



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105102439 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201480020961. 7

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2014. 02. 06

代理人 李连涛 吕彩霞

(30) 优先权数据

1351161 2013. 02. 12 FR

(51) Int. Cl.

C07D 301/03(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 10. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2014/050226 2014. 02. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/125191 FR 2014. 08. 21

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 V. 库帕尔 T. 普伦内沃

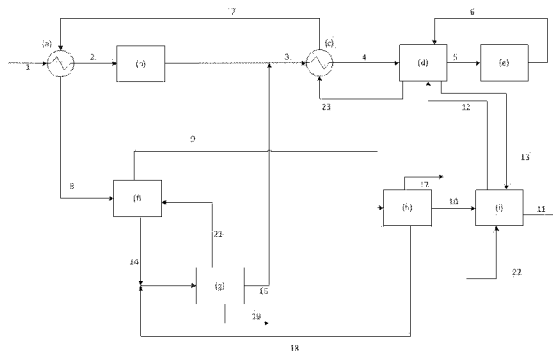
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

用于由热-机械集成乙醇物流生产环氧乙烷的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于使乙醇原料脱水成为乙烯,然后将乙烯氧化成为环氧乙烷的方法,其包括使包含所述乙醇原料和至少一部分包含再循环的乙醇的稀释水的物流的原料汽化,以生产经汽化的原料的步骤,在由冷凝涡轮机驱动的压缩机中的压缩步骤,所述涡轮机由通过氧化步骤产生的蒸汽驱动,将包含所述经压缩的汽化原料的混合物脱水的步骤,将来自脱水步骤的流出物分离成为包含乙烯的流出物和包含水的流出物的步骤,纯化至少一部分包含水的流出物,并将其分离成为至少一个经处理的水的物流和一个包含乙醇的稀释水的物流的步骤,将后者再循环至汽化步骤的上游,以及将包含乙烯的流出物中的乙烯氧化成为环氧乙烷的步骤,该氧化步骤包括至少一个通过汽化骤冷物流冷却的管状氧化反应器,所述经汽化的骤冷物流用于驱动冷凝涡轮机。



1. 用于使乙醇进料脱水成为乙烯,然后将乙烯氧化成为环氧乙烷的方法,其包括:
  - a) 用于通过与从步骤 e) 得到的流出物进行热交换,以使所述乙醇进料预加热至 70°C -130°C 的温度的任选步骤;
  - b) 用于在 70°C -130°C 的温度下操作的使用酸性固体预处理乙醇进料,以生产经预处理的乙醇进料的任选步骤;
  - c) 用于通过与从步骤 e) 的最后反应器得到的流出物进行热交换,以使汽化进料汽化的步骤,所述汽化进料包含所述经预处理的乙醇进料和至少一部分来自步骤 g) 的再循环至换热器出口的包含乙醇的稀释水的物流,将所述汽化进料在 0.1-1.4 MPa 的压力下引入到所述汽化步骤中,以生产经汽化的进料;
  - d) 用于在压缩机中压缩和过热所述经汽化的进料以生产经压缩的和在供应至脱水部分 e) 的温度下的进料的步骤,所述压缩机由冷凝涡轮机驱动,所述涡轮机的进气是在氧化部分 i) 中汽化的骤冷流,将离开冷凝涡轮机的排气流再循环至氧化步骤 i);
  - e) 用于使经压缩的进料脱水的步骤,所述进料具有按重量计为 1-4 的水与乙醇的比率,在至少一个绝热反应器中包含至少一种脱水催化剂,并且在其中进行脱水反应,其在 350°C -550°C 的入口温度和 0.3-1.8 MPa 的入口压力下操作;
  - f) 用于在小于 1.6 MPa 的压力下,将从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物分离成为包含乙烯的流出物和包含水的流出物的步骤;
  - g) 用于纯化至少一部分从步骤 f) 得到的包含水的流出物并将其分离成为至少经处理的水的物流和包含乙醇的稀释水的物流的步骤,将后者再循环至汽化步骤 c) 的上游;
  - h) 用于压缩从步骤 f) 得到的包含乙烯的流出物的步骤;
  - i) 用于将从步骤 h) 得到的流出物氧化成为环氧乙烷的步骤,该氧化步骤包括至少一个通过从步骤 d) 得到的所述骤冷流的汽化冷却的管状氧化反应器,将由此已经被再加热的所述骤冷流再循环至步骤 d)。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中在单相型气体交换器中通过与从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物进行热交换来加热所述经压缩的进料。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中从所述步骤 h) 得到的经压缩的物流经过纯化。
4. 根据权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述经压缩的进料的压力为 0.3-1.8 MPa。
5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物在 270°C -450°C 的温度下和在 0.2-1.6 MPa 的压力下。
6. 根据权利要求 1-5 任一项的方法,其中所述脱水步骤 e) 在一个或两个反应器中进行。
7. 根据权利要求 1-6 任一项的方法,其中用于步骤 e) 的所述脱水催化剂是无定形态酸催化剂或沸石酸催化剂。
8. 根据权利要求 1-7 任一项的方法,其中所述乙醇进料包含 35 wt%-99.9 wt% 的按重量百分数计的乙醇。
9. 根据权利要求 1-8 任一项的方法,其中任选的预处理步骤 b) 由使用阴离子交换树脂的预处理补充。

## 用于由热-机械集成乙醇物流生产环氧乙烷的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于乙醇转化成为环氧乙烷的方法,其包括用于使乙醇脱水的集成步骤和用于使所生产的乙烯氧化的集成步骤。

### 现有技术

[0002] 自从 19 世纪末以来由乙醇到乙烯的脱水反应已经是详细已知的。“The Dehydration of Alcohols over Alumina. I: The reaction scheme”, H. Knözinger, R. Köhne, Journal of Catalysis (1966), 5, 264-270 被认为是关于醇脱水,包括乙醇脱水研究的基准出版物。已知该反应高度吸热,在高温下朝向乙醇平衡和移动。对应于纯乙醇在绝热反应器中的总转化率的温降是 380°C。在较低温度下,乙醇转化成为乙醚(DEE)。该反应“中间物”可以存在于乙烯脱水反应中(在其中转化是部分的)或在多反应器方法中两个反应器之间。然后,DEE 可以在较高温度下转化成为乙烯。经常使用的参考催化剂是单官能酸催化剂;γ-氧化铝是引用最多的催化剂。沸石也用于该应用,自 1980 年代以来特别是 ZSM-5—参见例如“Reactions of ethanol over ZSM-5”, S. N. Chaudhuri & al., Journal of Molecular Catalysis 62:289-295 (1990)。

[0003] 专利 US 4 232 179 描述了用于使乙醇脱水成为乙烯的方法,其中通过将进料混合的传热流体引入反应器中来提供反应必需的热量。该传热流体是来自外部来源的蒸汽或源自所述方法中的外部物流或一部分来自脱水反应器的流出物(即所生产的乙烯)的再循环。引入进料与所述传热流体的混合物表示可以提供保持催化床的温度在与所需的转化率相容的水平下必需的热量。在传热流体为来自脱水反应器的流出物的情况下,用于再循环所述流出物的压缩机是必需的。然而,再循环通过反应生产的乙烯形成缺点,因为引入乙烯改变了脱水反应的平衡。此外,乙烯参与副反应低聚反应、氢转移反应和烯烃歧化反应;这些是就它们的反应物而言,反应级数大于 0 的反应。从反应一开始时提高乙烯浓度增加副产物的形成。因此乙烯的损失更高,这导致选择性降低。

