

274123

274123



29 ENE 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V. entidad holandesa, establecida en 30 Carel van
Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE OXIDO DE ETILE-
NO"

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la fabricación de óxido de etileno por oxidación di-
recta del etileno con oxígeno molecular.

Sabido es que el óxido de etileno puede obtenerse
comercialmente por oxidación incompleta del etileno con
oxígeno molecular, catalizada con plata. La presencia -
de hidrocarburos parafínicos inferiores en la carga de -
alimentación de etileno ha venido siendo señalada, en la
bibliografía correspondiente a la técnica ya conocida, -
como de efecto decididamente perjudicial sobre el rendi-

274123



5 miento de óxido de etileno. El efecto de estos hidrocarburos se manifiesta a menudo por un apreciable aumento en la velocidad de conversión del etileno, por oxidación, - en óxidos de carbono. Por consiguiente, se ha venido con- siderando esencial hasta ahora, para trabajar con eficacia, eliminar por entero los hidrocarburos parafínicos de la carga etilénica o, al menos, mantener al mínimo su con- centración en la carga. Incluso con sólo pequeñas propor- ciones de los hidrocarburos parafínicos en las combina- 10 ciones relativas que en general se encuentran en el etileno comercial, se atribuyen a su presencia las pérdidas de rendimiento y falta de uniformidad en las condiciones de trabajo. Para evitar esto, es preciso a menudo modifi- car las condiciones de trabajo, apartándose de procedi- mientos de trabajo por lo demás más convenientes. Con -- 15 frecuencia se hace necesario incorporar a la carga adita- mentos y moderadores que tienden a compensar su efecto.

Se ha descubierto ahora que, contrariamente a lo - que se creía hasta ahora, se obtiene un importante aumen- to de rendimiento, reflejado en un aumento de producción 20 de óxido de etileno y en la facilidad de mantener unas - condiciones de trabajo óptimas y uniformemente constan- tes, introduciendo apreciables cantidades de metano en - el sistema de reacción. La invención, por consiguiente, - se refiere a un procedimiento para la fabricación de óxi- 25 do de etileno, según el cual se pone en reacción el etileno con oxígeno molecular en presencia de un cataliza- dor de plata, a una temperatura comprendida entre 150° y 450°C, en una zona de reacción, en presencia de una pro- 30 porción de metano que es al menos de un 15% molar, basa-

274123



do en la carga total de alimentación o entrada a la zona de reacción.

5 Se ha visto asimismo que la facultad de afectar — tan ventajosamente al procedimiento es propia y única — del metano, y no se extiende a otros hidrocarburos para-
fínicos que normalmente se encuentran en el etileno de — disponibilidad comercial. El etano, al revés de lo que — sucede con el metano, ejerce un efecto decididamente de-
10 efecto adverso parece aumentar esencialmente con la con- centración de etano en la carga de alimentación de etile no, como lo pone de manifiesto el ejemplo III.

15 En el procedimiento de la invención puede emplear- se cualquiera de los catalizadores de plata ya presenta dos en la técnica conocida, capaces de catalizar la oxi-
dación con oxígeno molecular y consiguiente conversión de etileno en óxido de etileno. Los catalizadores adecua dos son aquellos que constan esencialmente de plata metá
lica sobre un soporte. Son soportes adecuados, por ejem-
20 plo, cualquiera de los silíceos y aluminosos tales como el alundo, carburo de silicio, sílice y carborundo. Son catalizadores adecuados, por ejemplo, los expuestos en —
las patentes U.S. números 2.424.083; 2.424.085; y — 2.446.132. El catalizador de plata puede emplearse en —
25 forma de lecho estacionario, o en forma de fluidización o suspensión.

30 Se utilizan a discreción agentes capaces de ejer- cer un favorable efecto sobre la reacción de oxidación — catalítica. Puede emplearse cualquiera de los agentes in dicados, en la técnica hasta ahora conocida, como adecua

274123



5 dos para la modificación y/o control del catalizador de plata en la reacción de oxidación del etileno. Tales agentes son, por ejemplo, los compuestos que contienen halógeno, tales como los hidrocarburos clorados, entre los que se incluyen el dicloruro de etileno y los compuestos polifenílicos clorados. Son en general eficaces en proporciones relativamente pequeñas. Así, los compuestos polifenílicos clorados se agregan generalmente en proporción menor de diez partes por millón (ppm) de la mezcla gaseosa. También pueden emplearse mezclas de los diversos agentes de adición empleados antes de ahora.

