



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 748**

51 Int. Cl.:  
**C07D 301/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08708055 .2**

96 Fecha de presentación : **22.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2121646**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Procesos para la producción de óxido de etileno y etilenglicol.**

30 Prioridad: **22.01.2007 EP 07250250**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.06.2011**

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V.  
Carel van Bylandtlaan 30  
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es: **Rekers, Dominicus Maria y  
Smaardijk, Abraham Adriaan**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 360 748 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 360 748 T3

## DESCRIPCIÓN

Procesos para la producción de óxido de etileno y etilenglicol.

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de óxido de etileno y a un proceso para la producción de etilenglicol.

### 10 **Antecedentes de la invención**

15 El óxido de etileno se usa como intermedio químico, principalmente para la producción de etilenglicoles, pero también para la producción de etoxilatos, etanolaminas, disolventes y glicoléteres. Se produce mediante la oxidación directa de etileno con oxígeno o aire. Se pasan etileno y oxígeno sobre un catalizador de óxido de plata, típicamente a presiones de 1.000-3.000 kPa y temperaturas de 200-300°C. La reacción es exotérmica y un reactor típico consiste en grandes haces de varios miles de tubos que se empaquetan con catalizador. Un refrigerante rodea los tubos del reactor, eliminando el calor de reacción y permitiendo el control de la temperatura.

20 La corriente de producto del reactor de óxido de etileno se suministra a un absorbedor de óxido de etileno. El absorbedor tiene una sección de enfriamiento rápido inicial en la que la corriente de producto se pone en contacto con una corriente de enfriamiento rápido acuosa enfriada recirculante y se añade continuamente una disolución básica a la corriente de enfriamiento rápido recirculante. Dicha sección de enfriamiento rápido se describe en el documento US 4.822.926. Se dice que la corriente de enfriamiento rápido acuosa neutraliza compuestos ácidos tales como ácido acético y ácido fórmico, que pueden haberse formado en el reactor. Se describe otra sección de enfriamiento rápido en el documento US 5.336.791.

25 La corriente de gas pasa desde la sección de enfriamiento rápido a la sección principal del absorbedor de óxido de etileno, en que se lava con agua para recuperar el óxido de etileno. La corriente de agua resultante, que es rica en óxido de etileno, se designa como absorbente enriquecido y se envía a un extractor de óxido de etileno. En el extractor de óxido de etileno, se extrae el óxido de etileno y se envía una corriente de óxido de etileno concentrado a procesos de acabado de óxido de etileno tales como condensación, destilación y reabsorción. Los líquidos restantes, designados como absorbente empobrecido, se reciclan al absorbedor de óxido de etileno.

30 El óxido de etileno de alta pureza puede enfriarse, almacenarse y transportarse a los clientes. Como alternativa, el óxido de etileno producido en planta puede encaminarse a una unidad de etilenglicol. El etilenglicol se fabrica típicamente haciendo reaccionar óxido de etileno con un exceso de agua, típicamente a temperaturas de 150-250°C. En estas condiciones, las velocidades de reacción son rápidas y no se requiere catalizador.

35 La reacción de óxido de etileno con agua produce típicamente una corriente de producto de glicol consistente en casi un 90% en peso de monoetilenglicol, siendo predominantemente el resto dietilenglicol, algo de trietilenglicol y una pequeña cantidad de homólogos superiores. Se pasa la corriente de producto de glicol a través de sucesivas columnas de destilación a presión decreciente para eliminar el agua, que se devuelve al reactor de etilenglicol. Se separan mono-, di- y trietilenglicol mediante destilación a vacío.

40 Se ha usado típicamente acero al carbono para los recipientes y tuberías del reactor en las plantas de óxido de etileno y etilenglicol. En la entrada "Ethylene Oxide" de la "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (edición de 1987), se afirma que, puesto que el óxido de etileno no es corrosivo, los reactores y secciones de la planta que portan etileno están compuestos habitualmente por acero dulce. Sin embargo, los presentes inventores han observado corrosión de secciones de plantas de óxido de etileno/etilenglicol y han intentado entender el mecanismo de esta corrosión y proporcionar así soluciones para mitigar esta corrosión.

### 45 **Sumario de la invención**

50 En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para la producción de óxido de etileno, y opcionalmente etilenglicol, que comprende las etapas de

55 (i) suministrar etileno y oxígeno a un reactor de óxido de etileno, en el que etileno y oxígeno reaccionan produciendo óxido de etileno, produciendo así una corriente de producto del reactor;

60 (ii) suministrar la corriente de producto del reactor a un absorbedor de óxido de etileno que tiene una sección de enfriamiento rápido y una sección de absorción aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido, en el que la corriente de producto del reactor se pone en contacto con una disolución acuosa recirculante en la sección de enfriamiento rápido y se añade una base a la disolución acuosa recirculante, y en el que se recupera óxido de etileno de la corriente de producto del reactor mediante absorción en agua en la sección de absorción, produciendo así una corriente absorbente enriquecida;

65 (iii) suministrar la corriente absorbente enriquecida a un extractor de óxido de etileno, en el que la corriente absorbente enriquecida se extrae por arrastre de vapor, produciendo así una corriente de óxido de etileno concentrado y una corriente absorbente empobrecida;

## ES 2 360 748 T3

(iv) recircular la corriente absorbente empobrecida al absorbedor de óxido de etileno; y

(v) opcionalmente, suministrar la corriente de óxido de etileno concentrado a una unidad de acabado de óxido de etileno, produciendo así una corriente de óxido de etileno purificado; y

5

(vi) opcionalmente, suministrar la corriente de óxido de etileno concentrado, la corriente de óxido de etileno purificado o cualquier otra corriente que contiene óxido de etileno a una planta de etilenglicol, produciendo etilenglicol; en el que el proceso comprende la etapa adicional de

10

(vii) añadir una base en una o más localizaciones aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido del absorbedor de óxido de etileno para mantener un pH en el intervalo de 5,5 a 9,5 en al menos una región en que los ésteres de glicol se hidrolizan a ácido orgánico y etilenglicol.

