

306286



PATENTE DE INVENCION

Your Case Nº 755-Spain

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la producción de óxido de etileno"

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC.,
entidad norteamericana, residente en
2 Park Avenue, New York 16, New York,
EE. UU. de A.

Este invento se refiere a procedimientos para la preparación de óxido de etileno por oxidación parcial de etileno mediante oxígeno en presencia de un catalizador que contiene plata; y en forma más particular a un procedimiento en el que se utili-

5.

30 6286



-2-

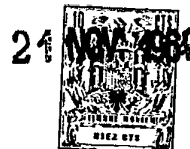
- zan tres zonas de reacción en serie, con purga y reciclaje en cada serie, y en el que se regulan las condiciones o estados para producir una producción en planta, mejorada en general, y al mismo tiempo una marcada reducción del volumen del catalizador y del volumen del reactor necesarios. El invento se refiere especialmente a un procedimiento en el que la concentración de volumen del dicloruro de etileno en la mezcla de la reacción es de 0,0001 aproximadamente hasta unas 100 p.p.m. (partes por millón) basadas en la mezcla gaseosa total que se alimenta en la zona de reacción; la concentración de etileno se halla en la escala del 1 al 30%; la concentración de dióxido de carbono en la escala del 0,1 al 10%; la concentración de oxígeno en la escala del 1 al 10%; la concentración de metano o etano en la escala del 0,001 al 40%; y la razón de la temperatura del reactor, presión y flujo se hallan cada una entre las escalas de 150° a 400°C, 3,51535 kg/cm² a 45,6996 kg/cm², y 1.415,845 dm³ a 42.475,35 dm³ por hora y tubo respectivamente, con un diámetro de tubo en la escala de 12,70 mm a 50,80 mm y una longitud de cada tubo en la escala de 152,40 cm a 1.219,20 cm.
- La preparación de óxido de etileno por oxidación parcial del etileno mediante oxígeno gaseoso en presencia de un catalizador que contiene plata, es bien conocida, incluyendo la utilización de dos o aún tres reactores en serie con reciclaje en la primera e inicial concentración de etileno en la escala de 1 al 6%.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



El arte tiene que hacer frente al problema de mejorar la productividad en una planta de un determinado tamaño como así mismo del volumen de un catalizador dado.

5. En estos procedimientos de producción de óxido de etileno existen dos fuentes principales de pérdida en producción. Es bien conocido en el oficio que ocurren dos reacciones básicas, una es la reacción de etileno con oxígeno molecular para formar óxido de etileno, el producto deseado; la otra es la reacción de etileno con oxígeno molecular para formar dióxido de carbono y agua, que es el lado indeseable de la reacción. En otra forma selectiva se define como la razón del etileno que reacciona para formar óxido, al etileno total que reacciona; que es, selectivamente igual a la concentración de óxido de salida menos la concentración de óxido de entrada dividido por la concentración de etileno de entrada menos la de etileno de salida. Así, una fuente de pérdida en producción es la mala selectividad cuando se oxida el etileno, dando principalmente dióxido de carbono y agua. En un proceso de reciclo, para evitar que se formen materias inertes en la concentración, se habrá de purgar las cantidades de materia que varían el sistema dependiendo de las cantidades de inertes alimentadas. Una cierta porción del etileno alimentado se pierde al purgar estas impurezas. De aquí, otra fuente de pérdida en producción puede ser la utilización incompleta del etileno o una conversión general pobre de C_2H_4 . La conversión general se ha-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

30 6786



-4-

lla en relación con la conversión por paso en el reactor y la cantidad de material sometido a reciclado así como la concentración de etileno en la purga del sistema.

