

Sistema de producción de etileno a partir de etanol

Sector Tecnológico

La presente invención se relaciona con el sector tecnológico de la Ingeniería Química, específicamente con aplicación en el campo de los procesos industriales para la producción de olefinas a partir de biomasa.

La presente invención corresponde al desarrollo de un proceso de producción de etileno a partir de bioetanol mediante una reacción de deshidratación catalítica.

Estado del Arte Previo

Los procesos para la producción de olefinas ligeras mediante rutas petroquímicas, como el craqueo de vapor catalítico, constituyen un problema ambiental en especial por las emisiones de gases de efecto invernadero. El uso de materias primas renovables como el bioetanol obtenido a partir diferentes fuentes de biomasa, es hoy en día una alternativa preferida dado al potencial técnico y económico de estos recursos, que permiten dar paso a la producción de olefinas ligeras como el etileno por reacciones de deshidratación. Además, estos bioprocesos mitigan la contaminación ambiental y mediante los mismos es posible la producción de componentes con alto grado de pureza.

Se ha propuesto el desarrollo de procesos para la producción de etileno a través de la reacción de deshidratación de etanol. En la patente **US2015299068** se divulga un procedimiento que comprende una serie de etapas para la producción de etileno. Estas etapas corresponden al precalentamiento del bioetanol mediante un intercambio de calor hasta una temperatura comprendida entre 100°C-130°C. La siguiente etapa corresponde al pre-tratamiento de la materia prima obtenida de una fuente renovable, mediante un proceso de contacto con un sólido ácido. Una etapa de compresión y vaporización con 1 compresor que ejerce presión entre 5-12 atm y la reacción de deshidratación del etanol mediante 2 reactores adiabáticos en presencia de un

catalizador de zeolita ZSM-5 y 2 hornos de calentamiento en donde la reacción se lleva a cabo entre 370°C-500°C. El desarrollo logra la conversión de etanol a etileno en un 90-95%.

Otros estudios como ***“Ethanol Dehydration to Green Ethylene”*** de Jernberg y Nørregård, proporcionan un diseño de planta de producción de etileno verde o bioetileno. La planta diseñada en el estudio consiste en un reactor con unidades de purificación y reciclado. En primera instancia, el etanol alimentado al proceso pasa por una primera fase de calentamiento en un intercambiador de calor, aquí la reacción de deshidratación de etanol se lleva a cabo a una temperatura de 240°C en un reactor isotérmico de lecho fijo en presencia de catalizador heteropoliácido. Otras etapas del proceso, correspondientes a la presurización del etanol líquido a través de una bomba, seguido de fases de absorción y destilación, están involucradas para lograr la purificación. Esta publicación contempla la producción anual de 102.000 toneladas de etileno con una pureza de 99.9%. Sin embargo, durante el proceso de este desarrollo se producen contaminantes ambientales como dióxido de carbono, hidrocarburos pesados, iones hidróxido y óxidos tales como monóxido de carbono.

En este mismo sentido, un acercamiento para la producción de etileno mediante rutas con un bajo impacto medioambiental se describe en ***“Process Design for the Production of Ethylene from Ethanol”*** de Cameron, Le, Levine y Nagulapalli. En este artículo, se desarrolla un proceso que consta de una primera etapa de separación mediante dos separadores flash en el que se retiran los excesos de agua, etanol que no reacciona en el proceso y otros componentes contaminantes, a unas condiciones de operación correspondientes a 50°C y 30 atm. La etapa correspondiente a la sección de reacción de deshidratación de etanol comprende tres reactores adiabáticos de lecho fijo que operan a una temperatura entre 300°C y 400°C, en presencia de un catalizador tipo Gamma alúmina. En otra etapa correspondiente a la compresión, se hace uso de 2 compresores multietapa que ejercen una presión de 40atm de la corriente proveniente de la columna de destilación y 2atm al nitrógeno para uso en la etapa de adsorción en la cual se alimenta una corriente rica en etileno, cuyo propósito es adsorber el resto del agua y el etanol, así como todos los demás condensables en presencia de un sorbente de zeolita 13X antes de pasar a un destilador criogénico para culminar con la purificación. El estudio define el proceso con una alimentación de 2,3 millones de toneladas de 95% de etanol / 5% de agua para la conversión en 1MM toneladas de etileno al año, con una pureza de 99,96%.

