação. Esse ganho se traduz por uma baixa do nível dos investimentos e do consumo das utilidades sobre toda a seção de recuperação do etanol e de acetaldeído.

2.2. Etapa de primeira separação do butadieno, alternativa 1.

[00188] Nesse exemplo, o efluente vapor da etapa de conversão em butadieno é comprimido, depois lavado por colocação em contato com a carga etanol do processo de conversão. O efluente gás na saída de lavagem forma o efluente gás lavado.

[00189] Essa carga etanol tem a seguinte composição: 93,3% em peso de etanol e 6,7% de água, sem traço mensurável de impurezas. Ela alimenta a coluna de lavagem a uma temperatura de 35 °C. Essa lavagem permite recuperar 99,8% de butadieno compreendido nesse efluente vapor. O efluente gás lavado está isento de acetaldeído, contrariamente aos exemplos, segundo a técnica anterior.

[00190] O efluente gás lavado é, em seguida, lavado com água reciclada para recuperar o etanol. É necessário empregar 3,2 t/h para recuperar o conjunto do etanol, seja bem menos que nos exemplos, segundo a técnica anterior.

2.3. Etapa de primeira separação do butadieno, alternativa 2.

[00191] Esse exemplo se diferencia do precedente pelo fato de a carga etanol ser previamente resfriada a 14 °C, antes de ser utilizada para a lavagem do efluente vapor da etapa de conversão em butadieno previamente comprimido. Essa lavagem permite recuperar a totali-

dade do butadieno compreendido nesse efluente vapor.

[00192] O efluente gás lavado, isento de acetaldeído, é, em seguida, lavado com água reciclada para recuperar o etanol. É necessário empregar 0,4 t/h de água para recuperar o conjunto do etanol, seja mais de 20 vezes menos do que a técnica anterior.

[00193] A diminuição da vazão de água requerida para a lavagem permite reduzir de 13% a vazão de água na entrada da etapa de tratamento dos efluentes, reduzindo, por conseguinte, o tamanho dos equipamentos de separação e seu consumo energético.

[00194] Essa variante privilegiada da invenção, utilizando a carga etanol em relação ao emprego de uma ligação do efluente etanol reduzido da etapa de tratamento dos efluentes permite reduzir a vazão de fluxo que lava o corte butadieno. A vazão em etanol é, então, reduzida até 16%.

2.4. Etapa de primeira separação do butadieno, alternativa 3

[00195] Nesse exemplo, o efluente vapor da etapa de conversão em butadieno é comprimido, depois lavado pela colocação em contato com uma fração do efluente etanol oriundo da etapa de tratamento dos efluentes. O efluente gás na saída de lavagem forma o efluente gás lavado.

[00196] Esse efluente etanol oriundo da etapa de tratamento dos efluentes tem a seguinte composição: 84% em peso em etanol e 16% de água sem traço mensurável de impurezas. Ele alimenta a coluna de lavagem a uma temperatura de 35 °C . Essa lavagem permite recuperar a totalidade do butadieno compreendido nesse efluente vapor. O efluente gás lavado está isento de acetaldeído, contrariamente aos exemplos, conforme a técnica anterior.

[00197] O efluente gás lavado é em seguida lavado com água reciclada para recuperar o etanol é necessário empregar 2,8 t/h de água para recuperar o conjunto do etanol, seja bem menos do que nos

exemplos conforme a técnica anterior.

2.5 Etapa de primeira separação do butadieno, alternativa 4

[00198] Esse exemplo se diferencia do precedente pelo fato de a fração do efluente etanol oriundo da etapa de tratamento dos efluentes ser previamente resfriada a 14 °C, antes de ser utilizada para a lavagem do efluente vapor da etapa de conversão em butadieno previamente comprimido. Essa lavagem permite recuperar a totalidade do butadieno compreendido nesse efluente vapor.

[00199] O efluente gás lavado, isento de acetaldeído, é, em seguida, lavado com água reciclada para recuperar o etanol. É necessário empregar 0,4 t/h de água para recuperar o conjunto etanol, seja mais de 20 vezes menos que a segunda técnica anterior.

[00200] A diminuição da vazão de água requerida para a lavagem permite reduzir de 13% a vazão de água na entrada da etapa de tratamento dos efluentes, reduzindo, por conseguinte o tamanho dos equipamentos de separação e seu consumo energético.