### Breve descripción de los dibujos

15

La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra una realización preferida del proceso según la invención para producir óxido de etileno.

20

La Figura 2 es un diagrama esquemático que muestra una realización preferida del proceso según la invención para producir etilenglicol, que puede combinarse con el proceso mostrado en la Figura 1 para producir óxido de etileno.

La Figura 3 es una gráfica que muestra el pH en dos corrientes diferentes en una planta de óxido de etileno.

25

La Figura 4 es una gráfica que muestra la relación entre el contenido de hierro y el pH en una corriente de una planta de óxido de etileno.

### Descripción detallada de la invención

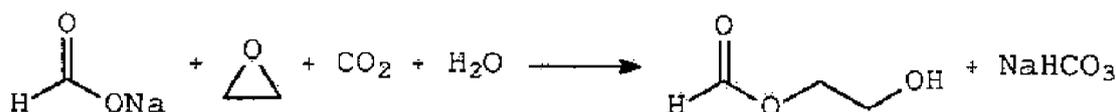
30

Los inventores han estudiado la corrosión de plantas de óxido de etileno/etilenglicol y han identificado un mecanismo mediante el que ocurre la corrosión. Han identificado también las razones que explican por qué la corrosión se ha observado recientemente en las plantas, pero no se había observado en general anteriormente a este estudio. Finalmente, los inventores han ideado métodos para mitigar la corrosión.

35

Los inventores han encontrado sorprendentemente que las sales de ácidos orgánicos que están presentes en el absorbedor de óxido de etileno reaccionan con el óxido de etileno formando ésteres de glicol. Por ejemplo, para sales de formiato:

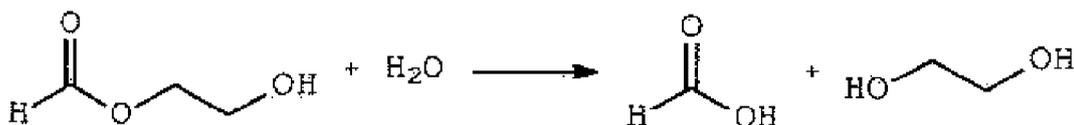
40



45

(Nota: La sal de sodio está presente si la disolución básica suministrada es hidróxido de sodio; si se usa otra base, estará presente otra sal). Estos ésteres de glicol se transportan aguas abajo del absorbedor de óxido de etileno a muchos puntos de la planta de óxido de etileno/etilenglicol y, en ciertas condiciones (típicamente condiciones con empobrecimiento de óxido de etileno y enriquecimiento de agua), los ésteres de glicol se hidrolizan formando el ácido orgánico más etilenglicol, por ejemplo:

55



60

Esta producción de ácido crea un entorno ácido en cualquier punto de la planta en el que las condiciones promuevan la hidrólisis. Aunque la concentración de sales de ácidos orgánicos en el absorbedor de óxido de etileno es baja, la hidrólisis continuada de los ésteres de glicol en localizaciones aguas abajo del absorbedor de óxido de etileno puede conducir a un aumento gradual de los ácidos orgánicos y a una reducción resultante del pH. El pH puede alcanzar niveles (por ejemplo inferiores a pH 4) que conducen a la corrosión de la planta.

65

En muchas plantas de óxido de etileno, el absorbente empobrecido se expone a una torre de refrigeración abierta pero, por razones medioambientales, las plantas más nuevas tienden a tener sistemas de refrigeración cerrados. Los inventores creen que, en sistemas con una torre de refrigeración abierta, la mayoría de los ácidos y ésteres de glicol se

## ES 2 360 748 T3

evaporan y por lo tanto hay poca formación de ácido por hidrólisis del éster de glicol aguas abajo del absorbedor de óxido de etileno. En los sistemas más nuevos con un sistema de refrigeración cerrado, los ácidos y ésteres de glicol no pueden evaporarse y los niveles de ácido aguas abajo del absorbedor de óxido de etileno pueden aumentar localmente de tal modo que puede ocurrir una corrosión significativa. Adicionalmente, en sistemas con sistemas de refrigeración  
5 abiertos, es necesario añadir cantidades significativas de agua de relleno al absorbedor de óxido de etileno porque se pierde agua a la atmósfera. Esta agua de relleno contiene bajos niveles de aminas u otros productos químicos para controlar el pH del agua de relleno. Estas aminas u otros productos químicos pueden neutralizar los ácidos formados por hidrólisis de ésteres de glicol, así que la adición del agua de relleno puede disminuir el efecto de la hidrólisis de éster y reducir la corrosión. Con sistemas de refrigeración cerrados, es necesaria mucha menos agua de relleno,  
10 de modo que la concentración de aminas u otros productos químicos será menor y la neutralización de los ácidos se reducirá en consecuencia con un posible aumento de la corrosión.

