

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 488**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 29/76 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01)
C07C 43/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2013 PCT/FR2013/052767**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14083260**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2013 E 13803148 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2925706**

54 Título: **Procedimiento de deshidratación de etanol a etileno con bajo consumo energético**

30 Prioridad:

27.11.2012 FR 1203201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.07.2017

73 Titular/es:

IFP ÉNERGIES NOUVELLES (IFPEN) (50.0%)
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR y
TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(50.0%)

72 Inventor/es:

COUPARD, VINCENT;
TOUCHAIS, NATACHA;
PLENNEVAUX, THOMAS;
KOBEL, EMILIE;
FLEURIER, STÉPHANIE;
VERMEIREN, WALTER;
MINOUX, DELPHINE;
DE SMEDT, PHILIPPE;
ADAM, CINDY y
NESTERENKO, NIKOLAI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 623 488 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de deshidratación de etanol a etileno con bajo consumo energético

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de transformación de etanol en etileno y en particular a un procedimiento de deshidratación de etanol.

10 Estado de la técnica anterior

La reacción de deshidratación de etanol a etileno se conoce y se detalla desde finales del siglo XIX. "The Deshydration of Alcohols over Alumina. I: The reaction scheme", H. Knözinger, R. Köhne, Journal of Catalysis (1966), 5, 264-270 se considera como la publicación de base con respecto a los trabajos de deshidratación de alcoholes incluyendo el etanol. Se sabe que esta reacción es muy endotérmica, equilibrada y desplazada hacia etileno a alta temperatura. La caída de temperatura correspondiente a la conversión total del etanol puro en un reactor adiabático es de 380 °C. A temperatura más baja, el etanol se convierte en éter dietílico (DEE). Este "intermedio" de reacción puede estar presente en procedimientos de deshidratación de etileno en los que la conversión es parcial o entre dos reactores en procedimientos multirreactor. El DEE puede convertirse a continuación en etileno a temperatura más alta. El catalizador de referencia utilizado a menudo es un catalizador monofuncional ácido, siendo alúmina gamma el catalizador más citado. Las zeolitas también se utilizan para esta aplicación, en particular ZSM5 desde los años 1980, como por ejemplo en el documento "Reactions of ethanol over ZSM-5", S.N. Chaudhuri et al., Journal of Molecular Catalysis 62: 289-295 (1990).

25 La patente US 4.232.179 describe un procedimiento de deshidratación de etanol a etileno en el que el calor necesario para la reacción se aporta, mediante la introducción en el reactor, de un fluido de transferencia de calor en mezcla con la carga. El fluido de transferencia de calor es o bien el vapor de agua que proviene de una fuente externa, o bien un flujo externo que proviene del procedimiento, o bien el reciclado de una parte del efluente del reactor de deshidratación, es decir, el etileno producido. La introducción de la mezcla de la carga con dicho fluido de transferencia de calor permite proporcionar el calor necesario para el mantenimiento de la temperatura del lecho catalítico a un nivel compatible con los niveles de conversión deseados. En el caso en el que fluido de transferencia de calor es el efluente del reactor de deshidratación, es necesario un compresor de reciclaje de dicho efluente. Sin embargo, el reciclaje del etileno producido por la reacción es un inconveniente, ya que la introducción de etileno modifica el equilibrio de la reacción de deshidratación. Además, el etileno participa en las reacciones secundarias de oligomerización, transferencia de hidrogeno y desproporción de las olefinas que son reacciones de orden superior a 0 con respecto a su reactivo. El aumento de la concentración de etileno desde el principio de la reacción multiplica la formación de productos secundarios. Por lo tanto, la pérdida de etileno es mayor, lo que se traduce en una disminución de la selectividad.

40 La solicitud de patente WO 2007/134415 describe un procedimiento de deshidratación de etanol a etileno mejorado con respecto al de la patente US 4 232 179 que permite un gasto de inversión reducido, gracias a un número de equipos reducidos y un coste operatorio reducido, gracias al no uso de vapor de agua externo al procedimiento. En este procedimiento, al menos una parte del efluente del reactor de deshidratación (mezcla de etileno producido y vapor de agua) y el vapor de agua sobrecalentado obtenido a partir del agua producido por la deshidratación de etanol y condensado en el reactor, se utilizan como fluido de transferencia de calor y entran en el reactor de deshidratación en mezcla con el etanol. Dicha solicitud de patente no dice nada sobre la condición de presión a respetar entre la carga de etanol y el efluente con el fin de maximizar el intercambio de calor.

50 La patente US 4.396.789 también describe un procedimiento de deshidratación de etanol a etileno en el que el etanol y el vapor de agua que actúan como fluido de transferencia de calor se introducen en el primer reactor a una temperatura comprendida entre 400 y 520 °C y a una presión elevada comprendida entre 2 y 4 MPa (20 y 40 atm), de modo que el efluente producido por la reacción de deshidratación se retira del último reactor a una presión al menos superior a 1,8 MPa (18 atm), pudiendo experimentar dicho producto de reacción, es decir, el etileno, después de refrigeración, la etapa de destilación criogénica final sin etapa de compresión intermedia. Dicho procedimiento también se caracteriza por un intercambio de calor entre dicho producto de la reacción de deshidratación y la carga introducida en el primer reactor, utilizándose dicho producto de reacción para vaporizar la carga que entra en el primer reactor. El etanol no convertido, al menos una parte del agua formada en el transcurso de las relaciones del procedimiento y el agua añadida para el lavado final de los gases se reciclan para asegurar la conversión completa del etanol.

60 La solicitud de patente WO 2011/002699 divulga un procedimiento de deshidratación de una carga de etanol a etileno que comprende la vaporización de una mezcla de etanol y agua y la reacción de esta mezcla en un reactor adiabático. Esta solicitud no aborda el problema de la maximización de la recuperación de calor con la intención de reducir el consumo energético del procedimiento.

65

Un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de deshidratación de etanol a etileno en el que la carga de etanol es pretratada con ayuda de un sólido ácido para limitar la cantidad de nitrógeno orgánico, que reduce la vida útil del catalizador, y convertir parcialmente el etanol en DEE.

- 5 Un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de deshidratación de etanol a etileno de pureza elevada, permitiendo dicho procedimiento aumentar la selectividad de etileno con un consumo específico por tonelada de etileno producido significativamente reducido con respecto a los procedimientos de la técnica anterior, sin necesitar ningún fluido de transferencia de calor externo a dicho procedimiento.

10 Resúmen e interés de la invención

La invención describe un procedimiento de deshidratación de una carga de etanol a etileno que comprende en particular una etapa de pretratamiento que reduce la tasa de nitrógeno orgánico o básico contenido en dicha carga y convierte una fracción del etanol en DEE, y una etapa de vaporización de la carga de etanol pretratada, en mezcla con al menos una parte de un flujo de agua tratada reciclada, en un intercambiador, gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente del último reactor de deshidratación.

Dicha invención presenta la ventaja, con respecto a los procedimientos de la técnica anterior, de aumentar el tiempo de ciclo del catalizador de deshidratación de etanol capturando las impurezas catiónicas o aniónicas, las impurezas básicas, complejantes, quelantes, las impurezas inorgánicas u orgánicas como por ejemplo, el nitrógeno presente en la carga en forma básica, por ejemplo en forma de amoníaco y/o especies orgánicas y básicas, por ejemplo en forma de amina, amida, imina o nitrilo durante la etapa de pretratamiento. La captura de los compuestos nitrogenados tiene como efecto, en particular, mejorar la actividad de los catalizadores ácidos utilizados en deshidratación.

