



2 JUN. 1978
CONCEDIDA

U.30297 OPC
19 ES 11 21 464375 10 A1
22 FECHA DE PRESENTACION
17-11-1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 29386 A/76	32 FECHA 17-11-1976	33 PAIS ITALIA
--	------------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GLICOLES ETILENICOS DE ALTA PUREZA"

71 SOLICITANTE (S)
SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

72 INVENTOR (ES)
Alberto PAGGINI, Ugo ROMANO, Donato FURLONE,
Domenico SANFILIPPO

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

UNE A.4 MOD. 3108

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de glicoles etilénicos de alta pureza.

Según la técnica conocida, los glicoles etilénicos se producen industrialmente según un procedimiento de dos etapas. La primera etapa consiste en la producción de óxido de etileno, en la cual se efectúa la oxidación catalítica del etileno en presencia de aire o de oxígeno. La segunda etapa consiste en la hidratación a glicoles del óxido de etileno preparado en la etapa precedente.

En la reacción de oxidación del etileno se producen, además del óxido de etileno, del anhídrido carbónico y del agua, también pequeñas cantidades de impurezas conteniendo oxígeno, tales como por ejemplo CH_3CHO , HCHO y otros aldehidos y compuestos oxigenados. Estos compuestos, juntamente con otros formados en la parte de purificación y recuperación, se encuentran repartidos en las diversas corrientes, líquidas o gaseosas, del ciclo de recuperación y purificación hasta hallarse tanto en el óxido de etileno producido como en las aguas de la instalación.

Las aguas de la instalación contienen, además de estos subproductos no deseados, también una cantidad no despreciable de monoetilenglicol.

En la sucesiva etapa, de producción de los glicoles, el óxido de etileno es mezclado con agua, a concentración y pH adecuados, y después tratado a temperaturas de aproximadamente $100\div 200^\circ\text{C}$, obteniéndose así la hidratación del óxido de etileno y los glicoles. Los glicoles producidos son después separados del exceso de agua y sometidos a operaciones

de purificación y a la rectificación final.

Se obtendrían considerables ventajas si fuera posible utilizar para la hidratación del óxido de etileno las mismas aguas producidas en la etapa de producción del óxido de etileno.

Tales aguas, si fueran utilizadas, no precisarían ser tratadas en las instalaciones de depuración antes de su descarga, se obtendría un consumo de agua de proceso menor o directamente nulo para la reacción de hidratación, y, finalmente, se conseguiría la recuperación del glicol contenido en las aguas procedentes de la primera etapa, con el consiguiente aumento del rendimiento global del 2 al 5 %.

Estos hechos se traducirían en una considerable ventaja en la producción de los glicoles.

Las impurezas oxigenadas, tanto procedentes de las aguas de la instalación de óxido de etileno como contenidas en el propio óxido, están constituidas, además de por los aldehidos citados, también por compuestos con otros coeficientes de extinción U.V. y contaminan el monoetilenglicol terminado que presenta altos valores de absorción al U.V.; estos altos valores no satisfacen las especificaciones más rigurosas para el empleo en fibras.

En la técnica conocida, numerosos autores proponen para este problema soluciones complejas y costosas, tales como por ejemplo el uso de carbones activos o de resinas intercambiadoras que complican notablemente el ciclo de purificación.

Estas soluciones no han alcanzado hasta ahora el nivel

de empleo industrial, y en las actuales instalaciones que funcionan para la producción de glicoles de alta pureza las aguas de la etapa de producción del óxido de etileno son descargadas del ciclo, mientras que para la hidratación del óxido se alimenta agua de notable pureza, tal como por ejemplo agua desmineralizada, para la reposición de las aguas.

La presente invención permite emplear, para la hidratación del óxido de etileno a glicol, las mismas aguas producidas en la preparación del óxido de etileno sin que se presenten, sin embargo, los inconvenientes previamente citados.

La presente invención consiste en la adición de borohidruros de metales alcalinos a las aguas glicólicas de la instalación.

Esta adición puede efectuarse antes y/o después de la mezcla de dichas aguas con el óxido de etileno.

Los borohidruros de metales alcalinos pueden utilizarse tanto en forma de sólidos como en forma de soluciones estabilizadas.

Actualmente, el borohidruro más adecuado desde el punto de vista económico es el borohidruro de sodio (Na BH_4).

El borohidruro de sodio en solución acuosa tiende, sin embargo, a descomponerse en H_2 y Na BO_2 ; tal fenómeno resulta favorecido por la temperatura y desacelerado por altos valores de pH. Actualmente, el Na BH_4 es conservado ya sea en forma de sólido pulverulento o bien en forma de solución acuosa estabilizada con sosa cáustica a razón

de una relación en peso de aproximadamente 3 veces entre sosa y borohidruro. Una típica composición comercial es la siguiente:

	Na	B	H ₄	12 % en peso
5.	Na	OH		38 % en peso
	H ₂ O			50 % en peso

La siguiente tabla indica las velocidades de descomposición de soluciones de Na BH₄.