10 La reacción de oxidación se lleva a cabo de preferencia a una temperatura comprendida entre 200° y 300°C. La presión es preferiblemente de 1 a 35 atmósferas. Pueden, no obstante, emplearse presiones mayores. Puede haber presentes en la mezcla de reacción, en proporciones variables, materiales diluyentes tales como, por ejemplo, nitrógeno, argón, dióxido de carbono y vapor de agua. Tales diluyentes pueden introducirse a propósito en el sistema, procedentes de un manantial exterior; y pueden ser devueltos del interior del sistema, bien por sí solos o bien en unión de metano y/o etileno sin reaccionar, tomado de la salida de la zona de reacción.

15 El oxígeno de reposición introducido en el sistema de reacción puede obtenerse procedente de cualquier manantial adecuado. La carga de oxígeno puede consistir en oxígeno puro, o bien puede ser una mezcla de oxígeno con uno o más gases inertes tales como, por ejemplo, nitrógeno y argón. Puede obtenerse del aire una mezcla gaseosa con una elevada concentración de oxígeno, muy adecuada -



29.11

para su empleo como manantial de oxígeno de reposición, merced a unos medios separadores adecuados que comprenden una o más etapas tales como fraccionamiento, destilación a baja temperatura y otros recursos usuales de separación. Como la cantidad de materiales gaseosos inertes a la que es preciso dar salida del sistema de reacción, a fin de mantener éste en equilibrio, aumenta con la proporción de diluyentes gaseosos inertes introducidos, y todo aumento en los materiales evacuados viene acompañado en general de una disminución en la salida o rendimiento de óxido de etileno, se prefiere emplear un gas que contenga oxígeno molecular en elevada concentración, por ejemplo, superior a un 85% molar de oxígeno. Es particularmente preferido el empleo de una mezcla gaseosa que contenga más de 90% molar de oxígeno molecular. Un método adecuado para la eficaz producción de corrientes de tan elevada concentración de oxígeno, a escala práctica, es el que se describe en la patente belga número 600.422. La concentración de oxígeno en la carga total de alimentación de la zona de reacción puede variar, en el procedimiento de la invención. En general, la concentración no necesita exceder de 12% molar de la carga total de alimentación. No obstante, es conveniente tener cuidado de mantener la concentración de oxígeno en la carga algo por bajo del límite de inflamación para las condiciones concretas empleadas.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo con una concentración relativamente alta de etileno en la carga total de entrada a la zona de reacción. Así, el etileno puede constituir, por ejemplo, de 10% a 40% mo-



28 ENE

lar de la alimentación total de entrada a la zona de oxi-
dación del etileno. Pueden, no obstante, emplearse con--
centraciones de etileno mayores o menores. Se prefiere -
en particular una concentración de etileno de 20% a 25%
5 en la alimentación de entrada a la zona de reacción.

El contenido de etano de la carga de etileno se man-
tiene preferiblemente al mínimo; por ejemplo, por bajo -
de 1,0% molar, y de preferencia por bajo de 0,2% molar.

Preferiblemente, la carga de alimentación de etile
10 no que, en general, comprende de modo inevitable parafin-
as tales como metano y etano conjuntamente, se somete -
primero a un tratamiento para lograr la separación de al
menos una parte importante de los hidrocarburos parafini-
cos contenidos en aquella. El etileno, libre ya de toda
15 proporción importante de parafinas, se mezcla entonces -
con una cantidad regulada de metano, exento de toda pro-
porción apreciable de etano, y se introduce la mezcla de
etileno y metano en la zona de reacción. Puede recurrir
se a cualquier procedimiento usual para efectuar la sepa-
20 ración de parafinas de la carga de etileno bruto. Así, -
el tratamiento de extracción de hidrocarburos parafini-
cos puede comprender una o más etapas tales como, por --
ejemplo, de destilación, extracción, absorción o adsor-
ción.

