

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6438893号
(P6438893)

(45) 発行日 平成30年12月19日(2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(51) Int. Cl.	F I	
CO7D 301/10	(2006.01)	CO7D 301/10
CO7D 303/04	(2006.01)	CO7D 303/04
CO7C 1/24	(2006.01)	CO7C 1/24
CO7C 11/04	(2006.01)	CO7C 11/04
CO7B 61/00	(2006.01)	CO7B 61/00 300

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2015-556550 (P2015-556550)
 (86) (22) 出願日 平成26年2月6日(2014.2.6)
 (65) 公表番号 特表2016-516001 (P2016-516001A)
 (43) 公表日 平成28年6月2日(2016.6.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2014/050226
 (87) 国際公開番号 W02014/125191
 (87) 国際公開日 平成26年8月21日(2014.8.21)
 審査請求日 平成29年2月1日(2017.2.1)
 (31) 優先権主張番号 1351161
 (32) 優先日 平成25年2月12日(2013.2.12)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826
 イエフベ エネルジ ヌヴェル
 I F P E N E R G I E S N O U V E L
 L E S
 フランス国 92852 リュエイユ マ
 ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
 ワープレオ 1エ4
 (74) 代理人 100106091
 弁理士 松村 直都
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 彰
 (74) 代理人 100060874
 弁理士 岸本 瑛之助

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エタノールの流れからのエチレンオキシドの生産のための熱加工統合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エタノール供給原料をエチレンに脱水し、次いで、エチレンをエチレンオキシドに酸化する方法であって、

- a) 場合によっては、工程 e) から得られた流出物との熱交換によって、前記エタノール供給原料を 70 ~ 130 の範囲内の温度に予熱するための場合による任意工程；
- b) 70 ~ 130 の範囲内の温度で操作して、シリカ - アルミナ、酸性白土、ゼオライト、硫酸化ジルコニアおよび酸性イオン交換樹脂よりなる群から選ばれた酸性固体により前記エタノール供給原料を前処理して、前処理されたエタノール供給原料を生じさせるための工程；
- c) 前記前処理されたエタノール供給原料と、工程 g) からの出口に再循環させられたエタノールを含む希釈水の流れの少なくとも一部を含む気化供給原料を、交換器において、工程 e) の最後の反応器から得られた流出物との熱交換によって気化させて、気化した供給原料を生じさせるための工程であって、前記気化供給原料は、0.1 ~ 1.4 MPa の範囲内の圧力で前記気化工程に導入され、前記気化供給原料の圧力は、脱水工程 e) から得られた凝縮させられた流出物と蒸発させられた前記気化供給原料との間の熱交換器中の温度差が、2 以上になるように、可及的に高く選択される、工程；
- d) 圧縮機において前記気化した供給原料を圧縮しかつ過熱した状態として、圧縮されかつ脱水セクション e) に供給するための温度にある供給原料を生じさせるための工程であって、前記圧縮機は、復水タービンによって駆動され、該復水タービンの吸入は、酸化

セクション i) において気化したクエンチ流であり、復水タービンを出る排気流は、酸化工程 i) に再循環させられる、工程；

e) 少なくとも 1 基の断熱反応器において、圧縮された供給原料を脱水するための工程であって、前記供給原料の水対エタノールの重量比は 1 ~ 4 の範囲内であり、該断熱反応器は、少なくとも 1 種の脱水触媒を含有し、該断熱反応器において脱水反応が行われ、350 ~ 550 の範囲内の入口温度および 0.3 ~ 1.8 MPa の範囲内の入口圧力で操作する、工程；

f) 工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流出物を、1.6 MPa 未満の圧力でエチレンを含む流出物と、水を含む流出物とに分離するための工程；

g) 工程 f) から得られた水を含む流出物の少なくとも一部を精製しかつ処理された水の少なくとも 1 つの流れとエタノールを含む希釈水の流れとに分離するための工程であって、該エタノールを含む希釈水の流れは、気化工程 c) の上流に再循環させられる、工程；

h) 工程 f) から得られたエチレンを含む流出物を圧縮するための工程； i) 工程 h) から得られた流出物をエチレンオキシドに酸化するための工程であって、この酸化工程は、少なくとも 1 基の管状酸化反応器を含み、該管状酸化反応器は、工程 d) から得られた前記クエンチ流の気化によって冷却され、こうして再加熱された前記クエンチ流は、工程 d) に再循環させられる、工程を含む、方法。

【請求項 2】

前記圧縮された供給原料は、単一相タイプのガス交換器において、工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流出物との熱交換によって加熱される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記工程 h) から得られた圧縮された流れは、精製を経る、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

圧縮された供給原料の圧力は、0.3 ~ 1.8 MPa の範囲内である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流出物は、270 ~ 450 の範囲内の温度および 0.2 ~ 1.6 MPa の範囲内の圧力にある、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

脱水工程 e) は、1 基または 2 基の反応器において行われる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

工程 e) において用いられる前記脱水触媒は、無定形の酸触媒またはゼオライト性の酸触媒である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

前記エタノール供給原料は、35 ~ 99.9 重量% の範囲内の重量百分率のエタノールを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

前処理するための工程 b) は、さらにアニオン交換樹脂を用いる前処理によって補足される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エタノールの脱水のための統合された工程と、生じたエチレンの酸化のための統合された工程とを含む、エタノールをエチレンオキシドに変換する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エタノールをエチレンに脱水する反応は、19世紀末から詳細に知られている。非特許文献1は、エタノールの脱水を含むアルコール脱水の研究に関する基本出版物であると考えられている。この反応は、高度に吸熱性であり、平衡化させられかつ高温でエタノールの方に変位させられることが知られている。断熱反応器における高純度のエタノールの全転化に相当する温度降下は、380 である。より低い温度において、エタノールは、ジエチルエーテル (diethyl ether : D E E) に転化させられる。この反応「中間体」は、転化が部分的であるエチレン脱水反応においてまたは複数反応器方法における2基の反応器の間に存在するかもしれない。D E E は、次いで、より高い温度でエチレンに転化させられてよい。しばしば用いられる参照触媒は、単機能酸触媒である；ガンマアルミナは、最も挙げられる触媒である。この適用のためにゼオライトも用いられ、特に、1980年代以来Z S M - 5である(例えば、非特許文献2を参照)。

10

【0003】

特許文献1には、エタノールからエチレンへの脱水方法であって、反応に必要な熱の供給が、伝熱流体を供給原料と混合し、これを反応器に導入することによって行われる、方法が記載されている。伝熱流体は、外部源からの水蒸気または方法において起こる外部流、または、脱水反応器からの流出物の一部の再循環、すなわち、生じたエチレンのいずれかである。供給原料と前記伝熱流体との混合物を導入することは、所望の転化に適合するレベルに触媒床の温度を維持するために必要な熱が提供され得ることを意味する。伝熱流体が脱水反応器からの流出物である場合、前記流出物を再循環させるための圧縮機が必要である。しかしながら、反応によって生じたエチレンを再循環させることは、不利益を構成する。エチレンの導入は、脱水反応の平衡を改変するからである。さらに、エチレンは、二次的なオリゴマー化反応、水素転移反応およびオレフィン不均化反応に参加する；これらは、それらの試薬に対して0超の次数 (order) を有する反応である。反応の最初からエチレンの濃度を高めることは、副生物の形成を掛け算的に増加させる。エチレンの喪失はそれ故により大きく、このことにより、選択性が降下する結果となる。

20

【0004】

特許文献2には、方法に対して外部の水蒸気を用いられないことによる低減した機器の量および低減した操作コストに起因して設備投資を低減させるように特許文献1と比べて改善された、方法が記載されている。当該方法において、脱水反応器からの流出物(生じたエチレンおよび水蒸気の混合物)の少なくとも一部およびエタノールの脱水によって生じた水から得られかつ反応器において凝縮した過熱の状態にある水蒸気が伝熱流体として用いられ、エタノールとの混合物として脱水反応器に入る。前記特許出願は、熱交換を最大にするという目的でエタノール供給原料と流出物との間に適用されるべき圧力条件については言及していない。

