

271905



271905

RECEIVED
14 NOV 1954

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO",
a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa Generale
per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO
(Italia), 1-2, Largo Guido Donegani.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para
la oxidación parcial, continua, de etileno sobre cataliza-
dores a base de plata.

5. Como se sabe, en dicha síntesis participan dos
reacciones antagónicas, a saber, la oxidación a óxido de
etileno y la combustión total a anhídrido carbónico y agua
del etileno y de los otros productos de oxidación interme-
dios.

10. También se sabe que dichas reacciones secundarias,
causantes de productos inútiles y por consiguiente de un

271905



consumo excesivo de etileno, pueden eliminarse añadiendo al gas de síntesis sustancias orgánicas que contengan cloro. Con tal objeto se han propuesto una serie de hidrocarburos clorados, como el dicloroetano, el poli-clorodifenilo, etc.

5.

En la preparación industrial del óxido de etileno, sin embargo, el empleo de dichos inhibidores puede acarrear algunos inconvenientes, pues tales compuestos orgánicos provistos de cloro no siempre se retienen completamente a su paso por el catalizador de plata, sino que pasan por él sin modificarse o se descomponen en otros compuestos clorados, como por ejemplo dicloroetano, que produce el cloruro de vinilo.

10.

En la síntesis industrial del óxido de etileno, dichos derivados de cloro inalterados, o los productos de descomposición de los mismos, que también contienen cloro, pasan a la columna de lavado donde el óxido de etileno ha de extraerse de los gases de la reacción por medio de lavados con agua.

15.

Los mencionados inhibidores pueden entonces pasar sin alterarse por la columna de lavado, de modo que el gas de síntesis reciclizado puede llegar a una concentración de cloro superior a los límites tolerables, concentración que, junto con el inhibidor fresco añadido al gas de alimentación, puede causar un rápido envenenamiento del catalizador.

20.

25.

Una segunda alternativa consiste en la posibilidad de que los compuestos clorados, o sus productos de descomposición, se disuelven en el agua de lavado y lleguen, acompañando al óxido de etileno en los pasos de concentra-

30.



27190

ción y rectificación, hasta el producto final.

Esto sucede especialmente cuando los puntos de ebullición de dichas sustancias son inferiores al del óxido de etileno o próximos a él, y en tal caso el producto no está exento de cloro.

5.

En el caso particular de emplearse dicloroetano, la consiguiente presencia de cloruro de vinilo en el gas de la reacción puede causar a la larga la formación de polímeros que son extremadamente perjudiciales para el catalizador o pueden ocasionar trastornos en el sistema de recuperación.

10.

El objeto del invento que aquí se expone es un procedimiento para la oxidación catalítica del etileno, procedimiento en el que los inconvenientes antes mencionados se evitan por medio de una selección estudiada y apropiada de la sustancia que inhibe la combustión parcial del etileno.

15.

Se ha descubierto que los compuestos orgánicos clorados, que son solubles en agua y tienen además un punto de ebullición superior al del agua, resultan particularmente aptos para emplear como inhibidores en la oxidación del etileno y no causan efecto secundario indeseables, ni en la duración comercial del catalizador, ni en la pureza del óxido.

20.

El beta-cloroetano (etilen-clorohidrina) ha demostrado ser la sustancia más conveniente para dicho fin; pero también pueden emplearse otras clorohidrinas solubles en agua, como la propilen-clorohidrina, la epi-clorohidrina, etc.

25.

La cantidad de clorohidrina empleada depende del

30.

2719



5. grado de pureza del etileno usado y de la selectividad desplegada por el catalizador respecto a las reacciones oxidantes, pues cuanto más baja es la pureza del etileno (por ejemplo, inferior al 98%) y menor la selectividad del catalizador, tanto mayor es la cantidad de inhibidor que debe añadirse. Por lo general, la cantidad de inhibidor no debe excederse de 10 mg por m³ de mezcla gaseosa que entre en el reactor, y de preferencia es de 0,5 a 1 mg.

10. Para mejor ilustración del invento que aquí se expone, sigue un ejemplo de su realización.

E J E M P L O

15. En un reactor múltiple, formado por un haz de 8 metros de longitud y con tubos de 22 mm de diámetro, inmerso en un baño termostático de agua bajo presión, se carga un catalizador que contiene plata.

20. El catalizador de plata está constituido por un vehículo esférico y poroso de baja superficie específica, de 3 a 8 mm de diámetro y revestido con plata activada o una mezcla de compuestos que contienen plata. De preferencia se emplea un catalizador que se prepara conforme a la patente italiana n° 525.321, es decir, por coprecipitación, como carbonatos, de plata y metales alcalinotérreos, de la solución de sus sales. La mezcla de los carbonatos coprecipitados, después de un lavado cuidadoso se suspende en una mezcla de agua y etilenglicol, se mezcla con carburo de silicona en esferas con una porosidad de 45% aproximadamente, y luego se calienta el conjunto con agitación continua, hasta la evaporación de la mayor parte del agua, de modo que las esferas se recubran uniformemente de una capa del polvo de los carbonatos.

25.

30.