La presente invención presenta también la ventaja, con respecto a los procedimientos de la técnica anterior, de maximizar el intercambio de calor entre la carga y el efluente proveniente del último reactor de deshidratación, es decir de intercambiar la totalidad de la entalpía de vaporización de la carga y la mayor parte de la entalpía de condensación de dicho efluente, gracias a la introducción de la carga en la etapa a) de vaporización a una presión inferior a la presión del efluente a la salida del último reactor.

La solicitante ha descubierto que, de manera sorprendente, dicha etapa de pretratamiento realizada en las condiciones operatorias de acuerdo con la invención conducía a la conversión parcial de etanol en DEE y permitía disminuir significativamente el consumo energético de la producción de etileno.

35 Descripción de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de deshidratación de una carga de etanol a etileno que comprende:

- a) Una etapa de precalentamiento de dicha carga de etanol a una temperatura comprendida entre 100 y 130 °C por intercambio de calor con el efluente proveniente de la etapa e),
- b) Una etapa de pretratamiento de la carga de etanol sobre un sólido ácido que opera a una temperatura comprendida entre 100 y 130 °C para producir una carga de etanol pretratada,
- c) Una etapa de vaporización de una carga de vaporización que comprende dicha carga de etanol pretratada y al menos una parte del flujo de agua tratada reciclada de acuerdo con la etapa h) en un intercambiador gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente del último reactor de la etapa e), introduciéndose dicha carga de vaporización en dicha etapa de vaporización a una presión comprendida entre 0,1 y 1,4 MPa para producir una carga vaporizada,
- d) Una etapa de compresión de dicha carga vaporizada en un compresor para producir una carga comprimida,
- e) Una etapa de deshidratación de dicha carga comprimida en al menos un reactor adiabático que contiene al menos un catalizador de deshidratación y en el que tiene lugar la reacción de deshidratación, que opera a una temperatura de entrada comprendida entre 350 y 550 °C y a una presión de entrada comprendida entre 0,3 y 1,8 MPa,
- f) Una etapa de separación del efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) en un efluente que comprende etileno a una presión inferior a 1,6 MPa y un efluente que comprende agua,
- g) Una etapa de purificación de al menos una parte del efluente que comprende agua proveniente de la etapa f) y la separación de al menos un flujo de agua tratada y de al menos un flujo de etanol no convertido,
- h) Una etapa de reciclaje de al menos una parte del flujo de agua tratada proveniente de la etapa g) aguas arriba de la etapa c).

60 Carga

De acuerdo con la invención, la carga tratada en el procedimiento de deshidratación es una carga de etanol.

Dicha carga de etanol es, ventajosamente, una carga de etanol concentrada. Se entiende por carga de etanol concentrada una carga de etanol que comprende un porcentaje de masa de etanol superior o igual al 35 % en peso. Preferentemente, dicha carga de etanol concentrada comprende un porcentaje de masa de etanol comprendido

entre el 35 y el 99,9 % en peso.

La carga de etanol que comprende menos del 35 % en peso de etanol puede concentrarse mediante todos los medios conocidos por el experto en la materia, por ejemplo por destilación, por absorción, por pervaporación.

Dicha carga de etanol comprende también ventajosamente, además de agua, un contenido de alcoholes diferentes de etanol, tales como por ejemplo metanol, butanol y/o isopentanol inferior al 10 % en peso, y preferentemente inferior al 5 % en peso, un contenido de compuestos oxigenados diferentes de alcoholes tales como, por ejemplo, éteres, ácidos, cetonas, aldehídos y/o ésteres inferior al 1 % en peso y un contenido de nitrógeno y de azufre, orgánico y mineral, inferior al 0,5 % en peso, estando los porcentajes en peso expresados con respecto a la masa total de dicha carga.

La carga de etanol tratada en el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene eventualmente mediante un procedimiento de síntesis de alcohol a partir de recursos fósiles tales como, por ejemplo, a partir de carbono, gas natural o desechos que contienen carbono.

Dicha carga también puede provenir ventajosamente de recursos no fósiles. Preferentemente, la carga de etanol tratada en el procedimiento de acuerdo con la invención es una carga de etanol producida a partir de una fuente renovable proveniente de biomasa, a menudo llamada "bioetanol". El bioetanol es una carga producida por vía biológica, preferentemente por fermentación de azúcares provenientes, por ejemplo, de los cultivos de plantas azucareras como la caña de azúcar (sacarosa, glucosa, fructosa, y sucrosa), remolachas, o incluso plantas amiláceas (almidón) o de la biomasa lignocelulósica o de celulosa hidrolizada (glucosa mayoritaria y xilosa, galactosa), que contienen cantidades variables de agua.

Para una descripción más completa de los procedimientos fermentarios convencionales, se puede consultar la obra "Les Biocarburants, État des lieux, perspectives et enjeux du développement, Daniel Ballerini, Editions Technip".

Dicha carga también puede obtenerse ventajosamente a partir de gas de síntesis.

Dicha carga también puede obtenerse ventajosamente por hidrogenación de los ácidos o ésteres correspondientes. En este caso, el ácido acético o los ésteres acéticos son hidrogenados, ventajosamente con ayuda de hidrógeno, a etanol. El ácido acético puede obtenerse ventajosamente por carbonilación del metanol o por fermentación de carbohidratos.

Preferentemente, la carga de etanol tratada en el procedimiento de acuerdo con la invención es una carga de etanol producida a partir de una fuente renovable proveniente de biomasa.

Etapa a) de precalentamiento

De acuerdo con la invención, la carga de etanol se somete a una etapa a) de precalentamiento en un intercambiador de calor para producir una carga de etanol precalentada, gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente de la etapa e) de deshidratación para llevarla a las condiciones de temperatura requeridas, entre 100 y 130 °C, preferentemente entre 110 °C y 130 °C, para la etapa b) de pretratamiento. La presión de la carga de etanol se ajusta de tal manera que ésta siga siendo líquida al término de la etapa a) de precalentamiento, a un valor comprendido entre 0,1 y 3 MPa.

Etapa b) de pretratamiento

De acuerdo con la invención, la carga de etanol precalentada se somete a una etapa b) de pretratamiento para producir una carga de etanol pretratada. Dicha etapa de pretratamiento permite eliminar los compuestos nitrogenados presentes en dicha carga precalentada para limitar la desactivación del catalizador de deshidratación colocado aguas abajo.

Dicha etapa b) de pretratamiento se lleva a cabo sobre un sólido ácido, preferentemente una resina ácida, y a una temperatura comprendida entre 100 y 130 °C, preferentemente entre 110 °C y 130 °C.

Dicha etapa b) de pretratamiento permite eliminar las impurezas, básicas y/u orgánicas, y las especies catiónicas para obtener una carga de etanol pretratada que responde al nivel de impurezas compatibles con el catalizador de deshidratación.

El pretratamiento sobre el sólido ácido en las condiciones operatorias de acuerdo con la invención permite convertir entre el 3 % en peso y el 20 % en peso, preferentemente entre el 8 y el 12 % en peso del etanol presente en dicha carga en DEE, estando el porcentaje en peso determinado con respecto al peso total de etanol presente en dicha carga en la entrada de la etapa b) de pretratamiento.

El sólido ácido comprende todos los sólidos ácidos conocidos por el experto en la materia: sílice-alúminas, arcillas ácidas, zeolitas, zirconias sulfatadas, resinas ácidas, etc. Lo esencial es que el sólido ácido posee una capacidad de intercambio elevada para captar lo más posible las especies básicas y catiónicas y una fuerza de acidez suficientemente elevada para efectuar la transformación parcial del etanol en DEE.