30

【0005】

特許文献3にも、エタノールをエチレンに脱水する方法が記載されており、当該方法において、伝熱流体として作用するエタノールおよび水蒸気が第1の反応器に400~520 の範囲内の温度および20~40 a t mの範囲内の高圧力で導入され、脱水反応によって生じた流出物は、18 a t m以上の圧力で最後の反応器から抜き出され、前記反応生成物、すなわちエチレンは、冷却の後に、中間の圧縮工程なしで、最終の深冷蒸留工程を経ることができる。前記方法はまた、前記脱水反応生成物と第1の反応器に導入される供給原料との間の熱交換によって特徴付けられ、前記反応生成物は、第1の反応器に入る供給原料を気化させるために用いられる。未転化エタノール、方法の反応の間に形成された水の少なくとも一部およびガスの最終の洗浄のために加えられた水は、エタノールの完全な転化を保証するために再循環させられる。

40

【0006】

特許文献4には、エタノール供給原料をエチレンに脱水する方法であって、エタノールおよび水の混合物を気化させる工程と、この混合物を断熱反応器において反応させる工程

50

とを含む、方法が開示されている。当該出願は、方法のエネルギー消費を低減させるつもりで熱の回収を最大にするという問題を扱わない。

【0007】

特許文献5には、銀をベースとする触媒が存在する中でのエチレンの酸化方法が記載されている。それは、エチレンをエチレンオキシドに転化させるための反応の選択性についてのメタンのプラスの効果に基づいており、精製された酸素が存在する中での酸化のための操作条件を与える。与えられる主要な操作条件は、以下の通りである：温度：（好ましくは）200～300 の範囲内および圧力：（好ましくは）15～500絶対psi（psi absolute）の範囲内。

【0008】

特許文献6には、特許文献5に記載された方法において用いられてよい酸化触媒が記載されている。当該特許には、触媒の主要な特徴並びにそれが用いられ得る操作条件の範囲（温度）が記載されている。記載された触媒は、銀をベースとし、操作条件は、特許文献5において記載された操作条件と適合している。

【0009】

非特許文献3には、エタノール生物資源からエチレングリコールを生産する方法であって、エタノールをエチレンに脱水するプロセスと、これにより生じたエチレンを酸化するプロセスと、エチレンオキシドをグリコールに転化させるプロセスとを含む、方法が記載されている。記載された方法は、水を脱水セクションに再循環させることを考慮しておらず、それは、酸化セクションと脱水セクションとの間の熱統合も考慮しない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第4232179号明細書

【特許文献2】国際公開第2007/134415号

【特許文献3】米国特許第4396789号明細書

【特許文献4】国際公開第2011/002699号

【特許文献5】米国特許第3119837号明細書

【特許文献6】欧州特許第0496470号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】H. Knoezinger、R. Koehne著、「The Dehydration of Alcohols over Alumina. I: The reaction scheme」、Journal of Catalysis、1966年、第5巻、p. 264 - 270

【非特許文献2】S. N. Chaudhuriら著、「Reactions of ethanol over ZSM-5」、Journal of Molecular Catalysis、1990年、第62巻、p. 289 - 295

【非特許文献3】Mike Bruscano著、「Scientific Design's Ethanol to Monoethylene Glycol Technology」、Hydrocarbon World、2010年、第5巻、第2号、pp. 15 - 17

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の一つの目的は、エチレンオキシドを生産する方法であって、エタノールをエチレンに脱水する工程と、生じたエチレンの接触酸化工程とを含み、これらの2工程は、エネルギーの消費および水の消費を制限するために互いに統合される、方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

（発明の概略および利点）

本発明は、エタノールからエチレンオキシドを生産する方法を記載する。この方法は、

10

20

30

40

50

2種の相異なるプロセス：エタノールの接触脱水、および生じたエチレンの酸化の統合からなる。

【0014】

エタノール供給原料を脱水してエチレンを形成する方法は、好ましくは、前処理して前記供給原料中に含まれる有機性または塩基性の窒素の量を低減させかつエタノールの一部をD E Eに転化させるための工程と、前処理されたエタノール供給原料を、再循環させられたエタノールを含む希釈水の流れの少なくとも一部と混合し、これを、交換器において、最後の脱水反応器から得られた流出物との熱交換によって気化させるための工程とを含む。接触酸化方法は、少なくとも1個の多管式反応器を採用し、この多管式反応器は、伝熱流体（前記流体は、好ましくは水を含む）の気化によって、反応器のシェルにおいて冷却される。気化した伝熱流体を介して反応器から抽出された熱エネルギーは、脱水供給原料を圧縮しかつ、供給原料/脱水セクションからの流出物の熱統合を許容するための機械エネルギーとして用いられる。

10

【発明の効果】

【0015】

前記発明は、水の消費を低減させかつエタノールのエチレンオキシドへの転化のために必要なエネルギー消費を低減させるという、従来技術の方法を超えた利点を有する。

【0016】

特に、本発明は、圧縮に必要な機械的エネルギー消費を低減させるために用いられ得、本発明が特に有利であるのは、とりわけ、熱の要件が他の場所からカバーされる場合である。

20

【0017】

生じたエチレンオキシドは、多くの生成物、例えば、グリコール、ポリオール、エトキシシラート、グリコールエーテルまたはエタノールアミンの合成における反応中間体である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

（発明の説明）

本発明は、エタノール供給原料をエチレンに脱水し、次いで、エチレンをエチレンオキシドに酸化する方法であって、

30

a) 前記エタノール供給原料を、工程e)から得られた流出物との熱交換によって70～130の範囲内の温度に予熱するための場合による工程；

b) 70～130の範囲内の温度で操作して酸性固体によりエタノール供給原料を前処理して、前処理されたエタノール供給原料を生じさせる、場合による工程；

c) 前記前処理されたエタノール供給原料と、工程g)からの出口に再循環させられたエタノールを含む希釈水の流れの少なくとも一部を含む気化供給原料を、交換器において、工程e)の最後の反応器から得られた流出物との熱交換によって気化させて、気化した供給原料を生じさせる工程であって、前記気化供給原料は、0.1～1.4MPaの範囲内の圧力で前記気化工程に導入される、工程；

40

d) 圧縮機において前記気化した供給原料を圧縮しかつ過熱の状態として、圧縮されかつ脱水セクションe)に供給するための温度にある供給原料を生じさせるための工程であって、前記圧縮機は、復水タービンによって駆動され、該復水タービンのための取り入れ口は、酸化セクションi)において気化したクエンチ流であり、該復水タービンを出る排気流は、酸化工程i)に再循環させられる、工程；

e) 少なくとも1基の断熱反応器において、圧縮された供給原料を脱水するための工程であって、前記供給原料の水対エタノールの重量比は1～4の範囲内であり、該少なくとも1基の断熱反応器は、少なくとも1種の脱水触媒を含有し、該断熱反応器において脱水反応が行われ、350～550の範囲内の入口温度および0.3～1.8MPaの範囲内の入口圧力で操作する、工程；

50

f) 工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流出物を、1.6 MPa 未満の圧力でエチレンを含む流出物と、水を含む流出物に分離するための工程；

g) 工程 f) から得られた水を含む流出物の少なくとも一部を精製し、処理された水の少なくとも 1 つの流れと、エタノールを含む希釈水の流れとに分離するための工程であって、エタノールを含む希釈水の流れは、気化工程 c) の上流に再循環させられる、工程；

h) 工程 f) から得られたエチレンを含む流出物を圧縮するための工程；

i) 工程 h) から得られた流出物をエチレンオキシドに酸化するための工程であって、この酸化工程は、少なくとも 1 基の管状酸化反応器を含み、該管状酸化反応器は、前記クエンチ流の気化によって冷却され、該クエンチ流は、好ましくは、工程 d) から得られ、このようにして再加熱された前記クエンチ流は、工程 d) に再循環させられる、工程を含む、方法に関する。

10

【0019】

(供給原料)

本発明によると、本方法において処理される供給原料は、エタノール供給原料である。

【0020】

前記エタノール供給原料は、有利には、濃縮エタノール供給原料である。用語「濃縮エタノール供給原料」は、35重量%以上の重量百分率のエタノールを含むエタノール供給原料を意味する。好ましくは、前記濃縮エタノール供給原料は、35~99.9重量%の範囲内の重量百分率のエタノールを含む。

