



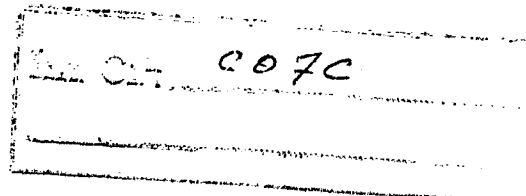
22 AGO 1974

P.- 58.013

K 2086 SPA

428262

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,
Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONCENTRACION Y PURIFI-
CACION DE OXIDO DE ETILENO"
(Clase Internacional CO7c)

14.8.74



22 400-1974

La presente invención se refiere a la separación de dióxido de carbono de una corriente gaseosa de hidrocarburos que contiene etileno sin convertir en la oxidación catalítica de etileno a óxido de etileno. Más particularmente, se refiere a la recuperación de hidrocarburos disueltos o arrastrados durante la depuración convencional de dióxido de carbono, con el fin de facilitar la utilización económica de dichos hidrocarburos y evitar sustancialmente la expulsión de dichos hidrocarburos a la atmósfera. Específicamente, se describe una secuencia de tratamiento que permite una utilización mejorada de los hidrocarburos en un procedimiento de fabricación de óxido de etileno, reduciendo sustancialmente al mismo tiempo la expulsión a la atmósfera de pequeñas cantidades de hidrocarburos.

El óxido de etileno es un producto fundamental del comercio químico, que tiene utilidad especialmente como material de partida en la fabricación de una diversidad de productos, tales como anticongelantes, cosméticos, lubricantes, plásticos y tensioactivos, y también como agente de esterilización y como fumigante. El procedimiento más extendido para la fabricación de óxido de etileno es la oxidación de etileno catalizada por medio de plata. Típicamente, los

22 AGO 1974



5 productos de reacción comprenden pequeñas cantidades de óxido de etileno, juntamente con grandes cantidades de etileno sin convertir y oxígeno, así como cantidades apreciables de dióxido de carbono, hidrocarburos de bajo peso molecular y gases inertes, tales como el nitrógeno. Usualmente, el producto de óxido de etileno se recupera por absorción en agua seguida de tratamiento del producto de absorción rico en óxido de etileno de una variedad de maneras, que incluyen 10 fraccionamiento, purificación, arrastre con vapor y similares. A este respecto se hace referencia a las solicitudes de patente españolas Nos. 398.710 y 407.225, en las que se ha descrito que, excepto una pequeña proporción que va a la atmósfera, las corrientes gaseosas residuales se someten opcionalmente, tras la separación del óxido de etileno, a compresión y recirculación al reactor catalítico. Una corriente lateral del gas de recirculación se purifica con un absorbente adecuado para la extracción del dióxido de carbono en exceso. El dióxido de carbono se separa después del absorbente, y típicamente se expulsa a la atmósfera, o si se desea, se recupera para su uso o 20 venta como subproducto.

25 Hay un problema, particularmente en las instalaciones de producción de gran capacidad,

22 AGO. 1974

ya que durante la purificación del gas de recirculación se disuelven y/o arrastran pequeñas cantidades de hidrocarburos en el absorbente, y finalmente se expulsan a la atmósfera con el dióxido de carbono.

5 Sería muy deseable poder efectuar la recuperación de estos hidrocarburos, tanto para aumentar la eficiencia global del procedimiento de fabricación de óxido de etileno, como para evitar sustancialmente el desprendimiento de estos hidrocarburos al medio ambiente, Además, cuando se desea la recuperación del dióxido de carbono, la reducción de las impurezas de hidrocarburos puede ser importante para algunas aplicaciones.

