

9484-ACS

EX-US

403599



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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND
CHEMICAL CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en 99
Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A., rela
tiva a:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ETANOL Y
DIETILETER"

= = = = =

Inventores: Robert Louis Kylander y Richard
Harmon du Von, Jr.

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,
nº 149.058 de fecha 1 junio 1971

403599 25



Inv. No. C 07 C

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE _____	_____
SUBCLASE _____	_____

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dietiléter y etanol por medio de la hidratación de etileno. - - - - -

- 5. Uno de los procesos más satisfactorios para la producción de alcohol etílico es el proceso de hidratación directa. Como lo enseñan Johnson et al., Synthetic Ethyl Alcohol, Chemistry & Industry, páginas S28-S31 (10 Agosto, 1953), se combinan químicamente etileno gaseoso y vapor de agua sobre un catalizador de hidratación para producir el etanol.
- 10. Se forman pequeñas cantidades de subproductos y la principal reacción secundaria es la formación del dietiléter. Se producen también aldehídos y, dado que uno de los requisitos más importantes del etanol comercial es el tiempo de permanganato, el producto procedente de la reacción de hidratación se hidrogena para convertir los aldehídos en alcoholes. El producto hidrogenado se introduce entonces en una columna de fracciones ligeras, por cuya parte superior se extraen los subproductos ligeros, principalmente dietiléter. Sólo se forman pequeñas cantidades de dietiléter. - - - - -
- 15.
- 20.

Tanto el etanol como el dietiléter son productos de valor comercial. Bassett et al, patente norteamericana nº

403599



- 1.395.940, han indicado que los solventes volátiles, tales como éter y alcohol, pueden recuperarse a partir de aire y otros gases haciendo pasar el aire a través de una pluralidad de torres a contracorriente respecto a un agente de absorción susceptible de disolver los solventes. La patente enseña el uso de un alcohol diluido que contiene de 40 a 70 partes en volumen de alcohol y de 30 a 60 partes en volumen de agua para absorber éter u otros solventes volátiles contenidos en la corriente gaseosa. - - - - -
- 5.
10. En la técnica anterior, se ha ignorado en general el éter producido en la reacción de hidratación (véase la patente norteamericana "reissue" nº 20.505, de Metzger). Como lo enseñan Johnson et al., el éter se separa sólo después de que el etanol ha sido hidrogenado como parte de la eliminación de fracciones ligeras y puede después aislarse de las otras fracciones ligeras, si se desea. Se ha hallado ahora que devolviendo por lo menos una parte del producto gaseoso de hidratación, cuyo contenido de dietiléter se ha ajustado por contacto con etanol acuoso, a la zona de reacción por hidratación, pueden controlarse simultáneamente el régimen de producción y el régimen de recuperación del etanol y del dietiléter. - - - - -
- 15.
- 20.
25. Según ello, es el objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para el control simultáneo de los regímenes de producción y de recuperación de dietiléter y de etanol producidos por medio de hidratación directa de etileno. Estos y otros objetivos resultarán evidentes para los en

403599

25



tendidos en la materia a partir de la siguiente descripción detallada. - - - - -

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de etanol y dietiléter. Más particularmente, 5. la invención se refiere a un procedimiento para controlar si simultáneamente la producción y la recuperación de etanol y de dietiléter haciendo reaccionar etileno gaseoso y vapor de agua en presencia de un catalizador de hidratación, enfriar 10. los productos gaseosos de la reacción para condensar por lo menos una parte del agua y del etanol, poner en contacto el gas resultante con etanol acuoso para eliminar por lo menos una parte del dietiléter del mismo y transferir el gas así tratado a la zona de reacción de hidratación. - - - - -

En la primera etapa del procedimiento preferido de 15. esta invención, se produce etanol por medio de la hidratación directa de etileno. Se combinan químicamente etileno gaseoso y agua en la fase vapor sobre un catalizador adecuado de hidratación. Puede emplearse cualquiera de los catalizadores conocidos, tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico y simi- 20. lares; sin embargo, el catalizador preferido es un cataliza- dor de ácido fosfórico soportado. Puede emplearse una rela- ción de reactivos de aproximadamente 0,4 a 1 moles de agua por mol de etileno aunque, por consideraciones económicas, se prefiere usualmente una relación molar de agua a etileno 25. de aproximadamente 0,6. La temperatura de reacción puede va- riar entre aproximadamente 230 y 315°C y la presión de reac- ción puede variar entre 500 y 1500 psig (aprox., 35 y 105