【0021】

35重量%未満のエタノールを含むエタノール供給原料は、当業者に知られている任意の手段を用いて、例えば、蒸留、吸収または浸透気化によって濃縮されてよい。

20

【0022】

水に加えて、前記エタノール供給原料はまた、有利には、10重量%未満、好ましくは5重量%未満の量のエタノール以外のアルコール、例えばメタノール、ブタノールおよび/またはイソペンタノール、1重量%未満の量のアルコール以外の含酸素化合物、例えばエーテル、酸、ケトン、アルデヒドおよび/またはエステルおよび0.5重量%未満の量の窒素および硫黄の有機物および無機物を含み、重量百分率は、前記供給原料の全重量に対して表される。

【0023】

本発明の方法において処理されるエタノール供給原料は、場合によっては、化石燃料、例えば、石炭、天然ガスまたは炭素質廃棄物からのアルコールの合成方法によって得られる。

30

【0024】

前記供給原料は、有利には、非化石資源に由来してもよい。好ましくは、本発明の方法において処理されるエタノール供給原料は、バイオマスから得られる再生可能資源材料から生じたエタノール供給原料であり、これは、「バイオエタノール」としてよく知られている。バイオエタノールは、生物学的経路によって、好ましくは、例えば糖含有植物、例えばサトウキビ(サッカロース、グルコース、フルクトースおよびスクロース)、ビートの栽培から、またはデンプン質植物(デンプン)からまたはリグノセルロースバイオマスからまたは加水分解されたセルロース(主としてグルコースおよびキシロース、ガラクトース)から得られた糖類の発酵によって生じた供給原料であり、可変量の水を含有している。

40

【0025】

従来の発酵方法のより完全な説明のために、出版物「Les Biocarburants, Etat des lieux, perspectives et enjeux du developpement [Biofuels - state of play, perspectives and challenges for development (バイオ燃料 - 活動の状態、開発のための展望および挑戦)], Daniel Ballerini, Editions Technip」に対して参照がなされてよい。

【0026】

前記供給原料は、有利には、合成ガスから得られてもよい。

50

【0027】

前記供給原料は、有利には、対応する酸またはエステルの水素化によって得られてもよい。この場合、酢酸または酢酸エステルが、有利には、水素を用いてエタノールに水素化される。酢酸は、有利には、メタノールのカルボニル化によってまたは炭水化物の発酵によって得られてよい。

【0028】

好ましくは、本発明の方法において処理されるエタノール供給原料は、バイオマスから得られた再生可能資源から生産されたエタノール供給原料である。

【0029】

(予熱工程 a))

エタノール供給原料は、場合によっては、熱交換器において、脱水工程 e) から得られた流出物との熱交換によって予熱して予熱されたエタノール供給原料を生じさせるための工程 a) を経る。前処理工程 b) が行われる場合、工程 a) の終わりにおける温度は、70 ~ 130 の範囲内、好ましくは 110 ~ 130 の範囲内である。エタノール供給原料の圧力は、予熱工程 a) の終わりにそれが液体のままであるように、0.1 ~ 3 MPa の範囲内の値に調節される。

【0030】

(前処理工程 b))

場合により予熱されたエタノール供給原料は、場合によっては、前処理工程 b) を経て、前処理されたエタノール供給原料が生じる。前記前処理工程は、前記予熱された供給原料中に存在する含窒素化合物を除去して、下流に置かれる脱水触媒の失活を制限するために用いられ得る。

【0031】

前記前処理工程 b) は、酸性固体、好ましくは酸性樹脂により、70 ~ 130 の範囲内、好ましくは 110 ~ 130 の範囲内の温度で行われる。

【0032】

前記前処理工程 b) は、不純物(塩基性および有機性)およびカチオン種を除去して、不純物のレベルが、脱水触媒に適合できる前処理されたエタノール供給原料を得るために用いられ得る。

【0033】

本発明の操作条件下での酸性固体による前処理は、前記供給原料中に存在するエタノールの 3 ~ 20 重量%、好ましくは 8 ~ 12 重量%が、D E E に転化させられ得ることを意味し、重量百分率は、前処理工程 b) への入口における前記供給原料中に存在するエタノールの全重量に対して決定される。

【0034】

酸性固体は、当業者に知られている酸性固体の全てを含む：シリカ - アルミナ、酸性白土、ゼオライト、硫酸化ジルコニア、酸性イオン交換樹脂等。必須の事実は、酸性固体は、できるだけ多くの塩基性およびカチオン性の種を捕捉するための高い交換容量、およびエタノールの D E E への部分変換を行うための十分に高い酸強度を有することである。

【0035】

市販により容易に入手できる酸性固体は、酸により処理されて酸性とされた粘土(例えばモンモリロナイト)および結晶格子中のシリカ対アルミナのモル比 2.5 ~ 100 を有するゼオライトである。

【0036】

酸性樹脂は、芳香族性および/または八口脂肪族性の鎖からなる有機担体上にグラフトされたスルホン基を含む。好ましくは、酸性固体は、重量(g)当たり少なくとも 0.1 mmol H⁺ 当量の交換容量を有する。

【0037】

酸性樹脂は、芳香族性ビニル基の重合または共重合とその後のスルホン化によって調製され、前記芳香族性ビニル基は、スチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルエチルベンゼン、メチルスチレン、ビニルクロロベンゼンおよびビニルキシレンから選択され、前記樹脂の架橋度は、20～35%の範囲内、好ましくは25～35%の範囲内であり、好ましくは、30%に等しく、KOH溶液による中和の間の電位差測定によって測定される酸強度は、0.2～10 mmol H⁺当量/g、好ましくは0.2～2.5 mmol H⁺当量/gである。

【0038】

前記酸性イオン交換樹脂は、芳香族基当たり1～2個の末端スルホン基を含有する。それは、0.15～1.5 mmの範囲内のサイズである。用語「樹脂サイズ」は、樹脂の粒子を取り囲む最も小さい球体の径を意味する。樹脂サイズのクラスは、当業者に知られている技術を用いて、適切なふるい上でふるいにかけることによって測定される。

10

【0039】

好ましい樹脂は、モノビニル芳香族化合物およびポリビニル芳香族化合物のコポリマーによって構成される樹脂であり、非常に好ましくはジビニルベンゼンおよびポリスチレンのコポリマーであり、架橋度は、20～45%の範囲内、好ましくは30～40%の範囲内であり、より好ましくは35%に等しく、KOH溶液による中和の間の電位差測定によって測定される、前記樹脂の活性サイトの数を表す酸強度は、1～10 mmol H⁺当量/gの範囲内、好ましくは3.5～6 mmol H⁺当量/gの範囲内である。例として、樹脂は、Axensによって販売されているTA801樹脂である。

20

【0040】

酸性固体は、一旦、塩基性およびカチオン性の種の吸着によって交換容量がほぼ完全に飽和されると、その都度、現場内 (in situ) あるいは現場外 (ex situ) で再生されてよい。粘土およびゼオライト等の無機酸性固体の場合、再生は、単純に、不活性な流れまたは酸素を含有する流れが存在する中、高温で加熱して、塩基性種を脱着させることからなるとよい。カチオンは、イオン交換によって除去されてよい。酸性樹脂は、イオン交換によって、典型的には、液相中の酸による処理によって再生されてよい。酸性固体は飽和するまで用いられ、新鮮な固体と置き換えられてもよい。

【0041】

酸性固体は、単独でまたは他のタイプの酸性固体との混合物として用いられてよい。異なる酸性固体の混合物または酸性固体の配列が、塩基性およびカチオン性の種の吸着容量およびエタノールをD E Eに部分的に変換する容量を最適にするために用いられてよい。

30

【0042】

上記の前処理は、有利には、アニオン交換樹脂を用いる前処理によって補足されてよい。この樹脂は、例えば、ナトリウム、または、トリメチルアンモニウムで満たされた樹脂であってよく、mg(OH⁻/リットル)で測定される交換容量によって特徴付けられる。この樹脂は、例えば、Amberlite(登録商標)IRN78樹脂であってよい。この補足樹脂は、触媒の寿命を延ばすように、スルファートイオン(SO₄²⁻)を保持するために用いられ得る。

【0043】

(気化工程c)

前記前処理されたエタノール供給原料と、精製工程g)からの出口に再循環させられたエタノールを含む希釈水の流れの少なくとも一部とを含む混合物は、「気化供給原料」として知られる。

40

【0044】

本発明によると、脱水方法は、前記気化供給原料を気化させて気化した供給原料を生じさせるための工程c)を含む。前記気化は、脱水工程e)から得られた流出物との熱交換によって熱交換器において行われる。