5 Sólidos ácidos que están comúnmente disponibles en el mercado son las arcillas tratadas con ácidos para hacerlas ácidas (como la montmorillonita) y las zeolitas, que tienen una relación de sílice respecto a alúmina en la red cristalina de 2,5 a 100 molar. Las resinas ácidas comprenden grupos sulfónicos, injertados sobre un soporte orgánico compuesto por cadenas aromáticas y/o haloalifáticas. Preferentemente, los sólidos ácidos poseen una capacidad de intercambio de al menos de 0,1 mmol H⁺ equivalente por gramo.

15 La resina ácida comprende grupos sulfónicos ácidos y se prepara mediante polimerización o copolimerización de grupos vinílicos aromáticos seguida de una sulfonación, seleccionándose dichos grupos vinílicos aromáticos entre estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, viniletilbenceno, metilestireno, vinilclorobenceno y vinilxileno, presentando dicha resina un índice de reticulación comprendido entre el 20 y el 35 %, preferentemente entre el 25 y el 35 % y de forma preferida, igual al 30 % y una fuerza ácido medida por potenciometría durante la neutralización con una solución de KOH, de 0,2 a 6 mmol H⁺ equivalente por gramo y preferentemente entre 0,2 y 2,5 mmol H⁺ equivalente por gramo.

20 Dicha resina de intercambio iónico ácido contiene entre 1 y 2 grupos sulfónicos terminales por grupo aromático. Su tamaño está comprendido entre 0,15 y 1,5 mm. Por tamaño de la resina se entiende el diámetro de la esfera más pequeña que engloba la partícula de resina. Las clases de tamaño de resina se miden por tamizados en tamices adaptados de acuerdo con una técnica conocida por el experto en la materia.

25 Una resina preferida es una resina constituida por copolímeros de monovinilo aromáticos y polivinilo aromáticos, y de forma muy preferida, por copolímero de divinilbenceno y de poliestireno que presentan un índice de reticulación comprendido entre el 20 y el 45 %, preferentemente entre el 30 y el 40 %, y de forma preferida igual al 35 % y una fuerza ácida, que representa el número de sitios activos de dicha resina, medida por potenciometría durante la neutralización con una solución de KOH, comprendida entre 1 y 10 mmol H⁺ equivalente por gramo y preferentemente comprendida entre 3,5 y 6 mmol H⁺ equivalente por gramo. Por ejemplo, la resina es una resina TA801 comercializada por la compañía Axens.

35 Los sólidos ácidos pueden regenerarse cada cierto tiempo una vez que la capacidad de intercambio está casi saturada mediante la adsorción de las especies básicas y catiónicas in situ o ex situ. En el caso de los sólidos ácidos inorgánicos como las arcillas y zeolitas, la regeneración puede consistir en un simple calentamiento a alta temperatura para desorber las especies básicas en presencia de un flujo inerte o que contiene oxígeno. Los cationes pueden ser retirados por intercambio iónico. Las resinas ácidas pueden regenerarse por intercambio iónico, normalmente por un tratamiento con un ácido en fase líquida. Los sólidos ácidos también pueden utilizarse una vez hasta saturación y sustituirse por sólido virgen.

40 El sólido ácido puede utilizarse solo o en mezcla con otros tipos de sólidos ácidos. Pueden llevarse a cabo mezclas de diferentes sólidos ácidos o secuencias de sólidos ácidos para optimizar la capacidad de adsorber las especies básicas y catiónicas y la capacidad de transformar parcialmente el etanol en DEE.

45 El pretratamiento descrito anteriormente puede completarse ventajosamente mediante un pretratamiento utilizando una resina de intercambio aniónico. Esta resina puede ser, por ejemplo, una resina cargada con sodio, o trimetilamonio, caracterizada por una capacidad de intercambio medida en mg(OH⁻)/litro. Esta resina puede ser, por ejemplo, la resina Amberlite IRN78. Esta resina suplementaria permite retener los iones sulfato SO₄²⁻ para prolongar la vida del catalizador.

50 Etapa c) de vaporización

Se denomina carga de vaporización a la mezcla que comprende dicha carga de etanol pretratada y al menos una parte del flujo de agua tratada reciclada de acuerdo con la etapa h) de reciclaje.

55 Preferentemente, dicha carga de vaporización comprende también al menos un flujo de etanol no convertido proveniente de la etapa g) de purificación del efluente que comprende agua.

60 De acuerdo con la invención, el procedimiento de deshidratación comprende una etapa c) de vaporización de dicha carga de vaporización para producir una carga vaporizada. Dicha vaporización se realiza gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente de la etapa e) de deshidratación en un intercambiador de calor.

Preferentemente, dicha carga de vaporización se introduce en dicha etapa c) de vaporización a una presión inferior a la presión del efluente proveniente de la etapa e) de deshidratación.

65 La presión de dicha carga de vaporización aguas arriba de la etapa c) de vaporización, criterio esencial de la presente invención, se selecciona ventajosamente lo más alta posible, de manera que la diferencia de temperatura

en el intercambiador de calor entre el efluente proveniente de la etapa e) de deshidratación que se condensa y dicha carga de vaporización que se evapora sea al menos superior o igual a 2 °C, y preferentemente al menos superior o igual a 3 °C, para maximizar el intercambio de calor entre dicha carga de vaporización y dicho efluente proveniente de la etapa e) de deshidratación.

5 Se denomina diferencial térmico a esta diferencia de temperatura en el intercambiador de calor.

De manera sorprendente, a una presión dada, la temperatura de vaporización de la carga de vaporización se rebaja con respecto a la de una carga obtenida mediante una sucesión que no comprendería la etapa b) de pretratamiento. Para una temperatura de condensación del efluente de la etapa e) de deshidratación dada y un diferencial térmico fijado, se puede ajustar, por tanto, la presión aguas arriba de la etapa c) de vaporización a un valor más elevado que el que se habría producido en una sucesión que no comprenda la etapa b) de pretratamiento.

15 El ajuste de dicha presión aguas arriba de la etapa c) de vaporización al valor más alto posible, en los límites determinados en el párrafo anterior, permite minimizar la energía necesaria para la compresión durante la etapa d) de compresión del procedimiento de acuerdo con la invención.

Dicha carga de vaporización se introduce en dicha etapa de c) de vaporización a una presión comprendida entre 0,1 y 1,4 MPa, preferentemente entre 0,2 y 0,6 MPa.

20 La introducción de dicha carga de vaporización en la etapa c) de vaporización a este nivel de presión específica comprendido entre 0,1 y 1,4 MPa, preferentemente entre 0,2 y 0,6 MPa, inferior a la presión del efluente a la salida del último reactor de la etapa e) de deshidratación, permite beneficiarse de una temperatura de vaporización de dicha carga de vaporización inferior a la temperatura de condensación del efluente proveniente del último reactor adiabático. De este modo, la mayor parte del calor latente de la fase acuosa del efluente proveniente del último reactor adiabático es recuperado para vaporizar dicha carga de vaporización, sin aporte de calor externo. La totalidad de la entalpía de vaporización de dicha carga de vaporización se intercambia, por lo tanto, con la entalpía de condensación de dicho efluente.

30 Etapa d) de compresión

De acuerdo con la invención, dicha carga vaporizada, se somete a una compresión en una etapa d) de compresión para producir una carga comprimida. Dicha etapa d) de compresión se lleva a cabo ventajosamente en cualquier tipo de compresor conocido por el experto en la materia. En particular, la etapa d) de compresión se lleva a cabo ventajosamente en un compresor de tipo compresor radial con multiplicador integrado o en un compresor que comprende uno o varios ventiladores con una rueda radial puesta en serie sin refrigeración intermedia o en un compresor de tipo volumétrico con o sin lubricación.

40 Al permitir la etapa b) de manera sorprendente operar a presión más alta aguas arriba de la etapa d), el índice de compresión necesario en la etapa d) se reduce para alcanzar una presión dada al término de dicha etapa d), reduciendo de este modo el consumo energético de dicha etapa d).