25 Un método adecuado para efectuar la separación de
parafinas que comprenden etano, respecto del etileno, --
comprende, por ejemplo, la etapa de poner en contacto el
etileno que contiene etano con un tamiz molecular adecua-
do tal como, por ejemplo, el que se encuentra en el mer-
30 cado bajo la denominación comercial de Linde tipo A. A -

274123



5 temperaturas comprendidas, por ejemplo, entre 10^o y 30^oC, se produce la adsorción de gas consistente principalmente en etileno y en sólo una proporción secundaria de etano. El etileno adsorbido es separado del lecho del tamiz molecular con un gas inerte (por ejemplo, metano) a una temperatura elevada, preferiblemente entre 200^o y 300^oC. De este modo puede despojarse del 75% del etano una corriente de devolución que contiene, por ejemplo, 20% molar de etileno, 3,0% molar de etano y el resto, esencialmente, óxidos de carbono, nitrógeno, metano, argón y agua, obtenida la corriente en el procedimiento de la invención. Después de esta operación de separación, el lecho del tamiz molecular es enfriado, por ejemplo, por contacto indirecto con agua, y liberado de los óxidos de carbono y del agua adsorbidos, mediante una separación efectuada a presión atmosférica con un gas inerte adecuado tal como, por ejemplo, un gas de salida o escape que conste esencialmente de nitrógeno, metano, argón, etileno y dióxido de carbono.

15 La velocidad o caudal a que se introducen el etileno y el oxígeno molecular en la zona de reacción se regula además, de preferencia, para mantener superior a la unidad la relación molar de etileno a oxígeno en la alimentación de la zona de reacción. En general, esta relación no necesita exceder de 10. Sin embargo, pueden emplearse relaciones superiores. Se prefiere mantener entre los límites de 1 y 7 la relación molar de etileno a oxígeno molecular en la carga de alimentación o entrada a la zona de reacción.

30 El metano introducido en el sistema de reacción --

274123 28E



puede obtenerse de cualquier manantial de procedencia --
adecuado. Ahora bien, es esencial la ausencia de toda --
proporción importante de hidrocarburos parafínicos dis--
tintos del metano. Son manantiales adecuados de suminis-
5 tro de metano, por ejemplo, el gas natural y las corrien-
tes de subproducto normalmente gaseoso que no contengan
en proporción importante parafinas distintas del metano;
como los obtenidos, por ejemplo, en procesos de conver-
sión térmica de hidrocarburos. Los contaminantes, com--
10 prendido el etano, pueden eliminarse de tales corrientes
de metano por medios usuales, antes de su introducción -
en el sistema. El metano introducido en el sistema puede
combinarse directamente con una parte o con la totalidad
del etileno de reposición, con la corriente de devolución
15 o con la carga en el punto de entrada a la zona de oxida-
ción. De este metano que entre en el sistema puede intro-
ducirse una parte o la totalidad en forma de corriente -
independiente, en la zona de reacción, en uno o más pun-
tos a todo lo largo de la misma.

20 La cantidad de metano introducida en la zona de --
reacción puede variar considerablemente. No necesita re-
currirse usualmente al empleo de una proporción de meta-
no superior al 80% molar de la carga total de entrada en
la zona de reacción. Se prefiere agregar el metano en --
25 proporciones reguladas, que aseguren la presencia de un
contenido de metano de 40% a 75% molar en la carga total
de alimentación de la zona de reacción. Se ha visto que,
en general, se obtienen efectos óptimos, en relación con
el aumento de rendimiento global, dentro de unos límites
30 críticos de concentración de aproximadamente 50% a alre-

274123



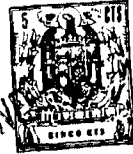
dedor del 70% molar de metano en la carga de alimenta-
ción de la zona de reacción.

5 El procedimiento de la invención es aplicable al em-
pleo de una pluralidad de zonas de oxidación catalítica,
dispuestas en serie o en paralelo. Cuando se emplea una
pluralidad de estas zonas, las sustancias de reacción --
y/o el metano adicional pueden introducirse en una o más
de aquellas. No necesitan ser igual las condiciones exis-
tentes en tales zonas, sino que pueden variar y separar-
se o no entre tales zonas los productos de reacción. Par-
te, o la totalidad, de las sustancias de reacción, meta-
no y o materiales diluyentes pueden introducirse en una
o más de las zonas de reacción por más de un punto de és-
tas.

