




ESPAÑA

19 ES	11 21	NÚMERO 449924	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 6-7-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NÚMERO 25169 A/75	32 FECHA 8-7-1975	33 PAIS ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "METODO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS CARBONILICOS" 		
71 SOLICITANTE (S) SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana. 31 MAR. 1977		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.		
72 INVENTOR (ES) Carlo RESCALLI y Antonio PACIFICO		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La presente invención se refiere a un método para la preparación de productos carbonílicos, particularmente a partir de corrientes hidrocarbúricas procedentes de instalaciones de piroescisión con vapor (craqueo con vapor).

5 Más particularmente, la presente invención se refiere a un método para la preparación de productos carbonílicos empleando los compuestos acetilénicos contenidos en las corrientes hidrocarbúricas procedentes del craqueo con vapor.

10 Más particularmente todavía, la presente invención se refiere a un método para la preparación de:

1 - acetaldehído empleando el acetileno contenido en la corriente C_2 procedente del craqueo con vapor;

2 - acetona empleando el propino contenido en la corriente C_3 procedente del craqueo con vapor;

15 Las cantidades de acetileno (C_2^{\equiv}) y de propino (C_3^{\equiv}) en la corriente C_2 (etileno, etano, acetileno) y C_3 (propileno, propano, propino) varían notablemente según las condiciones de marcha del craqueo con vapor (tipo de carga, temperatura de trabajo, etc.). Sin embargo, razonablemente puede estimarse que en promedio la producción de los dos susodichos compuestos acetilénicos sea igual al 4 % del etileno producido; puede por tanto contarse con disponer de aproximadamente 20.000 toneladas/año de $C_2^{\equiv} + C_3^{\equiv}$ en una instalación clásica para la producción de etileno (500.000 toneladas/año de capacidad).

25 Por otra parte, el acetileno y el propino comportan problemas de purificación no despreciables en la recupera-

ción del etileno y del propileno, ya que los niveles de estos compuestos acetilénicos deben quedar reducidos normalmente a pocas décimas de ppm e incluso menos en las susodichas corrientes olefínicas.

5 Actualmente, esta reducción se efectúa mediante hidrogenación selectiva, lo cual implica pérdidas de etileno y propileno más o menos considerables como consecuencia del nivel de compuestos acetilénicos existente al final de la operación.

10 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que es posible recuperar los compuestos acetilénicos contenidos en corrientes obtenidas de instalaciones de craqueo con vapor en forma de carbonilos sin tener por tanto que recurrir a su hidrogenación selectiva para purificar dichas corrientes obtenidas del craqueo con vapor.

15 Una finalidad de la presente invención consiste en proporcionar un método para la preparación de productos carbonílicos a partir de corrientes hidrocarbúricas procedentes de instalaciones de craqueo con vapor.

20 Otras finalidades de la presente invención resultarán evidentes de la siguiente descripción.

El método objeto de la presente invención consiste:

1 - en adicionar a los compuestos acetilénicos, en una primera zona de reacción, un alcohol, particularmente
25 metanol o etanol, en presencia de una resina intercambiadora de iones ácida, los centros activos de la cual hayan sido totalmente intercambiados con iones de mercurio (Hg^{++}) y con iones de metales alcalinos o alcalino-

térreos ($\text{Me}^{\text{n}+}$);

- 2 - en separar el viniléter y/o el gem-diéter formados mediante una operación de rectificación del resto de la corriente hidrocarbúrica;
- 5 3 - en hidrolizar el viniléter y/o el gem-diéter así obtenidos en presencia de una resina intercambiadora de iones ácida en un segundo reactor;
- 4 - en separar el producto carbonílico obtenido mediante una operación de rectificación.

10 Con referencia al dibujo adjunto se describirá a continuación una forma de realización particular del método objeto de la presente invención.

De acuerdo con dicha forma de realización:

- 15 - la corriente hidrocarbúrica 1 (fracción C_2 ó C_3) es enviada juntamente con una corriente de alcohol 2 al reactor 3;
- la corriente efluente 4 del reactor es sometida a simple rectificación en 5 a fin de separar por el fondo 6 el producto de adición formado, mientras que por la porción superior 7 se descargan los hidrocarburos y eventualmente el alcohol no reaccionado;
- 20 - a la corriente 6 se adiciona agua 8 y después se envía el todo al reactor de hidrólisis 9;
- el producto efluente de 9 es enviado a la columna de rectificación 10, de la porción superior 11 de la cual se recupera el producto carbonílico (acetaldehído o acetona según la fracción alimentada al ciclo), mientras que por el fondo 12 se descarga el agua en exceso enviada al propio reactor de hidrólisis. Esta corriente contiene
- 25

también el alcohol obtenido de la hidrólisis;