Un método para prevenir la corrosión ácida es reemplazar las unidades de acero al carbono por unidades de acero inoxidable, pero esta es una opción costosa e incluso el acero inoxidable se corroerá si se expone a un pH suficiente-  
15 mente bajo durante periodos prolongados. Los presentes inventores han identificado que ocurre corrosión ácida cuando ocurre hidrólisis de éster de glicol y han sido capaces de mitigar esta corrosión identificando dónde ocurre la hidrólisis de éster de glicol y añadiendo una base en consecuencia. Este enfoque orientado se implementa fácilmente una vez se han identificado las regiones de hidrólisis de éster y posibilita un uso continuado de unidades de acero al carbono incluso en sistemas con sistemas de refrigeración cerrados. Hasta la identificación del mecanismo de hidrólisis de  
20 éster de glicol por los presentes inventores, no se pensó que el pH pudiera reducirse en regiones aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido del absorbedor de óxido de etileno y causar así corrosión. Ya que no había adición de especies básicas ni ácidas aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido, no se esperaban cambios significativos en el pH. Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que puede haber cambios significativos en el pH aguas abajo del absorbedor de óxido de etileno, han identificado un mecanismo que explica los cambios de pH y han desarrollado un medio eficaz para prevenir la corrosión en plantas de óxido de etileno/etilenglicol.  
25

La reacción de etileno y oxígeno para producir óxido de etileno en un reactor de óxido de etileno es bien conocida por el experto en la técnica. El oxígeno puede suministrarse como oxígeno o como aire, pero se suministra preferiblemente como oxígeno.  
30

Se suministra típicamente gas de lastre, por ejemplo metano, para permitir la operación a altos niveles de oxígeno sin causar una mezcla inflamable. Puede suministrarse un inhibidor, por ejemplo monocloroetano o dicloroetano, para el control de la actividad del catalizador. Se suministran preferiblemente etileno, oxígeno, gas de lastre e inhibidor al gas de reciclado, que se suministra al reactor de óxido de etileno desde el absorbedor de óxido de etileno.  
35

El reactor de óxido de etileno es adecuadamente un reactor de lecho fijo multitubular. El catalizador es preferiblemente plata finamente dispersada y, opcionalmente, metales promotores sobre un material de soporte, por ejemplo alúmina. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a presiones mayores de 1.000 kPa y menores de 3.000 kPa y a temperaturas mayores de 200°C y menores de 300°C.  
40

La mayoría del etileno reacciona formando óxido de etileno, pero una porción del etileno se oxidará totalmente, proporcionando dióxido de carbono y agua. La corriente de producto del reactor se suministra a la sección de enfriamiento rápido de un absorbedor de óxido de etileno. En la sección de enfriamiento rápido, se pone en contacto la corriente de producto del reactor con una disolución acuosa recirculante y se añade una base a la disolución acuosa recirculante. La base es preferiblemente una disolución alcalina acuosa, por ejemplo, disolución de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, lo más preferiblemente disolución de hidróxido de sodio. La concentración de la disolución alcalina es preferiblemente de 5 a 50% en peso, lo más preferiblemente de 10 a 30% en peso. Posteriormente, se pasan los gases a la sección de absorción, en la que se recupera el óxido de etileno de la corriente de producto del reactor mediante absorción en agua. Se describe un ejemplo de un absorbedor de etileno que tiene una sección de enfriamiento  
45 rápido en el documento US 4.822.926.  
50

En una realización preferida, se extrae una purga de enfriamiento rápido acuosa de la sección de enfriamiento rápido, preferiblemente de la disolución acuosa recirculante. La purga de enfriamiento rápido contiene típicamente una baja concentración de óxido de etileno, una baja concentración de etilenglicol y sales tales como carbonato y bicarbonato de sodio. La purga de enfriamiento rápido se trata típicamente para eliminar o recuperar el óxido de etileno, recuperar el etilenglicol y eliminar productos pesados tales como sales de sodio. Por ejemplo, la purga de enfriamiento rápido puede tratarse como se describe en el documento US 4.822.926: la purga de enfriamiento rápido se pasa a un reactor tubular en el que se hidroliza el óxido de etileno a etilenglicol, se pasa la disolución acuosa diluida de etilenglicol resultante a un vaporizador en el que se evapora el agua, se pasa la corriente que contiene una suspensión densa bifásica resultante a una centrífuga y se pasa la fase líquida centrifugada resultante a un vaporizador de purga de glicol.  
55  
60

Preferiblemente, se reciclan los vapores de cabeza del absorbedor de óxido de etileno al reactor de óxido de etileno. Se desvía preferiblemente una porción de este gas de reciclado a través de un depurador para la eliminación de dióxido de carbono y se devuelve entonces a la corriente de reciclado. Se toma típicamente una corriente de ventilación del gas de reciclado para reducir la acumulación de productos inertes tales como etano, argón y nitrógeno y para eliminar impurezas.  
65

## ES 2 360 748 T3

La corriente acuosa que sale del absorbedor de óxido de etileno, la corriente absorbente enriquecida, se suministra a un extractor de óxido de etileno. En un extractor de óxido de etileno típico, una corriente de óxido de etileno concentrado deja la parte superior del extractor y una corriente absorbente empobrecida deja la parte inferior del extractor. Se recircula la corriente absorbente empobrecida al absorbedor de óxido de etileno y preferiblemente se enfría antes de suministrarse al absorbedor de óxido de etileno.

En una realización preferida de la invención, la refrigeración de la corriente absorbente empobrecida ocurre en un sistema de refrigeración cerrado. Muchos sistemas de la técnica anterior usan sistemas de refrigeración abiertos pero se prefiere, por razones medioambientales, usar sistemas de refrigeración cerrados. Con un sistema de refrigeración cerrado, puede ocurrir corrosión ya que los ácidos y ésteres de glicol no se eliminan por evaporación, y los ésteres de glicol pueden hidrolizarse formando ácidos. Sin embargo, en el proceso de la presente invención, se previene la corrosión dosificando una base para mantener el pH en el intervalo de 5,5 a 9,5 en regiones en que se hidrolizan los ésteres.

