

22 SET. 1975

P. - 61.094

K 2081 SPA

140  
1975

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

Int. No. C 07 C

PATENTE DE INVENCION

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ALCOHOLES".

8.9.75

Esta invención se refiere a un procedimiento para producir alcoholes por hidratación de olefinas. En particular, se refiere a la producción de etanol por hidratación directa de etileno en presencia de un catalizador.

5 Los alcoholes se sintetizan comercialmente por un procedimiento de hidratación directa o de hidratación indirecta. En un procedimiento indirecto típico, la olefi  
na se absorbe primero en ácido sulfúrico; después, en una segunda etapa, se añade agua y se forma un alcohol. La hidra  
10 tación directa, por otro lado, se efectúa poniendo en contacto simultáneamente un catalizador sólido o líquido con una olefina y agua, produciendo de este modo alcohol en una sola etapa.

El uso principal del procedimiento de hidratación directa es la conversión de etileno en etanol. Según  
15 un procedimiento de hidratación directa conocido (véanse las Memorias descriptivas de Patentes de los EE.UU. 2.960.477 y Re 23.507) se produce etanol a 282°C y 70 atmósferas haciendo pasar una mezcla gaseosa de etileno de recirculación etileno de nueva aportación y agua, a través de un lecho de  
20 catalizador de celita impregnada con ácido fosfórico. Alrededor del 4 al 5% del etileno de la corriente de alimentación se convierte en alcohol en cada paso, lo que requiere por tanto una gran corriente de etileno de recirculación.  
25 El efluente del reactor se condensa parcialmente, y la fa-

se gaseosa resultante se lava con agua en un lavador de gas de recirculación a altas presiones, en el que el vapor de alcohol restante se adsorbe en el agua, mientras que la mayor parte de la olefina gaseosa no convertida y el subproducto de éter que se forma en el reactor se recirculan de nuevo al reactor. La disolución de etanol diluida reunida de la fase líquida de la etapa de lavado y la corriente de producto de condensación parcial se concentran por arrastre con vapor de agua, y después la disolución de etanol concentrada se hidrogena a baja presión, para convertir en alcohol la pequeña cantidad de impurezas de aldehído. Las pequeñas cantidades de éter y fracciones extremas ligeras de la disolución de etanol se eliminan después en forma de productos de destilación. La disolución en etanol se trata después en una etapa final de destilación, en la que se separa un azeótropo de etanol-agua (95% en vol. de etanol) en forma de una corriente secundaria altamente purificada. El azeótropo puede usarse directamente, ofrecerse para su venta o deshidratarse a 100% en vol. de etanol.

Juntamente con la reacción de hidratación de etileno con agua para formar alcohol etílico, en el reactor tienen lugar numerosas reacciones secundarias. Entre los muchos subproductos formados en la reacción están el éter dietílico, acetaldehído, crotonaldehído y alcohol butílico. Sin embargo, el producto principal es éter dietílico, que

comprende de 1 a 10% del alcohol producido. El éter dietílico producido en el reactor es más volátil que el etanol, y tiene poco valor comercial. Como la conversión de etileno tanto en etanol como en éter dietílico está limitada por un equilibrio, es posible reducir la producción neta de éter dietílico a casi cero recuperando el éter dietílico de la corriente de producto de etanol en instalaciones situadas corriente abajo, y recirculando el éter dietílico de nuevo al reactor. En la secuencia del procedimiento usual, el etanol se recupera del vapor de producto del reactor, que principalmente es etileno sin reaccionar, por enfriamiento y después lavando los vapores de producto del reactor con agua. Durante la etapa de lavado, también una pequeña porción del éter dietílico se separa con el etanol por lavado y pasa, con el producto de etanol acuoso, de la parte inferior del lavador de gas de recirculación a una etapa final de purificación. Una porción principal del éter dietílico de los vapores de producto del reactor queda con el etileno sin convertir y se recircula de la parte superior del lavador de gas de recirculación al reactor, donde el éter dietílico impide la formación de éter dietílico adicional gracias al mecanismo de la reacción de equilibrio. Aunque corrientemente se elimina con el etanol por lavado menos de cinco por ciento del éter dietílico en la corriente de producto del reactor, esta cantidad de éter dietílico

8.9.75

constituye sin embargo una importante pérdida de rendimiento si no se recircula.