271905



5. Las esferas de catalizador adquieren su actividad después de calentarlas durante 1 a 2 horas a 400°C . El catalizador acabado puede contener del 5 al 10% de plata y alrededor del 10 al 25% de carbonatos alcalinotérreos, en relación a la cantidad de plata.

10. Sobre el catalizador cargado en el reactor múltiple, se hace pasar, a la temperatura de reacción de 255°C , una mezcla gaseosa compuesta de 4% aproximadamente de etileno, 6,5% de oxígeno y 7% de anhídrido carbónico (el resto es nitrógeno).

15. Cuando la reacción se efectúa a escala industrial, a presión de 9 a 15 atmósferas y a una velocidad espacial de 5000 a 7000 h^{-1} , se obtiene una conversión relativamente escasa de etileno a óxido de etileno, del 14% por paso con referencia al etileno y con un rendimiento del 63% con referencia al etileno consumido.

20. Cuando, por el contrario, se añade a los gases que entran en el reactor etilen-clorohidrina, en la proporción de 0,5 a 1 mg por m^3 de gas ingresante, se obtiene la conversión, notablemente mayor, a óxido de etileno de 20,5%, con un rendimiento del 75% respecto al etileno consumido.

25. La mezcla reaccional antes descrita puede tener una composición variable entre 2 y 10% para el etileno y 5 a 8% para el oxígeno, mientras que la parte restante, dado que se origina de la reciclización de una porción del gas y de la introducción de aire fresco, se compone de anhídrido carbónico y nitrógeno.

30. La temperatura de la reacción puede variar en la escala de 200 a 300°C , mientras que la presión puede llegar



2719

5. hasta 20 atmósferas. Estas condiciones de la reacción están estrictamente regidas por la velocidad espacial de los gases y por la edad del catalizador; se las elige, junto con la cantidad de inhibidor, de modo que se aseguren las condiciones óptimas para la formación de óxido de etileno.

10. En la práctica industrial del procedimiento que aquí se reivindica, se efectúa por lo general la reciclización del gas de síntesis, después de extraerle por absorción con agua el óxido de etileno que contiene, mientras que sólo se deja escapar una parte alícuota del mismo para mantener constante la presión deseada.

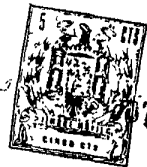
15. Este es el punto en que se manifiestan las ventajas de usar como inhibidor el beta-cloroetanol o compuestos semejantes.

20. En efecto, mientras el beta-cloroetanol (o los compuestos similares) es absorbido cuantitativamente, a causa de su solubilidad en agua, otros compuestos clorados inhibidores insolubles en agua no se extraen completamente en la operación de lavado y, a causa de la reciclización, ocasionan una concentración excesiva e intolerable de productos clorados en el gas de síntesis.

25. Además, en el caso particular de la etilen-clorohidrina, el producto de descomposición, después de la fijación del cloro por medio del catalizador de plata, puede no ser otra cosa que el propio óxido de etileno, es decir, una substancia no ajena a la síntesis. Así se evitan todos los efectos secundarios perjudiciales que se originan de la polución del gas reciclizado.

30. El ulterior tratamiento del extracto acuoso de

7- 271905



óxido de etileno consiste en destilación con vapor, concentración y rectificación del óxido.

5. El empleo de un inhibidor que, conforme con el invento aquí expuesto, sea soluble en agua y tenga un punto de ebullición superior a 100°C, proporciona otra ventaja en el sentido de que permite tener la seguridad de que ningún compuesto clorado puede llegar, durante los pasos de destilación y concentración del óxido de etileno, al producto final, contaminándolo.

10. La adición de beta-cloroetanol al gas de síntesis puede efectuarse fácilmente por partidas o de manera continua inyectándolo en estado concentrado, o diluido con agua cuando se trata de pequeñas dosis. La cantidad de inhibidor elegida puede variar posiblemente de 0,1 a 10 mg por m³ de gas.

15. En lugar de beta-cloroetanol pueden emplearse también otros compuestos orgánicos clorados solubles en agua, como la epíclorohidrina, los alcoholes clorados, las cloro-cetonas, etc.

20. El procedimiento que aquí se reivindica logra llevar el rendimiento de la oxidación catalítica parcial del etileno hasta más de un 70% de óxido de etileno, en relación al etileno consumido, por lo que la síntesis directa de este producto se convierte en una operación particularmente provechosa y económica.

25.



271 905

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente italiana nº 19 465/60, del 11 de Noviembre de 1.960.

5. 1. Un procedimiento para la producción de óxido de etileno, por oxidación directa de etileno con oxígeno sobre catalizador de plata, el cual procedimiento comprende añadir a la mezcla gaseosa de la reacción un inhibidor constituido por un compuesto orgánico clorado, soluble en agua y con un punto de ebullición superior a 100°C.
10. 2. Un procedimiento, en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el inhibidor está constituido por el beta-cloroetanol.
15. 3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la cantidad de inhibidor añadida varía entre 0,1 y 10 mg, y de preferencia entre 0,5 y 1 mg, por m³ de gas de síntesis que entra en los reactores.
20. 4. Un procedimiento para la producción de óxido de etileno.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de ocho hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- Madrid, a 10 de Noviembre de 1.961
25. p. a.

JAPNE IGERN ENRIALLE

R. P.