5. En cualquiera de los casos, tanto si se usa aire como oxígeno, como medio oxidante, se debe sacar una purga del sistema para evitar que se forme materia inerte tal como argón, nitrógeno, CH_4 ó C_2H_6 .
10. También debe quitarse del sistema el dióxido de carbono, bien depurando la corriente del reciclado, o bien tomando una corriente suficientemente grande de purga para mantener su concentración en una escala aceptable, puesto que el dióxido de carbono actúa como inhibidor en el sistema y suprime
15. la reacción de etileno para formar ambos productos: óxido de etileno y dióxido de carbono.
20. Conforme a este invento, sin tener en cuenta si se utiliza aire, oxígeno, o una mezcla de aire y oxígeno como medio oxidante, existen ciertas condiciones críticas de reacción que son necesarias en cada uno de los tres reactores dependiendo del procedimiento que se siga; esto es, hay una concentración crítica del inhibidor para las concentraciones dadas de dióxido de carbono, etano, metano,
25. etileno y oxígeno en el sistema. El estado o condición críticos está también en función de la temperatura del reactor, presión, tiempo de contacto y diámetro del tubo en particular, Esta regulación de inhibidor, concentración de dióxido de carbono y etano
30. da como resultado una marcada mejora en el ren-

30 6286



-5-

- dimiento del procedimiento y en la productividad del reactor con una disminución del catalizador necesario. Para este invento, reacciona oxígeno molecular, procedente de alguna fuente, con etileno sobre un catalizador de plata, y el invento puede ponerse en práctica usando el catalizador tanto en tubos de acero al carbono como de acero inoxidable, tal como, por ejemplo, aceros inoxidables 304, 316, 405 ó 410. Los materiales de construcción no causan efecto en los resultados. Para poner en práctica este invento se debe mantener la concentración de dióxido de carbono en la entrada del reactor por bajo del 10%, y preferiblemente en la escala del 3 al 8%, bien depurando dióxido de carbono de los gases de recicló o sacando una purga lo suficientemente grande del sistema para mantener el nivel de dióxido de carbono en esta escala.
- Los descubrimientos relacionados con el invento y relativos a la solución del anterior problema, y los objetos conseguidos de conformidad con el invento según se irá exponiendo éste en la presente memoria incluyen la provisión de:
- un proceso para producir óxido de etileno por oxidación parcial de etileno mediante oxígeno gaseoso en presencia de un catalizador que contiene plata, incluyendo el perfeccionamiento que comprende el operar con tres zonas de reacción en serie, con purga y recicló en cada serie, y cada una con una concentración de oxígeno en la escala del 1 al 10%, una concentración de dióxido de carbono en la es-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

30 6286



-6-

- cala del 0,1 al 10%, una concentración de inhibidor halogenado en la escala de 0,001 a 100 p.p.m., una concentración de hidrocarburo poco saturado en la escala del 0,001 al 40%, una temperatura en el reactor en la escala de 150 a 400°C, una presión del reactor en el grado de 3,51535 k/cm² a 45,6996 k/cm², una proporción de flujo en la escala de 1.415,845 dm³ a 42.475,35 dm³ por hora y zona de alargamiento con un término medio del diámetro de la zona en la
5. escala de 12,70 a 50,80 cm y una longitud de la zona en la escala de 152,40 cm a 1.219,20 cm, estando regulada la combinación particular de estados o condiciones para proporcionar en la primera zona una concentración de etileno en la escala del 7 al 20%,
10. una selectividad en la escala del 65 al 75% y una conversión en la escala del 10 al 30%; en la segunda zona una concentración de etileno en la escala del 2 al 5%, una selectividad en la escala del 60 al 70%, y una conversión en la escala del 25 al 50%; y en la
15. tercera zona una concentración de etileno en la escala del 0,5 al 3%, una selectividad en la escala del 60 al 65% y una conversión en la escala del 50 al 90% y una concentración de óxido de etileno en el gas de salida en la escala del 0,3 al 5,0%; utilizando dicho procedimiento una alimentación del 10 al 12% de etileno en la primera zona con una selectividad del
20. 70% y una conversión del 20%; utilizando ese procedimiento en la segunda zona una alimentación del 3% de etileno en una selectividad
25. del 68% y una conversión del 35%;
- 30.



utilizando el procedimiento en la tercera zona una alimentación del 1% de etileno en una selectividad del 65% y una conversión del 75%;

y otros objetos que se pondrán de manifiesto según se vayan exponiendo los detalles o adaptaciones del invento de ahora en adelante.

5.

El dibujo adjunto es una ilustración en esquema del invento.