- la corriente hidrocarbúrica 7 es enviada a una columna de lavado gas-líquido 14 para la eliminación del alcohol no reaccionado eventualmente presente en la misma (se utiliza a tal fin agua alimentada por el conducto 13);
- la corriente hidrocarbúrica 16 que sale de la columna 14 es enviada a las sucesivas etapas de purificación previstas para la fracción hidrocarbúrica en cuestión (por ejemplo separación olefinas-compuestos saturados). La corriente 15 (sustancialmente agua + alcohol) puede ser eventualmente enviada a la columna 17 para la recuperación del alcohol contenido en la misma;
- la corriente 12 es enviada a la columna de rectificación 17, de la parte superior de la cual se recupera el alcohol 18 empleado en la reacción de adición (reciclado al conducto 2), mientras que por el fondo 19 se descarga el agua (reciclada al conducto 8).

En ambos reactores puede elegirse, como resina intercambiadora de iones ácida, una cualquiera de las resinas disponibles en el comercio, pero es preferible emplear una resina que contenga grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) o carboxílicos ($-\text{COOH}$).

Aun más particularmente, la resina puede poseer una matriz poliestirénica, polifenólica o acrílica.

Los iones mercurícos y los iones de los metales alcalinos o alcalinotérreos (particularmente Na, K, Li, Ca, Ba, Sr) pueden ser adicionados a la resina empleada en el primer reactor (eterificación) como sales; los iones de los metales

alcalinos o alcalinotérreos pueden ser adicionados también en forma de hidróxidos. El contenido de iones Hg^{++} de la propia resina puede ser inferior al contenido de iones Me^{n+} ; es preferible, en particular, que se adicionen primeramente los iones Me^{n+} y después los iones Hg^{++} , y es también preferible que durante la operación se empleen soluciones acuosas y que la resina sea sucesivamente deshidratada mediante lavado con metanol, etanol, o en general con el alcohol empleado sucesivamente en la reacción.

La reacción de adición puede efectuarse en un amplio campo de temperaturas y presiones; se opera ventajosamente entre $-20^{\circ}C$ y $80^{\circ}C$ y todavía más ventajosamente entre $10^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$, a una presión elegida de tal modo que, a la temperatura de reacción, se mantengan en fase líquida o en fase gaseosa las corrientes hidrocarbúricas en cuestión (según la conveniencia de tratar dichas corrientes en fase vapor o en fase líquida).

Operando en fase líquida, la velocidad espacial (LHSV) de la reacción está comprendida entre 1 y 50 (cc/h. g). Resulta conveniente operar en presencia de un exceso estequiométrico del alcohol respecto al compuesto acetilénico; en la práctica es conveniente operar con una relación molar (alcohol)/(compuestos acetilénicos) = 2,1.

La resina empleada en el segundo reactor (hidratación) es simplemente activada antes de su empleo con soluciones acuosas ácidas, generalmente de ácido acético.

La hidratación puede efectuarse en un amplio campo de

temperaturas y presiones; se opera ventajosamente entre 0°C y 100°C y todavía más ventajosamente entre 20°C y 80°C, a una presión elegida de tal modo que, a la temperatura de reacción, se mantenga preferentemente en fase líquida la corriente en cuestión. Operando en fase líquida, la velocidad espacial (LHSV) de la reacción está comprendida entre 0,5 y 20 (cc/h. g). Resulta conveniente operar en presencia de un exceso de agua; en la práctica es conveniente operar con una relación molar agua/éter ≥ 2 .

A continuación se expone un ejemplo con la finalidad de mejor ilustrar la invención sin limitarla empero en modo alguno.

EJEMPLO

La resina empleada en el reactor en el cual se efectúa la adición del alcohol se prepara como sigue:

98 g de resina ácida tipo Amberlyst 15, conteniendo grupos ácidos de tipo $-\text{SO}_3\text{H}$, se tratan con 2 litros de una solución acuosa al 10 % en peso de NaOH; se mantiene bajo agitación durante 1 hora y después se filtra y se lava la resina con agua destilada hasta una reacción neutra. Después se trata la misma con 300 cc de una solución acuosa, acidificada mediante ácido acético, conteniendo 2 g de Hg^{++} (como acetato de mercurio); se mantiene bajo agitación durante 24 horas, luego se filtra bajo vacío y se lava repetidamente con etanol anhidro.