45 La etapa d) de compresión permite realizar una bomba de calor integrada en dicho procedimiento, utilizando los flujos provenientes del procedimiento, y no haciendo intervenir fluido de transferencia de calor externo.

50 La combinación de las condiciones operatorias específicas de la etapa c) y de la etapa d) permite evitar el aporte de fluido de transferencia de calor externo al procedimiento para asegurar la vaporización de dicha carga de vaporización recuperando la mayor parte del calor latente de la fase acuosa del efluente proveniente del último reactor adiabático para vaporizar la carga de vaporización. De este modo, solamente se utilizan los flujos provenientes del procedimiento.

55 La presión de dicha carga comprimida al término de la etapa d) de compresión está, ventajosamente, comprendida entre 0,3 y 1,8 MPa, preferentemente entre 0,5 y 1,3 MPa. La presión de salida de dicha carga es suficientemente elevada para que la temperatura de condensación del efluente proveniente del último reactor sea superior a la temperatura de vaporización de la carga que entra en la etapa c), lo que es una condición necesaria para la viabilidad de la etapa c).

60 Dicha carga comprimida proveniente de la etapa d) de compresión se calienta eventualmente a una temperatura de salida comprendida entre 250 y 420 °C y preferentemente comprendida entre 280 y 410 °C en un intercambiador de tipo gas monofásico, gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e). En dicho intercambiador de tipo gas monofásico, dicha carga comprimida, se sobrecalienta y el efluente proveniente, en estado gaseoso, del último reactor adiabático de la etapa e) se "desobrecalienta" sin ser condensado. A la salida de dicho intercambiador de tipo gas monofásico, el efluente proveniente, en estado gaseoso, del último reactor adiabático de la etapa e) presenta ventajosamente una temperatura comprendida entre 65 180 y 260 °C.

De este modo, la utilización de los diferentes intercambiadores, de tipo gas monofásico y evaporador gas/líquido, y la vaporización, a una presión inferior a la presión del efluente a la salida del último reactor, de dicha carga de vaporización, permite la condensación de al menos el 80 % de los vapores de agua presentes en el efluente proveniente del último reactor de la etapa e) de deshidratación.

5 Dicha carga comprimida y eventualmente calentada en dicho intercambiador de tipo gas monofásico se introduce ventajosamente a continuación en un horno para llevarla a una temperatura de entrada en al menos un reactor adiabático compatible con la temperatura de la reacción de deshidratación. Este intercambiador de tipo gas monofásico es un intercambiador de una tecnología conocida por el experto en la materia que permite minimizar las pérdidas de carga al tiempo que tiene una gran superficie de intercambio. Este intercambio gas/gas a baja presión induce una densidad de flujo de calor reducido a través de la pared del intercambiador (coeficiente de transferencia bajo), lo que obliga a tener una gran superficie de intercambio. Además, la pérdida de presión debe minimizarse para limitar la carga del compresor de la etapa d). Por ejemplo este intercambiador puede ser un intercambiador de placas presurizadas en una calandra, de tipo Packinox suministrada por Alphalaval.

15 Etapa e) de deshidratación

De acuerdo con la invención, dicha carga comprimida, y eventualmente calentada se somete a una etapa e) de deshidratación en al menos un reactor adiabático que contiene al menos un lecho fijo de catalizador de deshidratación y en el que tiene lugar la reacción de deshidratación.

La etapa e) de deshidratación se realiza ventajosamente en uno o dos reactores.

25 En el caso en el que la etapa e) se lleva a cabo en un reactor adiabático, dicha carga comprimida, y eventualmente calentada, se introduce ventajosamente en dicho reactor a una temperatura de entrada comprendida entre 350 y 550 °C y preferentemente entre 400 y 500 °C, y a una presión de entrada comprendida entre 0,3 y 1,8 MPa, y preferentemente entre 0,4 y 0,8 MPa.

30 El efluente proveniente de dicho reactor adiabático de la etapa e) presenta ventajosamente una temperatura comprendida entre 270 y 450 °C y preferentemente entre 340 y 430 °C, y una presión de salida comprendida entre 0,2 y 1,6 MPa y preferentemente entre 0,3 y 0,8 MPa.

35 En el caso en el que la etapa e) se lleva a cabo en dos reactores adiabáticos, dicha carga comprimida, y eventualmente calentada, se introduce ventajosamente en el primer reactor a una temperatura de entrada comprendida entre 350 y 550 °C y preferentemente a una temperatura comprendida entre 370 y 500 °C, y a una presión de entrada comprendida entre 0,3 y 1,8 MPa, y preferentemente entre 0,4 y 1,1 MPa.

40 El efluente proveniente del primer reactor adiabático sale ventajosamente de dicho primer reactor a una temperatura comprendida entre 270 y 450 °C y preferentemente entre 290 y 390 °C, y a una presión comprendida entre 0,3 y 1,7 MPa y preferentemente entre 0,3 y 1,0 MPa.

45 Dicho efluente se introduce ventajosamente a continuación en un horno para que la temperatura de entrada de dicho efluente en el segundo reactor adiabático esté comprendida entre 350 y 550 °C y preferentemente entre 400 y 500 °C. Dicho efluente presenta una presión de entrada en dicho segundo reactor ventajosamente comprendida entre 0,3 y 1,7 MPa y preferentemente entre 0,3 y 0,9 MPa.

50 El efluente proveniente del segundo reactor adiabático sale de dicho segundo reactor adiabático a una temperatura ventajosamente comprendida entre 270 y 450 °C y preferentemente entre 340 y 430 °C. La presión de salida de dicho efluente proveniente del segundo reactor adiabático está ventajosamente comprendida entre 0,2 y 1,6 MPa y preferentemente entre 0,3 y 0,8 MPa.

La temperatura de entrada del o de los reactores puede ventajosamente aumentarse gradualmente para evitar la desactivación del catalizador de deshidratación.

55 La reacción de deshidratación que tiene lugar en al menos un reactor adiabático de la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención opera ventajosamente a una velocidad ponderal por hora comprendida entre 0,1 y 20 h⁻¹ y preferentemente entre 0,5 y 15 h⁻¹. La velocidad ponderal por hora se define como siendo la relación del caudal másico de la carga de etanol puro con respecto a la masa de catalizador.

60 El catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) es un catalizador conocido por el experto en la materia. Dicho catalizador es preferentemente un catalizador ácido amorfo o un catalizador ácido zeolítico.

65 En el caso en el que el catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) es un catalizador zeolítico, dicho catalizador comprende al menos una zeolita seleccionada entre las zeolitas que tienen al menos aberturas de poros que contienen 8, 10 o 12 átomos de oxígeno (8 MR, 10 MR o 12 MR). Es conocido, en efecto, definir el tamaño de los poros de las zeolitas mediante el número de átomos de oxígeno que forman la sección anular de los canales de

las zeolitas, denominados "*member ring*" o MR en inglés. De forma preferida, dicho catalizador de deshidratación zeolítico comprende al menos una zeolita que presenta un tipo estructural seleccionado entre los tipos estructurales MFI, FAU, MOR, FER, SAPO, TON, CHA, EUO MEL y BEA. Preferentemente, dicho catalizador de deshidratación zeolítico comprende una zeolita de tipo estructural MFI y de forma preferida una zeolita ZSM-5.

5 La zeolita empleada en el catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención puede modificarse ventajosamente mediante desaluminación o desilicación de acuerdo con cualquier método de desaluminación o desilicación conocido por el experto en la materia.