2.6 - Etapa de separação posterior do butadieno

[00201] O efluente butadieno purificado, oriundo da etapa de primeira purificação do butadieno, alimenta uma seção de secagem, por passagem sucessiva sobre uma alumina, depois sobre uma zeolita 4A, a fim de abater a totalidade da água eventualmente presente nesse efluente butadieno purificado. O efluente da seção de secagem forma o efluente butadieno seco. Esse efluente butadieno seco alimenta em seguida uma coluna de destilação criogênica, operada com uma pressão no topo de 0,35 MPa, uma temperatura de fundo de 34 °C e uma temperatura de topo de -33 °C.

[00202] O resíduo de destilação, denominado efluente butadieno, alimenta enfim uma seção de extração líquido – líquido, utilizando o DMSO e o ciclo-hexano.

[00203] Uma primeira coluna de lavagem é alimentada no topo por

260 toneladas /h de DMSO e no fundo por 52 t/h de ciclo-hexano. Essa primeira coluna compreende 20 estágios teóricos de lavagem. O produto de fundo da primeira coluna é enviado para uma segunda coluna de lavagem, compreendendo 10 estágios teóricos.

[00204] O produto de topo dessa segunda coluna de lavagem é tratado em uma coluna para destilar, que permite separar o butadieno do ciclo-hexano, compreendendo 24 estágios teóricos e operada com uma taxa de refluxo de 8.

[00205] O produto de topo da primeira coluna de lavagem é tratado em uma coluna para destilar, que permite separar os butenos do ciclo-hexano, compreendendo 26 estágios teóricos e operada com uma taxa de refluxo de 10.

[00206] 99,3 % do butadieno entrando na etapa de segunda separação do butadieno são recuperados como produto, com uma pureza de 99,88% em peso.

[00207] Obtém-se na saída de seção de extração líquido – líquido um efluente butadieno purificado cujo teor em butadieno é de 99,88% em peso. As perdas em butadieno sobre o conjunto das etapas de purificação (calculadas a partir da razão de butadieno puro compreendido no efluente butadieno purificado sobre a vazão de butadieno puro compreendido no efluente do reator de conversão em butadieno) são inferiores a 0,8%.

[00208] A disposição das etapas e das reciclagens, de acordo com a invenção, em particular evitando o acúmulo de impurezas, permite reciclar a quase totalidade dos compostos que não reagiram. Assim, apesar de uma conversão por passe nos reatores fraco, e comparável à técnica anterior, o rendimento global em $t_{\text{butadieno produzido}}$ por $t_{\text{etanol convertido}}$ é de 41%. A utilização das reciclagens, de acordo com a invenção, permite melhorar o rendimento global de mais de 20 pontos em relação a uma situação sem reciclagem, assim como uma recuperação

e uma valorização da totalidade do acetaldeído presente no efluente da segunda etapa de conversão. Assim, mais de 99,9% do etanol compreendido na carga do processo são valorizados.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de butadieno, a partir de uma carga etanol, compreendendo pelo menos 80% em peso de etanol, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos:

A) uma etapa de conversão do etanol em acetaldeído que compreende pelo menos uma seção reacional, alimentada pelo menos por uma fração do efluente rico em etanol oriundo da etapa E1), operada a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa e a uma temperatura compreendida entre 200 e 500 °C, em presença de um catalisador, e uma seção de separação, permitindo separar o efluente dessa seção reacional em pelo menos um efluente hidrogênio sob a forma gasosa e um efluente etanol / acetaldeído sob a forma líquida;

B) uma etapa de conversão em butadieno, compreendendo pelo menos uma seção reacional alimentada pelo menos por uma fração desse efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A), por um efluente líquido rico em etanol oriundo da etapa C1), por uma fração do efluente rico em acetaldeído oriundo da etapa E1), operada em presença de um catalisador, a uma temperatura compreendida entre 300 e 400 °C , e a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, as vazões de alimentação sendo reguladas, de tal modo que a relação molar etanol / acetaldeído na entrada dessa seção reacional está compreendida entre 1 e 5, e uma seção de separação, permitindo separar o efluente dessa seção reacional em pelo menos um efluente gasoso e um efluente líquido;