[0004] 专利申请 WO 2007/134415 描述了用于使乙醇脱水成为乙烯的方法,其相比于 US 4 232 179 已经改进从而由于减少的设备量和降低的操作成本(因为不使用方法之外的蒸汽)而降低投资成本。在该方法中,至少一部分来自脱水反应器的流出物(生产的乙烯与蒸汽的混合物)和从通过乙醇脱水生成并在反应器中冷凝的水得到的过热蒸汽被用作传热流体,并作为与乙醇的混合物进入脱水反应器。所述专利申请没有提及以最大化热交换为目标的在乙醇进料与流出物之间施加的压力条件。

[0005] 专利 US 4 396 789 也描述了用于乙醇脱水成为乙烯的方法,其中在 400°C -520°C 的温度下和 20-40 atm 的高压下,将乙醇和作为传热流体的蒸汽引入第一反应器中,使得在不少于 18 atm 的压力下将通过脱水反应生成的流出物从最后反应器取出,所述反应产物,即乙烯,在冷却后可以经过最终低温蒸馏步骤,而没有中间压缩步骤。所述方法还以所述脱水反应产物与引入到第一反应器中的进料之间的热交换为特征,所述反应产物用于汽化进入第一反应器的进料。将未转化的乙醇、至少一部分在所述方法的反应期间形成的水和添

加用于最终洗涤气体的水再循环以确保乙醇的完全转化。

[0006] 专利申请 WO 2011/002699 公开了用于使乙醇进料脱水成为乙烯的方法,其包括汽化乙醇和水的混合物并使该混合物在绝热反应器中反应。该申请未解决最大化热量回收以降低所述方法的能量消耗的问题。

[0007] 专利 US 3 119 837 描述了用于在基于银的催化剂存在下将乙烯氧化的方法。其基于甲烷在用于使乙烯转化成为环氧乙烷的的选择性上的积极作用,并给出在纯氧存在下用于氧化的操作条件。所给出的主要操作条件如下:温度为 200°C -300°C (优选)并且压力为 15-500 psi 绝压(优选)。

[0008] 专利 EP 0 496 470 B1 描述了可用于专利 US 3 119 837 描述的方法的氧化催化剂。该专利描述了催化剂的主要特征以及它可以使用的操作条件范围(温度)。所描述的催化剂基于银并且操作条件与专利 US 3 119 837 中描述的那些操作条件相容。

[0009] Mike Bruscano, "Scientific Design's Ethanol to Monoethylene Glycol Technology", Hydrocarbon World, 卷 5(2), 第 15-17 页 (2010) 描述了用于由乙醇生物资源生产的乙二醇的方法,其包括用于使乙醇脱水成为乙烯的方法,用于将由此生产的乙烯氧化的方法和用于将环氧乙烷转化成为二醇的方法。所描述的方法不考虑将水再循环至脱水部分,也不考虑氧化部分与脱水部分之间的热集成。

[0010] 本发明的一个目标是提供用于生产环氧乙烷的方法,其包括用于使乙醇脱水成为乙烯的步骤和用于所生产的乙烯的催化氧化步骤,这两个步骤彼此集成以限制能量消耗和水消耗。

[0011] 发明概述及优点

本发明描述了用于由乙醇生产环氧乙烷的方法。该方法包括两个不同方法的集成:乙醇的催化脱水 and 所生产的乙烯的氧化。

[0012] 用于使乙醇进料脱水以形成乙烯的方法优选包括用于预处理的步骤,该步骤降低所述进料中含有的有机或碱性氮的量并将一部分乙醇转化成为 DEE,和在交换器中通过与从最后脱水反应器得到的流出物进行热交换来汽化与至少一部分包含再循环的乙醇的稀释水的物流混合的经预处理的乙醇进料的步骤。催化氧化法使用至少一个由传热流体的汽化冷却的多管反应器,在反应器壳体中的所述流体优选包含水。通过经汽化的传热流体从反应器提取的热能用作压缩脱水进料和允许进料 / 来自脱水部分的流出物的热集成的机械能。

[0013] 本发明相比于现有技术方法具有以下优点:降低使乙醇转化成为环氧乙烷必需的水消耗和降低能量消耗。

[0014] 特别地,本发明可用于降低压缩所必需的机械能消耗,这具有特别优势,尤其是当热需求从别处回收时。

[0015] 所生产的环氧乙烷是合成许多产品,例如二醇、多元醇、乙氧基化物、二醇醚或乙醇胺中的反应中间物。

[0016] 发明说明

本发明涉及用于使乙醇进料脱水成为乙烯,然后将乙烯氧化成为环氧乙烷的方法,其包括:

a) 用于通过与从步骤 e) 得到的流出物进行热交换,以使所述乙醇进料预加热至

70°C -130°C 的温度的任选步骤；

b) 用于在 70°C -130°C 的温度下操作的使用酸性固体预处理乙醇进料,以生产经预处理的乙醇进料的任选步骤；

c) 用于通过与从步骤 e) 的最后反应器得到的流出物进行热交换,以使汽化进料汽化的步骤,所述汽化进料包含所述经预处理的乙醇进料和至少部分来自步骤 g) 的再循环至换热器出口的包含乙醇的稀释水的物流,将所述汽化进料在 0.1-1.4 MPa 的压力下引入到所述汽化步骤中,以生产经汽化的进料；

d) 用于在压缩机中压缩和过热所述经汽化的进料以生产经压缩的和在供应至脱水部分 e) 的温度下的进料的步骤,所述压缩机由冷凝涡轮机驱动,所述涡轮机的进气是在氧化部分 i) 汽化的骤冷流,将离开冷凝涡轮机的排气流再循环至氧化步骤 i)；

e) 用于使经压缩的进料脱水的步骤,所述进料具有按重量计为 1-4 的水与乙醇的比率,在至少一个绝热反应器中包含至少一种脱水催化剂,并且在其中进行脱水反应,其在 350°C -550°C 的入口温度和 0.3-1.8 MPa 的入口压力下操作；

f) 用于在小于 1.6 MPa 的压力下,将从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物分离成为包含乙烯的流出物和包含水的流出物的步骤；

g) 用于纯化至少部分从步骤 f) 得到的包含水的流出物并将其分离成为至少经处理的水的物流和包含乙醇的稀释水的物流的步骤,将后者再循环至汽化步骤 c) 的上游；

h) 用于压缩从步骤 f) 得到的包含乙烯的流出物的步骤；

i) 用于将从步骤 h) 得到的流出物氧化成为环氧乙烷的步骤,该氧化步骤包括至少一个通过优选从步骤 d) 得到的所述骤冷流的汽化冷却的管状氧化反应器,将由此已经被再加热的所述骤冷流再循环至步骤 d)。