15 Se ha encontrado ahora que, en el procedimiento de separación de dióxido de carbono de una mezcla gaseosa que comprende oxígeno e hidrocarburos de C_1-C_2 no convertidos en la oxidación parcial de etileno a óxido de etileno, los hidrocarburos disueltos y/o arrastrados en la zona de purificación pueden recuperarse, y aumentarse el rendimiento global de óxido de etileno, (a) poniendo en contacto al menos una parte de la corriente total de hidrocarburos de recirculación con un absorbente acuoso de dióxido de carbono en una zona de purificación, produciendo con ello unas cabezas ricas en



hidrocarburos y un producto de absorción rico en dióxido de carbono que contiene hidrocarburo, (b) vaporizan do súbitamente el producto de absorción rico en dióxido de carbono, para producir una corriente de vapor que
5 contiene hidrocarburos y un producto de absorción pobre en hidrocarburos y rico en dióxido de carbono, y (c) arrastrar con vapor el producto de absorción pobre en hidrocarburos y rico en dióxido de carbono en una zona de arrastre con vapor, para producir una corriente de
10 dióxido de carbono sustancialmente exenta de hidrocarburos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la concentración y purificación de óxido de etileno, obtenido por oxidación de etileno con
15 oxígeno molecular, tratando la mezcla de reacción con una disolución acuosa en una zona de absorción, conteniendo el óxido de etileno acuoso un producto de absorción que es tratado posteriormente, en el que al menos una parte de la corriente de cabezas procedente
20 de la zona de absorción se pone en contacto con un absorbente acuoso de dióxido de carbono en una zona de purificación, produciendo así una corriente de cabezas rica en hidrocarburo y un producto de absorción rico en dióxido de carbono que contiene hidrocarburo,
25 vaporizando súbitamente el producto de absorción rico

22 AGO 1974



5 en dióxido de carbono obtenido para producir una corriente de vapor que contiene hidrocarburo y un producto de absorción pobre en hidrocarburos y rico en dióxido de carbono, que se arrastra con vapor en una zona de fraccionamiento para producir una corriente de dióxido de carbono sustancialmente exenta de hidrocarburo.

10 La invención se describe también con referencia al dibujo anexo, en que se describe una realización preferida de esta invención. En el dibujo se muestra una zona de oxidación parcial para convertir etileno en óxido de etileno; una primera zona de absorción para recuperar óxido de etileno del efluente de la zona de reacción; medios de compresión para recircular gases no absorbidos a la zona de reacción; una zona de purificación (segunda zona de absorción) para absorber dióxido de carbono de al menos una parte de los gases recirculados, una zona de vaporización súbita para separar sustancialmente el hidrocarburo arrastrado y disuelto en el producto de absorción rico en dióxido de carbono de la zona de purificación; una zona principal de arrastre con vapor para separar dióxido de carbono exento de hidrocarburo; y sus conexiones entre unas y otras.

15

20

25 También se muestra una realización alternativa en la

que entre la zona de vaporización súbita y la zona principal de arrastre con vapor hay una zona intermedia de arrastre con vapor para separar además las trazas de hidrocarburos no eliminados del producto de absorción rico en dióxido de carbono en la zona de vaporización súbita.

Necesariamente, en un diagrama esquemático del tipo presentado tiene que haber presentes ciertas limitaciones, y con él no se pretende en modo alguno limitar el objeto, amplio en general, de esta invención a ningún material de alimentación, caudal, catalizador, etc. específico. Se ha prescindido de las diversas piezas auxiliares, incluyendo válvulas, aparatos de control, bombas, y compresores, y sólo se muestran los recipientes y conducciones necesarios para lograr una comprensión clara y completa de esta invención.

