

404380

-4



404380

Int. Cl. <sup>2</sup> _____	007C
P. - 51.183	
K 2009 SPA	

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ  
N.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UNA CORRIENTE DE ETILE  
NO CON EL FIN DE SEPARAR IMPUREZAS"

(Clase Internacional 007c)

26.6.72

- 1 -

404380



La invención se refiere a un tratamiento de una corriente de etileno para eliminar impurezas, en particular componentes que tengan 4 ó más átomos de carbono, los cuales se denominarán más adelante en esta memoria, por razones de brevedad, polímeros  $C_4+$ . Tales componentes se producen frecuentemente como resultado de la polimerización parcial del etileno y, posiblemente, de conversiones posteriores tales como, p.ej., descomposición y/u oxidación.

10 Un tratamiento para la eliminación de polímeros  $C_4+$  a partir de una corriente de etileno es particularmente importante en relación con el procedimiento bien conocido para la fabricación de etanol por paso de agua y etileno sobre un catalizador, en particular ácido fosfórico depositado sobre un soporte inerte. (Véase p.ej., 15 un artículo publicado por Nelson y Courter, Chemical Engineering Progress, 50 (10) (octubre de 1954), páginas 526-531). En condiciones típicas, la conversión del etileno es baja, generalmente menor de 10%, pero mediante 20 recirculación del etileno no convertido se obtiene, sin embargo, un alto rendimiento global de etanol, usualmente superior al 95%. Se forman pequeñas cantidades de subproductos, en particular éter dietílico, pero también p.ej., aldehído acético y aldehído crotonico, en tanto que 25 una pequeña proporción del etileno, por regla general -



aproximadamente 1-2%, se convierte en polímeros  $C_4+$  como se han definido anteriormente.

Los polímeros inferiores, es decir aquéllos que tienen hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, son gaseosos en las condiciones de reacción típicas. Sin embargo, se producen dificultades operativas graves debidas a los polímeros de mayor peso molecular. Estos pueden, p.ej., formar incrustaciones a la entrada del intercambiador de calor que enfría el efluente del reactor de hidratación, y enlodar el lecho de catalizador, las piezas del compresor y/o las columnas de destilación situadas aguas abajo.

Por supuesto, tales polímeros superiores se pueden formar a partir de los polímeros inferiores. Por consiguiente, debería evitarse la presencia de una elevada proporción de los últimos en la mezcla de reacción. Ahora bien, en la práctica, estos polímeros inferiores tienden a acumularse en la corriente circulante de etileno hasta alcanzar un nivel de equilibrio, en el cual la producción está compensada por la cantidad que es eliminada del sistema. Así pues, sería deseable someter la corriente de recirculación de etileno a un tratamiento de purificación por el cual se separen los polímeros  $C_4+$  en una proporción considerable.

Un método para reducir el contenido de polímeros en la corriente de recirculación de etileno ha sido descrito por Nelson y Courter en su artículo, al que ya se

404380



ha hecho referencia arriba. Dichos autores utilizan etileno de complemento que tiene una concentración de 97% en moles. Normalmente, la alimentación hidrocarbonada al reactor de hidratación tendrá entonces un contenido de etano de 10 a 15% en moles. El efluente del reactor de hidratación se enfría y se condensa parcialmente, siendo enfriado y lavado adicionalmente el vapor restante con agua. Una parte del vapor lavado se envía a la atmósfera y arrastra consigo una cierta proporción de los polímeros en cuestión. Debido a esta corriente de purga adicional se reduce el contenido de polímeros en la corriente de reciclo, pero sería deseable una eliminación más drástica. Además, con concentraciones mayores del etileno de complemento, p.ej., de 99,5% en moles o mayores aún, el contenido de etano en la corriente que se envía a la atmósfera puede ser tan bajo como 1-3% en moles, mientras que el contenido de etileno aumenta en tal proporción que puede conducir a pérdidas relativamente altas de etileno, y por consiguiente a un rendimiento económico deficiente del procedimiento.