Preferiblemente, el proceso comprende adicionalmente una etapa de tomar una corriente de desviación del absorbente empobrecido y suministrar la corriente de desviación a una unidad de recuperación de glicol en la que se recuperan los glicoles. La producción de glicol es típicamente baja, pero sin la eliminación de una corriente de desviación, el contenido de glicol en el absorbente empobrecido recirculante aumentaría.

La corriente de óxido de etileno concentrado que deja la parte superior del extractor de óxido de etileno se suministra opcionalmente a una unidad de acabado de óxido de etileno, proporcionando una corriente de óxido de etileno purificado. La unidad de acabado consiste preferiblemente en unidades de condensación, destilación y reabsorción.

La corriente de óxido de etileno purificado puede enfriarse y encaminarse a almacenamiento (el óxido de etileno se almacena generalmente bajo una capa de nitrógeno a aproximadamente 10°C).

El proceso de la invención proporciona una serie de corrientes que contienen óxido de etileno, y cualquiera de estas corrientes puede suministrarse a una planta de etilenglicol. En plantas de OE/EG típicas, se suministrarán una serie de corrientes diferentes, incluyendo la corriente de óxido de etileno concentrado, a la planta de etilenglicol. Es posible, pero no preferible, suministrar la corriente de óxido de etileno purificado a la planta de etilenglicol. La planta de etilenglicol consiste típicamente en un reactor de etilenglicol, un sistema evaporador multietapa, una columna de secado y un sistema de destilación fraccionada.

El reactor de etilenglicol es preferiblemente un reactor no catalítico en el que óxido de etileno y agua reaccionan a una temperatura de 150 a 250°C y a una presión de 3.040 a 4.053 kPa. El reactor de etilenglicol puede ser como alternativa un reactor catalítico. En un reactor no catalítico, se prefiere usar un exceso de agua, por ejemplo, una relación molar de 22:1 de óxido de etileno a agua.

La corriente de producto de etilenglicol que surge del reactor de etilenglicol se suministra preferiblemente a un sistema evaporador multietapa en el que se elimina el agua en exceso. El agua que se elimina en el sistema evaporador multietapa se suministra preferiblemente al reactor de etilenglicol. Se elimina preferiblemente agua adicional en una columna de secado. La corriente de etilenglicol desprovista de agua consiste típicamente en 70 a 95% en peso de monoetilenglicol, siendo el resto dietilenglicol y trietilenglicol, y se suministra a un sistema de destilación fraccionada en el que los productos de glicol individuales se recuperan con alto nivel de pureza.

La base que se añade en la etapa (vii) de la invención es preferiblemente una disolución acuosa alcalina, por ejemplo disolución de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. El hidróxido de potasio puede preferirse porque las sales de potasio son más solubles que las sales de sodio y, por lo tanto, causan menos incrustación en unidades tales como hervidores en una planta de etilenglicol. Sin embargo, el hidróxido de sodio es menos costoso que el hidróxido de potasio, así que puede preferirse, particularmente si no hay recuperación de dietilenglicol y/o trietilenglicol. La concentración de la disolución acuosa alcalina es preferiblemente de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 30% en peso. La disolución acuosa alcalina es un líquido que se añade a líquidos (concretamente, no se añade a reactantes o productos en fase gaseosa). Puede ser preferible usar una base orgánica, típicamente una amina, para la adición en puntos de la planta de etilenglicol, particularmente en agua que se recicla del sistema evaporador al reactor de etilenglicol. Sin embargo, no se prefieren aminas en la planta de óxido de etileno, ya que podrían afectar a la actividad del catalizador.

Se añade la base para mantener el pH en el intervalo de 5,5 a 9,5, preferiblemente de 6 a 9 y lo más preferiblemente de 6,5 a 8,5 en al menos una región en que los ésteres de glicol se hidrolizan a ácido orgánico y etilenglicol. Añadir suficiente base para mantener el pH por encima de 5,5 asegura que, aunque pueda ocurrir la hidrólisis de éster, no pueda ocurrir la corrosión de la planta. Sin embargo, la adición de demasiada base podría aumentar el pH por encima de 9,5, y esto es también indeseable. En la sección de óxido de etileno de la planta, un pH por encima de 9,5 puede conducir a la tensocorrosión por carbonato de la planta. En las secciones de etilenglicol de la planta, un pH por encima de 9,5 puede reducir la calidad del producto de etilenglicol. El pH puede monitorizarse en diversas regiones de la planta usando técnicas y dispositivos de medida del pH conocidos, incluyendo medida de pH en línea y técnicas de muestreo.

## ES 2 360 748 T3

Preferiblemente, el pH se mantiene en el intervalo de 5,5 a 9,5 en más de una región en que los ésteres de glicol se hidrolizan a ácido orgánico y etilenglicol. En una realización preferida, se mantiene el pH en el intervalo de 5,5 a 9,5, preferiblemente de 6 a 9 y lo más preferiblemente de 6,5 a 8,5 en todas las regiones en que los ésteres de glicol se hidrolizan a ácido orgánico y etilenglicol. Si hay alguna región en que los ésteres de glicol se hidrolicen a ácido orgánico y etilenglicol y el pH no está controlado, es probable que la acidez siga aumentando en esa región y que ocurra corrosión.