403599

25



5. kg/cm²). El producto de la reacción es un gas que contiene vapor de agua, etileno, etanol y cierto número de subproductos. El principal subproducto es dietiléter. Otros subproductos de la reacción incluyen aldehídos tales como acetaldehído y crotonaldehído y una pequeña cantidad de polímeros de etileno. - - - - -

10. El producto gaseoso de la hidratación se introduce entonces en un intercambiador de calor u otro aparato adecuado para condensar la mayor parte del agua y del alcohol etílico. En general, la temperatura de los productos de la reacción de hidratación se reduce aproximadamente a entre 15° y 110°C, preferentemente aproximadamente a entre 50 a 60°C, para efectuar la condensación. La presión puede variar desde aproximadamente 500 a 1500 psig (aprox., 35 a 105 kg/cm²) y

15. preferentemente de aproximadamente 850 a 950 psig (aprox., 59,5 a 66,5 kg/cm²). Los líquidos condensados pueden tratarse entonces adicionalmente mediante técnicas de destilación, destilación extractiva, rectificación e hidrogenación, conocidas en la técnica para purificar el etanol y alcanzar el

20. tiempo requerido de permanganato. Usualmente, el etanol concentrado y rectificado se hidrogena sobre un catalizador de níquel o cobre para convertir los subproductos aldehído en alcoholes saturados que no influenciarán el tiempo de ensayo del permanganato y que pueden separarse del alcohol etílico

25. producido. - - - - -

Los restantes gases no condensados se componen principalmente de etileno no reaccionado, dietiléter no condensado



403599

- do, etanol no condensado y agua no condensada. El contenido de éter de la mezcla de gases se ajusta por contactación de la mezcla con etanol líquido acuoso. Según el grado deseado de recuperación de éter (eliminación), el etanol puede variar de prueba 50 a 190. Reduciendo la prueba del etanol, disminuye la cantidad de éter recuperado. Adicionalmente, la cantidad de éter eliminada del gas depende de la relación de contacto del líquido y el gas. La relación molar de circulación de líquido a gas puede variar de aproximadamente 0,04 a 0,35, preferentemente aproximadamente 0,08 a 0,20. Cuando baja la relación, la cantidad de éter eliminada de la corriente de gas disminuye. La temperatura de contacto es de aproximadamente 15° a 110°C, preferentemente aproximadamente 50° a 60°C y la presión puede ser de aproximadamente 500 a 1500 psig (aprox., 35 a 105 kg/cm²) y preferentemente de aproximadamente 850 a 950 psig (aprox., 59,5 a 66,5 kg/cm²). - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- En una realización particularmente preferida, el etanol líquido empleado es de prueba aproximadamente 90-150 y más preferentemente de prueba 120-140. Se ha hallado inesperadamente que, bajo estas condiciones, el contenido de etanol del líquido contactado con el vapor que contiene etanol, etileno y dietiléter permanece substancialmente constante. En otras palabras, la concentración de alcohol en el líquido después del contacto con el gas difiere de la concentración antes del contacto en una cantidad tan pequeña que puede considerarse invariada. Cuando la prueba del alcohol es inferior a 90, el contenido de alcohol después del contacto aumenta; si el etanol líquido es de prueba superior a 150, la
- 20.
- 25.

403599



concentración de etanol en el líquido disminuye. Cuando la prueba del líquido es de aproximadamente 90-150, la concentración de etanol en el líquido varía sólo un poco, oscilando en más o en menos dentro de los límites de la gama de equilibrio. Esto es particularmente importante debido a que puede alcanzarse un mejor y más económico diseño y control de todo el sistema de producción de etanol-éter. - - - - -

5.