Otro método para reducir el contenido de polímeros en la corriente de recirculación de etileno ha sido descrito en la Patente de Canadá Núm. 703.171. El efluente total del reactor de hidratación se lava primeramente con etanol acuoso y luego con agua. Otros disolventes que, según se dice, son útiles en la primera etapa de



lavado incluyen isopropanol, butanol, acetona, éter, benzol, tolueno, e incluso los polímeros que se desean separar de la corriente de etileno de recirculación. Si bien se dice que esta secuencia de tratamientos impide que los polímeros en cuestión se incorporen en el etileno que se recirculará al reactor de hidratación, dichos polímeros se incorporan a la corriente de etanol acuoso. Hay, por consiguiente, un gran riesgo de que se formen incrustaciones alquitranosas en las partes del equipo a utilizar para la purificación de dicha corriente.

El tratamiento de la invención comprende:

- (a) poner en contacto la corriente de etileno de que se trata con un absorbente acuoso en una primera zona de lavado, obteniéndose un etileno rico en polímeros como corriente de cabezas; y
- (b) poner en contacto dicha corriente de etileno rico en polímeros con un absorbente hidrocarbonado pesado, agotado, en una segunda zona de lavado para producir como corriente de cabezas etileno sustancialmente exento de polímeros.

En una modificación preferida, se recupera el absorbente hidrocarbonado pesado por arrastre del absorbato rico, cargado de polímeros, para producir una corriente

404380



de cabezas de polímero que se envía a la atmósfera y un absorbente agotado como colas que se recircula a la segunda zona de lavado.

5 La corriente de vapores producida por condensación parcial, destilación extractiva, o tratamiento similar del efluente procedente de la hidratación del etileno catalizada por ácido fosfórico, contendrá generalmente hasta 15% en moles de etano, hasta 95% en moles de etileno, hasta 5% en moles de polímero menos de 10% en moles de éster dietílico, 2% en moles de etanol y 2% en moles de agua.

15 El procedimiento de la invención es útil para la eliminación de polímeros  $C_4+$  a partir de corrientes de recirculación de etileno, con inclusión de aquéllas que contienen proporciones de etano tan altas como 10 a 15% en moles. Sin embargo, en una realización preferida del procedimiento de hidratación, el circuito de recirculación contiene menos de 2% en moles de etano, añadiéndose etileno de complemento de alta pureza, es decir, de pureza superior a 99,5% en moles.

20 Por regla general, los polímeros que han de separarse contienen predominantemente como máximo 8 átomos de carbono o menos. Un análisis típico indicó aproximadamente 53-54% en moles  $C_4$ , aproximadamente 45% en moles de  $C_6$ , y 1-2% en moles de  $C_8$ . No obstante, pueden existir otras

404380



composiciones, dependiendo de las diversas condiciones de reacción, así como del método y la eficiencia de separación de los polímeros.

No es necesario, en general, tratar la corriente total de etileno de recirculación de acuerdo con la presente invención. La proporción de la corriente total a tratar de esta manera puede variar dentro de amplios límites y dependerá de factores tales como el tipo de catalizador y su soporte, la temperatura, la presión, y la velocidad espacial mantenida en el interior del reactor, así como de la cantidad y distribución de número de carbonos del polímero formado en aquél. Generalmente, se ha encontrado que no es necesario tratar más de 5% en moles de la corriente total de etileno de recirculación por el procedimiento de la invención con objeto de conseguir una separación suficiente de los polímeros. En la práctica, se prefieren usualmente proporciones de 2% o inferiores aún por ser económicamente atractivas al mismo tiempo que proporcionan una reducción plenamente satisfactoria del contenido de polímeros en la corriente de recirculación de etileno.