10 La zeolita empleada en el catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención o el catalizador final puede modificarse ventajosamente mediante un agente de naturaleza para atenuar su acidez total y para mejorar sus propiedades de resistencia hidrotérmicas. Preferentemente, dicha zeolita o dicho catalizador comprende ventajosamente fósforo, preferentemente añadido en forma de H_3PO_4 seguido de un tratamiento con vapor después de neutralización del exceso de ácido mediante un precursor básico tal como, por ejemplo, calcio Ca. De forma preferida, dicha zeolita comprende un contenido de fósforo comprendido entre el 1 y el 4,5 % en peso, preferentemente entre el 1,5 y el 3,1 % en peso con respecto a la masa total del catalizador.

15 Preferentemente, el catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención es el catalizador descrito en las solicitudes de patente WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 o WO/2009/098269.

20 En el caso en el que el catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) es un catalizador ácido amorfo, dicho catalizador comprende al menos un óxido refractario poroso seleccionado entre alúmina, alúmina activada mediante un depósito de ácido mineral y sílice alúmina.

25 Dicho catalizador de deshidratación amorfo o zeolítico utilizado en la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención también puede comprender ventajosamente al menos una matriz de tipo óxido también llamada aglutinante. Se entiende por matriz de acuerdo con la invención, una matriz amorfa, cristalizada, o que comprende partes amorfas y cristalizadas. Dicha matriz se selecciona ventajosamente entre los elementos del grupo formado por arcillas (tales como por ejemplo entre arcillas naturales tales como caolín o bentonita), magnesia, alúminas, sílices, sílice-alúminas, aluminatos, óxido de titanio, óxido de boro, zirconia, fosfatos de aluminio, fosfatos de titanio, fosfatos de zirconio, y carbón, utilizados en solitario o en mezcla. Preferentemente, dicha matriz se selecciona entre los elementos del grupo formado por alúminas, sílices y arcillas.

30 Dicho catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención se conforma ventajosamente en forma de granos de diferentes formas y dimensiones. Se utiliza ventajosamente en forma de extrudidos cilíndricos o polilobulados tales como bilobulados, trilobulados, polilobulados de forma recta o torcida, pero pueden fabricarse y emplearse eventualmente en forma de polvo molidos, de tabletas, de anillos, de bolas, de ruedas, de esferas. Preferentemente, dicho catalizador está en forma de extrudidos.

35 Dicho catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención se emplea ventajosamente en al menos un reactor, en lecho fijo o en lecho móvil.

40 En la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención, los catalizadores utilizados y las condiciones operatorias se seleccionan para maximizar la producción de etileno. Las reacciones globales de deshidratación empleadas en la etapa e) del procedimiento de acuerdo con la invención son las siguientes:



La conversión de la carga de etanol en la etapa e) es superior al 90 %, preferentemente al 95 % y de forma preferida superior al 99 %.

55 Una conversión inferior al 90 % tiene el efecto de reducir el rendimiento global del procedimiento, perdiéndose una cantidad mayor de DEE no convertido en etileno en las etapas de separación aguas arriba.

La conversión de la carga de etanol se define, en porcentaje, mediante la siguiente fórmula:

60 $[1 - (\text{masa por hora de etanol a la salida} / \text{masa por hora de etanol a la entrada})] \times 100.$

La masa por hora de etanol a la entrada y a la salida se mide de manera convencional por ejemplo mediante cromatografía.

65 La etapa e) en la que tiene lugar la reacción de deshidratación se realiza ventajosamente en uno o dos reactores. Un reactor preferido es un reactor radial que funciona en modo ascendente o descendente. Durante la etapa e) del

procedimiento de acuerdo con la invención, la transformación de la carga se acompaña de la desactivación del catalizador de deshidratación mediante formación de coque y/o mediante adsorción de compuestos inhibidores. El catalizador de deshidratación debe someterse, por lo tanto, periódicamente a una etapa de regeneración. Preferentemente, el reactor se utiliza en un modo de regeneración alterno, también llamado reactor de oscilación, para alternar las fases de reacción y de regeneración de dicho catalizador de deshidratación. El objetivo de este tratamiento de regeneración es quemar los depósitos orgánicos así como las especies que contienen nitrógeno y azufre, contenidos en la superficie y dentro de dicho catalizador de deshidratación. La etapa b) de pretratamiento empleada en esta invención permite reducir la cantidad de impurezas, básicas y orgánicas, así como las especies catiónicas que alterarán la dureza del ciclo del catalizador. La eliminación de estas especies permite, de este modo, limitar el número de regeneración del catalizador.

La regeneración del catalizador de deshidratación utilizado en dicha etapa e) se realiza ventajosamente por oxidación del coque y de los compuestos inhibidores en flujo de aire o en una mezcla de aire/nitrógeno, por ejemplo utilizando una recirculación del aire de combustión con o sin agua para diluir el oxígeno y controlar la exotermia de regeneración. En este caso, se puede ajustar ventajosamente el contenido de oxígeno a la entrada del reactor mediante un aporte de aire. La regeneración tiene lugar a una presión comprendida entre la presión atmosférica y la presión de reacción.

La temperatura de regeneración se selecciona ventajosamente entre 400 y 600 °C; puede variar ventajosamente durante la regeneración. El final de la regeneración se detecta cuando ya no hay consumo de oxígeno, signo de una combustión total del coque.

El efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) es enviado eventualmente a un intercambiador de tipo gas monofásico en el que es "desobrecalentado" sin ser condensado por intercambio de calor con la carga comprimida proveniente de la etapa d), que está sobrecalentada.

Dicho efluente "desobrecalentado" es enviado ventajosamente a continuación a un segundo intercambiador de tipo gas/líquido en el que es condensado parcialmente por un intercambio de calor que sirve para vaporizar la carga de vaporización.

Dicho efluente es refrigerado aún más a continuación por intercambio de calor con la carga de etanol durante la etapa a) de precalentamiento de la carga de etanol.

Etapa f) de separación

De acuerdo con la invención, el efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) se somete a una etapa de separación f) en un efluente que comprende etileno a una presión inferior a 1,6 MPa, preferentemente inferior a 0,8 MPa y un efluente que comprende agua.

La etapa f) de separación de dicho efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) puede llevarse a cabo ventajosamente mediante cualquier método conocido por el experto en la materia, tal como, por ejemplo, mediante una zona de separación gas/líquido, y preferentemente una columna de separación gas/líquido.

El efluente que comprende etileno a una presión inferior a 1,6 MPa se somete ventajosamente a continuación a una compresión. Dicha compresión permite elevar la presión de dicho efluente a una presión ventajosamente comprendida entre 2 y 4 MPa necesaria para su purificación final.

Al menos una parte del efluente que comprende agua proveniente de la etapa f) es reciclada eventualmente en la etapa f) de separación. Este reciclado permite aumentar la eficacia de la etapa f) absorbiendo una parte de la carga no convertida. En el caso en el que al menos una parte del efluente que comprende agua es reciclada, dicha parte del efluente que comprende agua es refrigerada ventajosamente con ayuda de un fluido frío o de un fluido proveniente del procedimiento y es tratada preferentemente de acuerdo con los métodos conocidos de purificación escritos a continuación.

Etapa g) de purificación

De acuerdo con la invención, al menos una parte del efluente que comprende agua proveniente de la etapa f) de separación se somete a una etapa g) de purificación. La etapa g) de purificación puede llevarse a cabo ventajosamente mediante cualquier método de purificación conocido por el experto en la materia. A modo de ejemplo, la etapa g) de purificación puede llevarse a cabo ventajosamente mediante la utilización de resinas de intercambio iónico, por adición de agentes químicos para ajustar el pH, tales como por ejemplo sosa o aminas y por adición de agentes químicos para estabilizar los productos, tales como por ejemplo los inhibidores de polimerización seleccionados entre bisulfitos y tensioactivos.