C1) uma etapa de tratamento do hidrogênio, compreendendo pelo menos uma seção de compressão que comprime esse efluente hidrogênio oriundo da etapa A) a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, e uma seção de lavagem gás – líquido alimentada a uma temperatura compreendida entre 15 °C e -30 °C por uma fração desse efluente etanol oriundo da etapa E1), e por uma fração desse

efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A), e alimentada a uma temperatura compreendida entre 25 e 60 °C por esse efluente hidrogênio comprimido e produzindo pelo menos um efluente líquido rico em etanol e um efluente hidrogênio purificado;

D1) uma etapa de extração do butadieno, compreendendo pelo menos uma seção de compressão, comprimindo esse efluente gasoso oriundo da etapa B) a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1,0 MPa, uma seção de lavagem gás – líquido compreendendo uma coluna de lavagem alimentada no topo a uma temperatura compreendida entre 20 e -20 °C por um fluxo etanol constituído dessa carga etanol do processo e/ou de uma fração do efluente etanol oriundo da etapa E1), e no fundo por esse efluente gasoso oriundo da etapa B) e resfriado, e uma seção de destilação operada a uma pressão compreendida entre 0,1 e 1 MPa, alimentada pelo menos pelo efluente líquido oriundo dessa etapa B) e pelo efluente líquido dessa seção de lavagem gás-líquido, essa etapa D1) produzindo pelo menos um efluente subprodutos gasosos, um efluente butadieno bruto e um efluente etanol / acetaldeído água;

D2) uma etapa de primeira purificação do butadieno, compreendendo pelo menos uma seção de lavagem gás-líquido alimentada no fundo pelo efluente butadieno bruto oriundo de D1) e no topo por um fluxo de água que pode ser um fluxo de água de origem externa a esse processo de produção de butadieno e/ou uma fração do efluente oriundo da etapa E1), essa seção de lavagem produzindo, no topo, um efluente butadieno pré-purificado e no fundo um efluente água servida;

D3) uma etapa posterior de purificação do butadieno, alimentada pelo menos por esse efluente butadieno pré-purificado oriundo dessa etapa D2), e produzindo pelo menos um efluente butadieno purificado;

E1) uma etapa de tratamento dos efluentes alimentada pelo

menos pelo refinado água / etanol / acetaldeído oriundo da etapa E2) e produzindo pelo menos um efluente rico em etanol, um efluente rico em acetaldeído e um efluente rico em água;

E2) uma etapa de eliminação das impurezas e dos óleos marrons, alimentada pelo menos pelo efluente etanol / acetaldeído / água oriundo da etapa D1) e pelo efluente rico em água oriundo da etapa E1), e produzindo pelo menos um refinado água / etanol / acetaldeído, um efluente óleos marrons leves e um efluente óleos marrons pesados;

F) uma etapa de lavagem com água, alimentada pelo efluente subprodutos gasosos oriundo da etapa D1), assim como por uma fração do efluente rico em água oriundo dessa etapa E1) e produzindo pelo menos um efluente água alcoolizada.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de uma etapa C2) de tratamento final do hidrogênio ser realizada no final da etapa C1), essa etapa C2) compreendendo pelo menos uma seção de lavagem gás-líquido, alimentada pelo efluente hidrogênio purificado oriundo de C1), e por um efluente água pura de origem externa ao processo ou por um efluente rico em água oriundo da etapa E1, e produzindo um efluente hidrogênio purificado e um efluente água servida.

3. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o efluente butadieno pré-purificado oriundo da etapa D2) sofrer uma etapa D2bis) de segunda purificação do butadieno, antes de ser alimentada na etapa D3) de purificação posterior do butadieno, essa etapa D2bis) compreendendo pelo menos uma seção de lavagem alimentada no fundo por esse efluente butadieno pré-purificado oriundo de D2), e no topo por uma solução absorvente.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de essa solução absorvente ser uma solução aquosa ten-