	SOLUCION			T°C	pH	Descomposición en el tiempo
10	NaBH ₄	NaOH	H ₂ O			
	0,4	3,8	resto	24	14	~ 1 % después de 24 ^h
	0,4	3,8	resto	47	14	~ 16 % después de 24 ^h
	12	38	resto	25	14	~ 0 después de 24 ^h
	0,009	0,029	resto	150	11,5	100 % después ~ 45"
15	0,017	0,055	resto	150	11,8	100 % después ~ 60"
	0,009	0,029	resto	80	11,5	100 % después ~ 2 ^h

Un aspecto sorprendente de la invención consiste en el hecho de que la reducción de los compuestos oxigenados se realiza hasta un nivel de pocas ppm empleando cantidades de Na BH₄ casi estequiométricas respecto a los compuestos que deban reducirse, operando a las mismas temperaturas del proceso de hidratación (40 ÷ 200°C) y a un pH incluso inferior a 12.

El glicol obtenido, tratando las aguas glicólicas de la instalación con Na BH₄, presenta bajos valores de absorción U.V. y entra en las especificaciones más severas prescrites para el empleo en la producción de fibras.

Además de las notables ventajas obtenidas por el empleo

de las aguas de la etapa de producción del óxido de etileno para la hidratación del mismo a glicoles, que ya se han descrito más arriba, la presente invención permite otras mejoras en la tecnología en general de producción de los glicoles. El óxido de etileno que deba enviarse para la producción de los glicoles no requiere los tratamientos de purificación final, con los consiguientes ahorros en los costos de instalación y de funcionamiento. Además de ello, en la rectificación bajo vacío del monoetilenglicol pueden emplearse relaciones de reflujo inferiores.

Dado que las tecnologías industriales de producción del glicol presentan diversos esquemas de proceso, no pueden indicarse a priori los puntos preferidos de la realización de la invención.

Sin embargo, cualquier experto en la materia puede fácilmente individualizar las modalidades de realización de la invención disponiendo del esquema de proceso de una de las tecnologías industriales para la producción de los glicoles.

Para una mejor exposición de las ventajas y de las modalidades de la presente invención, a continuación se indican algunos ejemplos de la misma; a título de ejemplo no limitativo.

EJEMPLO 1

En una instalación industrial para la producción de glicoles se alimentan óxido de etileno de elevada pureza (contenido de aldehidos 20 ppm expresadas como acetaldehido) así como aguas constituidas por el 37 % de agua de reciclado y por el 63 % de agua desmineralizada. Después de hidrata-

ción y separación de las aguas en exceso, el monoetilenglicol es separado y rectificado bajo vacío. El monoetilenglicol presenta valores de absorción U.V. de 0,04 a 220 m μ y de 0,005 a 260 m μ . El producto satisface las especificaciones más severas para el empleo en fibras.

EJEMPLO 2

En una instalación industrial para la producción de glicoles se alimentan óxido de etileno de elevada pureza (contenido de aldehidos 20 ppm expresadas como acetaldehido) así como aguas constituidas por el 37 % de aguas de reciclado y por el 63 % de aguas procedentes de la instalación de óxido de etileno. Después de hidratación y separación de las aguas en exceso, el monoetilenglicol es separado y rectificado bajo vacío. El monoetilenglicol presenta valores de absorción U.V. de 0,20 a 220 m μ y de 0,40 a 260 m μ . El rendimiento de monoetilenglicol respecto al etileno empleado aumenta en un 3,3 % respecto al Ejemplo 1. El monoetilenglicol producido no satisface las especificaciones más severas para el empleo en fibras.

EJEMPLO 3

Al mismo producto de hidratación obtenido según las condiciones del Ejemplo 2 se adiciona, a 150°C, solución de sodio borohidruro a razón de 40 cm³ por m³ de efluente; dicha solución está compuesta por el 12 % en peso de Na BH₄, por el 38 % en peso de Na OH y por agua.

Después de las operaciones de separación y purificación, los valores de absorción U.V. del monoetilenglicol producido son de 0,05 a 220m μ y de 0,020 a 260 m μ . El

monoetilenglicol satisface las especificaciones más severas para el empleo en fibras.

EJEMPLO 4

5 En una instalación industrial para la producción de glicoles se alimentan óxido de etileno no purificado (contenido de aldehidos $\gt 400$ ppm expresadas como acetaldehido) así como aguas constituidas por el 37 % de aguas de reciclado y por el 63 % de aguas procedentes de la instalación de óxido de etileno. Después de hidratación, separación de
10 las aguas en exceso y purificación, el monoetilenglicol producido presenta valores de absorción U.V. de 0,40 a 220 $m\mu$ y de 0,60 a 260 $m\mu$.

El producto no resulta apto para el empleo en fibras.