Haciendo referencia al dibujo adjunto, el etileno (con aditivos) se alimenta por vía línea 11 al reactor 12, junto con gas depurado de reciclo procedente de la línea 13 y aire u otra fuente de oxígeno de la línea 14. La mezcla reaccionada se pasa vía línea 15 al depurador 16 en donde se pone en contacto con agua alimentada via línea 17. El gas depurado sale via línea 19, una parte al reactor 20 (y otra sometida a reciclo via línea 13). El líquido acuoso conteniendo etileno pasa a recuperación via línea 18.

15.

20.

La alimentación al reactor 20 incluye aire alimentado via línea 14 y 21 y reciclo (gas depurado) via línea 22; y la mezcla reaccionada resultante pasa via línea 23 al depurador 24 en el que se pone en contacto con agua alimentada via líneas 17 y 25. El gas depurado pasa via línea 27 al reactor 28 junto con aire alimentado via líneas 14, 21 y 29 y reciclo via línea 34. La solución acuosa de óxido de etileno pasa a recuperación via línea 26 y 18.

25.

30.

La mezcla reaccionada pasa del reactor

30 6286



-8-

- 28 via línea 30 al depurador 31 en el que se pone en contacto con agua alimentada via líneas 17, 25 y 32. El gas depurado se da salida hacia la purga via línea 33, siendo una parte del gas sometida a reciclo via línea 34. La solución acuosa de óxido de etileno pasa a recuperación via líneas 35 y 18.
- 5.

- Al objeto de detallar más plenamente la naturaleza del presente invento, se exponen los siguientes ejemplos de procedimientos típicos en los que las partes y porcentajes significan partes y porcentajes por volumen respectivamente, amenos que se indique lo contrario, debiendo entenderse que estos ejemplos se dan solamente a título de ilustración y no se proponen limitar el alcance del invento.
- 10.

15. EJEMPLO 1 -

- Se coloca el material catalizador de plata, en pequeñas partículas, en tubos verticales de acero de 25,4 mm de diámetro (de acero al carbono o acero inoxidable) en un lecho de catalizador de una altura de 762,00 cm. en cada una de las tres zonas de reactores en serie. Se prepara una mezcla de reacción gaseosa conteniendo por volumen un 12% de etileno, 6% de oxígeno, 0,1% de etano, 7% de dióxido de carbono, 0,05 p.p.m. de dicloruro de etileno como inhibidor y el resto nitrógeno y otros gases inertes. Se hace pasar esta mezcla de reacción gaseosa a razón de 18.405,985 dm³ por hora y tubo a través del lecho de catalizador del primer reactor a 250°C y a 21,0921 kg/cm². El etileno oxida a óxido de etileno con un 70% de selectividad en una conver-
- 20.
- 25.
- 30.

30 6286 21



-9-

sión del 15%. Los gases de salida contienen aproximadamente un 1,3% de óxido de etileno.

5. Se depura con agua la mezcla del producto de esta reacción para extraer el producto de óxido de etileno. Se purga una porción de gas para evitar que se formen inertes en el sistema. Se puede depurar una porción de gases con una solución de carbonato de potasio para reducir la concentración de dióxido de carbono y entonces se somete a reciclo en la reacción inicial, (este depurador no está representado en el dibujo). Se añade a esta mezcla de reciclo suficiente aire u oxígeno, etileno, etano o metano y dicloruro de etileno para proporcionar la mezcla de carga a los reactores según se ha descrito anteriormente, Es beneficioso mantener la concentración de dióxido de carbono en un nivel bajo, preferiblemente en la escala del 0,1 al 10%.
- 10.
- 15.

20. El gas de purga mencionado se utiliza para preparar una mezcla de reacción gaseosa conteniendo por volumen un 5% de etileno, 6% de oxígeno, 0,1% de etano, 7% de dióxido de carbono, 0,05 p.p.m. de dicloruro de etileno como inhibidor y el resto de nitrógeno y otros gases inertes.

25. Se hace pasar esta mezcla de reacción gaseosa en una proporción de flujo de 18.405,985 dm³ por hora y tubo a través del lecho de catalizador del segundo reactor a 250°C y 21,0921 kg/cm². Se oxida el etileno para formar óxido de etileno con un 68% de selectividad en una conversión del 30%. Los gases de salida contienen aproximadamente el 1% de
- 30.