15 EJEMPLO I

20 Se convierte etileno por oxidación en óxido de eti-
lino, haciendo reaccionar el etileno con oxígeno molecu-
lar en presencia de un catalizador de plata metálica con
soporte adecuado, a 240°C y 12,2 atmósferas manométricas
(atm). La carga de reposición de etileno contenía 0,8% -
de etano, 0,1% molar de dióxido de carbono, y estaba e-
xenta de toda cantidad apreciable de metano. El gas con
contenido de oxígeno molecular, introducido en el siste-
ma, consta esencialmente de una mezcla de oxígeno, nitró-
geno y argón que contiene al menos un 85% molar de oxíge-
no (obtenido por fraccionamiento del aire), La velocidad
de introducción del gas oxigenado y etileno de reposi-
ción se regula hasta obtener una concentración de oxíge-
no de 7% a 9,5% molar y una concentración de etileno su-

274123 29 EN



perior al 10% molar, en la carga total de entrada a la zona de reacción. De la salida de la zona de reacción se recupera el óxido de etileno por absorción en agua, seguida de destilación del producto de absorción acuoso.

5 El efluente residual gaseoso de la zona de reacción, libre de productos de reacción que comprenden óxido de etileno, es devuelto a la zona de reacción, a excepción de una pequeña derivación constante del sistema. La operación se repite varias veces en condiciones sensiblemente
10 idénticas, pero con la excepción de que a la carga de alimentación de etileno de reposición se le agrega una cantidad regulada de metano. La cantidad de metano agregada a la carga de alimentación de etileno de reposición y, los resultados obtenidos en función del etileno convertido en óxido de etileno en la zona de reacción, se
15 indican en la tabla I para cada operación. Debido a la acumulación de metano en el sistema de reacción, la concentración de metano en la mezcla de reacción era del 56%, basada en la carga total de entrada a la zona de
20 reacción, cuando la carga de etileno contenía un 7% molar de metano.

TABLA I

25	<u>Metano en la carga de reposición de etileno (% molar)</u>	<u>Etileno convertido en óxido de etileno en la zona de reacción (% molar)</u>
	0	59,5
	3	62,6
	5	63,8
	7	65

30



274123

EJEMPLO II

5 En una operación continua, aquí designada "operación A" se convierte el etileno por oxidación en óxido de etileno haciendo reaccionar el etileno con oxígeno molecular a 240°C y 12,2 atm, en presencia de un catalizador de plata metálica soportado. El oxígeno de reposición se introduce en el sistema en forma de gas de oxígeno concentrado, consistente esencialmente en oxígeno, nitrógeno y argón, y que contiene al menos un 95% molar de oxígeno (obtenido por fraccionamiento del aire). La carga de reposición de etileno introducida en el sistema consta esencialmente de etileno sensiblemente exento de parafinas. Al ir progresando la operación, se agrega metano a la carga de reposición de etileno, en proporciones gradualmente crecientes. La velocidad de alimentación de la carga de reposición de etileno y de gas de oxígeno en el sistema se regula manteniendo la concentración de oxígeno entre los límites de 7% y aproximadamente 8,5%, y la de etileno aproximadamente a 15% molar en la carga total de entrada a la zona de reacción. Los productos de reacción, que comprenden el óxido de etileno, se separan del efluente de la zona de reacción por absorción en agua seguida de destilación del producto acuoso de dicha absorción. El gas residual, exento de toda proporción apreciable de óxido de etileno, es devuelto a la zona de reacción, con la excepción de una derivación continua regulada del sistema. Los resultados de la "operación A" vienen indicados por la curva "A" de la gráfica adjunta, que representa en ordenadas el rendimiento global de óxido de etileno y en abscisas el porcentaje molar

10

15

20

25

30

274123

29 EN



5 de metano en la carga de entrada a la zona de reacción. La operación se repite en dos sucesivas (operaciones "B" y "C"), realizadas en condiciones esencialmente idénticas a las de la operación "A", pero con la excepción de que el contenido de etileno de la carga de entrada a la zona de reacción se mantiene al 20% molar en la operación "B", y al 25% molar en la operación "C". Los resultados de las operaciones "B" y "C", expresados en rendimiento global de óxido de etileno en función del porcentaje molar de metano en la carga de entrada a la zona de gráfica del dibujo adjunto.