15 El rendimiento de monoetilenglicol respecto al etileno empleado aumenta en un 4,2 % respecto al Ejemplo 1.

EJEMPLO 5

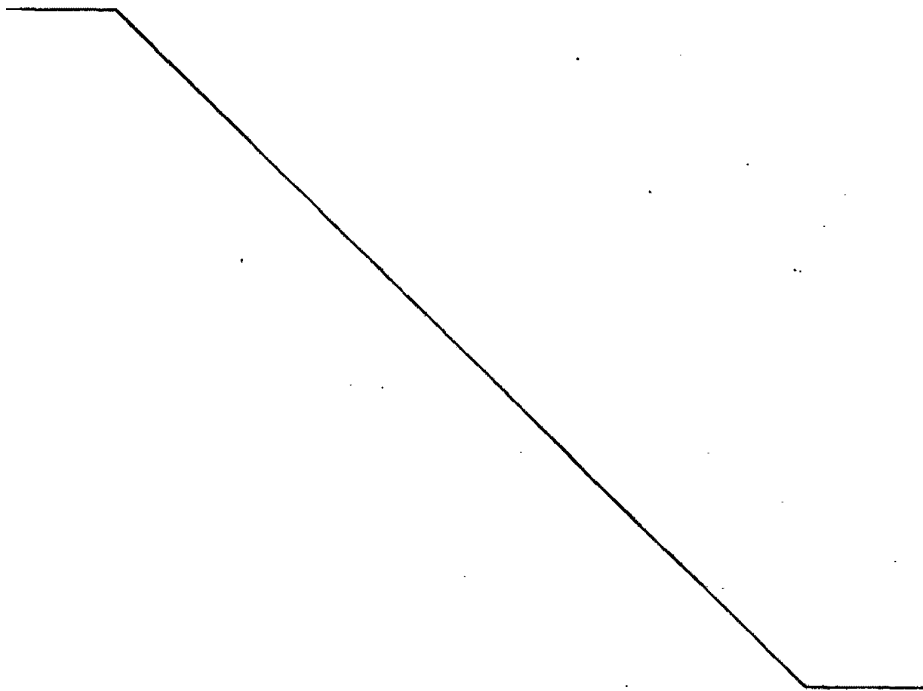
Al mismo efluente de reacción del Ejemplo 4 se adiciona solución de borohidruro indicada en el Ejemplo 3 a razón de 90 cm^3 por m^3 . Los valores de absorción U.V.
20 del monoetilenglicol purificado son de 0,12 a 220 $m\mu$ y 0,025 a 260 $m\mu$. El monoetilenglicol es plenamente apto para el empleo en fibras. El rendimiento de monoetilenglicol respecto al etileno empleado aumenta en un 4,2 % respecto al Ejemplo 1.

25 EJEMPLO 6

Operando con la carga indicada en el Ejemplo 2, pero adicionando a las aguas procedentes de la instalación de óxido de etileno a 60°C la solución de sodio borohidruro

indicada en el Ejemplo 3 a razón de 40 cm^3 por m^3 , se obtienen aproximadamente los mismos valores de absorción U.V. que en el Ejemplo 1, con un ahorro de sodio borohidruro respecto al Ejemplo 3 de aproximadamente el 40 %.

5 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
10 la descrita en la Solicitud de Patente Nº 29386 A/76, depositada en Italia en 17 de Noviembre de 1976, 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
15 en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la producción de glicoles etilénicos de alta pureza, particularmente con bajos valores de absorción U.V. y a partir de óxido de etileno, caracterizado porque para la hidratación del óxido de etileno se emplean las aguas producidas en la instalación de óxido de etileno que precede y se tratan las aguas glicólicas con borohidruros alcalinos.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el tratamiento con borohidruro alcalino de las aguas glicólicas se lleva a cabo antes y/o después de la mezcla de las mismas con el óxido de etileno de alimentación.


3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como borohidruro alcalino se elige borohidruro de sodio.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento de las soluciones glicólicas se efectúa después de la reacción de hidratación.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 40 y 200°C y con un pH alcalino, preferiblemente comprendido entre 9 y 12.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la instalación de producción de glicoles es alimentada con óxido de etileno no purificado.

7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad de borohidruros alcalinos empleada se elige próxima a la cantidad estequiomé-



trica requerida por los compuestos oxigenados que deban eliminarse, y preferiblemente de 1 a 3 veces la cantidad estequiométrica requerida.

5 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, particularmente para la eliminación de los compuestos orgánicos oxigenados contenidos en soluciones acuosas, caracterizado porque dichas soluciones son tratadas con borohidruros alcalinos con un pH entre 10 y 12.

10 9ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE GLICOLES ETILENICOS DE ALTA PUREZA, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 17 de Noviembre de 1977.

SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.
J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO
p. p. Fdo. J. M. Valentin-Fernandez

Valentin

Rg