#### [0017] 进料

根据本发明,在所述方法中处理的进料是乙醇进料。

[0018] 所述乙醇进料有利地是浓缩乙醇进料。术语“浓缩乙醇进料”表示包含 35 wt% 或更高的重量百分数的乙醇的乙醇进料。优选地,所述浓缩乙醇进料包含 35 wt%-99.9 wt% 重量百分数的乙醇。

[0019] 包含小于 35 wt% 乙醇的乙醇进料可以使用技术人员已知的任何方法,例如通过蒸馏、吸收或渗透蒸发而浓缩。

[0020] 除水外,所述乙醇进料还有利地包含一些例如小于 10 wt%, 优选小于 5 wt% 的除乙醇外的醇,例如甲醇、丁醇和 / 或异戊醇,一些小于 1 wt% 的除醇外的含氧化合物,例如醚、酸、酮、醛和 / 或酯,和一些小于 0.5 wt% 的有机和无机的氮和硫,重量百分数相对于所述进料的总重量来表述。

[0021] 任选地通过由化石燃料,例如由煤、天然气或含碳废弃物合成醇的方法得到在本发明的方法中处理的乙醇进料。

[0022] 所述进料还可以有利地衍生自非化石来源。优选地,本发明的方法中处理的乙醇进料是由从生物质得到的可再生来源材料生产的乙醇进料,通常称为“生物乙醇”。生物乙醇是通过生物途径,优选通过例如从含糖植物,如甘蔗(蔗糖(saccharose)、葡萄糖、果糖和蔗糖(sucrose))、甜菜的作物(culture) 或从含淀粉植物(淀粉) 或从木质纤维素生物质或从水解的纤维素(主要是葡萄糖和木糖、半乳糖) 得到的糖的发酵生产的进料,所述糖包含

可变量的水。

[0023] 为了更完整地描述常规发酵方法,可以参考出版物:“Les Biocarburants, État des lieux, perspectives et enjeux du développement [Biofuels - state of play, perspectives and challenges for development], Daniel Ballerini, Editions Technip”。

[0024] 所述进料也可以有利地从合成气得到。

[0025] 所述进料也可以有利地通过相应的酸或酯的氢化得到。在该情况下,有利地使用氢气将乙酸或乙酸酯氢化成为乙醇。乙酸可以有利地通过甲醇羰基化或通过碳水化合物发酵得到。

[0026] 优选地,在本发明的方法中处理的乙醇进料是由从生物质得到的可再生来源生产的乙醇进料。

[0027] 预加热步骤 a)

通过与从脱水步骤 e) 得到的流出物进行热交换,乙醇进料任选地在热交换器中经过预加热步骤 a) 以生产经预加热的乙醇进料。当进行预处理步骤 b) 时,步骤 a) 结束时的温度为 70 °C -130 °C, 优选 110 °C -130 °C。调节乙醇进料的压力在 0.1-3 MP 的值,使得乙醇进料在预加热步骤 a) 结束时保持是液体。

[0028] 预处理步骤 b)

任选地预加热的乙醇进料任选地经过预处理步骤 b) 以生产经预处理的乙醇进料。所述预处理步骤可用于除去存在于所述经预加热进料中的含氮化合物,以限制放置在下流的脱水催化剂的失活。

[0029] 所述预处理步骤 b) 使用酸性固体,优选酸性树脂和在 70 °C -130 °C, 优选 110 °C -130 °C 的温度下进行。

[0030] 所述预处理步骤 b) 可用于除去碱性和 / 或有机杂质和阳离子物种,以得到与脱水催化剂相容的杂质水平的经预处理的乙醇进料。

[0031] 在本发明的操作条件下的使用酸性固体的预处理表示可以将 3 wt%-20 wt%, 优选 8 wt%-12 wt% 的存在于所述进料中的乙醇转化成为 DEE, 重量百分数是关于在预处理步骤 b) 的入口处的所述进料中存在的乙醇的总重量来确定的。

[0032] 酸性固体包括技术人员已知的所有酸性固体:二氧化硅-氧化铝、酸性粘土、沸石、硫化的氧化锆、酸性树脂等。基本事实是酸性固体具有高交换容量以捕捉尽可能多的碱性和阳离子物种和进行乙醇部分转化成为 DEE 的足够高的酸强度。

[0033] 容易商购的酸性固体为用酸处理以使它们为酸性的粘土(例如蒙脱石)和在晶格中具有 2.5 :100 摩尔的二氧化硅与氧化铝的比率的沸石。

[0034] 酸性树脂包含接枝在由芳族和 / 或卤代脂族链组成的有机载体上的磺酸基。优选地,酸性固体具有至少 0.1 mmol H<sup>+</sup>当量每克的交换容量。

[0035] 通过芳族乙烯基物类的聚合或共聚合,后接磺化来制备酸性树脂,所述芳族乙烯基物类选自苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯基乙基苯、甲基苯乙烯、乙烯基氯苯和乙烯基二甲苯,所述树脂具有 20%-35%, 优选 25%-35%, 并优选等于 30% 的交联度,和通过用 KOH 溶液中和期间的电势分析法测量的 0.2-10 mmol H<sup>+</sup>当量每克,并优选 0.2-2.5 mmol H<sup>+</sup>当量每克的酸强度。

[0036] 所述酸性离子交换树脂每个芳族基团包含 1 至 2 个末端磺酸基。其尺寸为 0.15-1.5 mm。术语“树脂尺寸”表示树脂颗粒包含的最小球体的直径。使用技术人员已知的技术,通过在合适的筛子上筛分测量树脂尺寸的等级。

[0037] 优选的树脂是由单乙烯基芳族化合物和多乙烯基芳族化合物的共聚物组成的树脂,高度优选二乙烯基苯和聚苯乙烯的共聚物,其具有 20%-45%,优选 30%-40%,并更优选等于 35% 的交联度,并具有代表所述树脂的活性位点的数目的通过用 KOH 溶液中和期间的电势分析法测量的 1-10 mmol H<sup>+</sup>当量每克,并优选 3.5-6 mmol H<sup>+</sup>当量每克的酸强度。例如,所述树脂为 Axens 销售的 TA801 树脂。

[0038] 一旦交换容量已经几乎由碱性和阳离子物种的原位或非原位吸附所完全饱和,酸性固体可以不时再生。在无机酸性固体,例如粘土和沸石的情况下,再生可以包括在高温下简单加热以在惰性流或含氧流存在下解吸碱性物种。可以通过离子交换除去阳离子。可以通过离子交换,通常通过用酸在液相中处理来再生酸性树脂。酸性固体也可以使用一次直至饱和并用新鲜固体替换。

[0039] 酸性固体可以单独或与作为与其它类型的酸性固体的混合物使用。可以使用不同酸性固体的混合物或酸性固体序列以最佳化碱性和阳离子物种的吸附容量和乙醇部分转化成为 DEE 的能力。

[0040] 可以有利地由使用阴离子交换树脂的预处理补充上述预处理。该树脂可以例如为负载有钠或三甲基铵,特征为以 mg (OH / 升) 测量的交换容量的树脂。该树脂可以例如为 Amberlite IRN78 树脂。该补充的树脂可用于保留硫酸根离子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 以延长催化剂寿命。

[0041] 汽化步骤 c)