A continuación, se separan al menos un flujo de agua tratada y al menos un flujo de etanol no convertido. Ventajosamente, la separación puede llevarse a cabo mediante cualquier método de separación conocido por el

experto en la materia. A modo de ejemplo, ventajosamente la separación puede llevarse a cabo por destilación, la utilización de tamices moleculares, separación con vapor o con calor o por absorción con disolvente tales como por ejemplo disolventes glicolados.

- 5 Ventajosamente, un flujo que contiene gases ligeros, preferentemente acetaldehído y metanol, también puede separarse.

Etapa h) de reciclaje

- 10 De acuerdo con la invención, al menos una parte del flujo de agua tratada proveniente de la etapa g) de purificación es reciclada aguas arriba de la etapa c) de vaporización de acuerdo con la etapa h) de reciclaje.

El flujo de agua tratada proveniente de la etapa g) juega el papel de diluyente de reacción térmica.

- 15 La dilución de la carga de etanol pretratada por adición de al menos una parte del flujo de agua tratada proveniente de la etapa g) se realiza en una relación másica de diluyente con respecto a carga ventajosamente comprendida entre 1 y 4 con el fin de rebajar las presiones parciales de etanol en el o los reactores y hacer al procedimiento más selectivo en etileno.

- 20 Al menos una parte de dicho flujo de etanol no convertido proveniente de la etapa g) de purificación del efluente que comprende agua es reciclada ventajosamente y mezclada, aguas arriba de la etapa c) de vaporización, con la carga de etanol pretratada, y mezclada con al menos una parte del flujo de agua tratada, reciclada de acuerdo con la etapa h) de reciclaje.

- 25 Descripción de las figuras

La figura 1 representa esquemáticamente el procedimiento de deshidratación de etanol en el caso de la deshidratación de una carga de etanol concentrada con un reciclado de al menos una parte del agua tratada durante la etapa h) del procedimiento.

- 30 La carga de etanol (1) se precalienta en un intercambiador E1 con el efluente del último reactor adiabático R2 que penetra mediante el conducto (14). La carga de etanol precalentada se introduce a continuación en una zona de pretratamiento (3) mediante el conducto (2). La carga de etanol pretratada (4) se mezcla a continuación en el conducto (5) con una parte del flujo de agua tratada proveniente de la zona de purificación (20) que es reciclada para servir de diluyente de reacción mediante los conductos (25) y (26). La carga de etanol se mezcla también con una parte del flujo de etanol no convertido proveniente de la zona de purificación (20), mediante el conducto (23) y a continuación (26). Esta mezcla, que constituye la carga de vaporización, se introduce mediante el conducto (5) en un intercambiador gas/líquido E2 en el que dicha mezcla se somete a un intercambio de calor con el efluente proveniente del último reactor adiabático R2 que penetra en el intercambiador mediante el conducto (13) para producir una carga vaporizada. El calor latente, también llamado entalpía de condensación, del efluente proveniente del último reactor adiabático R2 se utiliza para vaporizar la carga de vaporización, sin aporte de calor externo.

La carga vaporizada es enviada a continuación mediante el conducto (6) a un compresor C1.

- 45 Dicha carga vaporizada y comprimida es enviada a continuación mediante el conducto (7) a un intercambiador E3 de tipo gas monofásico, en el que dicha carga se calienta gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente del último reactor adiabático R2 que se introduce en E3 mediante el conducto (12). En dicho intercambiador de tipo gas monofásico, dicha carga vaporizada y comprimida se sobrecalienta y el efluente proveniente, en estado gaseoso, del último reactor adiabático R2 se "desobrecalienta", sin ser condensado.

- 50 Dicha carga vaporizada, comprimida y calentada en el intercambiador de tipo gas monofásico E3 se introduce a continuación en un horno H1 mediante el conducto (8) para llevarla a una temperatura de entrada en el primer reactor adiabático R1 compatible con la temperatura de la reacción de deshidratación. El efluente proveniente del primer reactor R1 es enviado a un segundo horno H2 mediante el conducto (10) antes de ser introducido en el segundo reactor R2 mediante el conducto (11).

El efluente proveniente del segundo reactor R2 se somete a continuación a los tres intercambios sucesivos descritos anteriormente en los intercambiadores E3, E2 y E1 mediante los conductos (12), (13) y (14).

- 60 El efluente proveniente del intercambiador E1 es enviado mediante el conducto (15) a una columna de separación gas/líquido (16) en la que se separa en un efluente que comprende etileno (17) y un efluente que comprende agua (18). Una parte del efluente que comprende agua es reciclada después de refrigeración en la columna (16) mediante el conducto (19).

- 65 La parte del efluente que comprende agua no reciclada en la columna (16) es enviada mediante el conducto (18) a una etapa (20) de purificación y de separación. A continuación, se separa al menos un flujo de agua tratada (24) y

(25) y al menos un flujo de etanol no convertido (22) y (23). También se separa un flujo que contiene los gases ligeros (21).

5 La totalidad (opcionalmente una parte) de dicho flujo de etanol no convertido proveniente de la etapa (20) de purificación, se recicla mediante el conducto (23) y se mezcla con el flujo de agua tratada reciclado mediante el conducto (25) en el conducto (26). La mezcla de estos dos flujos se incorpora aguas arriba del intercambiador E2 a la carga de etanol pretratada (4).

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

10 Ejemplos

Ejemplo 1: de acuerdo con la invención

15 El ejemplo 1 ilustra un procedimiento de acuerdo con la invención.

La carga de etanol considerada se produce por fermentación de trigo, sin extracción del gluten, mediante un procedimiento de tipo "dry milling" de acuerdo con la expresión anglosajona.

20 Etapa a)

Dicha carga de etanol se introduce, a un caudal de 45.664 kg/h en un intercambiador E1 a una presión igual a 1,15 MPa y se calienta permaneciendo en fase líquida hasta una temperatura de 120 °C contra el efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e).

25 Etapa b)

30 La carga de etanol calentada se pretrata sobre una resina TA801 para eliminar los restos de compuestos nitrogenados. Durante este pretratamiento, una parte del etanol se convierte en DEE. Las características de la carga de etanol en bruto y pretratada se dan en la tabla 1.

Tabla 1: características de la carga de etanol antes y después del pretratamiento (porcentajes máxicos)

	CARGA DE ETANOL	ETANOL DESPUÉS DEL PRETRATAMIENTO
ETANOL	91,2 %	82,1 %
H2O	8,7 %	10,5 %
DEE	0 %	7,3 %
COMPUESTOS CON NITRÓGENO	0,005 %	0,000 %

35 Etapa c)

35 La carga de vaporización, constituida por la carga de etanol pretratada en mezcla con 141.252 kg/h de agua tratada y por etanol no convertido reciclados de acuerdo con la etapa h), se despresuriza y se introduce en un intercambiador E2 a una presión igual a 0,27 MPa. La temperatura de ebullición de esta carga a esta presión es de 127 °C teniendo en cuenta la presencia de DEE. La carga de vaporización entra en el intercambiador E2 a 113 °C y está, por lo tanto, ya vaporizada al 8,6 % máxico. La presión en la entrada del intercambiador E2 se ajustó de tal manera que el diferencial térmico con el flujo proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) sea como mínimo de 15 °C.

45 En la etapa c), la mayoría del calor latente de la fase acuosa del efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) se recupera para vaporizar la carga de vaporización, sin aporte de calor externo. De este modo, se intercambian 93,6 MW entre dicha carga de vaporización y dicho efluente.

Etapa d)

50 La carga vaporizada se comprime a continuación en un compresor radial con multiplicador integrado, de modo que la presión de dicha carga vaporizada sea igual a 0,695 MPa al término de la compresión.