30 62861 NOV 1954



-10-

óxido de etileno.

- Se depura con agua la mezcla del producto de esta reacción para extraer el óxido de etileno producido. Se purga una porción de gas para evitar que se formen inertes en el sistema. Se puede depurar una porción de gases con una solución de carbonato de potasio para reducir la concentración de dióxido de carbono y entonces se somete a reciclo en la primera reacción (segundo reactor). Se añade suficiente aire u oxígeno, etileno, etano o metano y dicloruro de etileno a esta mezcla de reciclo para proporcionar la mezcla de carga a la reacción según se ha descrito anteriormente.
- 5.
- 10.

- El gas de la purga segunda se utiliza para preparar una mezcla de reacción gaseosa conteniendo por volumen un 2% de etileno, 6% de oxígeno, 0,1% de etano, 7% de dióxido de carbono, 0,005 p.p.m. de dicloruro de etileno como inhibidor y el resto de nitrógeno y otros gases inertes. Esta mezcla de reacción gaseosa se hace pasar en una proporción de flujo de 14.158,45 dm³ por hora y tubo através del lecho de catalizador del tercer reactor a 250°C y 21,0921 kg/cm². El etileno oxida a óxido de etileno con un 65% de selectividad en una conversión del 70%. Los gases de salida contienen aproximadamente el 0,9% de óxido de etileno.
- 15.
- 20.
- 25.

Se depura con agua la mezcla del producto de esta reacción para extraer el producto de óxido de etileno.

30. Se purga una porción de gas para evitar



- la formación de inertes en el sistema. Se pueden purgar una porción de gases con carbonato de potasio para reducir la concentración de dióxido de carbono y entonces se somete a reciclaje en la reacción inicial
5. (tercer reactor). Se añade suficiente cantidad de aire u oxígeno, etileno, etano o metano y dicloruro de etileno a esta mezcla de reciclaje para proporcionar la mezcla de la carga a la reacción según se ha descrito anteriormente.
10. Para conseguir la misma producción, el sistema de tres etapas necesita un 20% menos de volumen de reactor y un 20% menos de volumen de catalizador que el necesario para un sistema de dos etapas. Al mismo tiempo, el sistema de tres etapas da
15. un rendimiento general del 68%, mientras que el rendimiento del sistema de dos etapas es del 66%, lo que supone un marcado adelanto industrial.
20. Si se aumenta la concentración de etano y metano en la alimentación al reactor de 0% al 1% y al mismo tiempo suben las concentraciones de inhibidor de 0,001 p.p.m. a 0,010 p.p.m. entonces se consigue un 30% de aumento en productividad, en la misma selectividad.
25. En forma alternativa, se puede aumentar la selectividad del 65% al 72%, en la misma producción de óxido de etileno, aumentando la concentración del inhibidor y elevando el etano. A partir de aquí, es conveniente regular la cantidad de etano y de etileno alimentados en el sistema, bien añadiendo etano suplementario o por un cuidadoso con-
- 30.

306286



-12-

- trol en la planta de etileno para dar una específica composición de etileno. Los cambios de concentraciones de etano en la entrada del reactor quedan compensados por los cambios en la proporción de la adición de inhibidor.
5. El invento permite poder actuar con eficacia (en una escala del 60 al 80% de selectividad) y alta productividad (en la escala del 0.3 al 5% de óxido de etileno en el gas de salida) de cualquiera de las etapas.
10. Para obtener una buena eficacia se debe añadir algo de inhibidor al sistema, tanto si se hallan presentes etano, metano u otros hidrocarburos saturados.
15. Se obtienen resultados deseables con varias modificaciones de lo anterior, tal como la modificación siguiente: El catalizador empleado en los ejemplos anteriores se considera como efectivo y deseable en forma particular. Tiene una larga duración de actividad. No obstante, se pueden utilizar otros catalizadores que contengan plata, tal como cualquiera de los conocidos en la técnica.
20. La alimentación de gas puede ser cualquier mezcla de reacción apropiada para preparar el óxido de etileno deseado, y preferiblemente puede contener de un 1 a un 30% aproximadamente de etileno, 4 al 10% de oxígeno, hasta aproximadamente un 10% de dióxido de carbono y el resto de nitrógeno, hidrocarburo (metano o etano) poco saturado y argón. Se puede utilizar aire u oxígeno relativamen-
- 25.
- 30.