【0045】

50

好ましくは、前記気化供給原料は、脱水工程 e) から得られた流出物の圧力より低い圧力で前記気化工程 c) に導入される。

【 0 0 4 6 】

気化工程 c) の上流の前記気化供給原料の圧力は、有利には、脱水工程 e) から得られた凝縮させられた流出物と蒸発させられた前記気化供給原料との間の熱交換器中の温度差が、2 以上、好ましくは3 以上であるように選択される。

【 0 0 4 7 】

熱交換器中のこの温度差は、熱平衡へのアプローチとして知られている。

【 0 0 4 8 】

気化工程 c) の上流の前記圧力の調節は、本発明の必須の基準である。この圧力は、可及的に高くあるように選択され、その結果、脱水工程 e) からの流出物の凝縮温度と前記気化供給原料の気化温度との間の差は、2 以上、好ましくは3 以上であり、前記気化供給原料と脱水工程 e) から得られた前記流出物との間の熱交換が最大にされる。

【 0 0 4 9 】

前処理工程 b) が行われる好ましい配置において、所与の圧力にある気化供給原料の気化温度は、前処理工程 b) を含まない連結によって得られた供給原料の気化温度と比べて低下させられる。脱水工程 e) からの流出物の所与の凝縮温度および固定された熱平衡へのアプローチのために、気化工程 c) の上流の圧力は、前処理工程 b) を含まない連結において呈するだろう値より高い値に調節されてよい。

【 0 0 5 0 】

先行段落において決定された制限の範囲内での、気化工程 c) の上流の前記圧力の可能な最高値への調節は、本発明の方法の圧縮工程 d) の間の圧縮のために必要なエネルギーが最小にされ得ることを意味する。

【 0 0 5 1 】

前記気化供給原料は、0 . 1 ~ 1 . 4 M P a の範囲内、好ましくは0 . 2 ~ 0 . 6 M P a の範囲内の圧力で前記気化工程 c) に導入される。

【 0 0 5 2 】

脱水工程 e) の最終反応器を出る流出物の圧力より低い0 . 1 ~ 1 . 4 M P a の範囲内、好ましくは0 . 2 ~ 0 . 6 M P a の範囲内のこの特定の圧力で前記気化供給原料を気化工程 c) に導入することは、最後の断熱反応器から得られた流出物の凝縮温度より低い前記気化供給原料のための気化温度が活用され得ることを意味する。それ故に、最後の断熱反応器から得られた流出物の水相の潜熱の主要な部分は回収されて、外熱を加えることなく前記気化供給原料が気化する。前記気化供給原料の気化のエンタルピーの全体は、それ故に、前記の流出物の凝縮のエンタルピーと交換される。

【 0 0 5 3 】

(圧縮および過熱の工程 d))

本発明によると、前記気化した供給原料は、圧縮工程 d) において圧縮を経て、圧縮された供給原料が生じる。前記圧縮工程 d) は、有利には、当業者に知られているあらゆるタイプの圧縮機において行われる。特に、圧縮工程 d) は、有利には、ギア一体型遠心式圧縮機タイプの圧縮機においてまたはラジアルホイールを有する1 個以上の送風機を直列に含む、中間冷却なしの圧縮機において、または、潤滑特性を有するまたは有しない容積型圧縮機において行われる。

【 0 0 5 4 】

圧縮に必要な機械動力は、復水タービンによって供給され、この復水タービンのための取入れ口には、酸化セクション i) において気化したクエンチ流 (1 2) である。復水タービンを出る排気流 (1 3) は、工程 i) における反応媒体との熱交換に起因する新たな気化のために酸化工程 i) に再循環させられる。場合によっては、過渡状態をオフセットするために、この動力は、工程 d) の圧縮機のドライブシャフト上の当業者に親しまれているタイプの回転機、例えば、電動機または第 2 のスチームまたはガスのタービンの存在によって補足されてよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

工程 b) が行われる配置において、前記工程 b) は、驚くべきことに、より高い圧力において工程 c) の上流で行われ得る；工程 d) における圧縮の程度は低減させられ、前記工程 d) からの出口において所与の圧力が得られ、これにより、前記工程 d) のエネルギー消費が低減させられる。

【 0 0 5 6 】

圧縮工程 d) は、方法から得られかつ外部の伝熱流体を含まない流れを用いて、前記方法と統合される熱ポンプを生じさせるために用いられ得る。

【 0 0 5 7 】

工程 c) および工程 d) の特定の操作条件の組み合わせは、前記気化供給原料の気化を確実にを行うために外部の伝熱流体を本方法に付与することが、最後の断熱反応器から得られた流出物の水相の潜熱の大部分を回収して気化供給原料を気化させることによって回避され得ることを意味する。それ故に、本方法から得られた流れのみが用いられる。

【 0 0 5 8 】

圧縮工程 d) から得られた前記圧縮された供給原料の圧力は、有利には、0.3 ~ 1.8 MPa の範囲内、好ましくは、0.5 ~ 1.3 MPa の範囲内である。前記供給原料の出口における圧力は、最後の反応器から得られた流出物の凝縮温度が工程 c) に入る供給原料の気化温度より高くあるために十分に高く、これは、工程 c) が実現可能であるために必要な条件である。

【 0 0 5 9 】

圧縮工程 d) から得られた前記圧縮された供給原料は、場合によっては、単一相タイプのガス交換器 (single phase type gas exchanger) において、工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流出物との熱交換によって加熱される。前記単一相タイプのガス交換器において、前記圧縮された供給原料は、過熱の状態とされ、工程 e) の最後の断熱反応器からの気体状態で得られた流出物は、凝縮させられることなく「過熱を脱した」状態とされる。

【 0 0 6 0 】

前記圧縮された供給原料は、有利には、250 ~ 420 の範囲内、好ましくは280 ~ 410 の範囲内の出口温度に過熱の状態とされる。工程 e) の最後の断熱反応器の前記単一相タイプのガス交換器からの出口において、気体の状態で得られた流出物は、有利には、180 ~ 260 の範囲内の温度にある。

【 0 0 6 1 】

それ故に、単一相のガスおよび / または気 / 液のエバポレータタイプの種々の交換器を用いること、および前記気化供給原料の最後の反応器を出る流出物の圧力より低い圧力での気化は、脱水工程 e) の最後の反応器から得られた流出物中に存在する水蒸気の最低60%の凝縮が行われ得ることを意味する。

【 0 0 6 2 】

圧縮され、場合によっては、前記単一相タイプのガス交換器において加熱された前記供給原料は、次いで、有利には、炉に導入され、脱水反応温度に適合する少なくとも1基の断熱反応器の入口温度とされる。この単一相タイプのガス交換器は、当業者にその技術が知られている交換器であり、このものは、大きな交換表面を提供しながら圧力降下を最小にするために用いられ得る。この低圧の気 / 気交換は、交換器の壁と通じた低い熱流束密度 (低い伝達係数) を含み、これは、大きな交換表面を有することを必要とする。さらに、圧力の損失は、工程 d) の圧縮機の負荷を制限するために最小にされなければならない。例として、この交換器は、Alpha Lavalによって提供されるPackinoxタイプの、シェル中の加圧式板状交換器であってよい。

【 0 0 6 3 】

(脱水工程 e))

10

20

30

40

50

本発明によると、前記圧縮された供給原料（場合によっては、加熱されている）は、少なくとも1基の断熱反応器において脱水工程e）を経る。この少なくとも1基の断熱反応器は、少なくとも1種の固定床脱水触媒を含有し、この断熱反応器において、脱水反応が行われる。

【0064】

エタノール供給原料によって構成される流れと、工程g）から得られたエタノールを含む希釈水の流れとの、脱水のための工程e）への入口における混合物が、混合において、希釈比として知られる水対エタノールの重量比が1～4の範囲内であるように生じさせられる。希釈は、1基以上の反応器におけるエタノールの分圧を低減させることおよび方法をエチレンについてより選択的にすることを目的とする。この重量比は、工程d）の終わりにおける処理された水の流量を改変することによっておよび/またはエタノール供給原料の流量を改変することによって調節される。