包含所述经预处理的乙醇进料和至少一部分来自纯化步骤 g) 的再循环至出口的包含乙醇的稀释水的物流的混合物称为“汽化进料”。

[0042] 根据本发明,脱水方法包括用于汽化所述汽化进料以生产经汽化的进料的步骤 c)。所述汽化通过在热交换器中与从脱水步骤 e) 得到的流出物的热交换来进行。

[0043] 优选地,在低于从脱水步骤 e) 得到的流出物的压力的压力下将所述汽化进料引入所述汽化步骤 c) 中。

[0044] 有利地选择汽化步骤 c) 的上游的所述汽化进料的压力,使得热交换器中从脱水步骤 e) 得到的被冷凝的流出物与被蒸发的所述汽化进料之间的温度差不小于 2°C,优选不小于 3°C。

[0045] 热交换器中的该温度差被称为热平衡差 (approach to thermal equilibrium)。

[0046] 调节汽化步骤 c) 上游的所述压力是本发明的基本标准。将该压力选择得尽可能高,使得来自脱水步骤 e) 的流出物的冷凝温度与所述汽化进料的汽化温度之间的差为 2°C 或更大,优选 3°C 或更大,以最大化所述汽化进料与所述从脱水步骤 e) 得到的流出物之间的热交换。

[0047] 在其中进行预处理步骤 b) 的优选布置中,在给定压力下汽化进料的汽化温度相比于通过不包括预处理步骤 b) 的级联得到的进料的温度有所降低。对于给定的来自脱水步骤 e) 的流出物的冷凝温度和固定的热平衡差,则可以将汽化步骤 c) 上游的压力调节至比会存在于不包括预处理步骤 b) 的级联中的压力更高的值。

[0048] 在之前段落中确定的限制内,调节汽化步骤 c) 上游的所述压力至可能的最高值

表示可以最小化本发明的方法的压缩步骤 d) 期间的压缩所必需的能量。

[0049] 在 0.1-1.4 MPa, 优选 0.2-0.6 MPa 的压力下将所述汽化进料引入所述汽化步骤 c) 中。

[0050] 在 0.1-1.4 MPa, 优选 0.2-0.6 MPa, 低于离开脱水步骤 e) 的最终反应器的流出物的压力的该特定压力下将所述汽化进料引入汽化步骤 c) 表示可以利用低于从最后绝热反应器得到的流出物的冷凝温度的所述汽化进料的汽化温度。因此, 回收从最后绝热反应器得到的流出物的水相的大部分潜热以汽化所述汽化进料而不增加外部热量。因此所述汽化进料的全部汽化焓与所述流出物的冷凝焓交换。

[0051] 压缩和过热步骤 d)

根据本发明, 所述经汽化的进料在压缩步骤 d) 中经过压缩, 以生产经压缩的进料。所述压缩步骤 d) 有利地在技术人员已知的任何类型的压缩机中进行。特别地, 压缩步骤 d) 有利地在整体式齿轮离心式压缩机型的压缩机中, 或在包含一个或多个具有串联的径向轮的鼓风机而没有中间冷却的压缩机中或在容积式类型的具有或没有润滑的压缩机中进行。

[0052] 通过冷凝涡轮机提供压缩所必需的机械功率, 所述冷凝涡轮机的进气是在氧化部分 i) 汽化的骤冷流 12。将离开冷凝涡轮机的排气流 13 再循环至氧化步骤 i), 用于其中的新鲜汽化(由于与步骤 i) 中的反应介质进行热交换)。任选地, 为了抵消瞬变(transient), 可以通过技术人员所熟悉的类型的回转机械, 例如电动机或步骤 d) 的压缩机的传动轴上的第二、蒸汽或气体涡轮机的存在补充该功率。

[0053] 在其中进行步骤 b) 的布置中, 所述步骤 b) 可以出人意料地在步骤 c) 上游在更高的压力下进行; 降低步骤 d) 中的压缩程度以在所述步骤 d) 的出口得到给定的压力, 由此降低所述步骤 d) 的能量消耗。

[0054] 压缩步骤 d) 可用于生产集成入到所述方法中的热泵, 其使用从所述方法得到的物流并且不包括外部传热流体。

[0055] 步骤 c) 和步骤 d) 的特定操作条件的组合表示可以避免增加外部传热流体至所述方法以确保所述汽化进料的汽化, 其通过回收从最后绝热反应器得到的流出物的水相的大部分潜热以汽化该汽化进料来实现。因此, 仅使用从所述方法得到的物流。

[0056] 从压缩步骤 d) 得到的所述经压缩的进料的压力有利地为 0.3-1.8 MPa, 优选 0.5-1.3 MPa。所述进料在出口的压力足够高以使从最后反应器得到的流出物的冷凝温度高于进入步骤 c) 的进料的汽化温度, 其是步骤 c) 可行的必要条件。

[0057] 将从压缩步骤 d) 得到的所述经压缩的进料任选地在单相型气体交换器中, 通过与从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物进行的热交换来加热。在所述单相型气体交换器中, 所述经压缩的进料是过热的并且以气态从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物是没有被冷凝就“降温了的”。

[0058] 将所述经压缩的进料有利地过热至 250°C -420°C, 优选 280°C -410°C 的出口温度。在步骤 e) 的最后绝热反应器的所述单相型气体交换器的出口处, 以气态得到的流出物有利地处于 180°C -260°C 的温度下。

[0059] 因此, 使用各种单相气体型和气体 / 液体蒸发器型的交换器, 并且在低于离开所述汽化进料的最后反应器的流出物的压力的压力下汽化表示可以进行从脱水步骤 e) 的最后反应器得到的流出物中存在的水蒸气的至少 60% 的冷凝。



[0060] 然后有利地将被压缩并任选地在所述单相型气体交换器中被加热的所述进料引入加热炉中,以使它达到与脱水反应温度相容的至少一个绝热反应器的入口温度。该单相型气体交换器是技术人员已知其技术的交换器,其可用于使压降最小化,同时提供大交换表面。该低压气体/气体交换引起通过交换器壁的低热流密度(低传递系数),其使具有大交换表面成为必需。此外,必须使压力损失最小化以限制步骤 d) 的压缩机上的负荷。例如,该交换器可以是由 Alpha Laval 供应的 Packinox 型的在壳体中的加压板交换器。

[0061] 脱水步骤 e)

根据本发明,所述经压缩的进料(其任选地被加热)在至少一个包含至少一个脱水催化剂的固定床并在其中进行脱水反应的绝热反应器中经过脱水步骤 e)。

[0062] 在脱水步骤 e) 的入口处的由乙醇进料和从步骤 g) 得到的包含乙醇的稀释水的物流组成的物流的混合物以这样的方式生产,使得混合结束时,水与乙醇的重量比,称为稀释比为 1-4。稀释意在降低一个或多个反应器中乙醇的分压和使所述方法对乙烯更具选择性。通过改变在步骤 g) 结束时经处理的水的流速和 / 或通过改变乙醇进料的流速来调节该重量比。

[0063] 脱水步骤 e) 有利地在一个或两个反应器中进行。

[0064] 在步骤 e) 在绝热反应器中进行的情况下,将所述经压缩的进料,其任选地被加热,有利地在 350°C -550°C,优选 400°C -500°C 的入口温度下和在 0.3-1.8 MPa,优选 0.4-0.8 MPa 的入口压力下引入所述反应器中。