En la primera zona de lavado del procedimiento de la invención, se separan cualesquiera materiales que contengan oxígeno que puedan estar presentes, y de este modo se efectúa una separación inicial de los polímeros en cuestión con relación a otras impurezas, en caso de exis-

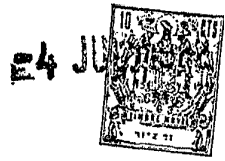
404380



tir éstas. Así, cuando se trata una corriente de recirculación de etileno del procedimiento de hidratación, el producto de fondo procedente de la primera zona de lavado comprende agua en mezcla con éter dietílico, etanol, y cantidades traza de otros materiales que contengan oxígeno mientras que el producto de cabezas está esencialmente exento de materiales que contienen oxígeno y comprende etileno, etano, y polímeros  $C_4+$ .

La primera zona de lavado se hace operar generalmente a una presión comprendida entre 55 y 85 atmósferas absolutas. Esta presión es, en general, igual a o ligeramente inferior a la presión mantenida en el interior del reactor en el procedimiento de hidratación. Las temperaturas en la zona de lavado están comprendidas, preferiblemente, entre 15 y 75°C. Preferiblemente, el absorbente alimentado a la primera zona de lavado está constituido esencialmente sólo por agua, pero puede ser una fracción acuosa de etanol y/o éter dietílico. La proporción del absorbente a la corriente que se desea tratar no es crítica, con tal que cualesquiera materiales presentes que contengan oxígeno se separen eficazmente. En general, no es necesario que la proporción molar del absorbente a la corriente de etileno impuro exceda de 10:1.

Preferiblemente, el absorbente hidrocarbónico pesado de la segunda zona de lavado tiene un punto de -



ebullición más alto que el del polímero más pesado que se desea eliminar, el cual, generalmente, contiene de 8 a 10 átomos de carbono. Por supuesto, el absorbente debería ser también inerte en las condiciones que reinan en dicha zona de lavado. Absorbentes preferidos son hidrocarburos que tienen un peso molecular al menos equivalente al de las parafinas  $C_{16}$ , o mezclas de tales hidrocarburos. Dichos hidrocarburos o mezclas hidrocarbурadas tienen, como corresponde, presiones de vapor bajas. En general, el absorbente debería tener un punto de ebullición a la presión atmosférica superior a  $285^{\circ}C$ , aun cuando se puede emplear también la fracción de petróleo que hierve entre el queroseno y el aceite para husos, al que se hace referencia corrientemente como gasoil ligero.

Preferiblemente, la presión en la segunda zona de lavado es más baja que la existente en la primera. Generalmente, son las más adecuadas presiones comprendidas entre 20 y 65 atmósferas absolutas.

Por supuesto, la circulación a través de la segunda zona de lavado de una cantidad de absorbente hidrocarbonado pesado mayor que la necesaria, da como resultado la absorción de una cantidad económicamente inaceptable de etileno y, por consiguiente, la eliminación de ésta junto con los polímeros  $C_4+$ , mientras que por el contrario, si la cantidad del absorbente es excesivamente pequeña, se se

404380

-4 30



parará una cantidad insuficiente de polímeros  $C_4+$ . El caudal óptimo de circulación de hidrocarburo pesado depende de la naturaleza de la corriente de etileno a tratar. Si ésta es una corriente de recirculación en el procedimiento de hidratación, tienen interés las diversas condiciones en el sistema del circuito, así como el grado deseado de separación de polímeros. En general, no obstante las proporciones molares del hidrocarburo pesado a la corriente de etileno que ha de lavarse están comprendidas adecuadamente en el intervalo que va desde 0,005:1 a 0,2:1, siendo preferibles caudales de circulación correspondientes a proporciones molares comprendidas entre 0,03:1 y 0,1:1.

Cuando el absorbente hidrocarbonado ha de recircularse a la segunda zona de lavado, el polímero se puede separar del absorbato por una diversidad de procedimientos. Un método preferido consiste en calentar el absorbato seguido por una evaporación instantánea a presión reducida p.ej., una presión comprendida entre 1 y 8 atmósferas absolutas, para separar los polímeros por cabeza, enfriándose preferiblemente las colas antes de ser recirculadas a la segunda zona de lavado, a fin de aumentar la eficiencia de la absorción. Alternativamente, el absorbato se puede poner en contacto con un gas de arrastre inerte, por ejemplo, nitrógeno o etano.