10

【0065】

脱水工程e）は、有利には、1基または2基の反応器において行われる。

【0066】

1基の断熱反応器において工程e）が行われる場合、前記圧縮された供給原料（場合によっては加熱されている）は、有利には、350～550の範囲内、好ましくは400～500の範囲内の入口温度、および0.3～1.8MPaの範囲内、好ましくは0.4～0.8MPaの範囲内の入口圧力で前記反応器に導入される。

【0067】

工程e）の前記断熱反応器から得られた流出物は、有利には、270～450の範囲内、好ましくは340～430の範囲内の温度にあり、出口圧力は、0.2～1.6MPaの範囲内、好ましくは0.3～0.8MPaの範囲内である。

20

【0068】

2基の断熱反応器において工程e）が行われる場合、前記圧縮された供給原料（これも場合によっては加熱されている）は、有利には、350～550の範囲内、好ましくは370～500の範囲内の入口温度、および0.3～1.8MPaの範囲内、好ましくは0.4～1.1MPaの範囲内の入口圧力で第1の反応器に導入される。

【0069】

第1の断熱反応器から得られた流出物は、有利には、270～450の範囲内、好ましくは290～390の範囲内の温度、および0.3～1.7MPaの範囲内、好ましくは0.3～1.0MPaの範囲内の圧力で前記第1の反応器を出る。

30

【0070】

前記流出物は、有利には、炉に導入され、第2の断熱反応器への前記流出物の入口温度が、350～550の範囲内、好ましくは400～500の範囲内であるようにされる。前記流出物の前記第2の反応器への入口圧力は、有利には、0.3～1.7MPaの範囲内、好ましくは0.3～0.9MPaの範囲内である。

【0071】

第2の断熱反応器から得られた流出物は、有利には、270～450の範囲内、好ましくは340～430の範囲内である温度で前記第2の反応器を出る。第2の断熱反応器から得られた前記流出物の出口圧力は、有利には、0.2～1.6MPaの範囲内、好ましくは0.3～0.8MPaの範囲内である。

40

【0072】

1基以上の反応器の入口温度は、有利には、脱水触媒の失活を防ぐために徐々に増加させられてよい。

【0073】

本発明の方法の工程e）の少なくとも1基の断熱反応器において行われる脱水反応は、有利には、0.1～20h⁻¹の範囲内、好ましくは0.5～15h⁻¹の範囲内の重量毎時空間速度で操作する。重量毎時空間速度は、触媒の重量に対する高純度エタノール供給原料の質量流量の比として定義される。

50

【0074】

工程e)において用いられる脱水触媒は、当業者に知られている触媒である。前記触媒は、好ましくは、無定形の酸触媒またはゼオライト性の酸触媒である。

【0075】

工程e)において用いられる脱水触媒がゼオライト性触媒である場合、前記触媒は、8、10または12個の酸素原子を含有する少なくとも細孔開口部(8MR、10MRまたは12MR)を有するゼオライトから選択される少なくとも1種のゼオライトを含む。ゼオライトのチャネルの環状部を形成する酸素原子の数によってゼオライトの細孔サイズを定義することが実際に知られており、「員環(member ring)」またはMRとして知られている。好ましくは、前記ゼオライト性脱水触媒は、構造型MFI、FAU、MOR、FER、SAPO、TON、CHA、EUOおよびBEAから選択される構造型を有する少なくとも1種のゼオライトを含む。好ましくは、前記ゼオライト性脱水触媒は、構造型MFIを有するゼオライトを含み、より好ましくは、ZSM-5ゼオライトである。

10

【0076】

本発明の方法の工程e)において用いられる脱水触媒で採用されるゼオライトは、有利には、脱アルミニウムまたは脱シリカによって改変されてよく、当業者に知られている任意の脱アルミニウムまたは脱シリカの方法が用いられる。

【0077】

本発明の方法の工程e)において用いられる脱水触媒または最終触媒において採用されるゼオライトは、有利には、その全酸性を弱めかつその水熱抵抗性を改善する性質の試薬によって改変されてよい。好ましくは、前記ゼオライトまたは前記触媒は、有利には、リンを含み、好ましくは、 H_3PO_4 の形態で加えられ、その後、カルシウム(Ca)等の塩基性前駆体による過剰な酸の中和の後に水蒸気処理が行われる。好ましくは、前記ゼオライトのリン含有率は、全触媒重量に対して1~4.5重量%の範囲内、好ましくは1.5~3.1重量%の範囲内である。

20

【0078】

好ましくは、本発明の方法の工程e)において用いられる脱水触媒は、特許出願WO/2009/098262、WO/2009/098267、WO/2009/098268、またはWO/2009/098269において記載された触媒である。

【0079】

工程e)において用いられる脱水触媒が無定形の酸触媒である場合、前記触媒は、アルミナ、鉍酸の沈着によって活性化させられたアルミナ、およびシリカ-アルミナから選択される少なくとも1種の多孔性の耐火性酸化物を含む。

30

【0080】

本発明の方法の工程e)において用いられる前記無定形のまたはゼオライト性の脱水触媒は、有利には、バインダとしても知られている少なくとも1種の酸化物タイプのマトリクスを含んでもよい。用語「本発明のマトリクス」は、無定形のまたは結晶性のマトリクスまたは無定形の部分と結晶性の部分とを含むマトリクスを意味する。前記マトリクスは、有利には、粘土(天然の粘土、例えば、カオリンまたはベントナイト)、マグネシア、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、アルミン酸塩、酸化チタン、酸化ホウ素、ジルコニア、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、リン酸ジルコニウムおよび木炭によって形成される群の要素から選択され、これらは単独でまたは混合物として用いられる。好ましくは、前記マトリクスは、アルミナ、シリカおよび粘土によって形成される群からの要素から選択される。

40

【0081】

本発明の方法の工程e)において用いられる前記脱水触媒は、有利には、種々の形状および寸法を有する粒子の形態に形付けされる。それは、有利には、円柱状または多葉状の押出物、二葉、三葉、多葉状の形態であって、真っすぐなまたは捻じれた形態で用いられるが、場合によっては、粉碎粉末、タブレット、リング、ビーズ、ホイールまたは球体の形態で加工されかつ採用されてよい。好ましくは、前記触媒は、押出物の形態にある。

50

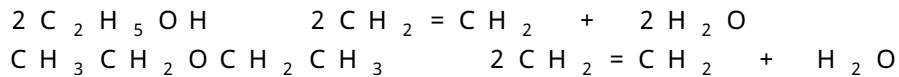
【 0 0 8 2 】

本発明の方法の工程 e) において用いられる前記脱水触媒は、有利には、少なくとも 1 基の反応器における固定床または移動床に配置される。

【 0 0 8 3 】

本発明の方法の工程 e) において、用いられる触媒および操作条件は、エチレンの生産を最大にするように選択される。本発明の方法の工程 e) において含まれる全体的な脱水反応は、以下の通りである。

【 0 0 8 4 】



10

【 0 0 8 5 】

工程 e) におけるエタノール供給原料の転化率は、90%超、好ましくは95%超、より好ましくは99%超である。

【 0 0 8 6 】

90%未満の転化率は、方法の全体的な収率を低下させるという効果を有する。エチレンに転化させられていない大量の D E E が下流の分離工程において喪失されるからである。

【 0 0 8 7 】

エタノールの転化率は、百分率として、以下の式によって定義される：

[1 - (出口における毎時のエタノールの質量 / 入口における毎時のエタノールの質量)] × 100

20

【 0 0 8 8 】

入口および出口における毎時のエタノールの質量は、従来の方法で、例えばクロマトグラフィーによって測定される。

【 0 0 8 9 】

脱水反応が行われる工程 e) は、有利には、1基または2基の反応器において行われる。好ましい反応器は、上昇流様式または下降流様式で機能するラジアル反応器 (radial reactor) である。本発明の方法の工程 e) の間、供給原料の変換に伴って、コーキングおよび/または阻害化合物の吸着によって脱水触媒が失活する。それ故に、脱水触媒は、定期的に、再生工程を経なければならない。好ましくは、反応器は、スイング反応器としても知られる交互再生様式の反応器において用いられ、反応段階と前記脱水触媒の再生のための段階とを交互に行う。この再生処理の目的は、前記脱水触媒の表面および内部に含有される窒素および硫黄を含有する種と共に有機沈着物を焼き払うことにある。この発明において行われる前処理工程 b) は、触媒のサイクルタイムを変更するであろう不純物 (塩基性または有機性) 並びにカチオン性の種の量を低減させるために用いられ得る。これらの種を除去することは、それ故に、触媒再生の回数が制限され得ることを意味する。