Las regiones en que los ésteres de glicol se hidrolizan a ácido orgánico y etilenglicol pueden identificarse usando técnicas cromatográficas o espectroscópicas o análisis del pH. Con técnicas cromatográficas o espectroscópicas, se toman muestras de una variedad de localizaciones de la planta. Se analizan las muestras usando técnicas tales como cromatografía iónica o espectroscopia infrarroja. Esto posibilita al experto en la técnica cuantificar la cantidad de ésteres de glicol y ésteres orgánicos en la muestra. Al comparar los resultados de muestras de diferentes localizaciones, es posible observar dónde hay un aumento del contenido de ácido orgánico y una reducción del contenido de éster de glicol e identificar así dónde ocurre la hidrólisis. Con el análisis del pH, se mide el pH en diversas localizaciones de la planta y se identifican las regiones en que ocurre la hidrólisis al encontrar las regiones en que se reduce el pH. Antes de la presente invención, el experto en la técnica no habría esperado que hubiera variación del pH aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido del absorbedor de OE, y no habría realizado un análisis de pH aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido del absorbedor de OE.

Las regiones en que ocurre hidrólisis de éster de glicol pueden variar de planta a planta, dependiendo de la configuración de la planta y de las condiciones. Basándose en un estudio de varias plantas, los presentes inventores han identificado una serie de regiones en que es probable que ocurra hidrólisis de éster de glicol: en el extractor de óxido de etileno; en el vaporizador y secciones posteriores de la unidad de purga de enfriamiento rápido; en la unidad de recuperación de glicol (en la que se suministra a la unidad una corriente de desviación del absorbente empobrecido); y en el reactor de etilenglicol, sistema de evaporador multietapa, columna de secado y sistema de destilación fraccionada de la planta de etilenglicol.

Se añade la base en una o más localizaciones aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido del absorbedor de óxido de etileno. Las localizaciones y las cantidades de base que se añaden se determinan por el requisito de controlar el pH en una o más regiones en que ocurre la hidrólisis de éster de glicol. La base se añade preferiblemente en múltiples localizaciones para posibilitar el control del pH en más de una región en que ocurre la hidrólisis de éster de glicol. La base se añade preferiblemente al extractor de óxido de etileno o en una o más localizaciones aguas abajo del extractor de óxido de etileno.

Los presentes inventores sugieren que el pH puede controlarse a entre 5,5 y 9,5 en las regiones en que ocurre hidrólisis de éster mediante la adición de base en una o más de las siguientes localizaciones:

(a) si se extrae una purga de enfriamiento rápido de la sección de enfriamiento rápido, en la purga de enfriamiento rápido extraída del absorbedor de óxido de etileno, o aguas abajo del punto en que se elimina el óxido de etileno

(b) en la corriente absorbente enriquecida

(c) en la corriente absorbente empobrecida

(d) en el extractor de óxido de etileno

(e) si se suministra una corriente de desviación a una unidad de recuperación de glicol, en la corriente de desviación a la unidad de recuperación o en la unidad de recuperación misma

(f) si se usa una unidad de acabado de OE, en corrientes ricas en agua y pobres en OE que dejan la unidad de acabado de OE

(g) si se recicla agua de un sistema evaporador (multietapa) a un reactor de etilenglicol, en el agua de reciclado en cualquier punto

(h) en la corriente de etilenglicol desprovista de agua resultante del evaporador multietapa

(i) en la unidad de destilación fraccionada.

La Figura 1 muestra una realización preferida del proceso de la invención para producir óxido de etileno. Se suministran etileno (1), oxígeno (2), metano (3) y monocloroetano (4) a una corriente de gas de reciclado (9), que se suministra a un reactor de óxido de etileno (5). El reactor de óxido de etileno (5) es un reactor de lecho fijo multitubular en el que los tubos están rellenos de catalizador de plata sobre un soporte de alúmina. La corriente de producto del reactor (6) que deja el reactor (5) contiene óxido de etileno, dióxido de carbono, agua y pequeñas cantidades de impurezas. La corriente de producto del reactor (6) se suministra a la sección de enfriamiento rápido (7) y después a la sección de absorción (8) del absorbedor de óxido de etileno (7,8). Se reciclan (9) los gases de cabeza de la sección de absorción (8) al reactor de óxido de etileno (5). Se desvía una porción de la corriente del gas de reciclado (9) mediante

## ES 2 360 748 T3

un depurador (11) que elimina el dióxido de carbono del gas de reciclado. En la sección de enfriamiento rápido (7), se pone en contacto la corriente de producto del reactor (6) con una disolución acuosa recirculante (12). Se añade hidróxido de sodio (13) a la disolución acuosa recirculante (12).

5 Se extrae una purga de enfriamiento rápido (14) de la disolución acuosa recirculante (12) y se pasa a una unidad de eliminación de óxido de etileno (15), que podría ser un reactor tubular en el que el óxido de etileno se hidroliza a etilenglicol, produciendo una disolución acuosa diluida de etilenglicol, o podría ser un extractor de óxido de etileno en el que el óxido de etileno se extrae y se envía de vuelta al absorbedor de óxido de etileno (7,8). Se pasa una disolución diluida que contiene etilenglicol (16) por un vaporizador (17), en el que se evaporan y recuperan agua y etilenglicol.  
10 La corriente que contiene una suspensión densa bifásica (18) resultante se pasa a una centrifuga (19) y se pasa la fase líquida centrifugada resultante (20) a un vaporizador de purga de glicol (21). Como alternativa a la centrifuga (19) y el vaporizador (21), la corriente (18) puede transportarse fuera de la planta y tratarse en un proceso independiente.