La resina empleada en el segundo reactor se prepara como sigue:

100 g de resina ácida tipo Amberlyst 15 se tratan con

se recupera, exento de etanol (≤ 10 ppm), todo el propileno alimentado por 1, mientras que por el fondo (conducto 15) se descarga una solución acuosa de etanol. El reactor de hidrólisis 9 opera a 70°C y a $P = 20$ atmósferas.

5 La corriente efluente del mismo reactor es enviada a las dos columnas de rectificación convencionales 10 y 17, las cuales operan bajo las siguientes condiciones:

	<u>columna 10</u>	<u>columna 17</u>
Presión de cabeza	atmosférica	atmosférica
10 L/D (relación de reflujo)	10	5
Platos	40	50

Por la parte superior de la primera columna (conducto 11) se descargan $\sim 5,8$ g/h de acetona, mientras que por la parte superior de la segunda columna (conducto 18) se descargan 9,7 g/h de etanol (conteniendo \sim el 5 % en peso de agua); la corriente 19 descargada por el fondo, constituida esencialmente por agua, es reciclada al reactor de esterificación 9.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 25169 A/75, depositada en Italia en 8 de Julio de 1975, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1^a.- Método para la preparación de productos carbonílicos, particularmente a partir de compuestos acetilénicos contenidos en las corrientes hidrocarbúricas procedentes de instalaciones de piroescisión con vapor, caracterizado porque a los compuestos acetilénicos se adiciona, en una primera zona de reacción, un alcohol en presencia de una resina intercambiadora de iones ácida, los centros ácidos de la cual han sido totalmente intercambiados con iones de mercurio y iones de metales alcalinos o alcalinotérreos; el producto formado se separa mediante una operación de rectificación del resto de la corriente hidrocarbúrica; el mismo es sucesivamente hidrolizado a un compuesto carbonílico en un segundo reactor en presencia de una resina intercambiadora de iones ácida; y el producto carbonílico así obtenido es después separado mediante operaciones de rectificación.

2^a.- Método según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como compuesto acetilénico se elige el propino y como corriente hidrocarbúrica procedente de las instalaciones de piroescisión con vapor se elige la corriente C₃, conteniendo propileno, propano, propino.

3^a.- Método según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como compuesto acetilénico se elige el acetileno y como corriente hidrocarbúrica procedente de las instalaciones de piroescisión con vapor se elige la corriente C₂, conteniendo etileno, etano, acetileno.

4^a.- Método según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el alcohol se elige entre metanol y etanol.

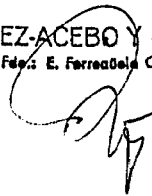
5^a.- Método según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el metanol alcalino y alcalinotérreo se elige entre Na, K, Li, Ca, Ba, Sr.

6^a.- METODO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS CARBONILICOS,
5 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 6 de Julio de 1976.

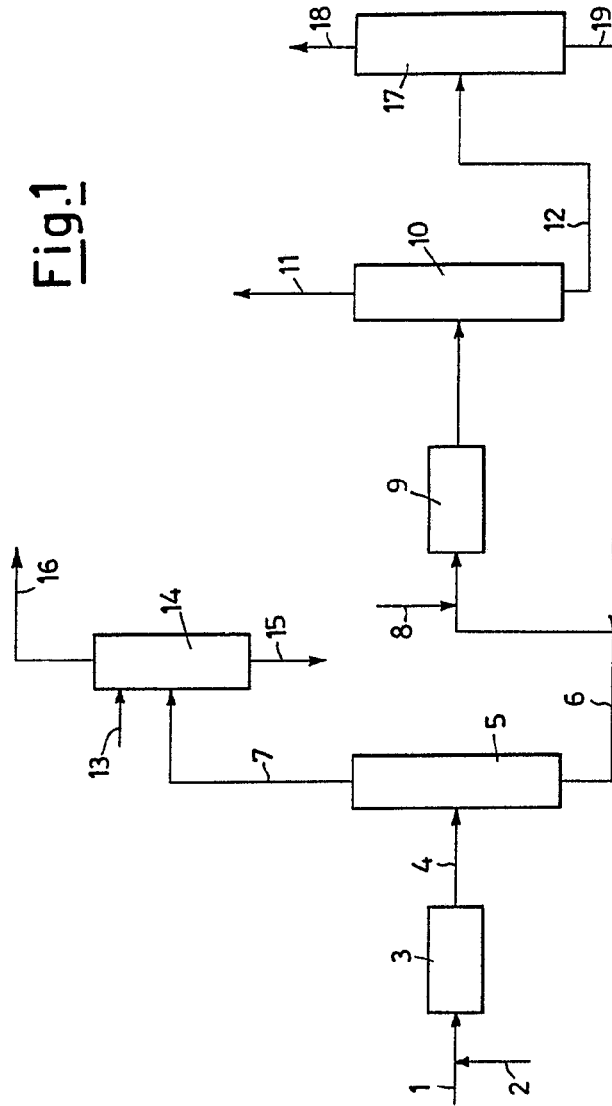
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
P. P. Ferrn: E. FerrnColón