30

【 0 0 9 0 】

前記工程 e) において用いられる脱水触媒の再生は、有利には、空気または空気 / 窒素混合物の流れの中で、例えば、酸素を希釈しかつ再生の発熱性を制御するための水を伴うまたは伴わない燃焼用空気の再循環を採用して、コークスおよび阻害化合物を酸化することによって行われる。この場合、反応器への入口における酸素含有率は、有利には、空気を加えることによって調節され得る。再生は、大気圧と反応圧力との間の範囲内の圧力で行われる。

40

【 0 0 9 1 】

再生温度は、有利には、400 と 600 との間であるように選択される；それは、有利には、再生の間に変動してよい。再生の終わりは、もはや酸素消費がない - コークスの燃焼が完了したことを示す時に検出される。

【 0 0 9 2 】

工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流出物は、場合によっては、単一相タイプのガス交換器に送られ、この交換器において、それは、「過熱を脱した」状態とされ、工程

50

d) から得られた圧縮された供給原料との熱交換によって凝縮させられることなく、このものは、それ自体過熱した状態となる。

【0093】

前記「過熱を脱した」流出物は、次いで、有利には、第2の気/液タイプの交換器に送られ、この交換器において、それは、熱交換によって部分的に凝縮させられ、気化供給原料を気化させる。

【0094】

前記流出物は、次いで、エタノール供給原料を予熱するための工程a)の間にエタノール供給原料との熱交換によってさらに冷却される。

【0095】

(分離工程f))

本発明によると、工程e)の最後の断熱反応器から得られた流出物は、1.6MPa未満、好ましくは0.8MPa未満の圧力においてエチレンを含む流出物と、水を含む流出物とへの分離のための工程f)を経る。

【0096】

工程e)の最後の断熱反応器から得られた前記流出物の分離のための工程f)は、有利には、当業者に知られている任意の方法、例えば、気/液分離帯域、好ましくは気/液分離カラムを用いて行われてよい。

【0097】

次いで、1.6MPa未満の圧力においてエチレンを含む流出物は、有利には、圧縮を経る。前記圧縮は、前記流出物の圧力を、有利には2~4MPaの範囲内である圧力に高めることを可能にし、これは、その精製のために必要である。

【0098】

(精製工程g))

本発明によると、分離工程f)から得られた含水流出物は、精製工程g)を経る。精製工程g)は、当業者に知られている任意の精製方法を用いて行われてよい。例として、精製工程g)は、有利には、イオン交換樹脂を用いて、化学剤、例えば、水酸化ナトリウムまたはアミンを加えて、pHを調節し、化学剤、例えば、重亜硫酸塩から選択される重合阻害剤および生成物を安定にするための界面活性剤を加えることによって行われてよい。

【0099】

次いで、処理された水の少なくとも1つの流れと、未転化エタノールを含む希釈水の少なくとも1つの流れとが分離される。分離を用いて、エタノール不含有の処理された水の流れ(エタノール10重量%未満、好ましくは1%未満)が得られてよく、これは、エタノールの損失を制限し、かつ、分離は、当業者に知られている任意の分離方法を用いて行われてよい。例として、分離は、有利には、蒸留によって、モレキュラーシーブス、水蒸気または熱のストリッピングを用いてまたは例えばグリコラート化溶媒を用いる溶媒吸収によって行われてよい。

【0100】

軽質ガスおよびエタノール、好ましくはアセトアルデヒドおよびエタノールを含有する流れが、有利には、分離され、工程f)に再循環させられてもよい。

【0101】

本発明によると、精製工程g)から得られたエタノールを含む希釈水の流れは、気化工程c)の上流に再循環させられる。

【0102】

工程g)から得られたエタノールを含む希釈水の流れは、熱反応希釈剤として作用する。

【0103】

(圧縮工程h))

本発明によると、工程f)から得られたエチレンを含む流れは、次いで、当業者に知ら

10

20

30

40

50

れている手段を用いた圧縮を経る：遠心式または容積型の圧縮機（場合によっては中間冷却を有する多段式）；凝縮物は、有利には、精製工程 g）のための供給物と混合されてよい。この圧縮は、流出物が、次に行うあらゆる精製工程を行うことを可能にするのに十分な圧力にされ得ることを意味し、その操作圧力は、圧力降下を無視して、この圧縮機に直接的に依存する。好ましくは、排気圧は、エチレンの酸化工程 i）への直接的注入を可能にするのに十分に高い。この排気圧は、1 . 1 ~ 5 . 1 MP a の範囲内、好ましくは、1 . 6 ~ 3 . 6 MP a の範囲内にある。

【0104】

圧縮された流れは、次いで、有利には、当業者に知られている手段を用いた精製を経る。当業者に知られている手段は、例えば、1 回以上の蒸留（場合によっては深冷）による、および/または樹脂タイプの捕捉塊を用いたものである。エチレンを含む流れの精製は、その目的地、例えば、酸化工程 i）のために選択された技術、または、（エチレンオキシドの生成と同時に）それを酸化することなしでエチレンを生じさせる可能性その他に依存する。

10

【0105】

（酸化工程 i））

本発明によると、圧縮工程 h）から得られたエチレンを含む流れの少なくとも一部は、酸化工程 i）に向けられる。この酸化工程は、エチレンを酸化してエチレンオキシドを形成することを可能にするための当業者に知られている一連の設備、触媒および化学生成物を含む。

20

【0106】

酸化触媒は、有利には、銀をベースとし、反応選択性は、有利には、反応の温度を制御することによって、および場合によっては、メタン希釈を用いることによって最適にされてよい。このメタンは、格納またはメタン製造装置のいずれかに由来してよい。

【0107】

これらのパラメータを調節することは、反応によって放出される熱の量が制御され得ること、および結果として、クエンチ流体の蒸発を介して抽出される熱およびそれ故の工程 d）におけるこの流体の減圧および凝縮の機械動力が制御され得ることを意味する。

【0108】

本発明によると、エチレン酸化反応の温度は、100 と500 との間に、好ましくは150 ~ 300 の範囲内に、「クエンチ流（quench flow）」と称される流れの気化によって、1基以上の多管式反応器のシェルにおいて制御され、反応は、この管において行われる。クエンチ流は、好ましくは、水を含み、有利には、プロセス水の流れ、希釈水の流れまたは汚れていないかまたはわずかにのみ汚れている水を含む任意の他の流れであってよい。反応の温度は、例えば、1基以上の反応器のシェル側上の圧力を変動させることによって制御されてよく、これは、クエンチ流体の気化温度を変動させる効果を有する。

30

【0109】

酸化工程 i）により、エチレンオキシドを含む少なくとも1つの流出物と、部分的にまたは好ましくは完全に気化したクエンチ流に相当する少なくとも1つの高温流が生じ、高温流は、次いで、圧縮工程 d）に向けられる。

40

【0110】

クエンチ流は、圧縮工程 d）と酸化工程 i）との間の閉鎖ループ中を移動する：それは、酸化セクション i）からの反応の熱が脱水供給原料を圧縮するために用いられ得ることを意味する。

【0111】

通常、酸化反応によって発生した水蒸気は、水蒸気回路に送られ、この水蒸気回路において、それは、その温度がそれを許容する限り、他の高温の有用性物の要件をサポートするために用いられてよい。本出願人は、発生した水蒸気の種類および量は、機械的動力に関しては圧縮工程 d）の要件を一致させるのに十分であることを発見した。このことは、有

50

用性物の消費が大幅に低減させられ得ることを意味し、可変の代替物を、例えば、高温の有用性物のための要件が他の場所ですでに満たされている場合に提供する。

【 0 1 1 2 】

(図面の説明)

図 1 は、エタノールを脱水し、次いで、生じたエチレンを酸化するための方法の図表示であって、濃縮エタノール供給原料の場合に、本方法の工程 g) の間のエタノールを含む希釈水の少なくとも一部を再循環させる、ものである。