5 Se han propuesto diversos métodos para la purificación del etanol. Según un procedimiento conocido (véase Memoria descriptiva de la Patente de los EE.UU. 2.648.711) se recupera alcohol exento de éter de los productos de hidratación de olefinas inyectando vapor de agua en el lavador de gas de recirculación como agente de arrastre, y haciendo funcionar el lavador de gas de recirculación en las mismas condiciones de temperatura y presión existentes en el reactor, eliminando así el éter por las cabezas del lavador del gas de recirculación juntamente con todos los hidrocarburos sin reaccionar, y recuperando el alcohol en forma de una disolución acuosa como colas de producto del lavador de gas de recirculación. La corriente de alimentación al lavador de gas de recirculación entra cerca de la zona media de la columna. Las colas del lavador de gas de recirculación se arrastran después con vapor de agua en una columna de arrastre final separada, y el alcohol purificado se recupera como producto de cabezas.

15 En el procedimiento antes citado, al menos parte de las impurezas de la corriente de alcohol se eliminan en diversas etapas fuera del sistema de reacción definiéndose el sistema de reacción como la parte del procedimiento de hidratación directa que comprende el depósito del reac-

25  
8.9.75

tor y el lavador del gas de recirculación inicial, más los calentadores, cambiadores, bombas, compresores, depósitos de vaporización súbita, y conducciones asociadas. Sin embargo, es más atractivo y económico efectuar esta eliminación dentro del sistema de reacción, especialmente cuando el alcohol bruto que se toma del lavador de gas de recirculación como corriente de colas se usa directamente como producto químico intermedio y no es esencial la destilación normal hasta alcanzar una pureza elevada.

Se ha encontrado ahora que el alcohol producido por la hidratación directa de olefinas puede purificarse de tal modo que las impurezas orgánicas producidas en el reactor pueden eliminarse dentro del sistema de reacción, y la corriente de alcohol acuoso bruto tomada de la parte de fondo del lavador de gas de recirculación puede usarse directamente como producto químico intermedio sin necesidad de destilación adicional hasta una pureza elevada.

La invención puede definirse como referente a un procedimiento para la producción de alcoholes, en el que, en una zona de reacción, se hidratan directamente olefinas en presencia de un catalizador, al menos una parte del producto de reacción se hace pasar de la zona de reacción a una zona de lavado, donde se pone en contacto con un absorbente pobre, al menos una parte de la alimentación de ole

8.9.75

fina de nueva aportación se introduce en la zona de lavado como agente de arrastre de las impurezas orgánicas, una corriente de producto líquido que contiene alcohol y una corriente de gas de cabeza se recupera de la zona de lavado, y dicha corriente de cabeza se recircula a la zona de reacción.

5

El procedimiento de la presente invención, aunque es aplicable a la recuperación de éteres y otras impurezas asociadas a la producción de diversos alcoholes por hidratación directa de olefinas, tal como en el procedimiento para convertir etileno en etanol y propileno en isopropanol, es particularmente adecuado para la recuperación de éter dietílico en la hidratación directa de etileno a etanol.