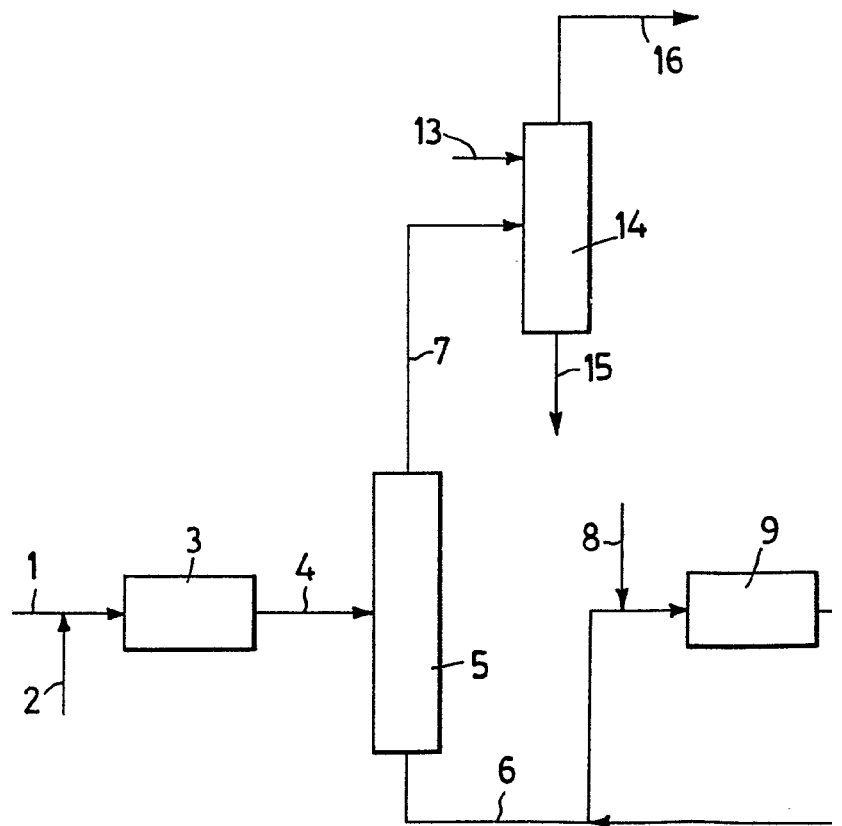


ESQUEMA

Fig.1

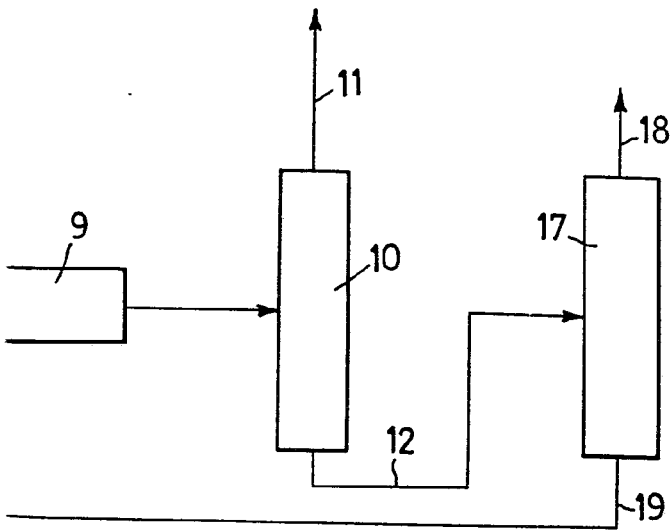


BARCELONA, 6 de Julio de 1976
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.



ESQUEMA

Fig.1



BARCELONA, 6 de Julio de 1976
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.