El dietiléter absorbido en el etanol líquido puede recuperarse sometiendo el líquido a destilación, destilaciones extractivas u otros procesos conocidos en la técnica. En general, la mezcla gaseosa no condensada antes de entrar en contacto con el líquido contiene aproximadamente de 1 a 5 moles por ciento de éter y usualmente aproximadamente 2 moles por ciento. Ajustando la prueba del etanol líquido y la relación de contacto del líquido y del gas, puede eliminarse del mismo desde aproximadamente 2% a 25% del éter del gas. - - - - -

10.

15.

Después del contacto con el etanol líquido, el gas resultante puede lavarse o depurarse con agua en una columna para eliminar más etanol del mismo. El líquido resultante puede tratarse adicionalmente de la misma forma que el etanol previamente condensado y, si se desea, puede combinarse con el alcohol previamente condensado antes de tales tratamientos. El gas restante es principalmente etileno no reaccionado junto con la cantidad controlada de dietiléter. El gas se recicla directamente a la zona de reacción de hidratación, en combinación con nuevo etileno suministrado al sistema.

20.

25.

403599²⁵



tema en una cantidad igual a la que se eliminó del sistema en forma de etanol producto, dietiléter, subproductos y pérdidas debidas a fugas o a etileno disuelto en las corrientes líquidas. - - - - -

5. Para un conjunto dado de condiciones de reacción (presión, temperatura, caudales de reactivos a través de reactor, relación etileno-agua y actividad del catalizador), la mezcla gaseosa que deja la zona de reacción de hidratación tiene substancialmente la misma composición, con independencia de la cantidad de éter y/o etanol eliminada de los gases de reciclo del reactor no condensado. Si se eliminan cantidades relativamente grandes de dietiléter y/o etanol del gas de reciclo, se fabrican en el reactor más dietiléter y/o etanol; inversamente, si se elimina poco o nada de dietiléter y/o etanol del gas de reciclo, se fabrica poco o nada de dietiléter y/o etanol nuevos. Así, por medio del control juicioso de las concentraciones de éter y alcohol del gas reciclado, pueden controlarse simultáneamente la producción y la recuperación de etanol y de dietiléter. - - - - -

- 10.

- 15.

20. Anteriormente, el dietiléter recuperado de un proceso de producción de etanol por medio de hidratación directa de etileno era poco, del orden de aproximadamente 2 galones (aprox., 7,56 l) por cada 100 galones (aprox., 378 l) de alcohol producido. La presente invención proporciona un método por el cual puede hacerse variar la cantidad de dietiléter recuperado, según se desee, hasta aproximadamente 15 galones (aprox., 56,7 l) de éter por 100 galones (aprox.,

- 25.

403599

25 MAY



378 l) de etanol producido. La técnica anterior no ha sido capaz de producir y recuperar cantidades tan grandes de dietiléter. - - - - -

5. El siguiente Ejemplo se presenta para ilustrar adicionalmente la invención pero no está destinado a limitarla. A menos que se especifique de otra forma, todas las temperaturas se dan en grados centígrados y todas las partes y porcentajes se dan en peso en el resto de la memoria y en las reivindicaciones. - - - - -

10. EJEMPLO

15. Se calentó una mezcla gaseosa de aproximadamente 0,6 moles de vapor de agua y un mol de etileno aproximadamente a 1000 psig (aprox., 70 kg/cm²) y aproximadamente a 270°C y se introdujo en una zona de reacción de hidratación que contenía un catalizador de ácido fosfórico. Los productos gaseosos de la zona de reacción se enfriaron en un intercambiador de calor a una temperatura de aproximadamente 30°C por lo que se condensó etanol y agua. El gas resultante se envió a una zona de recuperación de éter con un caudal de aproximadamente 20. 195 libras (aprox., 88,3 kg) por hora, donde se puso en contacto con etanol líquido. Los gases así tratados se lavaron después con agua y el agua-etanol resultante se combinó con el agua y etanol condensados, se rectificó y se hidrogenó sobre un catalizador de níquel. - - - - -

25. Las condiciones de la zona de recuperación de éter variaron con respecto a la prueba de etanol, al régimen de contacto y a la relación de contacto, a la temperatura y a la presión. Los resultados se indican en la siguiente Tabla. - -