Con referencia al diagrama esquemático adjunto, una corriente gaseosa de hidrocarburos de C_1-C_2 rica en etileno (10), procedente de una fuente que no se muestra, se combina con gases de reciclaje que circulan a través de la conducción (39), y se mezcla con una corriente (12) que contiene oxígeno (por ejemplo oxígeno, aire o una mezcla de ambos), procedente de una fuente que no se muestra, y se pone



en contacto, en la zona (14) de la reacción de oxidación, con un catalizador de oxidación de diseño convencional, como por ejemplo, un catalizador que contiene plata. La corriente gaseosa de hidrocarburo (10) estará exenta de acetileno, ya que, incluso en trazas, el acetileno es perjudicial y peligroso durante la operación de oxidación. Como será evidente para los expertos en la técnica, la zona de reacción puede comprender una pluralidad de reactores (que no se muestran) dispuestos en flujo en serie o en paralelo. En la zona de reacción (14) una parte del etileno se oxida parcialmente a óxido de etileno. El calor desprendido durante la operación de oxidación parcial puede controlarse y/o recuperarse por medios convencionales de intercambio de calor (que no se muestran) con el contenido del reactor, para mantener las condiciones de conversión deseadas.

El efluente de la zona de reacción (14) tiene típicamente una composición que comprende 0,5 a 3 moles % de óxido de etileno, hasta 35 moles % de etileno, hasta 8 moles % de oxígeno, de 0,5 a 20 moles % de dióxido de carbono, y cantidades de otros hidrocarburos de C_1-C_2 , así como sustancias inertes, tales como nitrógeno y argón. El efluente de la zona de reacción (14) sale a través de la conducción (16)

22 AGO 1974



a una temperatura en el intervalo de desde 200°C a 300°C, y generalmente a una presión en el intervalo de desde 10 atm. a 25 atm., y se enfría hasta una temperatura en el intervalo de desde 35°C a 100°C por medios indirectos de intercambio de calor (18). En una realización comercial, los medios de intercambio de calor (18) comprenden típicamente una o varias zonas de intercambio de calor. El producto de reacción enfriado se hace pasar por la conducción (20) a una primera zona de absorción (22). En esta primera zona de absorción, el efluente del reactor enfriado se pone en contacto con una corriente acuosa pobre (24), típicamente agua, para absorber y separar óxido de etileno del etileno que no ha reaccionado y otros hidrocarburos de C₁-C₂, dióxido de carbono y oxígeno, así como una proporción principal de otros componentes gaseosos. Las condiciones adecuadas de absorción incluyen temperaturas en el intervalo de desde 15°C a 50°C, y presiones en el intervalo de desde 7 atm. a 21 atm. El producto de absorción acuoso que contiene óxido de etileno a concentración diluída se hace pasar por la conducción (26) para su posterior tratamiento, por ejemplo para la recuperación de óxido de etileno o, si se desea, para su conversión química en derivados tales como glicoles, éteres, aminas



22 AGO 1974

y similares. Los materiales gaseosos no absorbidos se hacen pasar por la conducción (28) a unos medios de compresión (30), y, a través de la conducción (32), a un tratamiento posterior y reciclo final a la zona del reactor (14). Los medios de compresión (30) estarían situados en cualquier punto del circuito de recirculación, por ejemplo en la conducción (20) o la conducción (39), si se desea. Al menos una parte de los materiales gaseosos no absorbidos de la conducción (32) se hace pasar por las conducciones (34) y (35) a la zona de purificación (36), donde se ponen en contacto con un absorbente regenerable de dióxido de carbono introducido por la conducción (74). La cantidad de materiales gaseosos de recirculación que se hace pasar a la zona (36) de purificación puede controlarse por cualquier medio valvular convencional (33) y ordinariamente estará comprendida en el intervalo de desde 10% a 50% en peso, con relación al total de materiales gaseosos de recirculación. Los ejemplos de absorbentes del dióxido de carbono incluyen las disoluciones acuosas de carbonatos de metales alcalinos, tales como carbonato de potasio, alcanolaminas, tales como diisopropanolamina, alcohol-alcanolaminas, y sales de metales alcalinos de aminoácidos. Las condiciones de absorción en la zona de purificación (36)