10

15

Esta invención comprende la adición de una sección de arrastre con vapor en varias etapas al diseño usual de la zona de lavado de gas de recirculación, en la que al menos una parte de la corriente de alimentación de etileno de nueva aportación, que normalmente se lleva directamente a la zona de reacción, se emplea en cambio como gas de arrastre en el lavador de gas de recirculación. En la fabricación de etanol según la invención, los vapores de la zona de reacción, que contienen etanol, etileno sin convertir, vapor de agua, éter dietílico, y otras impurezas, pasan en general a través de un refrigerante y después van

20

25

8.9.75

a la zona de lavado del gas de recirculación, entrando preferiblemente en la zona de lavado en algún punto intermedio. En una realización preferida, la corriente de producto de reacción enfriada se somete primero a una separación de

5 fases en un recipiente separador a alta presión, en el que el agua condensada y una parte del etanol se separan de la corriente de vapor. Los gases no condensados del recipiente separador, la mayor parte etileno con cantidades importantes de vapor de agua, etanol y éter dietílico, se enfrían

10 adicionalmente, preferiblemente, antes de entrar en la zona de lavado en un punto intermedio. En el procedimiento de la invención, se inyecta un absorbente pobre, por ejemplo agua, en la zona de lavado, de modo adecuado cerca de la parte superior, de modo que atraviere hacia abajo la zona

15 de lavado para absorber preferentemente el etanol. No obstante, el absorbente (agua) absorbe también una parte del éter dietílico a medida que atraviesa hacia abajo la zona de lavado. En realizaciones típicas, y para separar el

20 éter dietílico de la corriente de producto de etanol acuoso, la corriente de etileno de nueva aportación se usa como gas de arrastre, que adecuadamente entra en el lavador de gas de recirculación cerca del fondo de la columna y circula hacia arriba en contracorriente con el absorbente de grasa, separando así el éter dietílico del absorbente

25 de grasa. El gas de arrastre enriquecido en éter dietílico,

juntamente con el etileno no convertido y otros gases no absorbidos por el agua, se separan por la parte superior del lavador del gas de recirculación y se recirculan de nuevo a la zona de reacción. Las colas de la zona de lavado, que constan de una mezcla de etanol acuoso con sólo trazas de éter dietílico, se combinan después con la mezcla de etanol acuoso condensada procedente del recipiente de separación a alta presión. Esta corriente reunida, que consta de agua y aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en volumen de etanol, se usa después directamente como producto químico intermedio, o también se purifica después hasta una concentración más alta (por ej. 95% en vol.) por medios convencionales, tales como destilación, hidrogenación o tratamiento químico.

Es preferible usar la cantidad total de etileno de nueva aportación como gas de arrastre. No obstante, la invención no excluye la división de la corriente de etileno de nueva aportación, usándose una parte del etileno como gas de arrastre en el lavador de gas de recirculación, y llevándose la parte restante directamente a la zona de reacción. La porción de etileno de nueva aportación empleada como gas de arrastre es desde aproximadamente 25% a aproximadamente 100%, y preferiblemente de 75% a 100%. Esta división de la corriente de etileno permite la flexibilidad adicional de controlar el contenido de éter dietílico de

la corriente de colas del lavador de gas de recirculación en un nivel razonable, reduciendo al mismo tiempo la cantidad de vapores que tienen que recircularse de nuevo a la zona de reacción.

5                   Se consigue una comprensión más completa de la presente invención por referencia al dibujo de la Figura, que muestra una realización preferida de la invención, en la que la corriente de etileno de reposición se emplea como gas de arrastre en la hidratación directa de etileno a  
10                   etanol.

                  Se muestra en ella la zona de reacción para la conversión de la olefina en alcohol; un separador de fases para separar la mayor parte del agua; y una zona de lavado de gas de recirculación para separar el alcohol de la olefina no convertida y las impurezas. La mayor parte de las  
15                   piezas convencionales del equipo, tales como bombas, recipientes de compensación hidráulica, compresores, acumuladores y similares, se han omitido con fines de claridad.