do um pH superior a 10, ajustado pelo acréscimo de soda ou de potassa.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de essa solução absorvente ser uma solução aquosa de bissulfito de sódio ou de potássio, cujo pH está compreendido entre 5 e 8.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de essa solução absorvente ser uma solução aquosa contendo um composto da família das hidrazinas.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de a etapa E2) compreender pelo menos uma seção de lavagem / contralavagem, uma seção de destilação dos óleos marrons leves, e uma seção de destilação dos óleos marrons pesados, essa seção de lavagem / contralavagem sendo alimentada em um ponto intermediário por esse efluente etanol / acetaldeído / água oriundo da etapa D1), no fundo por um efluente hidrocarbonetos e no topo por uma fração do efluente rico em água oriundo da etapa E1), essa seção de destilação dos óleos marrons leves sendo alimentada por esse extrato hidrocarbonetos de lavagens e produzindo como destilado esse efluente óleos marrons leves e um resíduo hidrocarbonetos, essa seção de destilação dos óleos pesados sendo alimentada por uma fração compreendida entre 5 e 30 % da vazão total desse resíduo hidrocarbonetos, e produzindo um destilado hidrocarbonetos e, como resíduo, esse efluente óleos marrons pesados, esse destilado hidrocarbonetos e a fração não tratada desse resíduo hidrocarbonetos sendo misturados, a fim de constituir o efluente hidrocarbonetos que alimenta essa seção de lavagem / contralavagem.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de essa etapa A) ser também alimentada por pelo menos uma fração dessa carga etanol.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de essa seção reacional dessa etapa B) ser também alimentada por um fluxo rico em etanol oriundo da etapa E1).

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de essa seção reacional dessa etapa B) ser também alimentada por um fluxo externo de acetaldeído.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de essa etapa C1) não ser alimentada por nenhum outro fluxo.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de o efluente rico em etanol, oriundo da etapa E1), ser alimentado nessa seção de lavagem gás – líquido dessa etapa C1) a uma temperatura inferior àquela dessa fração do efluente etanol / acetaldeído oriundo da etapa A).

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de essa etapa D3) compreender pelo menos uma seção de secagem, uma seção de destilação criogênica e uma seção de separação butadieno/butenos por extração líquido-líquido.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de essa etapa D3) compreender pelo menos uma destilação e uma destilação extrativa.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de essa seção E1) ser também alimentada por uma fração dessa carga etanol.