5 variará según el absorbente particular empleado; no obstante, pueden usarse generalmente temperaturas en el intervalo de desde 35°C a 125°C, y presiones en el intervalo de desde 10 atm. a 25 atm. De la zona de purificación (absorción de dióxido de carbono) (36), la corriente gaseosa tratada, pobre en dióxido de carbono, se hace pasar como cabezas, por las conducciones (37) y (39), a la zona de reacción (14). El producto de absorción, rico en dióxido de carbono que contiene pequeñas cantidades de hidrocarburo(s) 10 arrastrado(s) y/o disuelto(s), se hace pasar de la zona de purificación (36), a través de la conducción (40) a la zona de vaporización súbita (42). Los hidrocarburos contenidos en el producto de absorción rico en dióxido de carbono se vaporizan súbitamente 15 en la zona (42) de vaporización súbita a una temperatura en el intervalo de desde 95°C a 120°C y a una presión en el intervalo de desde 3 atm. a 7 atm., y las cabezas gaseosas de la zona de vaporización súbita se hacen pasar por la conducción (44) para su recuperación en el sistema. En el dibujo se ilustra una 20 realización preferida en la que la fracción gaseosa de cabezas de la zona de vaporización súbita se hace volver al material gaseoso de recirculación que circula en la conducción (39), pasando por la conducción 25

22 AGO 1972



(44), los medios de compresión (46), las conducciones (48) y (35), la zona de purificación (36) y la conducción (37). Sin embargo, la cantidad de cabezas de la zona de vaporización súbita es típicamente muy pequeña, y puede hacerse volver al material gaseoso de recirculación en cualquier punto deseado, como por ejemplo la primera zona de absorción (22), a través de una conducción que no se muestra; o, alternativa-
mente, por medio de una conducción que no se muestra, directamente a la conducción (39), que devuelve el material gaseoso de recirculación principal a la zona de reacción (14). También es posible utilizar de otro modo la fracción de cabezas de la zona de vaporización súbita, por ejemplo como gas combustible.
El líquido de absorción rico en dióxido de carbono sometido a vaporización súbita se descarga de la zona (42) de vaporización súbita, a través de la conducción (50) a la zona principal de arrastre con vapor (56).

En el dibujo se ilustra además una realización alternativa, en la que el producto de absorción rico en dióxido de carbono sometido a vaporización súbita, y descargado de la zona (42) de vaporización súbita a través de la conducción (50), se pone en contacto con un gas de arrastre en una zona

22 JUN 1974

intermedia de arrastre de vapor (62), para separar esencialmente todo el hidrocarburo que pueda quedar en el mismo. Según la realización alternativa, se instalan medios de válvula (52) localizados en la conducción (51) y medios de válvula (53) localizados en la conducción (50), para dirigir al menos una parte del producto de absorción rico en dióxido de carbono, y preferiblemente todo él, a través de la conducción (60), a una zona intermedia (62) de arrastre con vapor, en la que se pone en contacto con un gas inerte de arrastre, tal como nitrógeno, dióxido de carbono o vapor de agua, introducido por la conducción (64). También puede usarse aire como gas de arrastre, ya que generalmente sólo se necesitan cantidades muy pequeñas de gas de arrastre. La presión en la zona intermedia de arrastre (62) puede variar entre 2 atm. y 5,5 atm., pero ordinariamente se mantiene a una presión ligeramente inferior a la de la zona de vaporización súbita (42). La fracción gaseosa de cabeza extraída de la columna de arrastre intermedia contiene sustancialmente todo el hidrocarburo que pueda quedar en el producto de absorción rico en dióxido de carbono introducido en dicha columna de arrastre intermedia (62). La fracción de cabezas sacada de la columna de arrastre intermedia por la conducción (66) puede reunirse con materiales gaseosos

22 AGO 1971



de recirculación a través de medios que no se muestran; sin embargo, corrientemente contiene sólo trazas de hidrocarburo(s), y lo más práctico será dispersarla en gas combustible, o quemarla de otro modo. El producto de absorción rico en dióxido de carbono procedente de la zona intermedia (62) de arrastre se hace pasar por las conducciones (68) y (54) a la zona principal de arrastre (56), donde el dióxido de carbono se separa del producto de absorción acuoso, típicamente a presiones de hasta 2 atm.