25 Descripción del Dibujo



El dibujo proporciona una representación de equipo adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la invención, que muestra únicamente las partes esenciales para fines de claridad. Se comprenderá que en la práctica real se pueden añadir detalles ulteriores, con inclusión de partes adicionales, tales como, p.ej., bombas y recipientes de amortiguación.

Haciendo referencia al dibujo, se introduce una corriente de recirculación de etileno cargado de polímero en la primera zona de lavado 10 mediante la tubería 11. Un absorbente acuoso pobre entra en dicha primera zona de lavado 10 por la tubería 12, y el absorbato obtenido como colas, que contiene prácticamente la totalidad de los materiales oxigenados presentes en la corriente de recirculación de la tubería 11, se separa por la tubería 15, y se puede tratar, si se desea, para recuperar el etanol y el éter dietílico a partir del mismo. Las cabezas procedentes de la primera zona de lavado 10 pasan por la tubería 21 a la segunda zona de lavado 20, en la cual se separan los polímeros hidrocarbonados  $C_4+$  por contacto con un absorbente hidrocarbonado pesado agotado, introducido por la tubería 22. El producto de cabezas, que pasa por la tubería 25, es una corriente de etileno esencialmente exenta de polímero mezclada con etano, adecuada para ser recirculada al reactor de hidratación. Las colas, que salen por la tubería 27, se hacen pasar

404380

-4 JUL. 1977

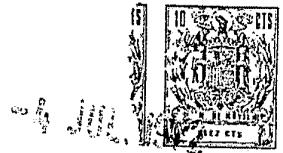


5 por la tubería 31 a la zona de arrastre con vapor instan-  
táneo 30, en la cual se efectúa una separación entre polí-  
mero, que se envía a la atmósfera por la tubería 35, y un  
absorbente hidrocarbonado pesado agotado, exento de polí-  
10 meros, que se recircula a la segunda zona de lavado junto,  
si es preciso, con una cantidad de complemento del mismo  
material hidrocarbonado pesado. Las colas se retiran de la  
zona de arrastre con vapor instantáneo 30 por la tubería  
32, añadiéndose el material de complemento, en caso de ser  
15 necesario, por la tubería 40. La cantidad total de absor-  
bente se hace volver después a la segunda zona de lavado 20  
pasando por la tubería 41, la bomba 50, y las tuberías 51 y  
22.

EJEMPLO

15 Utilizando un equipo como el que se muestra  
en el dibujo, se trataron 100 moles/hora de una corriente que  
contiene aproximadamente 89% en moles de etileno, aproximada-  
mente 1% en moles de etano, y aproximadamente 2% en moles de  
polímero, así como compuestos oxigenados, con inclusión de  
20 éter dietílico, etanol y agua. El etileno representaba apro-  
ximadamente el 2% del etileno no convertido en el procedimien-  
to de hidratación catalizado por ácido fosfórico. Las tempera-  
turas y presiones aproximadas en la primera zona de lavado 10,  
segunda zona de lavado 20, y zona de arrastre con vapor ins-  
25 tantáneo 30 se indican en la Tabla I. Las composiciones de -

404380



diversas corrientes se muestran en la Tabla II.

TABLA I

<u>Parte del Equipo</u>	<u>Temperatura, °C</u>		<u>Presión en</u>
	<u>Cabeza</u>	<u>Fondo</u>	<u>cabeza</u>
			<u>Atm. abs.</u>
Primera zona de lavado 10	35	55	67,4
Segunda zona de lavado 20	35	40	34,3
Zona de arrastre con vapor instantáneo 30	40	40	6,3

404380

TABLA IICorriente de la Tubería Núm.