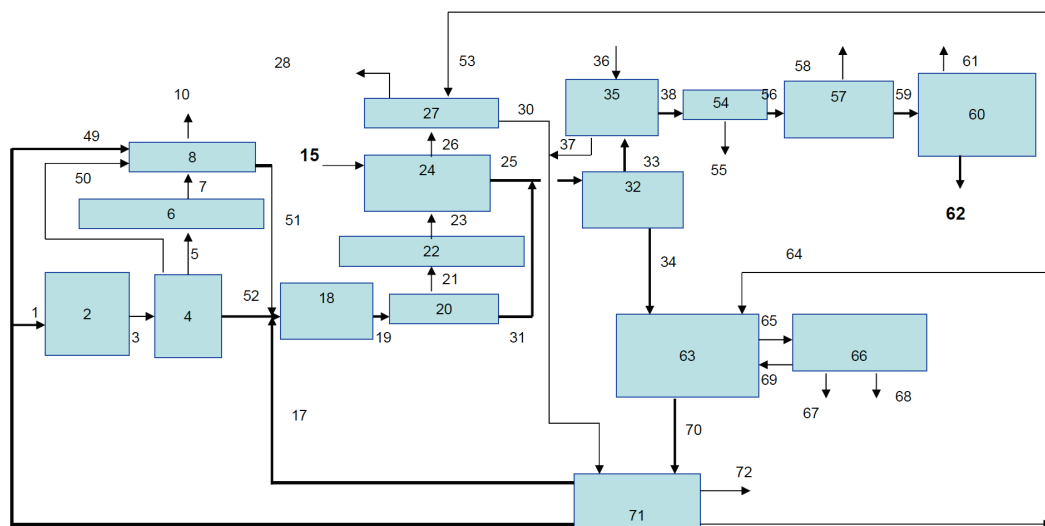


FIG.1

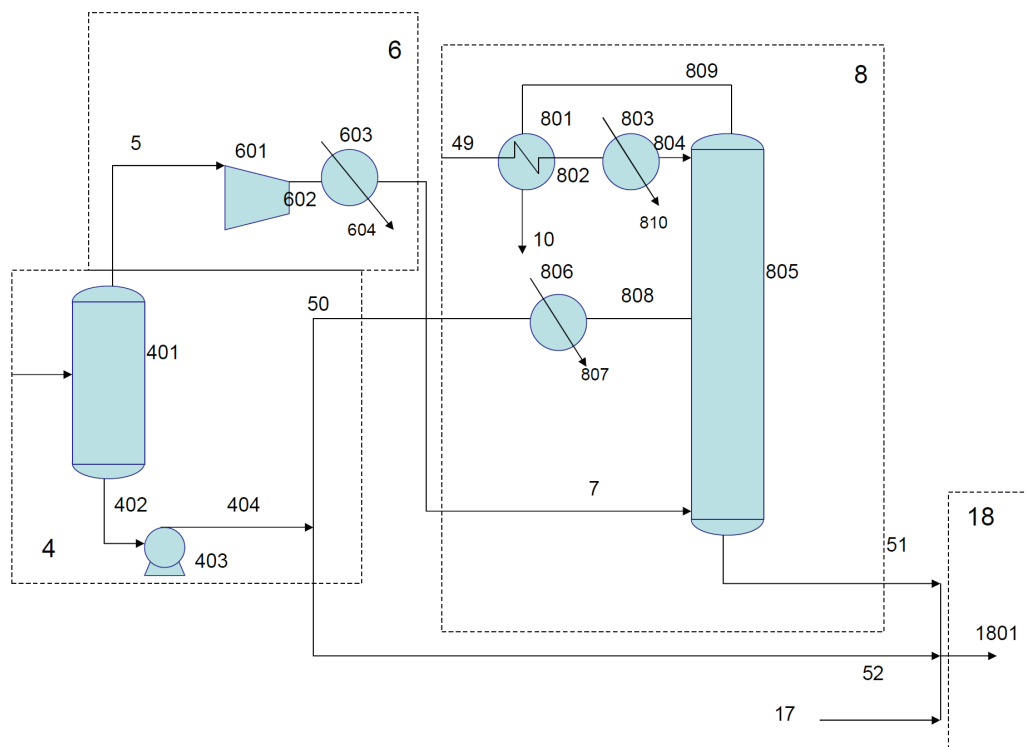


FIG.2