15 La corriente absorbente enriquecida (22) que resulta del absorbedor de óxido de etileno (7, 8) se suministra al extractor de óxido de etileno (23). El absorbente empobrecido (24) del extractor de óxido de etileno (23) se recircula al absorbedor de óxido de etileno (7,8) mediante un sistema de refrigeración (25). Se suministra la corriente de óxido de etileno concentrado (26) desde el extractor de óxido de etileno (23) a la unidad de acabado de óxido de etileno (27), produciendo la corriente de óxido de etileno purificado (28). Las corrientes de agua restantes (29) pueden enviarse de vuelta a la corriente absorbente empobrecida (24), pueden enviarse a una unidad de glicol y/o pueden enviarse al agua  
20 de desecho.

Se suministra una corriente de desviación (30) del absorbente empobrecido (24) a una unidad de glicol (31), produciendo una corriente de glicol (32).

25 Puede suministrarse una base a cualquier localización marcada con un asterisco (\*). Esto incluye a la corriente absorbente enriquecida (22), al extractor de óxido de etileno (23), a la corriente absorbente empobrecida (24), a la corriente de desviación (30), a las corrientes de agua (29), a la corriente de purga de enfriamiento rápido (14), a la disolución acuosa diluida de etilenglicol (16), a la corriente que contiene suspensión densa bifásica (18) y a la corriente de glicol (32).

30 La Figura 2 muestra un proceso para producir etilenglicol, que puede combinarse con el proceso mostrado en la figura 1 para producir óxido de etileno. Puede suministrarse cualquier corriente que contenga óxido de etileno de la planta de óxido de etileno de la Figura 1 (por ejemplo, la corriente de óxido de etileno concentrado (26), la corriente de absorbente empobrecido (24) o las corrientes de agua (29)) al reactor de etilenglicol (33), que es un reactor de tipo tubular no catalítico. Se suministra la corriente de producto de etilenglicol (34) que surge del reactor de etilenglicol a un sistema evaporador multietapa (35). Se elimina agua en el sistema evaporador multietapa (35) y se suministra al reactor de etilenglicol (33). Se suministra la corriente de etilenglicol (37) a una columna de secado (38), en la que se elimina agua adicional. Se suministra la corriente de etilenglicol desprovista de agua (39) a un sistema de destilación fraccionada (40) en el que se recuperan los productos de glicol individuales con alto nivel de pureza.  
35  
40

Puede suministrarse una base a cualquier localización marcada con un asterisco (\*). Esto incluye al sistema evaporador (35), al reciclado de agua (36) en cualquier punto, incluyendo a recipientes de recogida de agua en el sistema de reciclado, a la corriente de etilenglicol condensado (37), a la columna de secado (38) o a la corriente de etilenglicol desprovista de agua (39).  
45

Los inventores han ensayado la presente invención en una planta de óxido de etileno/etilenglicol sustancialmente según las Figuras 1 y 2. La Figura 3 muestra el pH de la corriente absorbente empobrecida (24 en la Figura 1) y el pH de la corriente de una unidad de purga de glicol (32 en la Figura 1) en una planta durante un periodo de un año. Durante la primera parte del año, el pH de la corriente de purga era mucho menor que el pH de la corriente absorbente empobrecida. Esto era debido a la hidrólisis de los ésteres de glicol en la unidad de purga de glicol. En junio/julio, se añadieron grandes cantidades de hidróxido de sodio al absorbente empobrecido, que aumentaron el pH del absorbente empobrecido y aumentaron significativamente el pH de la corriente de purga. Este nivel de adición de hidróxido de sodio era excesivo, conduciendo a un pH indeseablemente alto en la corriente de purga. Desde octubre, se añadió hidróxido de sodio de manera controlada. Esto aumentó el pH de la corriente de purga de manera controlada,  
50  
55 ayudando a mitigar la corrosión.

La Figura 4 muestra cómo varía el contenido de hierro de la corriente de purga de glicol (32 en la Figura 1) con el pH de la corriente. El contenido de hierro aumenta a medida que se reduce el pH y es particularmente alto cuando el pH es inferior a 6,5. Esto indica que es muy probable que ocurra corrosión si el pH de la corriente de purga es inferior a 6,5.  
60

Los inventores observaron que una alta acidez en la corriente de purga de enfriamiento rápido (14 en la Figura 1) significaba que el glicol producido en las unidades de recuperación aguas abajo no se ajustaba a las especificaciones, al tener un alto contenido de ésteres. La dosificación de una cantidad adicional de disolución de hidróxido de sodio a la corriente de purga de enfriamiento rápido (14) resolvió ese problema.  
65

La dosificación de disolución de hidróxido de sodio a la corriente de reciclado de agua (36 en la figura 2) aumentaba el pH de todo el sistema que contenía agua de la sección de glicol y mitigaba la corrosión.