[0065] 从步骤 e) 的所述绝热反应器得到的流出物有利地在 270°C -450°C,优选 340°C -430°C 的温度下并具有 0.2-1.6 MPa,优选 0.3-0.8 MPa 的出口压力。

[0066] 在两个绝热反应器中进行步骤 e) 的情况下,将所述经压缩的进料(其还任选地被加热)有利地在 350°C -550°C,优选 370°C -500°C 的入口温度下和在 0.3-1.8 MPa,优选 0.4-1.1 MPa 的入口压力下引入第一反应器中。

[0067] 从第一绝热反应器得到的流出物有利地在 270°C -450°C,优选 290°C 至 390°C 的温度下和在 0.3-1.7 MPa,优选 0.3-1.0 MPa 的压力下离开所述第一反应器。

[0068] 将所述流出物以这样的方式有利地引入加热炉中,使得进入第二绝热反应器的所述流出物的入口温度为 350°C -550°C,优选 400°C -500°C。进入所述第二反应器的所述流出物具有有利地为 0.3-1.7 MPa,优选 0.3-0.9 MPa 的入口压力。

[0069] 从第二绝热反应器得到的流出物在有利地为 270°C -450°C,优选 340°C -430°C 的温度下离开所述第二绝热反应器。从第二绝热反应器得到的所述流出物的出口压力有利地为 0.2-1.6 MPa,优选 0.3-0.8 MPa。

[0070] 一个或多个反应器的入口温度可以有利地逐步升高以防止脱水催化剂失活。

[0071] 在本发明的方法的步骤 e) 的至少一个绝热反应器中进行的脱水反应有利地在 0.1-20 h<sup>-1</sup>,优选 0.5-15 h<sup>-1</sup> 的重时空间速度下运行。重时空间速度定义为纯乙醇进料的质量流率与催化剂的重量的比率。

[0072] 在步骤 e) 中使用的脱水催化剂是技术人员已知的催化剂。所述催化剂优选是无定形态酸催化剂或沸石酸催化剂。

[0073] 在步骤 e) 中使用的脱水催化剂是沸石催化剂的情况下,所述催化剂包含至少一种沸石,该沸石选自具有至少包含 8、10 或 12 个氧原子(8 MR、10 MR 或 12 MR)开孔的沸石。

实际上已知由形成沸石的通道的环形部分的氧原子数定义沸石的孔径大小,称为“元环”或 MR。优选地,所述沸石脱水催化剂包含至少一种具有选自结构类型 MFI、FAU、MOR、FER、SAPO、TON、CHA、EUO 和 BEA 的结构类型的沸石。优选地,所述沸石脱水催化剂包含具有结构类型 MFI 的沸石并更优选 ZSM-5 沸石。

[0074] 在本发明的方法的步骤 e) 中使用的脱水催化剂中采用的沸石可以有利地通过使用技术人员已知的任何脱铝或脱硅方法的脱铝或脱硅而改性。

[0075] 在本发明的方法的步骤 e) 中使用的脱水催化剂中采用的沸石或最终催化剂可以有利地由天然试剂改性,以减弱它的总酸度和改进它的耐水热特性。优选地,所述沸石或所述催化剂有利地包含磷,其优选地以  $H_3PO_4$  的形式添加,随后是用碱性前体,例如钙(Ca)中和过量酸后的蒸汽处理。优选地,所述沸石具有 1 wt%-4.5 wt%,优选 1.5 wt%-3.1 wt% 的磷含量,相对于总催化剂重量。

[0076] 优选地,在本发明的方法的步骤 e) 中使用的脱水催化剂是在专利申请 WO/2009/098262、WO/2009/098267、WO/2009/098268 或 WO/2009/098269 中描述的催化剂。

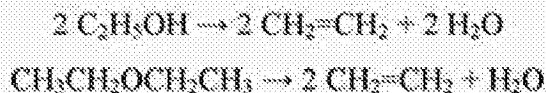
[0077] 在步骤 e) 中使用的脱水催化剂是无定形态酸催化剂的情况下,所述催化剂包含至少一种选自氧化铝、用无机酸沉积物活化的氧化铝和二氧化硅-氧化铝的多孔高熔点氧化物。

[0078] 在本发明的方法的步骤 e) 中使用的所述无定形态或沸石脱水催化剂还可以有利地包含至少一种氧化物类型的基体,也称为基料。术语“本发明的基体”表示无定形态或结晶基体或包含无定形态和结晶部分的基体。所述基体有利地选自由下列物质组成的组的成分:粘土(例如天然粘土,例如高岭土或膨润土)、氧化镁、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、铝酸盐、氧化钛、氧化硼、氧化锆、磷酸铝、磷酸钛、磷酸锆和木炭,其单独或作为混合物使用。优选地,所述基体选自由氧化铝、二氧化硅和粘土组成的组的成分。

[0079] 在本发明的方法的步骤 e) 中使用的所述脱水催化剂有利地成型成为具有各种形状和尺寸的颗粒形式。其有利地以圆柱形或多叶形(polylobed)挤出物,例如直的或扭曲形式的二叶、三叶、多叶的形式使用,但可以任选地以压碎的粉末、片、环、珠、轮或球的形式制造和使用。优选地,所述催化剂为挤出物的形式。

[0080] 在本发明的方法的步骤 e) 中使用的所述脱水催化剂有利地在至少一个反应器中,在固定床或移动床中使用。

[0081] 在本发明的方法的步骤 e) 中,选择使用的催化剂和操作条件以最大化乙烯的产率。在本发明的方法的步骤 e) 中涉及的总脱水反应如下:



步骤 e) 中乙醇进料的转化率为大于 90%,优选 95% 并更优选大于 99%。

[0082] 小于 90% 的转化率具有降低所述方法的总产率的作用,因为未转化成为乙烯的大量 DEE 在下游分离步骤中损失。

[0083] 乙醇进料的转化率通过下式以百分数定义:

$$[1 - (\text{出口处乙醇的时重} / \text{入口处乙醇的时重})] \times 100$$

以常规方式,例如通过色谱法测量入口处和出口处乙醇的时重。

[0084] 在其中进行脱水反应的步骤 e) 有利地在一个或两个反应器中进行。优选的反应器为以上升流模式或下降流模式运行的径向反应器。在本发明的方法的步骤 e) 期间, 进料的转化伴随着通过结焦和 / 或通过抑制化合物的吸附的脱水催化剂的失活。因此脱水催化剂必须定期经过再生步骤。优选地, 反应器以交替再生模式反应器, 也称为摇摆式反应器 (swing reactor) 使用, 以使所述脱水催化剂的反应阶段与再生阶段交替。该再生处理的目标是燃烧掉有机沉积物, 连同在所述脱水催化剂表面和内部含有的含氮和硫的物种。在本发明中进行的预处理步骤 b) 可用于降低碱性和有机杂质以及将改变催化剂循环寿命的阳离子物种的量。因此除去这些物种表示可以限制催化剂再生的次数。