                  Haciendo referencia al dibujo, el etileno reacciona con agua en la zona de reacción 10 para formar etanol, éter dietílico, y otros subproductos. El etanol, el etileno no convertido, vapor de agua, éter dietílico, y otros subproductos de reacción, pasan de la zona de reacción, por  
20                   la conducción 11, a un punto intermedio de la zona 12 de lavado.  
25

Se muestra también en el dibujo una realización  
opcional. En esta realización, la totalidad o parte de la  
corriente de producto de reacción pasa por las conducciones  
11 y 13 a un separador 14 a alta presión, donde el agua con-  
5 densada y una parte del etanol se separan de la corriente  
de vapores y pasan, por la conducción 15, a reunirse con  
un producto de colas 16 de la zona de lavado, comprendien-  
do por lo tanto el producto 17 de etanol bruto, que está  
esencialmente exento de éter dietílico. Los gases no con-  
10 densados, en su mayor parte etileno con cantidades importan-  
tes de agua, etanol y éter dietílico, salen del separador  
por la conducción 16, y entran en la zona de lavado en un  
punto intermedio.

Cerca de la parte superior de la zona de lava-  
15 do se inyecta, por la conducción 19, una corriente de agua  
que actúa como absorbente, y la corriente de etileno de nue-  
va aportación se inyecta por la conducción 20 cerca de la  
parte inferior de la zona de lavado, para que actúe como  
gas de arrastre. Las temperaturas típicas de la zona de  
20 lavado son de 66°C a 149°C. La zona de lavado se hace fun-  
cionar normalmente a presiones de desde 49 a 84 atmósferas.

El agua inyectada a lo largo de la conducción  
19 circula hacia abajo a través de la zona de lavado, absor-  
biendo el etanol de modo preferente y absorbiendo también  
25 al mismo tiempo algo del éter dietílico, y sale de la zona

de lavado a través de las conducciones 16 y 17 en forma del producto de etanol bruto esencialmente exento de éter dietílico. La corriente de etileno 20 de reposición inyectada cerca del fondo de la zona de lavado, fluye hacia arriba y sale de la zona de lavado a través de la conducción 21, llevando consigo la mayor parte del éter dietílico que, de otro modo, habría quedado con el producto de etanol acuoso que sale de la zona de lavado por la conducción 16.

Las cabezas de la zona de lavado que contienen etileno, vapor de agua, éter dietílico, y otras impurezas, salen de la zona de lavado por la conducción 21 y se ponen en contacto con agua a lo largo de la conducción 22 antes de entrar en la zona de reacción. En la realización alternativa de la invención en la que la corriente de etileno de nueva aportación de reposición se divide en dos corrientes separadas, la parte del etileno de nueva aportación que no se usa como gas de arrastre se añade a la corriente reunida de cabezas de la zona de lavado y a la corriente de agua por la conducción 23, antes de entrar en la zona de reacción.

#### Ejemplo 1

En un reactor para la hidratación directa de etileno se introdujo una corriente de alimentación a una temperatura de 95°C. La corriente de alimentación constaba de una corriente de recirculación del procedimiento reu-

nida con una corriente de agua de reposición, y comprendía 877 moles de etileno, 60,9 moles de éter dietílico, 2,5 moles de etanol, y aproximadamente 350 moles de agua.

5 El reactor, que contenía un catalizador de ácido fosfórico adsorbido sobre un soporte de sílice, se hizo funcionar a una temperatura de 257°C y una presión de 71 atmósferas manométricas.

10 El efluente del reactor, que comprendía 803 moles de etileno, 61 moles de éter dietílico, 59 moles de etanol y 268 moles de agua, se enfrió a una temperatura de 35°C y después se introdujo en un lavador de gas en un punto intermedio del mismo. El lavador de gas se hizo funcionar a una temperatura de 77-79°C y una presión de 69 atmósferas manométricas. Cerca de la parte superior del lavador se  
15 introdujeron 185 moles de agua de lavado, y cerca del fondo, 77 moles de etileno de reposición. Los gases de cabeza recuperados del lavador se recircularon al reactor como se ha dicho anteriormente. La corriente de colas líquida del lavador comprendía 3 moles de etileno, 0,1 mol de éter dietílico, 56,5 moles de etanol y 443 moles de agua. Si se  
20 desea, esta corriente puede purificarse más posteriormente.