10

EJEMPLO III

15 En tres operaciones continuas y por separado, se oxida etileno convirtiéndolo en óxido de etileno al poner en reacción el etileno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de plata metálica con soporte adecuado, a una temperatura de 260°C, una presión de 7,8 atm. y con un tiempo de contacto de 12 segundos. La carga total de entrada a la zona de reacción contiene 15% molar de etileno, 9% molar de oxígeno, y el resto consta esencialmente de óxidos de carbono, argón, agua y etano, este último cuando se agrega. El óxido de etileno es separado del efluente de la zona de reacción, por absorción en agua y destilación del producto acuoso de dicha absorción. Las tres operaciones se realizan en condiciones sensiblemente idénticas pero con la excepción de que en una de ellas se excluye de la carga el etano, mientras en las otras dos se agrega etano. Las proporciones de etano, en porcentaje molar, presentes en la carga total de

20

25

30

274123 29E



5 entrada a la zona de reacción, y los resultados obtenidos, expresados en conversión de etileno, rendimiento de óxido de etileno y velocidad de producción de óxido de etileno, se indican en la tabla II para cada una de las tres operaciones.

TABLA II

Operación	1	2	3
10 Contenido de etano de la carga de entrada a la zona de reacción (% molar)	0	3	8
Conversión de etileno	19,8	15,8	15,1
Rendimiento de óxido de etileno	69	68	67
Velocidad de producción de óxido de etileno (kg/h/m ³)	54,5	43,2	40

15 Como puede verse, la presencia de un 8% de etano da lugar a una disminución superior al 25% en la velocidad de producción, respecto a la obtenida en ausencia total de etano bajo las condiciones dadas.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 31 de Enero de 1961, bajo el número 86.065, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 N O T A

30 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

274123

29 ENE.



5 1. Un procedimiento para la fabricación de óxido de etileno, que comprende la etapa de poner en reacción el etileno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de plata, a una temperatura comprendida entre 150° y 450°C, en una zona de reacción, en presencia de una — proporción de metano que es al menos de un 15% molar, ba sado en la carga total de alimentación o entrada a la zo na de reacción.

10 2. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1, según el cual la reacción de oxidación se realiza a una temperatura comprendida entre 200° y 300°C.

3. Un procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, según el cual la reacción de oxidación se realiza a una presión comprendida entre 1 y 35 atmósferas.

15 4. Un procedimiento conforme a cualquiera de las - reivindicaciones 1 a 3, según el cual el oxígeno de repo sición es introducido en el sistema de reacción en forma de mezcla de oxígeno y uno o más gases inertes, con una concentración de oxígeno superior al 85% molar.

20 5. Un procedimiento conforme a la reivindicación 4, según el cual la concentración de oxígeno es superior al 90% molar.

25 6. Un procedimiento conforme a cualquiera de las - reivindicaciones 1 a 5, según el cual la concentración - de oxígeno en la carga total de entrada a la zona de reac ción no excede del 12% molar.

30 7. Un procedimiento conforme a cualquiera de las - reivindicaciones 1 a 6, según el cual la proporción de - etileno introducida en la zona de reacción está compren dida entre 10% y 40% molar de la carga total de entrada



29

274123

a la zona de reacción.

8. Un procedimiento conforme a la reivindicación 7, según el cual la proporción de etileno está comprendida entre 20% y 25% molar de la carga total de entrada a la zona de reacción.

5

9. Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, según el cual el contenido de etano de la carga de etileno es inferior al 1,0% molar.

10

10. Un procedimiento conforme a la reivindicación 9, según el cual el contenido de etano de la carga de etileno es inferior al 0,2% molar.

15

11. Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, según el cual se elimina o separa de la carga de etileno, antes de la introducción de ésta en la zona de reacción, una parte importante de los hidrocarburos parafínicos.