# ES 2 360 748 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de óxido de etileno, y opcionalmente etilenglicol, que comprende las etapas de
- 5 (i) suministrar etileno y oxígeno a un reactor de óxido de etileno en el que etileno y oxígeno reaccionan produciendo óxido de etileno, produciendo así una corriente de producto del reactor;
- 10 (ii) suministrar la corriente de producto del reactor a un absorbedor de óxido de etileno que tiene una sección de enfriamiento rápido y una sección de absorción aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido, en el que la corriente de producto del reactor se pone en contacto con una disolución acuosa recirculante en la sección de enfriamiento rápido y se añade una base a la disolución acuosa recirculante, y en el que se recupera óxido de etileno de la corriente de producto del reactor mediante absorción en agua en la sección de absorción, produciendo así una corriente absorbente enriquecida;
- 15 (iii) suministrar la corriente absorbente enriquecida a un extractor de óxido de etileno en el que la corriente absorbente enriquecida se extrae por arrastre de vapor, produciendo así una corriente de óxido de etileno concentrado y una corriente absorbente empobrecida;
- 20 (iv) recircular la corriente absorbente empobrecida al absorbedor de óxido de etileno; y
- (v) opcionalmente, suministrar la corriente de óxido de etileno a una unidad de acabado de óxido de etileno, produciendo así una corriente de óxido de etileno purificado; y
- 25 (vi) opcionalmente, suministrar la corriente de óxido de etileno concentrado, la corriente de óxido de etileno purificado o cualquier otra corriente que contiene óxido de etileno a una planta de etilenglicol, produciendo etilenglicol;
- en el que el proceso comprende la etapa adicional de
- 30 (vii) añadir una base en una o más localizaciones aguas abajo de la sección de enfriamiento rápido del absorbedor de óxido de etileno para mantener el pH en el intervalo de 5,5 a 9,5 en al menos una región en que se hidrolizan los ésteres de glicol a ácido orgánico y etilenglicol.
- 35 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que en la etapa (vii) se añade base a la corriente absorbente enriquecida, a la corriente absorbente empobrecida y/o al extractor de óxido de etileno.
- 40 3. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende las etapas de retirar una purga de enfriamiento rápido acuosa de la sección de enfriamiento rápido y tratar la purga de enfriamiento rápido acuosa para eliminar o recuperar óxido de etileno, para recuperar etilenglicol y para eliminar productos pesados tales como sales de sodio.
- 45 4. Un proceso según la reivindicación 3, en el que, en la etapa (vii), se añade base a la purga de enfriamiento rápido acuosa antes o después de tratarse para eliminar o recuperar óxido de etileno.
- 50 5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa de enfriamiento de la corriente absorbente empobrecida en un sistema de refrigeración cerrado.
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de tomar una corriente de desviación del absorbente empobrecido y suministrar la corriente de desviación a una unidad de recuperación de glicol en la que se recuperan los glicoles.
7. Un proceso según la reivindicación 6, en el que en la etapa (vii), se añade base a la corriente de desviación y/o a la unidad de recuperación de glicol.
- 55 8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la planta de etilenglicol consiste en un reactor de etilenglicol, un sistema evaporador multietapa, una columna de secado y un sistema de destilación fraccionada.
- 60 9. Un proceso según la reivindicación 8, en el que se recicla agua del sistema evaporador multietapa al reactor de etilenglicol y se pasa una corriente de etileno desprovista de agua desde el evaporador multietapa a la columna de secado, y en el que en la etapa (vii), se añade base al agua reciclada al reactor de etilenglicol, a la corriente de etilenglicol desprovista de agua y/o al sistema de destilación fraccionada.
- 65 10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la base que se añade en la etapa (vii) es disolución de hidróxido de sodio o disolución de hidróxido de potasio.