Descripción de la Invención

La presente invención se refiere a un sistema de producción de etileno a partir de bioetanol que comprende una corriente de alimentación y una corriente de producto, y unas etapas de calentamiento, reacción, presurización, separación y purificación.

Las corrientes de la presente invención se introducen en un separador flash calentado a determinada temperatura, del cual se obtiene una corriente de producto rica en etanol y una corriente de fondos rica en agua.

Posteriormente, un reactor isotérmico catalítico que recibe la corriente de producto calentada a una temperatura de reacción, lleva a cabo la deshidratación del etanol.

Finalmente, la corriente de producto se presuriza en compresores y se transfiere a un absorbedor en donde se elimina el agua restante. Finalmente, la corriente de producto pasa por una columna de destilación que separa las olefinas, y permite obtener el etileno con una pureza de 99%mol.

Descripción de las Figuras

Figura 1. Diagrama de proceso del sistema de producción de etileno a partir de bioetanol de la invención.

Figura 2. Gráfico de superficie de respuesta de selectividad en el reactor del sistema de producción de etileno a partir de bioetanol.

Descripción detallada

El sistema de producción de etileno a partir de bioetanol de la presente invención entrega una corriente de salida de 99mol% de etileno, reduciendo a 1/3 el costo de su producción.

Particularmente, el sistema de producción comprende una corriente de alimentación calentada a una temperatura entre 20°C-24°C, que se introduce en un separador flash.

Más particularmente, el separador flash de la presente invención que recibe la corriente de alimentación, opera a una temperatura entre 93°C-97°C y presión entre 0.8atm-1.2atm, de acuerdo a un equilibrio agua: etanol (S/E = 5:1).

En este mismo aspecto, el separador flash entrega una corriente de producto rica en etanol calentada posteriormente a la temperatura de reacción entre 310°C-330°C mediante las corrientes de fondo del separador, las cuales son ricas en agua.

En el mismo aspecto particular, el sistema de producción de la presente invención consta de al menos un reactor isotérmico catalítico de lecho fijo que opera a una temperatura entre 310°C-330°C y usa el catalizador de zeolita H-ZSM-5, donde ocurre la reacción de deshidratación del etanol proveniente de la corriente de producto.

Para los mismos fines, el sistema de producción de etileno incluye hasta 5 compresores que ejercen una presión distinta durante el proceso sobre la corriente de producto, todos con una relación de compresión entre 3-4, lo que significa que el diferencial de presión varía entre 3atm-4atm y el último que funciona en una relación entre 2-3 lo que hace referencia a un delta de presión de 2atm-3atm.

Particularmente, un absorbedor que recibe la corriente presurizada, deshidrata el gas removiendo toda el agua con subproductos como el TEG (Trietilenglicol).

Más particularmente, el sistema de producción comprende un ciclo de regeneración de TEG que recicla la corriente resultante de la deshidratación de gases.

En la etapa final del proceso, se alimenta la corriente de producto a una columna de destilación en la cual se separan las olefinas para producir etileno.

Opcionalmente, el sistema incluye una torre de destilación adicional que lleva a cabo la purificación del etileno.

Modalidades preferidas

En el aspecto preferido de la invención, la corriente de alimentación que ingresa al separador flash es precalentada a una temperatura de 24°C.

En este mismo aspecto preferido, la temperatura y presión a las cuales opera el separador flash durante la primera etapa del sistema de producción son de 95°C y 1atm, respectivamente, para lograr condiciones óptimas.

Dicho aspecto preferido, comprende una etapa de deshidratación de etanol en un reactor isotérmico catalítico de lecho fijo a una temperatura de 320°C, garantizando así el calor requerido para que se dé la reacción.