#### Ejemplo 2

25 En un experimento similar, unos 1100 a 1300 moles de cabezas de la zona de lavado se reunieron con agua de reposición y se introdujeron en la zona de reacción. Las

cabezas de la zona de lavado contenían unos 800 a 1000 moles de etileno, 70 a 100 moles de éter dietílico, constando el resto de pequeñas cantidades de etanol, agua y otros compuestos orgánicos. En la zona de reacción, el etileno y el agua reaccionaron en presencia de un catalizador de ácido fosfórico adsorbido sobre un soporte inerte, formando etanol y éter dietílico. La corriente de colas de la zona de reacción se enfrió y entró en la zona de lavado en un punto intermedio. Cerca de la parte superior de la zona de lavado se introdujo agua para que actuara como absorbente, y unos 100 moles de etileno de nueva aportación de reposición se inyectaron cerca del fondo de la zona de lavado, para que actuaran como gas de arrastre. El producto de etanol bruto resultante descargado de la zona de lavado como corriente de producto de colas, tenía un contenido de éter dietílico de menos de 0,02 moles % y un contenido de etanol de aproximadamente 10 a 12 moles %.

#### Ejemplo comparativo

Se repitieron los experimentos descritos en los Ejemplos anteriores, excepto en que toda la corriente de etileno de reposición se inyectó directamente en la zona de reacción juntamente con las cabezas de la zona de lavado, en lugar de inyectar la corriente de etileno de reposición directamente en la zona de lavado. Además, las colas de la zona de reacción se inyectaron en la zona de la-

vado cerca del fondo de la misma, en lugar de en un punto intermedio. El producto de etanol bruto que salía de la zona de lavado contenía aproximadamente 1 mol % de éter dietílico y entre 10 y 12 moles % de etanol.

5                   Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 23 de Septiembre de 1974, bajo el Nº 508.030, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

15

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:

20

1ª. Un procedimiento de producción de alcoholes, en el que, en una zona de reacción, se hidratan olefinas directamente en presencia de un catalizador, al menos una parte del producto de reacción se hace pasar de la zona de reacción a una zona de lavado en la que se pone en contacto con un absorbente pobre, al menos una parte de la

25

8.9.75

alimentación de olefina de nueva aportación se introduce en la zona de lavado como agente de arrastre de las impurezas orgánicas, se recuperan una corriente de producto líquida que contiene alcohol y una corriente gaseosa de cabezas de la zona de lavado, y dicha corriente de cabezas se recircula a la zona de reacción.

5

2ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se produce etanol por hidratación directa de etileno.

10

3ª. Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que al menos una parte del producto de reacción se hace pasar primero a un separador, del que se recuperan una corriente de colas que contiene agua y alcohol condensados y una corriente de gas no condensado como cabezas, introduciéndose dicha corriente gaseosa de cabeza en la zona de lavado.

15

4ª. Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que los gases no condensados se someten a enfriamiento antes de introducirse en la zona de lavado.

20

5ª. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la corriente de producto de reacción, o parte de ella, se introduce en un punto intermedio de la zona de lavado.

25

6ª. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el absorbente po-

8.9.75

bre es agua.

7ª. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el absorbente pobre se introduce por la parte superior, o cerca de ella, de la zona de lavado, y alimentación de olefina de nueva aportación por la sección inferior de esa zona.

8ª. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que se introduce de 25 a 100% de la alimentación de olefina de nueva aportación en la zona de lavado.

9ª. Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que se introduce del 75 al 100% de la alimentación de olefina de nueva aportación en la zona de lavado.

10ª. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que se aplican temperaturas del intervalo de 66 a 149°C y presiones de 49 a 84 atmósferas en la zona de lavado.

11ª. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 10ª, en el que la corriente de colas que contiene agua y alcohol condensados procedente del separador se reúne con la corriente de colas de la zona de lavado.