20

12. Un procedimiento conforme a la reivindicación 11, según el cual la carga de etileno es puesta en contacto con un tamiz molecular a una temperatura comprendida entre 10^o y 30^oC, y el etileno adsorbido es separado del lecho del tamiz molecular con un gas inerte y a una temperatura elevada, de preferencia comprendida entre 200^o y 300^oC.

25

13. Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, según el cual la relación molar de etileno a oxígeno en la carga de entrada a la zona de reacción está comprendida entre 1 y 10.

30

14. Un procedimiento conforme a la reivindicación 13, según el cual la relación molar está comprendida entre 1 y 7.

274123



28

15. Un procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, según el cual la proporción de metano no excede del 80% molar de la carga total de entrada a la zona de reacción.

5

16. Un procedimiento conforme a la reivindicación 15, según el cual la proporción de metano está comprendida entre el 40% y 75% molar de la carga total de entrada a la zona de reacción.

10

17. Un procedimiento para la fabricación de óxido de etileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

15

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

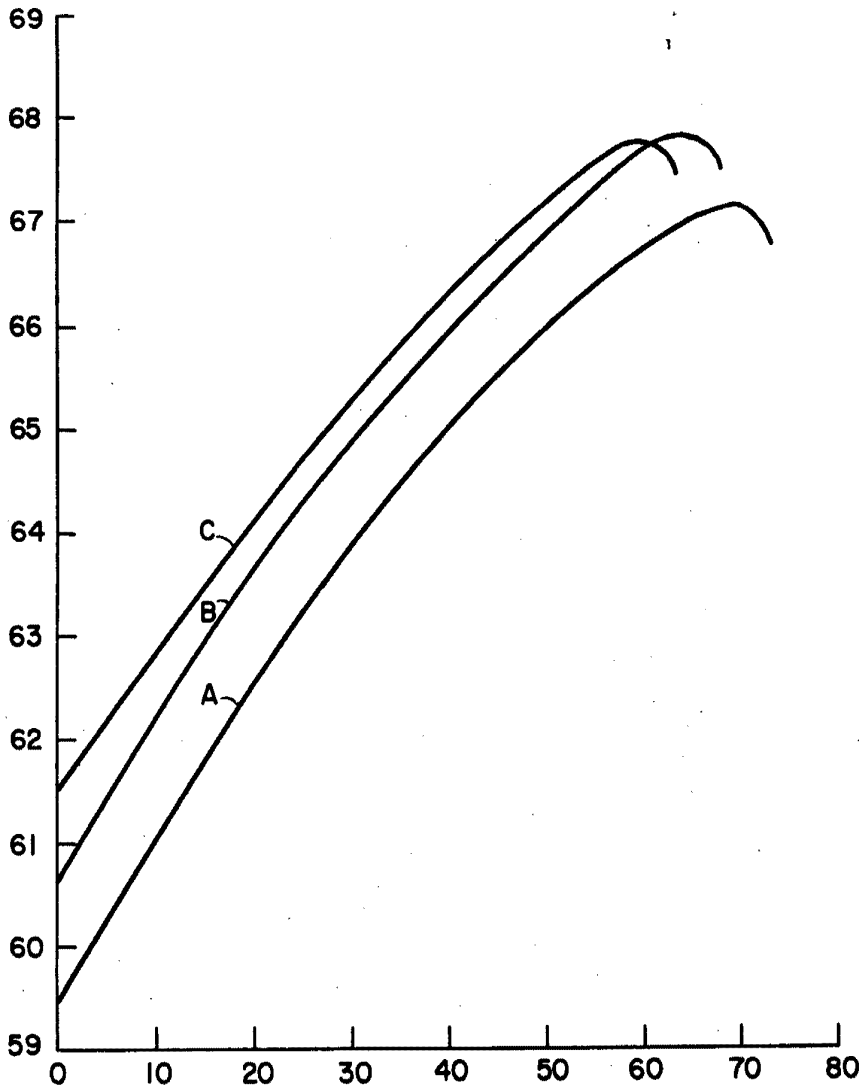
Madrid, 28 **ENE** 1962

Alberto de Elizaburu
Por Poder

G.D.S. *ko*



274123



Alberto de Elzaburu
Por Poder