	12	15	25	35
Temperatura, °C	35	55	35	40
Presión - atmósferas absolutas	67,4	67,4	34,3	6,3
Caudal, moles/hora	950	960	80	10
Composición, % en moles:				
Etano			1,0	1,7
Etileno			98,6	81,4
Polímero			0,4	16,9
Compuestos oxigenados orgánicos		0,7	trazas	
Agua	100	99,3	trazas	

La presente solicitud, que corresponde a la presentanda en los Estados Unidos de América, el 2 de Julio de 1971, bajo el número 159.326, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

404380



REIVINDICACIONES

5                    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:

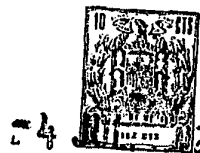
10                    1.- Un procedimiento para tratar una corrien  
de etileno con el fin de separar impurezas, en particular -  
componentes que tienen 4 ó más átomos de carbono, caracteri  
zado porque el tratamiento comprende: (a) poner en contacto  
la corriente de etileno de que se trata con un absorbente -  
acuoso en una primera zona de lavado, obteniéndose un etile-  
no rico en polímeros como corriente de cabezas; y (b) poner  
15                    en contacto dicha corriente de etileno rico en polímeros con  
un absorbente hidrocarbonado pesado, agotado, en una segun-  
da zona de lavado para producir como corriente de cabezas -  
etileno sustancialmente exento de polímeros.

20                    2.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 1, caracterizado porque el absorbente hidorcar-  
bonado pesado se recupera por arrastre con vapor del absor-  
bato rico y cargado de polímeros para producir una corrien-  
te de polímeros de cabezas que se envía a la atmósfera y un  
absorbente de colas agotado que se recircula a la segunda zo  
25                    na de lavado.

26.6.72



404380



3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el absorbente hidrocarbonado pesado se recupera por arrastre con vapor de las colas procedente de la segunda zona de lavado en una zona de evaporación instantánea, a una presión comprendida entre 1 y 8 atmósferas absolutas.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el absorbente hidrocarbonado pesado se recupera poniendo en contacto las colas procedentes de la segunda zona de lavado con un gas de arrastre inerte, por ejemplo, nitrógeno o etano.

5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el absorbente que se alimenta a la primera zona de lavado es una fracción acuosa de etanol y/o éter dietílico.

6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, caracterizado porque el absorbente alimentado a la primera zona de lavado está constituido esencialmente sólo por agua.

7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera zona de lavado se hace operar a una presión comprendida entre 55 y 85 atmósferas absolutas.

8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-

26.6.72



que la temperatura en la primera zona de lavado está comprendida entre 15 y 75°C.

9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado -  
5 porque, en la primera zona de lavado, la proporción molar de absorbente a la corriente de etileno impuro no excede de 10:1.

10.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado -  
10 porque el disolvente hidrocarbonado pesado de la segunda zona de lavado tiene un punto de ebullición más alto que el del polímero más pesado que se desea eliminar.

11.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el disolvente hidrocarbonado pesado es un hidrocarburo que tiene un peso molecular  
15 al menos equivalente al de las parafinas  $C_{16}$ , ó una mezcla de tales hidrocarburos.

12.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el absorbente hidrocarbonado pesado tiene un punto de ebullición a la presión atmosférica superior a 285°C.  
20

13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que el disolvente hidrocarbonado pesado es una fracción de petróleo que  
25 hierve entre el queroseno y el aceite de huso, a la que se

26.6.72

404380



hace referencia corrientemente como gasoil ligero.

14.- Un procedimiento de acuerdo con una cu  
quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-  
que la presión en la segunda zona de lavado está compendi-  
5 da entre 20 y 65 atmósferas absolutas.

15.- Un procedimiento de acuerdo con una cu  
quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado -  
porque la proporción molar de hidrocarburo pesado al etile-  
no que ha de lavarse en la segunda zona de lavado está com-  
10 prendida en el intervalo que va desde 0,005:1 hasta 0,2:1.

16.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 15, caracterizado porque la proporción molar es-  
tá comprendida en el intervalo que va desde 0,03:1 hasta -  
0,1:1.