En el mismo aspecto preferido, la etapa de presurización de la corriente de producto de la presente invención se lleva a cabo en 5 compresores, todos con una relación de compresión de 4 y el ultimo con una relación de 3.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran con mayor detalle la invención, sin restringir el concepto inventivo, las aplicaciones y el alcance del proceso definido.

Caracterización de las muestras de bioetanol para la producción de etileno.

Las muestras de bioetanol como materia prima para llevar a cabo la reacción de deshidratación en el sistema, se basaron en la producción experimental de etanol a partir de la fermentación de glucosa obtenida a nivel laboratorio.

Las concentraciones de los compuestos encontrados en la caracterización del bioetanol se muestran a continuación:

Compuesto	Concentración
Etanol	4.9 mol%
Agua	95.0 mol%
Etanoato de etilo	14 ppm
Iso-butanol	20 ppm
1-butanol	17 ppm
Alcohol isoamílico	24 ppm
Otros compuestos	925 ppm
Total	100 mol%

Selección del modelo termodinámico de simulación del sistema de producción de etileno a partir de bioetanol.

Para llevar a cabo la simulación de todo el proceso involucrado en el sistema de producción de etileno, se hizo necesaria la selección de un modelo termodinámico para la correcta obtención de todos los parámetros y resultados involucrados.

Los programas Aspen Plus V7.3 y Aspen Hysys V7.3 se eligieron como los simuladores de proceso para llevar a cabo el desarrollo de la invención. El modelo termodinámico para estimar todas las propiedades físicas de los compuestos convencionales en el sistema de producción de etileno a partir de bioetanol se seleccionó como la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK).

La selección del modelo termodinámico mencionado se considera la más adecuada dado a que es un modelo que permite predecir procesos que implican compuestos en la industria petroquímica y sistemas gaseosos, como es el caso de la presente invención.

Con base en la anterior selección, es posible afirmar que específicamente por la consistencia numérica del método termodinámico, las predicciones obtenidas en los simuladores de procesos Aspen Plus V7.3 y Aspen Hysys V7.3 entregan resultados razonables.

Se propone el diseño de un sistema de producción de etileno capaz de manejar aproximadamente un 10% de la producción de bioetanol en Colombia, lo que corresponde a 45.6 millones L/año.

Diseño del reactor isotérmico catalítico para la deshidratación de etanol.

Para empezar, se llevó a cabo el cálculo de la energía libre de Gibbs para cada una de las especies implicadas en las reacciones del proceso a través del simulador Aspen Plus V7.3. Los datos obtenidos se encuentran registrados a continuación:

Reacción	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$	45.79	8.38
$2C_2H_4 \rightleftharpoons n - C_4H_8$	-93.50	-52.23
$C_2H_4 + n - C_4H_8 \rightleftharpoons n - C_6H_{12}$	-93.92	-51.97
$n - C_4H_9OH \rightleftharpoons n - C_4H_8 + H_2O$	33.00	-7.47
$i - C_4H_9OH \rightleftharpoons i - C_4H_8 + H_2O$	25.00	-8.47
$C_6H_{12}OH \rightleftharpoons n - C_6H_{12} + H_2O$	32.00	-13.30

Se prosiguió con el análisis de las reacciones químicas seleccionadas en el módulo de reacción en el simulador Aspen Plus V.73, correspondiente al reactor RGibbs, dado a que esta unidad utiliza la minimización de la energía libre de Gibbs para cada compuesto como principio termodinámico para encontrar el valor de las composiciones en el equilibrio.

A continuación, se realizó un análisis para seleccionar las condiciones para la máxima selectividad del etileno en el reactor y las corrientes de salida del mismo que posteriormente se alimentan a las unidades de separación.

El análisis de las condiciones se efectuó en el programa Design Expert V10, en donde se llevó a cabo una variación con el fin de conocer su efecto de dos parámetros del reactor, la relación de alimentación de agua/etanol (S/E) y la temperatura, dando como resultado una superficie de respuesta de selectividad.

La selectividad del reactor está dada por la siguiente ecuación:

$$S_{etileno} = \frac{\text{Moles producidos de etileno}}{\text{Moles convertidos de etanol}}$$