- te puro para proporcionar el oxígeno necesario. La reacción puede conducirse a escalas de aproximadamente 150^o a 400^oC, y en forma preferible de aproximadamente 225^o a 300^oC. Si se desea, se pueden conducir las reacciones bajo presión v.g., hasta unos 45,6996 kg/cm² o más. La mezcla de reacción, temperatura, catalizador, y tiempo de contacto o velocidad de espaciado de las mezclas gaseosas se hallan relacionados entre sí, de cuya relación se eligen las combinaciones apropiadas para dar el rendimiento óptimo o selectividad y concentración de óxido de etileno deseados en el gas de salida.
- 5.
- 10.

- El procedimiento puede realizarse de manera que los gases reaccionados se depuren, v.g., con agua u otro producto similar, para extraer el producto de óxido de etileno, y entonces se someten a reciclo en el reactor junto con etileno adicional C₂H₆, CH₄, A, o N₂, y aire u oxígeno y dicloruro de etileno para mantener la concentración de mezcla de reacción deseada, con purga de los gases depurados de cada reactor para mantener los estados de volumen y presión deseados en el sistema. Se debe tener cuidado en esa operación, para evitar la presencia de cantidades excesivas de dicloruro de etileno en la zona de la reacción para anular los efectos deletéreos en el catalizador.
- 15.
- 20.
- 25.

- La operación es tal, en general, que en el primer reactor la selectividad de óxido de etileno es del 65% al 75% con una conversión por paso del 10 al 30%; en el segundo reactor la selectividad es
- 30.

30 6286

21



-14-

del 60% al 70% con una conversión del 25 al 50%; y en el tercer reactor la selectividad es del 60% al 65% con una conversión del 50 al 90%.

5. Aunque se indica el dicloruro de etileno como un material inhibidor adecuado, se pueden usar otros halógenos o materias que contengan halógeno y que tengan una presión de vapor análoga al dicloruro de etileno o que sean gaseosos o de ebullición baja o que tengan un punto de ebullición de unos 300° o 350°C, especialmente cuando todas las ventajas del dicloruro de etileno no sean necesariamente requeridas. Tales materias pueden ser halógenos, hidrohálidos, amonio u otros hálidos por el estilo, hidrocarburos halogenados, como ejemplos típicos.
10. A la vista de las revelaciones anteriores, las variaciones y modificaciones que pudieran hacerse se pondrán de manifiesto por si mismas a aquellos que están duchos en el oficio, y se tiene la intención de incluir en el invento todas aquellas variaciones y modificaciones a excepción de las que no entren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.
- 15.
- 20.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud
- 30.

30 6286 21 NOV



-15-

- de Patente presentada en Norteamérica Ser. número 325.418 de 21 de noviembre de 1.963 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OXIDO DE ETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1^º - Procedimiento para la producción
10. de óxido de etileno por oxidación parcial de etileno mediante oxígeno gaseoso en presencia de un catalizador conteniendo plata, caracterizado porque comprende el operar con tres zonas de reacción en serie, con purga y reciclo en cada una, y cada una
15. con una concentración de oxígeno en la escala de 1 a 10%, una concentración de dióxido de carbono en la escala de 0,1 al 10%, una concentración de inhibidor halogenado en la escala de 0,0001 a 100 partes por millón, una concentración de hidrocarburo poco saturado en la escala de 0,001 al 40%, una temperatura del reactor en la escala de 150^º a 400^ºC, una presión en el reactor en la escala de 3,51535 kg/cm² a 45,6996 kg/cm², una razón de flujo en la escala de 1.415,8450 dm³ a 42.475,35 dm³ por hora y zona de
20. alargamiento con un diámetro de la zona de un promedio de 12,70 a 50,80 mm y una longitud de la zona en la escala de 152,40 a 1.219,20 cm, siendo regulada la combinación particular de estados o condiciones para proporcionar en la primera zona una concentración de etileno en la escala de 7% a 20%, una
- 25.
- 30.