12ª. UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ALCOHOLES.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 22 SET. 1975

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Per Roda

10

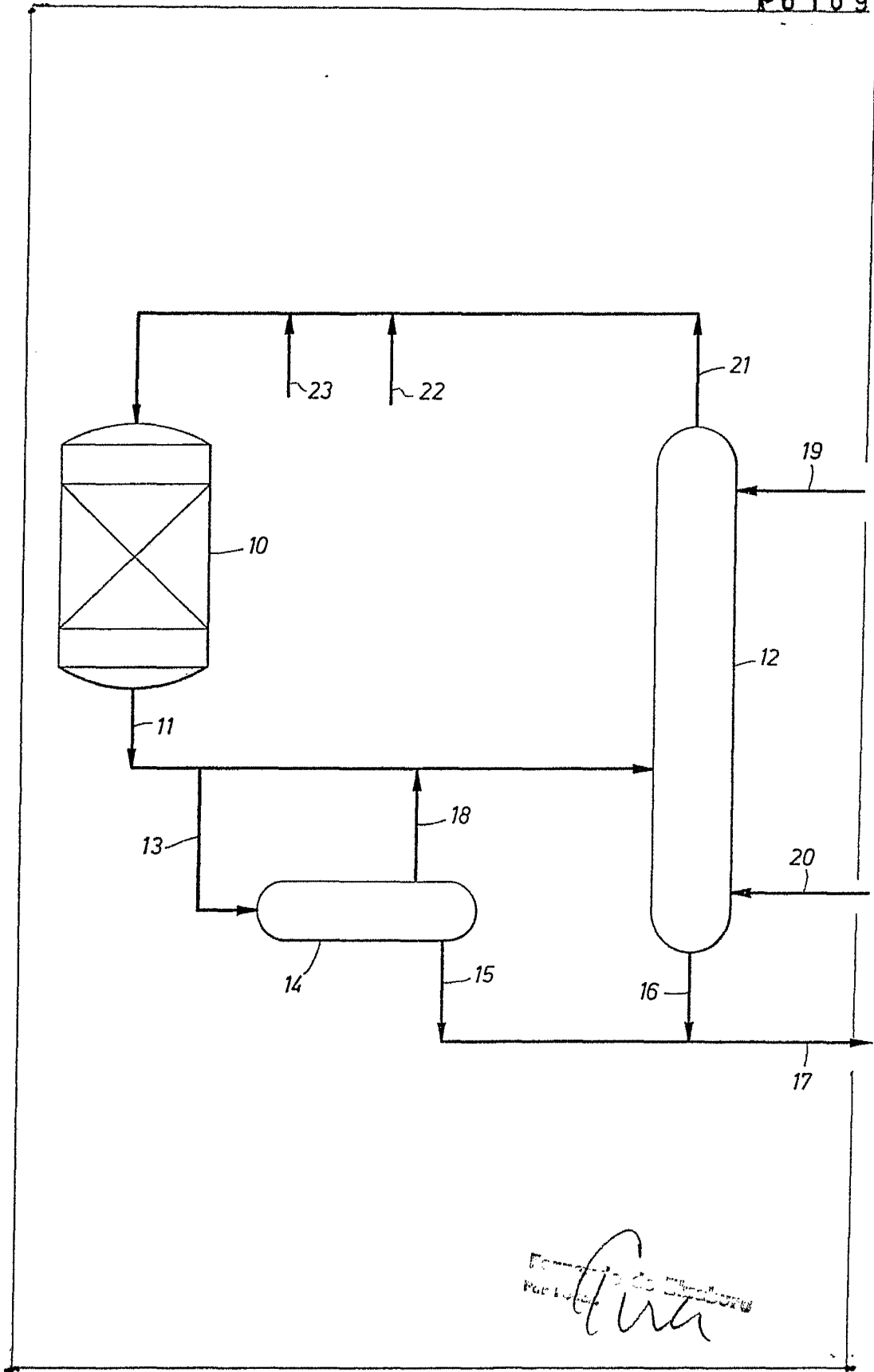
15

20

25

8.9.75

J.E.P.



Formule de la Société  
P. 1094  
*[Signature]*