5

10 Puede introducirse vapor de agua en la zona principal de arrastre (56), por la conducción (70) para facilitar el arrastre. Alternativamente, pueden disponerse serpentines de calentamiento o un calderín de transferencia de calor (que no se muestran) para calentar y volatilizar el absorbente acuoso y causar con ello el arrastre. Cuando se

15 emplea vapor de agua para el arrastre, las cabezas que pasan de la zona principal de arrastre (56) por la conducción (72) se enfriarán ordinariamente por medios de cambio de calor (que no se muestran) para condensar al menos una parte de los vapores acuosos contenidos en las

20 mismas, para la recuperación y posible nueva utilización del condensado. El dióxido de carbono que se separa del absorbente acuoso está esencialmente exento de hidrocarburos, y puede recuperarse y emplearse como tal, o expulsarse a la atmósfera por la conducción (72), sin efecto

25

22 AGO.



perjudicial para el medio ambiente. La corriente líquida de colas de la zona principal de arrastre, que contiene producto de absorción pobre en dióxido de carbono, se hace pasar por la conducción (74) a una segunda zona de absorción (zona de depuración de dióxido de carbono) (36) para su contacto con el material gaseoso de recirculación que entra por la conducción (35).

La invención se ilustra por medio del Ejemplo siguiente.

10

EJEMPLO

El efluente gaseoso de la primera zona de absorción (22) aplicada normalmente en la concentración y purificación de óxido de etileno como se ha descrito anteriormente, que contiene 5-15% en peso de dióxido de carbono, 65-75% en peso de hidrocarburos de C_1-C_2 , 3-8% en peso de oxígeno, y el resto gases inertes tales como nitrógeno y argón, así como vapor de agua, se trata según la presente invención. Aproximadamente el 25% en volumen del efluente gaseoso se pone en contacto con una disolución acuosa de carbonato de potasio como absorbente del dióxido de carbono. Con referencia al dibujo, en la Tabla I se indican las presiones y temperaturas aproximadas mantenidas en el purificador (36) de dióxido de carbono, la zona de vaporización súbita (42) y la zona principal de arrastre (56).

25

Tabla I

Zona	Temp. máxima °C	Presión máxima atm.
Zona de purificación (36)	110	22,1
Zona de vaporización súbita (42)	107,2	3,04
Zona principal de arrastre (56)	110	1,14

Las composiciones de las diversas corrientes se muestran en la Tabla II.

Tabla II

Corriente	40	44	74	72
Caudal, moles/unidad de tiempo por cada 100 moles de corriente de recirculación (32)	140	0,0005	145	0,0016 (*)
Composición, % en peso de hidrocarburo de C ₁ -C ₂	0,05	35	--	contiene menos de aprox. 5% de cantidad total en (34)
CO ₂	--	40	--	92+ (*)
Agua/carbonato de potasio acuoso	98,5+	20	98,5	7+ (*)
Productos inertes y oxigenados	1+	5	1,5	Tr (*)

(*) La composición varía según el grado de condensación aplicado para recuperar vapor de agua de arrastre.

22 AGO.



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 16 de Julio de 1973, bajo el número 379.276, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la concentración y purificación de óxido de etileno, obtenido por oxidación de etileno con oxígeno molecular, tratando la mezcla de reacción con una disolución acuosa en una zona de absorción, conteniendo el óxido de etileno acuoso producto de absorción que es tratado posteriormente, caracterizado por poner en contacto, al menos una parte de la corriente de cabezas de la zona de absorción,

20

25

Handwritten signature or initials.