15 17.- Un procedimiento de acuerdo con una cu  
quiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-  
que la corriente de etileno a tratar es una corriente de re  
circulación obtenida de y que se hace volver a una zona de  
reacción en la cual el etileno es hidratado a etanol bajo  
20 la influencia de un catalizador adecuado, en particular áci  
do fosfórico depositado sobre un soporte inerte.

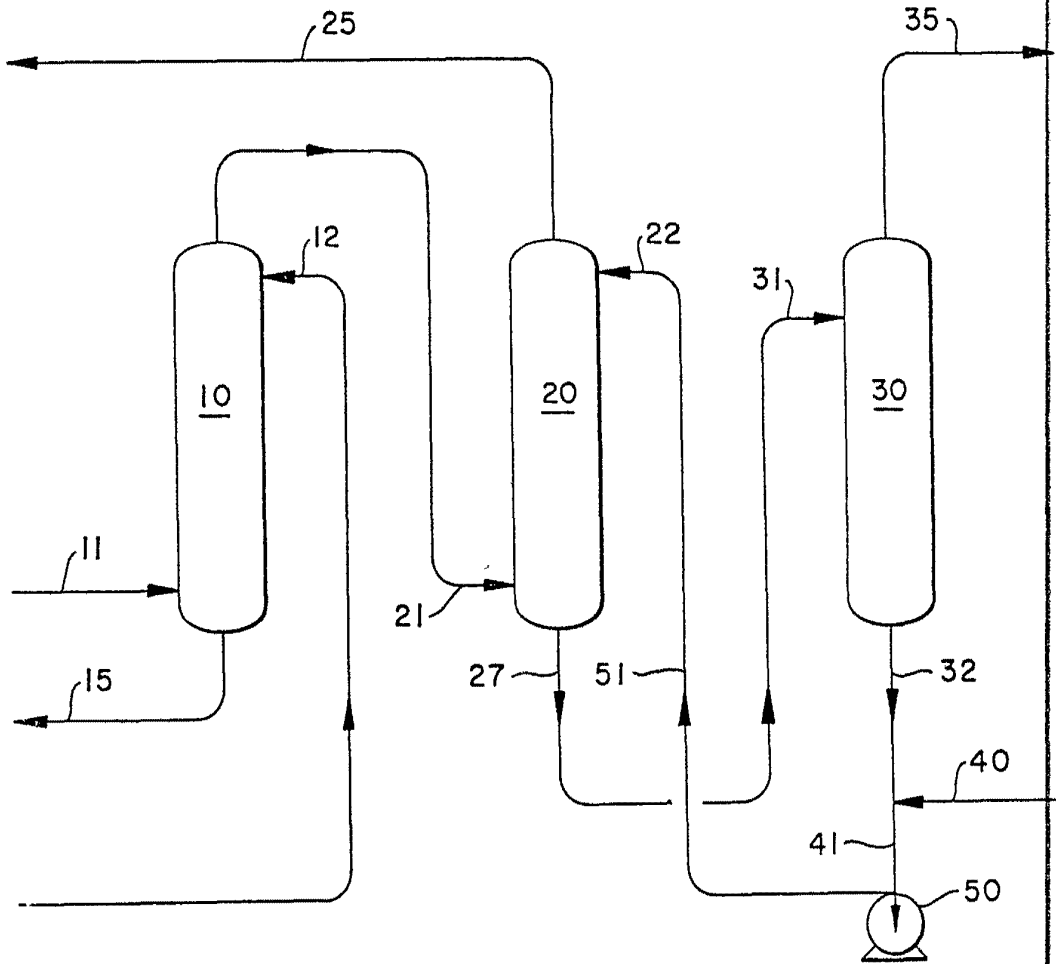
18.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-  
vindicación 17, caracterizado porque la corriente de etile-  
no que se trata es como máximo un 5% de la corriente de re-  
25 circulación total.

26.6.72





404380



Albertus J. Elzerman  
Per Heden