T A B L A

ENSAYO N°

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Etanol líquido a la Zona												
Prueba	125,8	126,6	123,2	126,2	189,6	100,2	98,0	72,0	82,1	90,2	95,2	189,8
Gal./h (1)	1,58	6,89	2,14	2,19	2,44	2,15	6,43	2,06	2,06	2,06	3,40	6,75
Etanol líquido de la Zona												
Prueba aparente	127,8	127,9	131,9	126,9	76	100,5	97,5	80,6	86,7	90,5	95,2	194,7
Presión psig (2)	980	975	975	975	960	980	990	980	980	950	950	960
Temperatura del gas, °C	30,5	31	31	30,5	28,5	28	28	29	28,5	28,5	28,5	27
Relación molar H ₂ O/etanol												
A la zona	2,08	2,03	2,38	2,38	0,21	3,43	3,57	5,96	4,86	4,16	3,77	0,21
De la zona	2,04	1,94	2,32	2,44	7,23	2,83	3,71	5,08	4,46	4,31	3,82	1,02
Eter/100 gal. de etanol de prueba 190 producido, gal.	3,5	7,8	6,0	4,9	5,2	3,7	5,2	-	-	-	4,1	15,2

(1) 1 galón equivale a unos 3,78 l

(2) 1 psig equivale a unos 0,07 kg/cm²

403599



403599²⁵



5. Los resultados anteriores ilustran muchas de las características de la invención. Como se ilustra en los ensayos 8 y 9, cuando la prueba del etanol líquido es inferior a 90, la prueba del líquido extraído de la zona de recuperación de éter es superior a la prueba inicial. El ensayo 5 demuestra que la prueba de líquido inicialmente alta bajará y los ensayos 1-4, 6, 7, 10 y 11 ilustran que cuando la prueba inicial es de 90 a 150, la prueba después del tratamiento no habrá sufrido substancialmente cambio. - - - - -

10. Los ensayos 3 y 4 ilustran que aumentando la relación de contacto, es decir la relación molar de circulación de líquidos a circulación de gases, aumenta la cantidad de éter eliminado. - - - - -

15. Los resultados demuestran también que la cantidad de dietiléter eliminada puede hacerse variar ajustando la prueba de etanol líquido y la relación de contacto. El ensayo 12 demuestra que pueden recuperarse 15,2 galones (aprox., 57,56 l) de éter por 100 galones (aprox., 378 l) de etanol de prueba 190 producido utilizando etanol líquido de prueba elevada y una alta relación de contacto. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

403599



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de fabricación de etanol y dietiléter y, más particularmente, para el control simultáneo de la producción y la recuperación de etanol y dietiléter, caracterizado porque incluye (1) hacer reaccionar etileno gaseoso y vapor de agua en presencia de un catalizador de hidratación en una zona de reacción de hidratación a una temperatura de aproximadamente 230° a 315°C para obtener un producto gaseoso de reacción que contiene etanol, dietiléter, etileno y vapor de agua; (2) enfriar el producto gaseoso de reacción para condensar por lo menos una parte del etanol y del vapor de agua; (3) poner en contacto los gases resultantes no condensados con etanol acuoso para eliminar una cantidad predeterminada de dietiléter del gas; y (4) introducir el gas así tratado en la zona de reacción de hidratación. -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el etanol líquido es de una prueba de 50 a 190 y porque la relación molar de circulación de líquidos a circulación de gases es de 0,04 a 0,35. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el etanol líquido es de una prueba de 90 a 150. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el etanol líquido es de una prueba de 120 a 140. - - - - -

MCE

403599



5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 2 a 4, caracterizado porque la relación molar de
circulación de líquido a gas es de 0,08 a 0,20. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto gaseoso
de reacción se enfría a una temperatura de 15º a 110ºC. - -

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador de hi-
dratación es un catalizador de ácido fosfórico soportado. -

10. 8.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ETANOL Y
DIETILETER". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de trece hojas, foliadas y meca-
nografiadas por una sola de sus caras,

BARCELONA, 25 MAYO 1972

P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. L. Suñol

Por Poder
Firmado: M. L. Suñol

mpm.

mpm