[0085] 在所述步骤 e) 中使用的脱水催化剂的再生有利地在空气流或在空气 / 氮气混合物中通过氧化焦炭和抑制化合物来进行, 例如使用带水或不带水的燃烧空气的再循环以稀释氧气和控制再生的放热性质。在该情况下, 反应器入口处的氧含量可以有利地通过增加空气来调节。再生在大气压力至反应压力之间的压力下进行。

[0086] 再生温度有利地选为 400°C -600°C ; 在再生期间中它可以有利地变化。当不再消耗氧气时一指示完成焦炭的燃烧, 则检测到再生的结束。

[0087] 将从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物任选地送至单相型气体交换器中, 在其中它通过与从步骤 d) 得到的本身过热的经压缩的进料进行热交换而不冷凝就“降了温”。

[0088] 随后将所述“降了温的”流出物有利地送至第二气体 / 液体型交换器, 在其中它通过热交换部分冷凝以汽化所述汽化进料。

[0089] 随后通过与步骤 a) 期间的乙醇进料进行热交换将所述流出物进一步冷却用于预加热乙醇进料。

[0090] 分离步骤 f)

根据本发明, 从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物经过分离步骤 f), 形成在低于 1.6 MPa, 优选低于 0.8 MPa 的压力下的包含乙烯的流出物和包含水的流出物。

[0091] 分离从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的所述流出物的步骤 f) 可以有利地使用技术人员已知的任何方法, 例如气体 / 液体分离区, 优选气体 / 液体分离塔来进行。

[0092] 然后在低于 1.6 MPa 的压力下包含乙烯的流出物有利地经过压缩。所述压缩使所述流出物的压力升高至有利地为 2-4 MPa 的压力, 其对于它的纯化是必需的。

[0093] 纯化步骤 g)

根据本发明, 从分离步骤 f) 得到的包含水的流出物经过纯化步骤 g)。纯化步骤 g) 可以使用技术人员已知的任何纯化方法来进行。例如, 纯化步骤 g) 可以有利地例如使用离子交换树脂, 通过添加化学试剂, 例如氢氧化钠或胺以调节 pH 和通过添加化学试剂, 例如选自亚硫酸氢盐和表面活性剂的阻聚剂以稳定产物来进行。

[0094] 然后分离至少一个经处理的水的物流和至少一个包含未转化的乙醇的稀释水的物流。该分离可用于得到无乙醇的经处理的水的物流 (小于 10 wt% 的乙醇, 优选小于 1%), 其限制乙醇的损失, 并且该分离可以使用技术人员已知的任何分离方法进行。例如, 该分离可以有利地通过蒸馏, 使用分子筛、蒸汽或加热汽提或通过例如使用甘醇酸酯化溶剂 (glycolated solvent) 的溶剂吸收来进行。

[0095] 包含轻质气体和乙醇, 优选乙醛和甲醇的物流也可以有利地被分离并再循环至步

骤 f)。

[0096] 根据本发明,将从纯化步骤 g) 得到的包含乙醇的稀释水的物流再循环至汽化步骤 c) 的上游。

[0097] 从步骤 g) 得到的包含乙醇的稀释水的物流作为热反应稀释剂。

[0098] 压缩步骤 h)

根据本发明,从步骤 f) 得到的包含乙烯的物流然后经过使用技术人员已知的装置来压缩:离心或容积式压缩机,其任选地具有中间冷却的多级;冷凝液可以有利地与纯化步骤 g) 的供料混合。该压缩表示可以使流出物至足够高的压力以允许随后进行的任何纯化步骤,忽略压力降,纯化步骤的操作压力直接取决于该压缩机。优选地,排气压力足够高以允许将乙烯直接注入氧化步骤 i)。该排气压力为 1.1-5.1 MPa,优选 1.6-3.6 MPa。

[0099] 经压缩的物流随后有利地经过使用技术人员已知的方法来纯化,例如通过一个或多个蒸馏,任选地低温蒸馏,和/或使用树脂型捕捉物质。包含乙烯的物流的纯化取决于它的目标,例如取决于选择用于氧化步骤 i) 的技术或取决于不氧化它而生产乙烯(同时生产环氧乙烷)的可能性或其它方式。

[0100] 氧化步骤 i)

根据本发明,将至少部分从压缩步骤 h) 得到的包含乙烯的物流引导至氧化步骤 i)。该氧化步骤包括一套技术人员已知的设备、催化剂和化学产品,以允许乙烯氧化以形成环氧乙烷。

[0101] 氧化催化剂有利地基于银并且可以有利地通过控制反应温度和任选地通过使用甲烷稀释来使反应选择性最佳化。该甲烷可以源自储存或甲烷生产单元。

[0102] 调节这些参数表示可以控制由反应释放的热量,并且因此可以控制通过骤冷流体的蒸发提取的热和由此该流体在步骤 d) 中减压和冷凝的机械功率。

[0103] 根据本发明,将乙烯氧化反应的温度通过在一个或多个多管反应器的壳体中的物流,称为“骤冷流”的汽化控制在 100°C -500°C,优选 150°C -300°C,反应在管中进行。骤冷流优选包含水并可以有利地是工艺水流、蒸馏水流或任何其它含水的物流,其不结垢或仅轻微结垢。可以例如通过改变一个或多个反应器壳侧的压力来控制反应温度,其具有改变骤冷流体的汽化温度的作用。

[0104] 氧化步骤 i) 生产至少一个包含环氧乙烷的流出物和至少一个部分或优选完全汽化的对应于骤冷流的热流,然后将其引导至压缩步骤 d)。

[0105] 骤冷流在压缩步骤 d) 与氧化步骤 i) 之间的闭合环路中移动;它表示来自氧化步骤 i) 的反应热可用于压缩脱水进料。

[0106] 通常,将由氧化反应产生的蒸汽送至蒸汽回路,如果它的温度允许,在此它可用于支持其它热设施需要。申请人已经发现所产生的蒸汽的量和品质足够满足压缩步骤 d) 关于机械功率的需要,这表示可以实质上降低设施的消耗,和例如当已经从别处满足了热设施的需要时,提供可行的替代。

## 附图说明

[0107] 图 1 是在乙醇的浓缩进料情况下,用于乙醇脱水,接着使所生产的乙烯的氧化的方法的图示,其具有至少一部分在方法的步骤 g) 期间包含乙醇的稀释水的再循环。

[0108] 将乙醇进料 1 在换热器 a) 中用来自脱水步骤 e) 的通过管道 7 渗透到换热器中的流出物预加热。然后将经预加热的乙醇进料通过管道 2 引入预处理区 b)。接着将经预处理的乙醇进料在管道 3 中与从分离区 g) 得到的包含乙醇的稀释水的物流混合, 所述稀释水的物流通过管道 16 再循环以作为反应稀释剂。将构成汽化进料的该混合物通过管道 3 引入汽化步骤 c), 在其中所述混合物经过与从脱水步骤 e) 得到的流出物的热交换, 该流出物通过管道 23 以使得生产经汽化的进料的方式渗透到换热器中。从脱水步骤 e) 得到的流出物的潜热, 也称为冷凝焓用于汽化所述汽化进料, 而不增加外部热量。