Fig.1

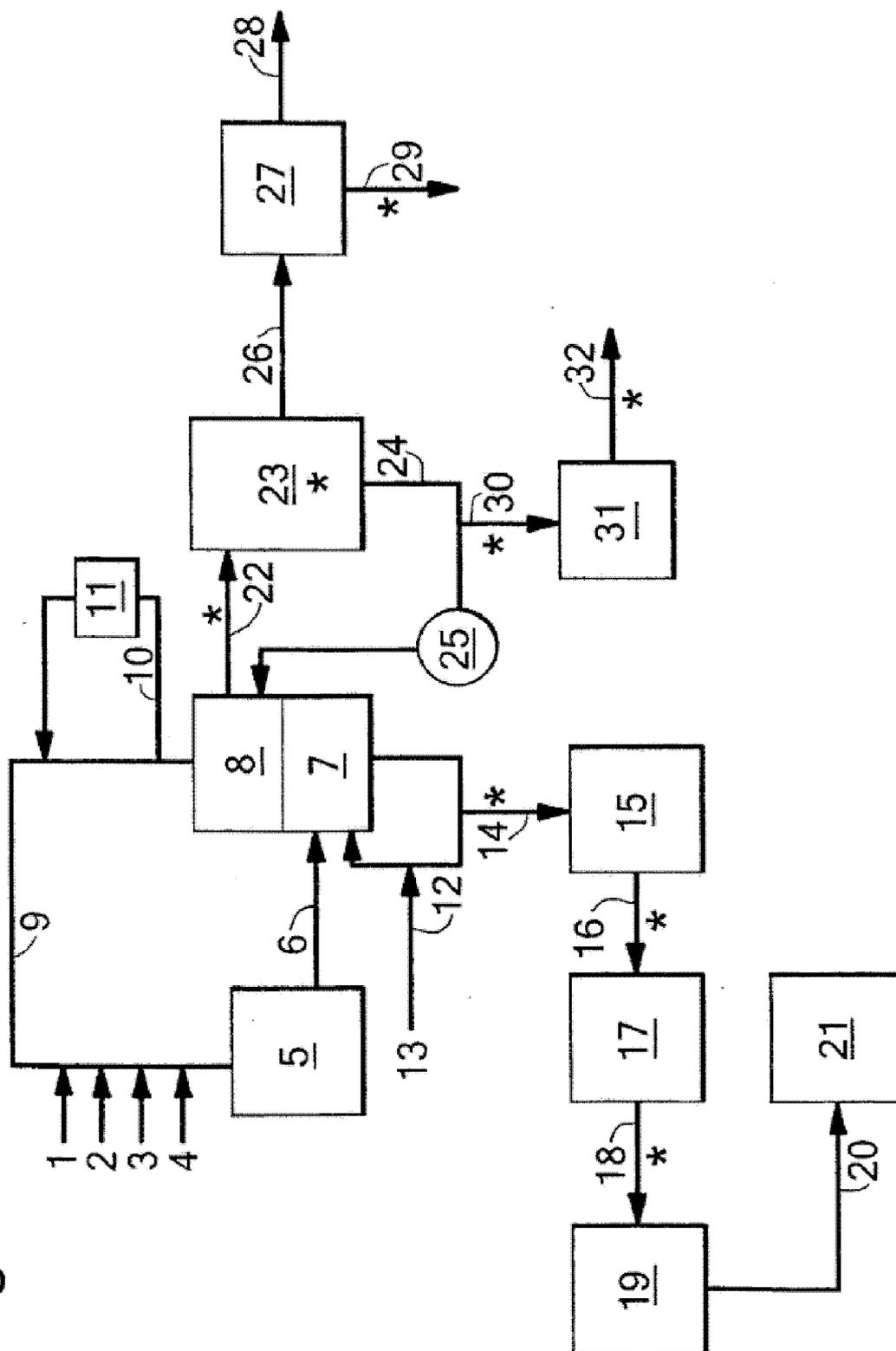


Fig.2

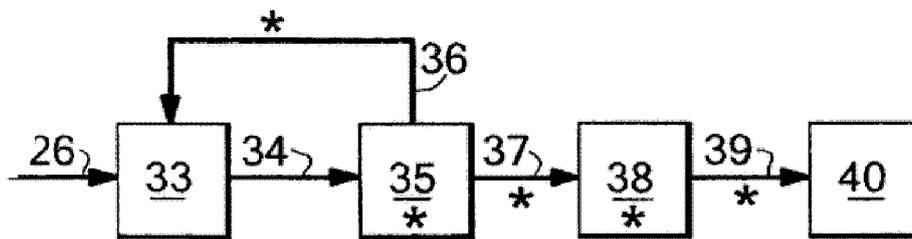


Fig.3

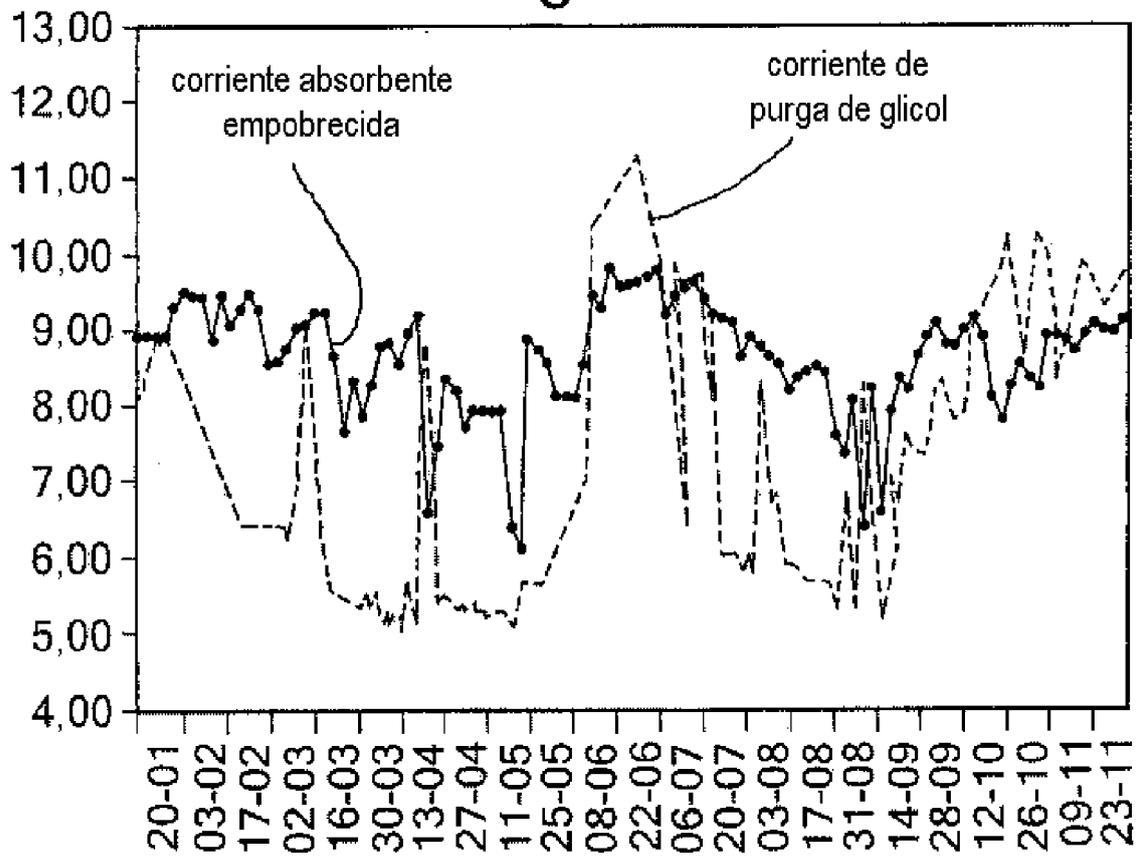


Fig.4