22 AGO 1974

con un absorbente acuoso del dióxido de carbono en una zona de purificación, produciendo con ello unas cabezas ricas en hidrocarburos y un producto de absorción rico en dióxido de carbono que contiene hidrocarburo, vaporizar súbitamente el producto de absorción rico en dióxido de carbono obtenido, para producir una corriente de vapor que contiene hidrocarburo y un producto de absorción rico en dióxido de carbono y pobre en hidrocarburo, que es arrastrado en una zona de arrastre con vapor para producir una corriente de dióxido de carbono sustancialmente exenta de hidrocarburo.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de reacción aplicada comprende de 0,5 a 3 moles % de óxido de etileno, hasta 35 moles % de etileno, hasta 8 moles % de oxígeno, y de 0,5 a 20 moles % de dióxido de carbono.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado por tratar la mezcla de reacción con una disolución acuosa a una temperatura en el intervalo de desde 15°C a 50°C y a una presión en el intervalo de desde 7 a 21 atm.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por recircular al menos una parte de las cabezas gaseosas de la zona de absorción a la zona de reacción, opcional-



22 AGO 1974

mente a través de medios de compresión.

5 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por hacer pasar a la zona de purificación del 10% al 50% de las cabezas gaseosas totales de la zona de absorción.

10 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usar disoluciones acuosas de carbonatos de metales alcalinos, alcanolaminas, alcohol-alcanolaminas o sales de metales alcalinos de aminoácidos, como absorbentes del dióxido de carbono.

15 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado por usar una disolución acuosa de carbonato de potasio como absorbente del dióxido de carbono.

20 8ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 6ª ó 7ª, caracterizado por depurar el dióxido de carbono a una temperatura en el intervalo de desde 35°C a 125°C y a una presión en el intervalo de desde 10 a 25 atm.

25 9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por vaporizar súbitamente el producto de absorción rico en dióxido de carbono obtenido, a una temperatura en el

22 ABO. 1974

intervalo de desde 95°C a 120°C.

5 10ª.- Un procedimiento según cualquier
ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
por vaporizar súbitamente, a una presión en el inter-
valo de desde 3 a 7 atm., el producto de absorción
rico en dióxido de carbono obtenido.

10 11ª.- Un procedimiento según cualquier
ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
por hacer volver las cabezas de la zona de vaporiza-
ción súbita que contienen hidrocarburos a la zona de
absorción, u opcionalmente, a través del purificador,
a las cabezas gaseosas de la zona de absorción.

15 12ª.- Un procedimiento según cualquier
ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
por arrastrar en la zona de arrastre con vapor el pro-
ducto de absorción rico en dióxido de carbono y pobre
en hidrocarburos, a una presión de hasta 2 atm.

20 13ª.- Un procedimiento según cualquier
ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado
por hacer pasar a una zona intermedia de arrastre con
vapor al menos una parte del producto de absorción
rico en dióxido de carbono y pobre en hidrocarburos.

25 14ª.- Un procedimiento según la reivin-
dicación 13ª, caracterizado por hacer pasar todo el
producto de absorción rico en dióxido de carbono y po

R9



bre en hidrocarburos a la zona intermedia de arrastre con vapor.

15^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 13^a ó 14^a, caracterizado por arrastrar con nitrógeno, dióxido de carbono o vapor de agua el producto de absorción rico en dióxido de carbono y pobre en hidrocarburos.

16^a.- Un procedimiento según la reivindicación 15^a, caracterizado por arrastrar el producto de absorción rico en dióxido de carbono y pobre en hidrocarburos a una presión en el intervalo de desde 2 a 5,5 atm.

17^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 15^a ó 16^a, caracterizado por hacer pasar el producto de absorción rico en dióxido de carbono desde la zona intermedia de arrastre con vapor a la zona principal de arrastre con vapor, donde el dióxido de carbono se arrastra del producto de absorción acuoso.