[0109] 然后将经汽化的进料通过管道 4 送至压缩和过热步骤 d)。在压缩和过热步骤 d) 中, 将所述经汽化的进料压缩和过热, 并且使从脱水部分 e) 得到的呈气态的流出物不需冷凝就“降了温”。通过由从氧化步骤 i) 得到的经汽化的骤冷流体组成的物流 12 供应步骤 d) 中压缩必需的功率。然后将经冷凝的骤冷流体通过管道 13 再循环至氧化步骤 i)。

[0110] 然后将所述经汽化、经压缩和过热的进料引入步骤 e), 在其中它通过加热炉或其它技术人员已知的设备, 以使它达到与脱水反应温度相容的温度。

[0111] 从脱水部分 e) 得到的流出物随后经过三个连续的以上在步骤 d)、c) 和 a) 中描述的交流。

[0112] 通过管道 8 将从步骤 a) 得到的流出物送至分离部分 f), 在其中将它分离成为包含乙烯的流出物 9 和包含水的流出物 14。

[0113] 通过管线 9 将包含乙烯的流出物送至压缩和纯化步骤 h)。步骤 h) 可用于使所述包含乙烯的流出物达到足够用于将其纯化的压力, 并优选与氧化部分 i) 的供料压力相容的压力。步骤 h) 也可用于纯化包含乙烯的流出物, 其通过分离至少一个包含轻质气体的物流 17 和再循环至纯化步骤 g) 的水和未反应的乙醇的物流 18 来实现。

[0114] 将从步骤 h) 得到的包含乙烯的经压缩和经纯化的流出物 10 送至氧化部分 i), 其在此经过转化成为环氧乙烷。步骤 i) 可用于形成包含环氧乙烷的物流 11。步骤 i) 的反应热可用于汽化骤冷流体 13, 所述骤冷流体 13 然后通过管道 12 再循环至用于压缩脱水进料的步骤 d)。

[0115] 将从步骤 f) 得到的包含水的流出物通过管道 14 送至纯化步骤 g)。分离至少一个包含未转化的乙醇的稀释水的物流 16 和至少一个经处理的水的物流 19。还分离包含轻质气体和未转化的乙醇的物流 21 并将其再循环至步骤 f)。

[0116] 将全部从纯化步骤 g) 得到的包含未转化的乙醇的稀释水的所述物流通过管道 16 送至汽化步骤 c)。

[0117] 以下实施例举例说明本发明而不限制它的范围。

## 实施例

[0118] 实施例 1: 根据本发明

实施例 1 举例说明根据本发明的方法。

[0119] 通过不使用干磨法提取谷蛋白的小麦的发酵来生产研究中的乙醇进料。

[0120] 步骤 a)

将所述乙醇进料以 45664 kg/h 的流速, 在 1.15 MPa 的压力下引入换热器 E1 中并相对从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物加热至 120°C 的温度(保持为液相)。

## [0121] 步骤 b)

使用 TA801 树脂预处理经加热的乙醇进料以除去痕量的含氮化合物。在该预处理期间,部分乙醇转化成为 DEE。未精制的和经预处理的乙醇进料的特征在表 1 中给出。

	乙醇进料	预处理后的乙醇
乙醇	91.2%	82.1%
H <sub>2</sub> O	8.7%	10.5%
DEE	0%	7.3%
含氮化合物	0.005%	0.000%

表 1:预处理之前和之后乙醇进料的特征(重量百分数)。

## [0122] 步骤 c)

将汽化进料在 0.37 MPa 的压力下引入交换器 E2 中,所述汽化进料由经预处理的乙醇进料与 140970 kg/h 的经处理的水和根据步骤 g) 再循环的未转化的乙醇混合组成。汽化进料在 129℃ 下进入交换器 E2 并因此已经汽化至 55 wt% 的程度。调节交换器 E2 入口处的压力使得与从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的物流的热平衡差为 15℃ 的最小值。

[0123] 在步骤 c) 中,回收从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物的水相的大部分潜热以汽化所述汽化进料,而不增加外部热量。因此,在所述汽化进料和所述流出物之间交换 51.9 MW。

## [0124] 步骤 d)

然后在整体式齿轮离心式压缩机 K1 中以使得所述经汽化的进料的压力在压缩结束时等于 0.695 MPa 的方式压缩经汽化的进料。压缩必需的机械功率是 8 MW。这由结合至压缩机的进气为通过从氧化部分 i) 得到的物流 12 提供的蒸汽的冷凝蒸汽轮机提供。该物流单独地由 65914 kg/h 的锅炉给水组成;在它的露点温度下(在该情况下为 200℃),其进入步骤 h) 的入口压力为 1.5 MPa。将来自冷凝涡轮机的排气流在 35℃ 下再循环至氧化步骤 i)。

[0125] 然后使用与从步骤 e) 的绝热反应器得到的流出物进行的热交换,在单相型气体交换器 E3 中加热经压缩的进料。在所述单相型气体交换器中,将所述经压缩的进料过热至 404℃ 的温度,并且以气态从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物没有冷凝就“降了温”,并具有 234℃ 的温度。

## [0126] 步骤 e)

脱水步骤 e) 包括串联的两台加热炉和两个绝热反应器。

[0127] 然后将经压缩并在所述单相型气体交换器中加热的所述进料引入加热炉中,以使它达到步骤 e) 的第一绝热反应器的入口温度,即达到 470℃ 的温度,所述入口温度与 DEE 成为乙烯的高度吸热的脱水和转化反应的温度相容。步骤 e) 的最后绝热反应器的出口温度为 420℃。

[0128] 在预处理步骤 b) 中捕捉含氮化合物表示可以显著降低步骤 e) 的第一绝热反应器的入口温度。

[0129] 将所述经压缩和加热的进料在 0.595 MPa 的入口压力下引入第一绝热反应器中。步骤 e) 的最后绝热反应器的出口处的流出物的压力为 0.500 MPa。脱水步骤 e) 在 7 h<sup>-1</sup> 的

重时空间速度下操作。

[0130] 绝热反应器包含脱水催化剂的固定床,所述催化剂包含 80 wt% 的用  $H_3PO_4$  处理使得磷 P 的含量为 3 wt% 的 ZSM-5 沸石。

[0131] 步骤 e) 中乙醇进料的转化率为 95%。

[0132] 步骤 f)

然后从步骤 e) 的最后绝热反应器得到的流出物经过如上所述的三个热交换并被送至气体 / 液体分离塔中。然后在 0.36 MPa 的压力下分离包含乙烯的流出物连同包含水的流出物。该分离使用气体 / 液体分离塔进行,并在冷却和注入中和剂后,将在塔底产生的水再循环至塔顶。

[0133] 步骤 g)

然后通过不纯的水的常规低压蒸馏分离包含未转化的乙醇的稀释水的物流 16 以及包含轻质气体的物流 21。分离另一经处理的水的物流 19,并且其组成本方法的洗涤水 (purge);它的部分水流速对应于通过步骤 e) 的脱水反应形成的水。

[0134] 步骤 h)

然后包含乙烯的流出物经过压缩以在低温蒸馏进行的其最终纯化之前升高它的压力至 2.78 MPa。从该塔顶部分离轻质气体的物流 17 并将包含水和乙醇的冷凝液物流再循环至步骤 g)。

[0135] 步骤 i)