55 La carga comprimida, se calienta a continuación en un intercambiador E3 de tipo gas monofásico, gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente del reactor adiabático de la etapa e). En dicho intercambiador de tipo gas monofásico, dicha carga comprimida se sobrecalienta a una temperatura de 405 °C y el efluente proveniente, en estado gaseoso, del último reactor adiabático de la etapa e) se "desobrecalienta" sin ser condensado y presenta una temperatura de 253 °C.

Etapa e)

5 Dicha carga comprimida y calentada en dicho intercambiador de tipo gas monofásico se introduce a continuación en un horno para llevarla a una temperatura de entrada en el primer reactor adiabático de la etapa e) compatible con la temperatura de la reacción de deshidratación y de conversión del DEE en etileno altamente endotérmico, es decir a una temperatura de 440 °C. La temperatura de salida del último reactor adiabático de la etapa e) es de 420 °C.

10 La captura de los compuestos nitrogenados en la etapa b) de pretratamiento permite reducir significativamente la temperatura a la entrada del primer reactor adiabático de la etapa e).

Dicha carga comprimida y calentada se introduce en el primer reactor adiabático a una presión de entrada de 0,595 MPa. La presión del efluente a la salida del último reactor adiabático de la etapa e) es de 0,500 MPa. La etapa e) de deshidratación se lleva a cabo a una velocidad ponderal por hora de 7 h⁻¹.

15 El reactor adiabático contiene un lecho fijo de catalizador de deshidratación, comprendiendo dicho catalizador el 80 % en peso de zeolita ZSM-5 tratada con H₃PO₄, de modo que el contenido de fósforo P sea del 3 % en peso.

La conversión de la carga de etanol en la etapa e) es del 95 %.

20 Etapa f)

25 El efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) se somete a continuación a los tres intercambios de calor descritos anteriormente y es enviado a una columna de separación gas/líquido. Un efluente que comprende etileno a una presión igual a 0,36 MPa se separa, así como un efluente que comprende agua. Esta separación se realiza mediante la utilización de una columna de separación gas/líquido, con reciclado del agua producida en el fondo de la columna hacia la parte superior de la columna y después de la refrigeración e inyección de agente neutralizante.

30 El efluente que comprende etileno se somete a continuación a una compresión para elevar su presión a 2,78 MPa antes de su purificación final.

Etapa g)

35 Un flujo de agua tratada y un flujo de etanol no convertido, así como un flujo que contiene los gases ligeros se separan a continuación por destilación convencional a baja presión del agua bruta.

Etapa h)

40 Una parte del flujo de agua tratada y una parte del flujo de etanol no convertido se reciclan aguas arriba de la etapa c) de vaporización en las proporciones descritas en la etapa c). Los diferentes flujos, en kg/h, se indican en la tabla 2 y la tabla 3.

Tabla 2: composición de los principales flujos (1/2)

Descripción del flujo		Carga de etanol pretratada	Flujo entrante en R1	Flujo saliente de R2	Efluente que comprende etileno
N° de flujo correspondiente en la figura		4	9	12	17
Caudal másico total	kg/h	45664	186916	186916	25692
Caudal másico por componentes	kg/h				
etileno		0	0	25087	25087
etano		0	0	8	8
C3		0	0	93	93
C4		0	0	87	87
DEE		3352	3352	14	14
etanol		37504	39310	2187	151
H ₂ O		4808	143730	158602	198
compuestos oxigenados (diferentes de etanol)		0	325	586	42
Otros componentes minoritarios		0	199	252	12

Tabla 3: composición de los principales flujos (2/2)

Descripción del flujo		Efluente que comprende agua	Reciclado de etanol y de agua	Agua purgada	gases ligeros
N° de flujo correspondiente en la figura		18	26	24	21
Caudal másico total	kg/h	161224	141252	19007	965
Caudal másico por componentes	kg/h				
etileno		0	0	0	0
Etano		0	0	0	0
C3		0	0	0	0
C4		0	0	0	0
DEE		0	0	0	0
etanol		2036	1806	3	227
H ₂ O		158404	138922	18987	495
compuestos oxigenados (diferentes de etanol)		544	325	6	213
Otros componentes minoritarios		240	199	11	30

Los compuestos C3 y C4 son compuestos hidrocarbonados de C3 y C4.

5 La selectividad del procedimiento por etileno es del 99 %.

Ésta se calcula de la siguiente manera: (Etileno contenido en el efluente que comprende etileno)/(0,61 * cantidad de etanol convertido) donde la cantidad de etanol convertido es el etanol contenido en la carga de etanol antes del pretratamiento sustraída del etanol contenido en los flujos de agua purgada y en el efluente que comprende etileno. 0,61 g es la cantidad máxima de etileno obtenida deshidratando 1 g de etanol puro.

10

El balance energético del esquema de acuerdo con el ejemplo 1 de acuerdo con la invención se indica en la tabla 4:

Tabla 4: balance energético

Energía intercambiada en el interior del sistema			Energía suministrada al sistema por un aporte externo		
Cantidad de calor intercambiada en el primer intercambiador (E1)	Cantidad de calor intercambiada en el segundo intercambiador (E2)	Cantidad de calor intercambiada en el tercer intercambiador (E3)	Cantidad de calor intercambiada en el horno	Potencia necesaria para la compresión	Cantidad de calor extraída en la columna de separación gas/líquido
MW	MW	MW	MW	MW	MW
4,21	93,6	18,32	10,4	10,9	22,53

15

La estimación del consumo de energía primaria se realizó utilizando las siguientes bases:

- eficacia de 0,8 en los hornos
- eficacia de 0,375 en la producción de electricidad

20

El esquema de acuerdo con el ejemplo 1 de acuerdo con la invención presenta un consumo de energía primaria equivalente o consumo específico de 6,0 GJ equivalente por tonelada de etileno producido.

25 Ejemplo 2: comparativo

El ejemplo 2 ilustra un procedimiento en el que las etapas a) y b) de precalentamiento y de pretratamiento no tienen lugar. El etanol no se convierte en DEE y el procedimiento comienza en la etapa c), el intercambiador E1 ya no existe.

30

Etapas c)

La carga de vaporización, constituida por la carga de etanol no pretratada en mezcla con 141.258 kg/h de agua tratada y de etanol no convertido reciclados de acuerdo con la etapa h), se introduce, a un caudal de 186.922 kg/h en el intercambiador E2 a una presión igual a 0,24 MPa.

35

Con respecto al ejemplo 1, la presión se rebajó 0,03 MPa. Sin presencia de DEE, la temperatura de ebullición de la carga de vaporización a 0,27 MPa es de 115 °C (127 °C en el ejemplo 1). La presión de entrada se modifica 0,03

MPa para conservar un diferencial térmico mínimo de 15 °C con el efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e).

5 En la etapa c), la mayoría del calor latente de la fase acuosa del efluente proveniente del reactor adiabático de la etapa e) se recupera para vaporizar la carga de vaporización, sin aporte de calor externo. De este modo, 98 MW son intercambiados entre la carga de vaporización y el efluente del reactor.

Etapa d)

10 La carga vaporizada se comprime a continuación en un compresor radial con multiplicador integrado, de modo que la presión de dicha carga vaporizada al término de la compresión sea igual a 0,695 MPa.

15 La carga comprimida se calienta a continuación en un intercambiador E3 de tipo gas monofásico, gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e). En dicho intercambiador de tipo gas monofásico, dicha carga comprimida se sobrecalienta a una temperatura de 405 °C y el efluente proveniente, en estado gaseoso, del último reactor adiabático de la etapa e) se "desobrecalienta" sin ser condensado y presenta una temperatura de 269 °C.