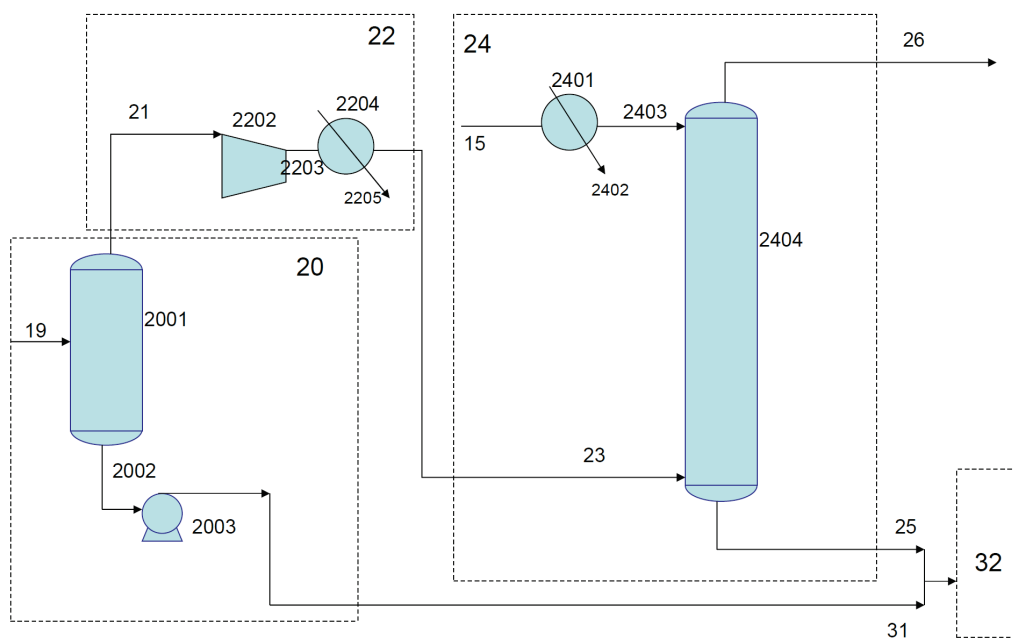


FIG.3

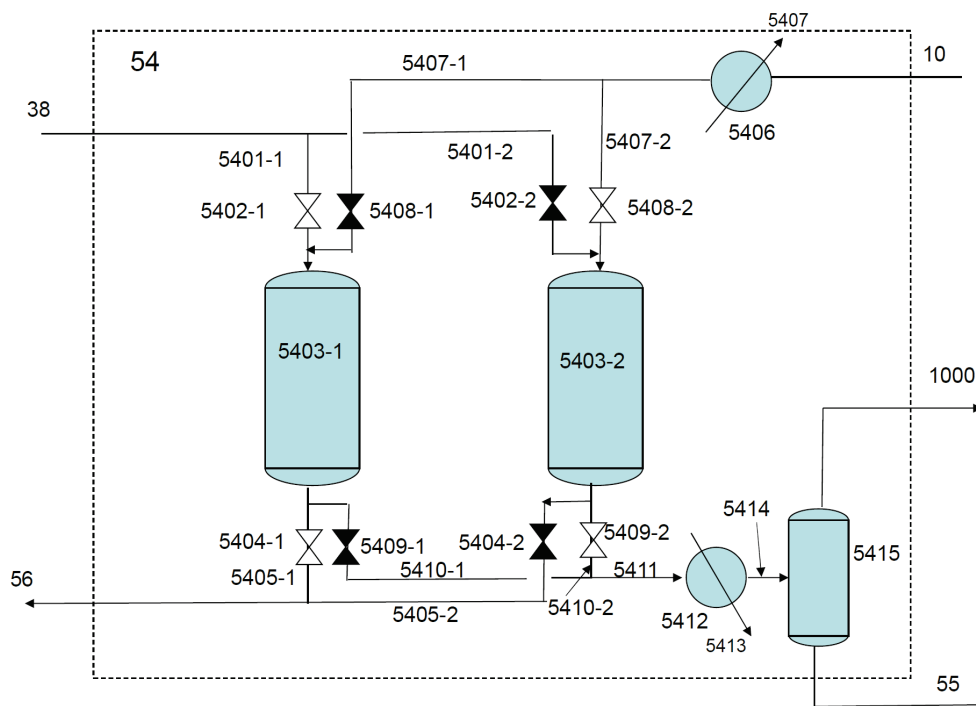


FIG.4

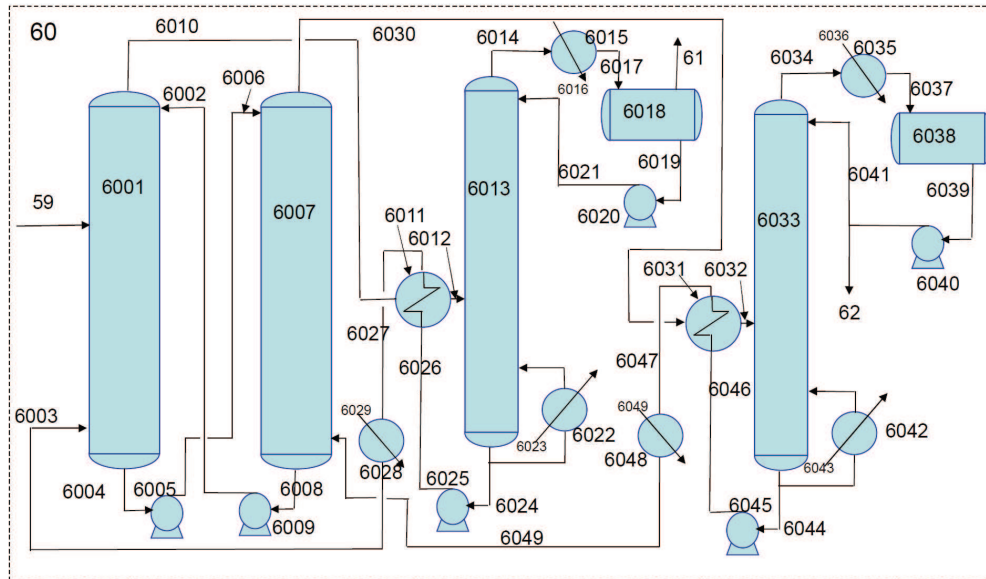