【 0 1 1 3 】

エタノール供給原料 (1) は、交換器 a) において、脱水工程 e) からの流出物により予熱される。この流出物は、導管 (7) を介して交換器に進入する。予熱されたエタノール供給原料は、次いで、導管 (2) を介して前処理帯域 b) に導入される。前処理されたエタノール供給原料は、次いで、導管 (3) において分離帯域 g) から得られたエタノールを含む希釈水の流れと混合される。この希釈水の流れは、導管 (1 6) を介して再循環させられたものであり、反応希釈剤として作用する。気化供給原料を構成する、この混合物は、導管 (3) を介して気化工程 c) に導入され、この気化工程 c) において、前記混合物は、脱水工程 e) から得られた流出物との熱交換を経る。この流出物は、導管 (2 3) を介して交換器に進入し、気化した供給原料を生じさせる。脱水工程 e) から得られた流出物の潜熱 (凝縮のエンタルピーとしても知られる) は、外熱を加えることなしに気化供給原料を気化させるために用いられる。

【 0 1 1 4 】

気化した供給原料は、次いで、導管 (4) を介して圧縮および過熱の工程 d) に送られる。圧縮および過熱の工程 d) において、前記気化した供給原料は、圧縮されかつ過熱した状態とされ、ガス状態にある脱水セクション e) から得られた流出物が、凝縮させられることなく「過熱を脱した」状態とされる。工程 d) における圧縮のために必要な動力は、酸化セクション i) から得られた気化したクエンチ流体によって構成される流れ (1 2) によって供給される。凝縮させられたクエンチ流体は、次いで、導管 (1 3) を介して酸化工程 i) に再循環させられる。

【 0 1 1 5 】

前記の気化し、圧縮されかつ過熱の状態とされた供給原料は、次いで、工程 e) に導入され、この工程 e) において、それは、炉または当業者に知られている他の設備中を通過し、脱水反応温度に適合する温度とされる。

【 0 1 1 6 】

脱水セクション e) から得られた流出物は、次いで、工程 d) 、 c) および a) において上記の連続する 3 回の交換を経る。

【 0 1 1 7 】

工程 a) から得られた流出物は、導管 (8) を介して分離セクション f) に送られ、この分離セクション f) において、それは、エチレンを含む流出物 (9) と水を含む流出物 (1 4) とに分離される。

【 0 1 1 8 】

エチレンを含む流出物は、ライン (9) を介して圧縮および精製の工程 h) に送られる。工程 h) は、エチレンを含む前記流出物をそれが精製されるのに十分な圧力、好ましくは酸化セクション i) のための供給圧力に適合する圧力にするために用いられ得る。工程 h) はまた、軽質ガスを含む少なくとも 1 つの流れ (1 7) と、精製工程 g) に再循環させられる水および未反応エタノールの流れ (1 8) とに分離することによってエチレンを含む流出物を精製するために用いられ得る。

【 0 1 1 9 】

圧縮されかつ精製された、工程 h) から得られたエチレンを含む流出物 (1 0) は、酸化セクション i) に送られ、この酸化セクション i) において、それは、エチレンオキシドへの転化を経る。工程 i) は、エチレンオキシドを含む流れ (1 1) を形成するために用いられ得る。工程 i) の反応の熱は、クエンチ流体 (1 3) を気化させるために用いら

10

20

30

40

50

れ得、このクエンチ流体は、次いで、導管(12)を介して脱水供給原料の圧縮のための工程d)に再循環させられる。

【0120】

工程f)から得られた含水流出物は、導管(14)を介して精製工程g)に送られる。未転化エタノールを含む希釈水の少なくとも1つの流れ(16)と、処理された水の少なくとも1つの流れ(19)とが分離される。軽質ガスおよび未転化エタノールを含有する1つの流れ(21)も分離され、工程f)に再循環させられる。

【0121】

精製工程g)から得られた未転化エタノールを含む希釈水の前記流れの全体は、導管(16)を介して気化工程c)に送られる。

10

【0122】

以下の実施例は、本発明の範囲を制限することなく本発明を例証する。

【0123】

(実施例)

(実施例1：本発明に合致する)

実施例1は、本発明に合致する方法を例証する。

【0124】

考慮下のエタノール供給原料は、コムギの発酵によって生じさせられ、グルテンを抽出することなく、乾式製粉を採用した。

【0125】

20

(工程a))

前記エタノール供給原料は、交換器E1に、流量45664kg/h、圧力1.15MPaで導入され、液相に維持したまま、工程e)の最後の断熱反応器から得られた流出物に対して120の温度に加熱された。

【0126】

(工程b))

加熱されたエタノール供給原料は、TA801樹脂により前処理されて、痕跡量の含窒素化合物が除去された。この前処理の間に、エタノールの一部は、DEEに転化させられた。未精製の前処理されたエタノール供給原料の特徴が表1に与えられる。

【0127】

30

【表1】

	エタノール供給原料	調製後のエタノール
エタノール	91.2%	82.1%
H ₂ O	8.7%	10.5%
DEE	0%	7.3%
含窒素化合物	0.005%	0.000%

40

表1：前処理前後のエタノール供給原料の特徴（重量百分率）

【0128】

(工程c))

前処理されたエタノール供給原料によって構成された、気化した供給原料は、工程g)に従って再循環させられた、140970kg/hの処理された水および未転化エタノールと混合され、このものは、交換器E2に、0.37MPaの圧力で導入された。気化供給原料は、交換器E2に129で入り、それ故に、55重量%の程度にすでに気化して

50

いた。交換器 E 2 への入口における圧力は、工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流れによる熱平衡へのアプローチが最小限の 15 であるように調節された。

【 0 1 2 9 】

工程 c) において、工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流出物の水相の潜熱の大部分は、回収され、外熱を加えることなく気化供給原料を気化させた。それ故に、51.9 MW が前記気化供給原料と前記流出物との間で交換された。

【 0 1 3 0 】

(工程 d))

気化した供給原料は、次いで、ギア一体型遠心式圧縮機 K 1 において、前記気化した供給原料の圧力が圧縮の終わりにおいて 0.695 MPa に等しくなるように圧縮された。10
圧縮に必要な機械的動力は、8 MW であった。これは、取入れ口が酸化セクション i) から得られた流れ (1 2) を介して供給された水蒸気である圧縮機に結合された復水式蒸気タービン (condensing steam turbine) によって供給された。この流れは、65914 kg / h のボイラ供給水によってもっぱら構成されていた ; 工程 h) へのその入口圧力は、その露点温度 (この場合 200) において 1.5 MPa であった。復水タービンからの排気流は、酸化工程 i) に 35 で再循環させられた。

【 0 1 3 1 】

圧縮された供給原料は、次いで、単一相タイプのガス交換器 E 3 において、工程 e) の断熱反応器から得られた流出物との熱交換を用いて加熱された。前記単一相タイプのガス交換器において、前記圧縮された供給原料は、404 の温度に過熱した状態とされ、工程 e) の最後の断熱反応器から得られた、ガス状態にある流出物は、凝縮させられることなく「過熱を脱した」状態とされ、234 の温度を有していた。20

【 0 1 3 2 】

(工程 e))

脱水工程 e) は、2 基の炉および 2 基の断熱反応器を直列に含んでいた。

【 0 1 3 3 】

前記供給原料は、圧縮されかつ前記単一相タイプのガス交換器において加熱されたものであり、このものは、次いで、炉に導入されて、それを、工程 e) の第 1 の断熱反応器の入口温度とした。この入口温度は、高度に吸熱性の脱水および D E E のエチレンへの転化の反応の温度、すなわち、470 の温度に適合する。工程 e) の最後の断熱反応器からの出口温度は、420 であった。30

【 0 1 3 4 】

前処理工程 b) において含窒素化合物を捕捉することは、工程 e) の第 1 の断熱反応器への入口温度が大きく低下させられ得るだろうことを意味する。

【 0 1 3 5 】

前記の圧縮されかつ加熱された供給原料は、0.595 MPa の入口圧力で第 1 の断熱反応器に導入された。工程 e) からの最後の断熱反応器からの出口における流出物の圧力は、0.500 MPa であった。脱水工程 e) は、 7 h^{-1} の重量毎時空間速度で操作された。40

【 0 1 3 6 】

断熱反応器は、固定床の脱水触媒を含んでおり、前記触媒は、80 重量 % の Z S M - 5 ゼオライトを含み、このゼオライトは、 H_3PO_4 により処理されたものであり、リン含有率は、3 重量 % であった。

【 0 1 3 7 】

工程 e) におけるエタノール供給原料の転化率は、95 % であった。

【 0 1 3 8 】

(工程 f))