306286



-16-

- selectividad en la escala del 65% al 75% y una conversión en la escala del 10 al 30%; en la segunda zona una concentración de etileno en la escala del 2 al 5%, una selectividad en la escala del 60 al 70% y una conversión en la escala del 50 al 25%; y en la tercera zona una concentración de etileno en la escala del 0,5 al 3%, una selectividad en la escala del 60 al 65% y una conversión en la escala del 90 al 50%, y una concentración de óxido de etileno en el gas de salida en la escala del 0,3 al 5,0%.
- 5.
- 10.

- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, utilizando una alimentación del 10% al 12% de etileno en la primera zona con una selectividad del 70% y una conversión del 20%.
- 15.

- 3ª - Procedimiento según la reivindicación 2ª, utilizando en la segunda zona un 3% de etileno alimentado a una selectividad del 68% y una conversión del 35%.
- 20.

- 4ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, utilizando en la tercera zona un 1% de etileno alimentado a una selectividad del 65% y una conversión del 75%.
- 25.

- 5ª - Procedimiento para la producción de óxido de etileno, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de diecisiete ho-

306286



-17-

jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 NOV. 1964

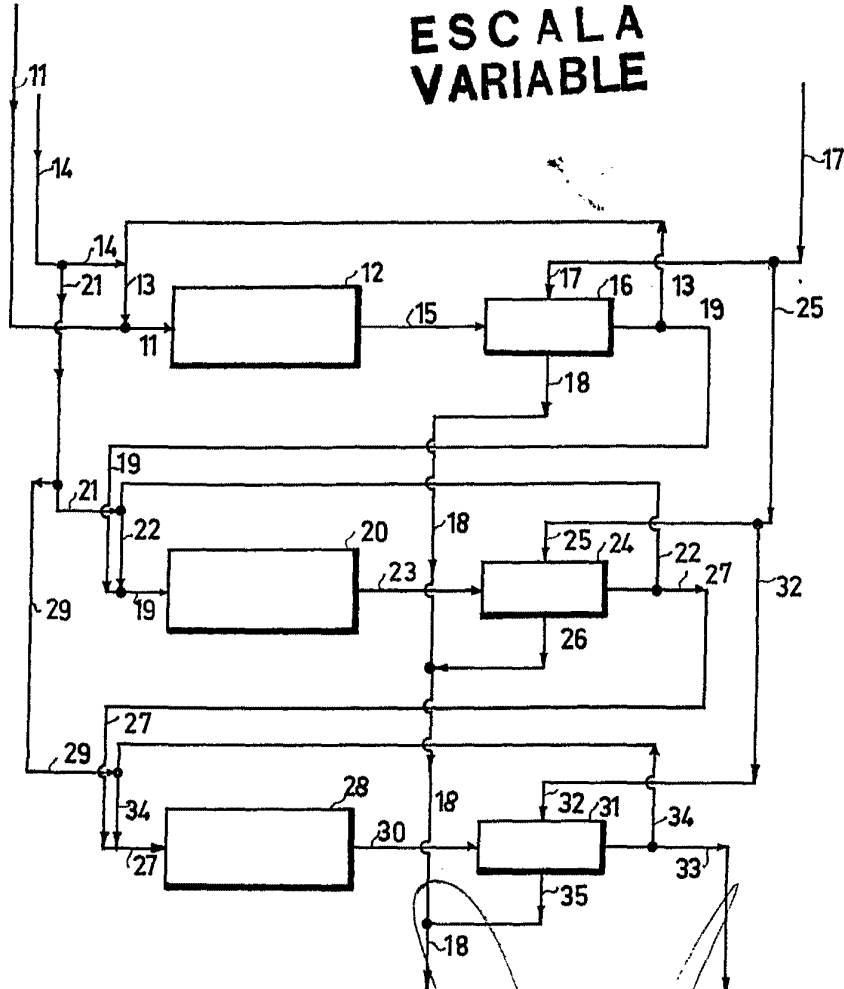
HALGON INTERNATIONAL, INC.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODELA
S. A.



21 NOV. 1984

ESCALA VARIABLE



21 NOV. 1984

MADRID.
HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODOR
S. R.