FIG. 5

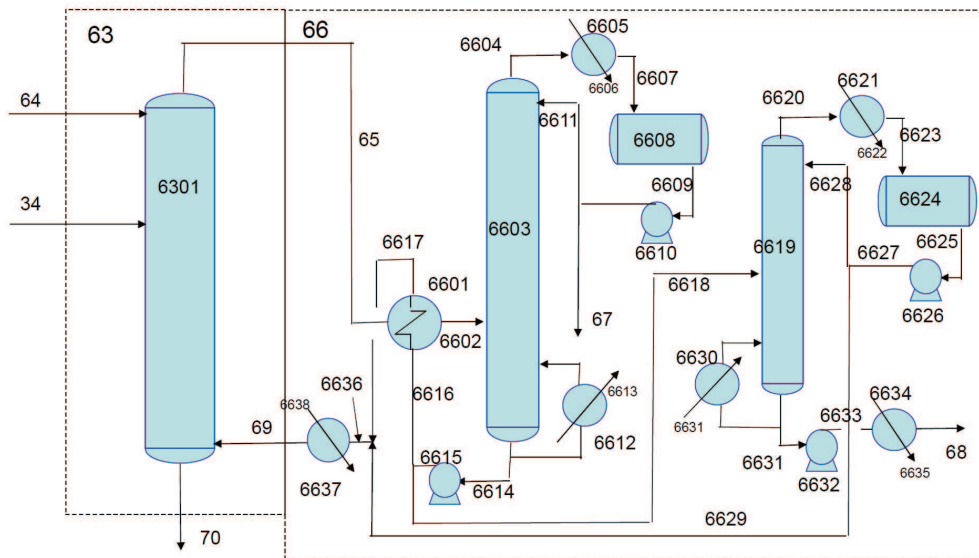


FIG. 6

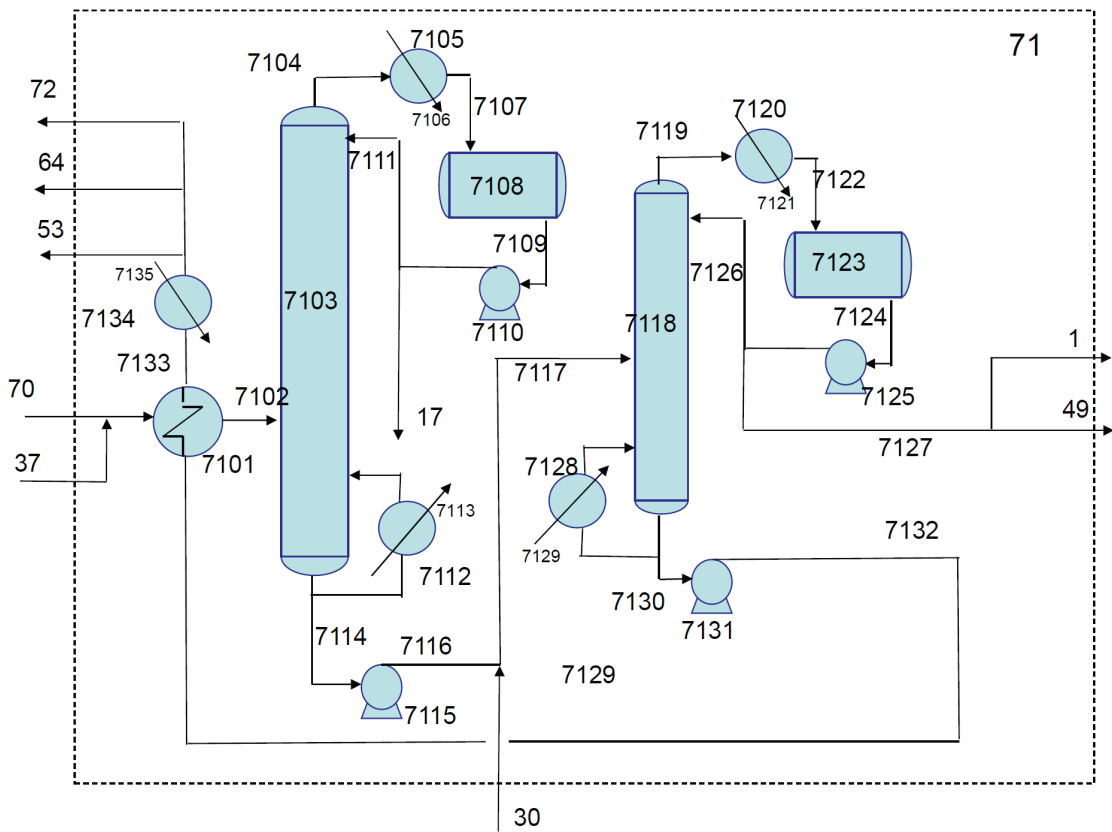


FIG.7