将从步骤 h) 得到的经纯化的乙烯流出物送至氧化部分 i)。该部分的操作条件如下:

单程转化率 :16% ;

选择性 :85 摩尔 % 乙烯 ;

$O_2$  / 乙烯比率 =7 ;

至氧化反应器的供料压力 :20 barg ;

反应器入口温度 :230℃ ;

反应放热性 :40℃。

[0136] 由于通过再循环至所述方法的甲烷的反应介质的大的稀释,限制了反应的放热性和由此它的选择性。使用采用碳酸钾溶液的吸收塔纯化甲烷。

[0137] 反应器是多管反应器,其产生 1.5 MPa 压力下的 65914 kg/h 的饱和蒸气。通过物流 12 将该蒸气送至压缩和过热部分 d)。

[0138] 在水吸收塔,然后是汽提塔中分离环氧乙烷。

[0139] 通过管道 22 将额外的氧气和甲烷的混合物注入氧化部分 i)。

[0140] 在被送至乙二醇转化部分之前,在物流 11 中提取经纯化的环氧乙烷。

[0141] 各种物流,以 kg/h 计交付于表 2 :

物流		1	2	3	4	5	6
温度	°C	25	120	129	133	404	420
水	kg/h	3993	3993	143730	143730	143730	158602
乙醇	kg/h	41671	41671	39538	39538	39538	2187
DEE	kg/h			3366	3366	3366	14
乙烯	kg/h						25228
环氧乙烷	kg/h						
其它(轻质化合物 + 含氧化合物)	kg/h						603
总计		45664	45664	186634	186634	186634	186634
物流		8	19	16	12	13	17
温度	°C	135	25	143	200	35	25
水	kg/h	158602	19680	138922	65914	65914	
乙醇	kg/h	2187	103	2034			50
DEE	kg/h	14		14			
乙烯	kg/h	25228					
环氧乙烷	kg/h						
其它(轻质化合物 + 含氧化合物)	kg/h	603	100				503
总计		186634	19883	140970	65914	65914	553
物流		9	10	11	22		
温度	°C	35	25	35	35		
水	kg/h	300					
乙醇	kg/h	150					
DEE	kg/h	0					
乙烯	kg/h	25228	25228				
环氧乙烷	kg/h			33438			
其它(轻质化合物 + 含氧化合物)	kg/h	503			8210		
总计		26181	25228	33438	8210		

表 2:主要物流的组成。

[0142] 轻质化合物是 C3 和 C4 烃类化合物。

[0143] 本方法的乙醇转化成为乙烯的选择性为 99%。

[0144] 其计算如下:(包含乙烯的流出物中含有的乙烯)/(0.61\*转化的乙醇的量),其中转化的乙醇的量是预处理之前乙醇进料中含有的乙醇减去洗涤水物流和包含乙烯的流出物中含有的乙醇。0.61 g 是通过使 1 g 纯乙醇脱水得到的乙烯的最大量。

[0145] 本实施例显示在闭合环路中使用从氧化部分得到的蒸汽可以在压缩步骤 d) 中节省 8 MW 机械能。

[0146] 此外,再循环来自氧化部分 i) 的骤冷水表示可以免除用于将外部水再循环至该方法用于(根据现有技术)再处理等于物流 13 的流速的水的物流的步骤。最后,在闭合环路



中再循环表示可以小心调节骤冷流的压力以最佳化在步骤 d) 的涡轮机中的能量回收。

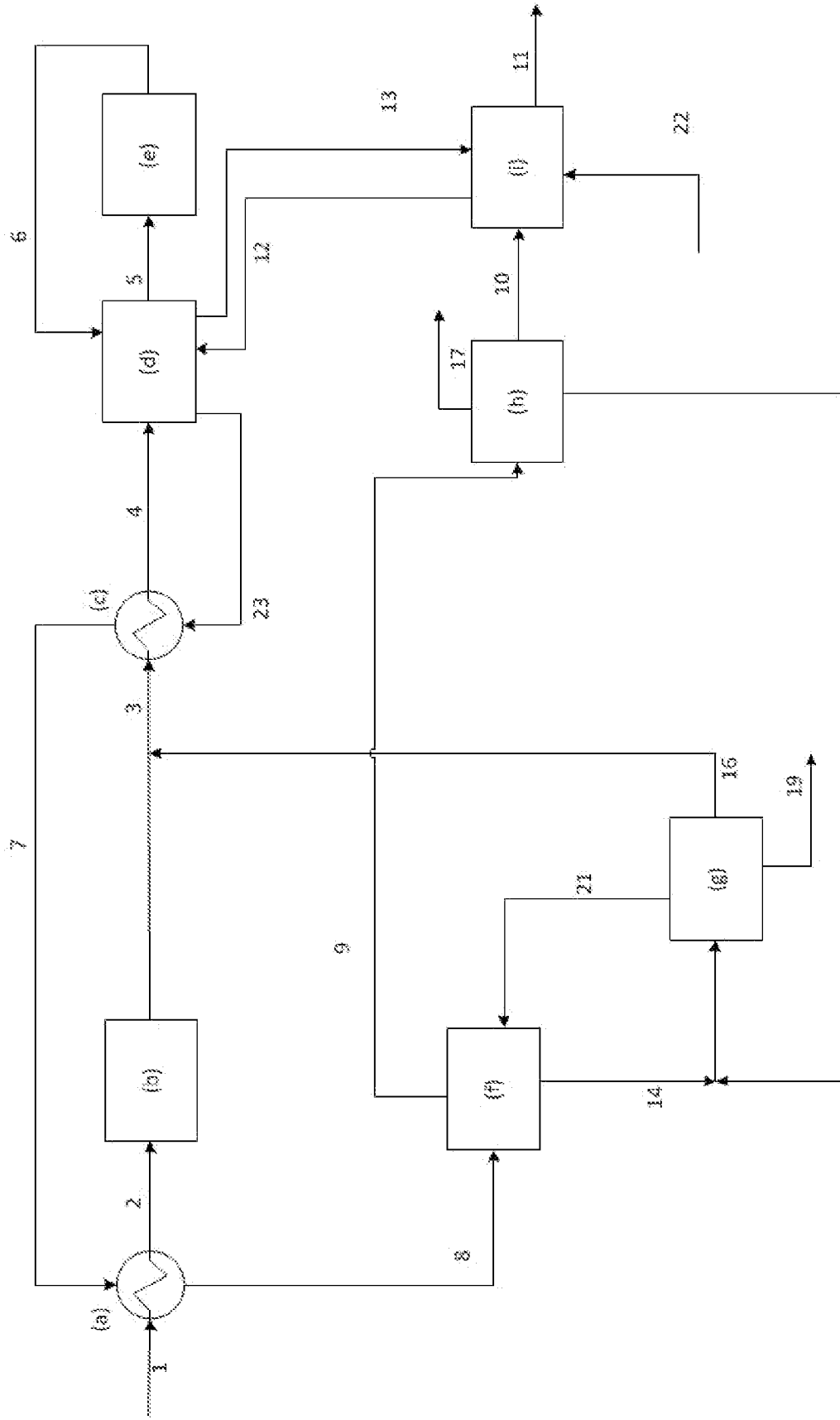


图 1