Etapa e)

20 Dicha carga comprimida y calentada en dicho intercambiador de tipo gas monofásico se introduce a continuación en un horno para llevarla a una temperatura de entrada en el primer reactor adiabático de la etapa e) compatible con la temperatura de la reacción de deshidratación, es decir a una temperatura de 470 °C. La temperatura de salida del último reactor adiabático de la etapa e) es de 420 °C.

25 Dicha carga comprimida y calentada se introduce en el reactor adiabático a una presión de entrada de 0,595 MPa. La presión del efluente a la salida del último reactor adiabático de la etapa e) es de 0,500 MPa. La etapa e) de deshidratación se lleva a cabo a una velocidad ponderal por hora de 7 h⁻¹.

30 La conversión de la carga de etanol en la etapa e) es del 95 %.

Etapa f)

35 El efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) se somete a continuación a los dos intercambios de calor descritos anteriormente y es enviado a una columna de separación gas/líquido. Un efluente que comprende etileno a una presión igual a 0,39 MPa se separa, así como un efluente que comprende agua. Esta separación se realiza mediante la utilización de una columna de separación gas/líquido, con reciclado del agua producida en el fondo de la columna hacia la parte superior de la columna y después de refrigeración e inyección de agente neutralizante.

40 El efluente que comprende etileno se somete a continuación a una compresión para elevar su presión a 2,78 MPa antes de su purificación final.

Etapa g)

45 El agua bruta proveniente de la etapa f) se neutraliza a continuación con sosa y después se somete a una destilación convencional a baja presión para separarla en tres flujos: un flujo de agua tratada, un flujo de etanol no convertido y un flujo que contiene los gases ligeros.

Etapa h)

50 Una parte del flujo de agua tratada y una parte del flujo de etanol no convertido son recicladas aguas arriba de la etapa c) de vaporización.

55 Los diferentes flujos, en kg/h, se indican en la tabla 5 y la tabla 6.

Tabla 5: composición de los principales flujos (1/2)

Descripción del flujo		Carga de etanol	Flujo entrante en R1	Flujo saliente de R2	Efluente que comprende etileno
N° de flujo correspondiente en la figura		4	9	12	17
Caudal másico total	kg/h	45664	186922	186922	25964
Caudal másico por componentes	kg/h				
etileno		0	0	25087	25087
etano		0	0	8	8

Descripción del flujo	Carga de etanol	Flujo entrante en R1	Flujo saliente de R2	Efluente que comprende etileno
N° de flujo correspondiente en la figura	4	9	12	17
C3	0	0	93	93
C4	0	0	87	87
DEE	0	0	14	14
etanol	41671	43496	2187	151
H ₂ O	3993	142947	158602	311
compuestos oxigenados (diferentes de etanol)	0	413	586	62
Otros componentes minoritarios	0	66	258	151

Tabla 6: composición de los principales flujos (1/2)

Descripción del flujo	Efluente que comprende agua	Reciclado de etanol y de agua	Agua purgada	gases ligeros
N° de flujo correspondiente en la figura	18	26	24	21
Caudal másico total	kg/h	160958	141258	19007
Caudal másico por componentes	kg/h			
etileno	0	0	0	0
etano	0	0	0	0
C3	0	0	0	0
C4	0	0	0	0
DEE	0	0	0	0
etanol	2036	1825	3	208
H ₂ O	158291	138954	18987	350
compuestos oxigenados (diferentes de etanol)	524	413	6	105
Otros componentes minoritarios	107	66	11	30

- 5 Los compuestos C3 y C4 son compuestos hidrocarbonados de C3 y C4. La selectividad del procedimiento por etileno es del 99 %.

El balance energético del esquema de acuerdo con el ejemplo 2 se indica en la tabla 7.

Tabla 7: balance energético

Energía intercambiada en el interior del sistema		Energía suministrada al sistema por un aporte externo		
Cantidad de calor intercambiada en el primer intercambiador(E2)	Cantidad de calor intercambiada en el segundo intercambiador(E3)	Cantidad de calor intercambiada en el horno	Electricidad requerida para la compresión	Cantidad de calor extraída en la columna de separación gas/líquido
MW	MW	MW	MW	MW
98,0	17,1	13,9	12,4	22,53

- 10 El esquema de acuerdo con el ejemplo 2 comparativo con la invención presenta un consumo de energía primaria equivalente o consumo específico de 7,23 GJ equivalente por tonelada de etileno producido.
Sin pretratamiento, el consumo de energía primaria aumenta, por lo tanto, en 1,2 GJ equivalente por tonelada de etileno producido.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de deshidratación de una carga de etanol a etileno que comprende:
 - 5 a) Una etapa de precalentamiento de dicha carga de etanol a una temperatura comprendida entre 100 y 130 °C por intercambio de calor con el efluente proveniente de la etapa e),
 - b) Una etapa de pretratamiento de la carga de etanol sobre un sólido ácido que opera a una temperatura comprendida entre 100 y 130 °C para producir una carga de etanol pretratada,
 - 10 c) Una etapa de vaporización de una carga de vaporización que comprende dicha carga de etanol pretratada y al menos una parte del flujo de agua tratada reciclada de acuerdo con la etapa h) en un intercambiador gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente del último reactor de la etapa e), introduciéndose dicha carga de vaporización en dicha etapa de vaporización a una presión comprendida entre 0,1 y 1,4 MPa para producir una carga vaporizada,
 - d) Una etapa de compresión de dicha carga vaporizada en un compresor para producir una carga comprimida,
 - 15 e) Una etapa de deshidratación de dicha carga comprimida en al menos un reactor adiabático que contiene al menos un catalizador de deshidratación y en el que tiene lugar la reacción de deshidratación, que opera a una temperatura de entrada comprendida entre 350 y 550 °C y a una presión de entrada comprendida entre 0,3 y 1,8 MPa,
 - f) Una etapa de separación del efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) en un efluente que comprende etileno a una presión inferior a 1,6 MPa y un efluente que comprende agua,
 - 20 g) Una etapa de purificación de al menos una parte del efluente que comprende agua proveniente de la etapa f) y la separación de al menos un flujo de agua tratada y de al menos un flujo de etanol no convertido,
 - h) Una etapa de reciclaje de al menos una parte del flujo de agua tratada proveniente de la etapa g) aguas arriba de la etapa c).
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha carga de etanol es una carga de etanol producida a partir de una fuente renovable proveniente de biomasa.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la carga de vaporización comprende también al menos un flujo de etanol no convertido proveniente de la etapa g) de purificación del efluente que comprende agua.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la presión de la carga comprimida está comprendida entre 0,3 y 1,8 MPa.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha carga comprimida se calienta en un intercambiador de tipo gas monofásico, gracias a un intercambio de calor con el efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e).
- 45 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) presenta, a la salida del último reactor adiabático de la etapa e), una temperatura comprendida entre 270 y 450 °C.
- 50 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el efluente proveniente del último reactor adiabático de la etapa e) presenta, a la salida del último reactor adiabático de la etapa e), una presión comprendida entre 0,2 y 1,6 MPa.
- 55 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa e) de deshidratación se realiza en uno o dos reactores.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho catalizador de deshidratación utilizado en la etapa e) es un catalizador ácido amorfo o un catalizador ácido zeolítico.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha carga de etanol es una carga de etanol concentrada, es decir una carga de etanol que comprende un porcentaje de masa de etanol superior o igual al 35 % en peso.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicha carga de etanol concentrada comprende un porcentaje de masa de etanol comprendido entre el 35 y el 99,9 % en peso.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa b) de pretratamiento se completa mediante un pretratamiento utilizando una resina de intercambio aniónico.

Figura 1/1