18^a.- Un procedimiento para la concentración y purificación de óxido de etileno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

22 AGO 1974

La presente Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

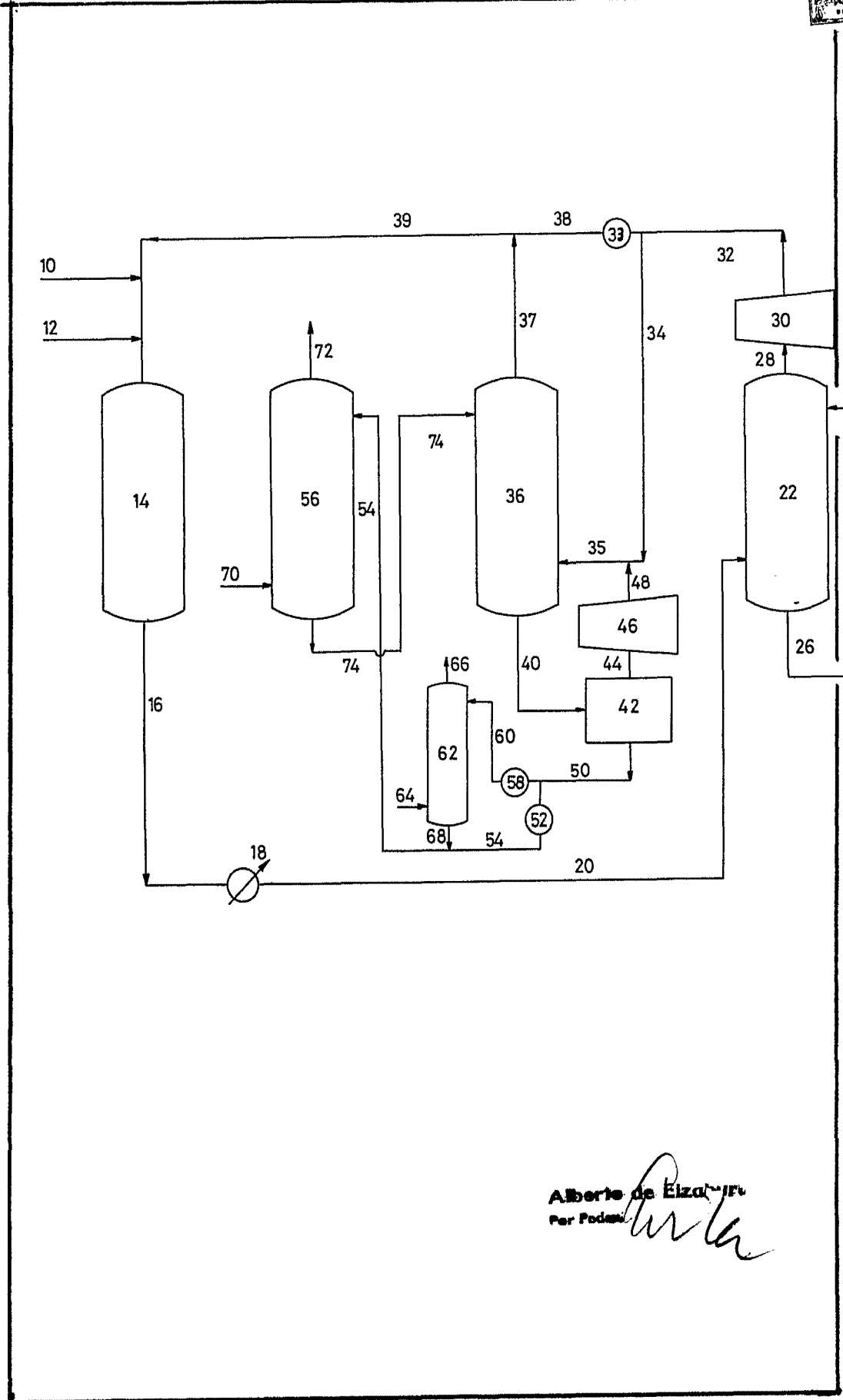
Madrid, 22 AGO. 1974

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



15.8.74
JGM/.



Alberto de Eliza
Per Podem