工程 e) の最後の断熱反応器から得られた流出物は、次いで、上記のような 3 回の熱交換を経て、気 / 液分離塔に送られた。0.36 MPa の圧力でエチレンを含む流出物は、次いで、水を含む流出物と一緒に分離された。この分離は、気 / 液分離塔を用いて行われ 50

、塔の底部において生じた水を、冷却および中和剤の注入の後に塔の頭部に再循環させた。

【 0 1 3 9 】

(工程 g))

未転化エタノールを含む希釈水の流れ (1 6) 並びに軽質ガスを含有する流れ (2 1) は、次いで、純水でない水の従来の低圧蒸留によって分離された。処理された水の他の流れ (1 9) が分離され、方法のためのパージを構成していた ; それの一部の水の流量は、工程 e) の脱水反応によって形成された水に相当していた。

【 0 1 4 0 】

(工程 h))

エチレンを含む流出物は、次いで、圧縮を経て、その圧力は 2 . 7 8 M P a に上げられ、その後、その最終的な精製が深冷蒸留により行われた。軽質ガスの流れ (1 7) が、この塔の頭部から分離され、水およびエタノールを含む凝縮物の流れは、工程 g) に再循環させられた。

10

【 0 1 4 1 】

(工程 i))

工程 h) から得られた精製されたエチレン流出物は、酸化セクション i) に送られた。このセクションのための操作条件は以下の通りであった :

- ・ 通過当たりの転化率 : 1 6 % ;
- ・ 選択性 : エチレンについて 8 5 % モル濃度 ;
- ・ O_2 / エチレン比 = 7 ;
- ・ 酸化反応器への供給圧力 : 2 0 b a r g ;
- ・ 反応器の入口温度 : 2 3 0 ;
- ・ 反応の発熱性 : 4 0 。

20

【 0 1 4 2 】

反応の発熱性、およびそれ故にその選択性は、メタンによる反応媒体の大幅な希釈のため制限された。メタンは、方法に再循環させられた。メタンは、炭酸カリウムの溶液を採用する吸収塔を用いて精製された。

【 0 1 4 3 】

反応器は、1 . 5 M P a の圧力で 6 5 9 1 4 k g / h の飽和蒸気を生じさせるための多管式反応器であった。この蒸気は、流れ (1 2) によって圧縮および過熱のセクション d) に送られた。

30

【 0 1 4 4 】

エチレンオキドは、水吸収塔、続いて、ストリップング塔において分離された。

【 0 1 4 5 】

追加の酸素およびメタンの混合物が、導管 (2 2) を介して酸化セクション i) に注入された。

【 0 1 4 6 】

精製されたエチレンオキドは、流れ (1 1) 中に抽出され、その後、エチレングリコール転化セクションに送られた。

40

【 0 1 4 7 】

種々の流れ (k g / h) が、表 2 に委ねられる。

【 0 1 4 8 】

【表 2】

流れ		1	2	3	4	5	6
温度	°C	25	120	129	133	404	420
水	kg/h	3993	3993	143730	143730	143730	158602
エタノール	kg/h	41671	41671	39538	39538	39538	2187
DEE	kg/h			3366	3366	3366	14
エチレン	kg/h						25228
エチレンオキシド	kg/h						
その他(軽質物+ 含酸素化合物)	kg/h						603
全体		45664	45664	186634	186634	186634	186634
流れ		8	19	16	12	13	17
温度	°C	135	25	143	200	35	25
水	kg/h	158602	19680	138922	65914	65914	
エタノール	kg/h	2187	103	2034			50
DEE	kg/h	14		14			
エチレン	kg/h	25228					
エチレンオキシド	kg/h						
その他(軽質物+ 含酸素化合物)	kg/h	603	100				503
全体		186634	19883	140970	65914	65914	553
流れ		9	10	11	22		
温度	°C	35	25	35	35		
水	kg/h	300					
エタノール	kg/h	150					
DEE	kg/h	0					
エチレン	kg/h	25228	25228				
エチレンオキシド	kg/h			33438			
その他(軽質物+ 含酸素化合物)	kg/h	503			8210		
全体		26181	25228	33438	8210		

表 2: 主要な流れの組成

【0149】

軽質化合物は、C3およびC4炭化水素化合物である。

【0150】

エタノールのエチレンへの変換についての方法の選択性は、99%であった。

【0151】

それは、以下のように計算された：(エチレンを含む流出物中に含有されるエチレン) / (0.61 * 転化したエタノールの量)、式中、転化したエタノールの量は、前処理前のエタノール供給原料中に含有されるエタノール - パージされた水の流れ中およびエチレンを含む流出物中に含有されるエタノールである。0.61 gは、高純度のエタノール1

10

20

30

40

50

g を脱水することによって得られるエチレンの最大量である。

【 0 1 5 2 】

この実施例により、酸化セクションから得られた水蒸気を閉鎖ループにおいて用いることは、圧縮工程 d) において 8 MW の機械的エネルギーをセーブすることができるが示される。

【 0 1 5 3 】

さらに、酸化セクション i) からのクエンチ水を再循環させることは、従来技術に従って、流れ (1 3) の流量に等価な水の流れを再処理する際において使用するために、この方法に対して外部の水を再循環させるための工程をなしで済まし得ることを意味する。最後に、閉鎖ループでの再流通は、工程 d) のタービンにおけるエネルギー回収を最適にするようにクエンチ流の圧力が注意深く調節され得ることを意味する。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 5 4 】

【 図 1 】 図 1 は、エタノールを脱水し、次いで、生じたエチレンを酸化するための方法の図表示であって、濃縮エタノール供給原料の場合に、本方法の工程 g) の間のエタノールを含む希釈水の少なくとも一部を再循環させる、ものである。

【 図 1 】

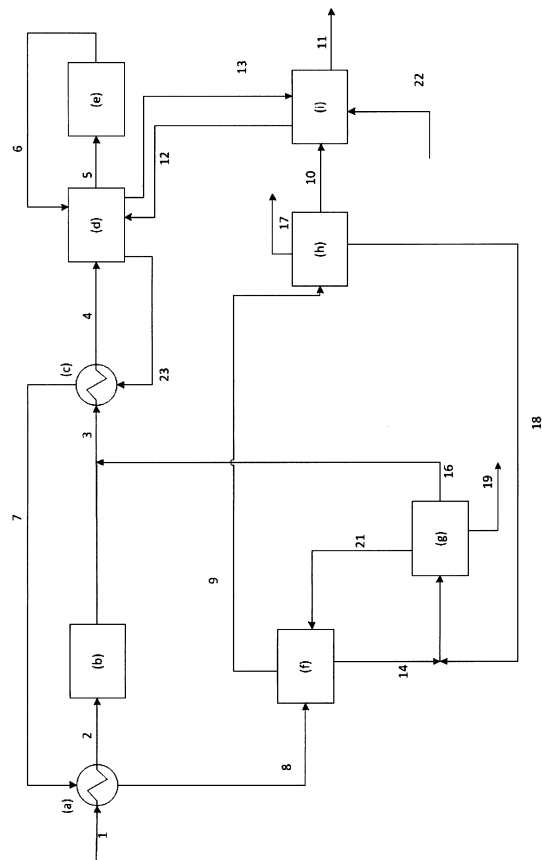


FIG. 1

フロントページの続き

- (72)発明者 クパール ヴァンサン
フランス国 ヴィユールバンヌ リュ アントワーヌ プリマ 1
- (72)発明者 ブランヌヴォ トマ
フランス国 リヨン ケ アントワーヌ リブー 9

審査官 谷尾 忍

- (56)参考文献 国際公開第2013/011208(WO, A1)
特開2012-214399(JP, A)
国際公開第2007/134415(WO, A2)
特開昭58-038220(JP, A)
特表2008-534501(JP, A)
米国特許第03119837(US, A)
特表2016-511242(JP, A)
特表2015-535528(JP, A)
BRUSCINO, M., Scientific Design's Ethanol to Monoethylene Glycol Technology, HYDROCARB
ON WORLD, 2010年, Vol.5, No.2, p.12,14-16

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 301/10
B01J 39/02
B01J 39/04
B01J 39/10
B01J 39/14
B01J 39/20
B01J 41/04
B01J 41/12
B01J 49/00
C07D 303/04
CAplus/REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)