

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 055**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04715057 .8**  
96 Fecha de presentación: **26.02.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1603892**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

54 Título: **MÉTODO DE FABRICACIÓN DE ÓXIDO DE ETILENO.**

30 Prioridad:  
**28.02.2003 US 451162 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.02.2012**

73 Titular/es:  
**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V.  
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30  
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:  
**EVANS, Wayne, Errol;  
MATUSZ, Marek y  
TE RAA, Arend, Jan**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 375 055 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).

## DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de óxido de etileno

Esta invención se refiere a la fabricación eficiente de óxido de etileno mediante la oxidación parcial de etileno con oxígeno usando un catalizador de epoxidación de selectividad elevada.

En los últimos años se han desarrollado nuevos catalizadores de epoxidación de etileno de selectividad elevada que proporcionan beneficios de selectividad sobre los catalizadores convencionales de epoxidación de actividad elevada. Dichos catalizadores de selectividad elevada se conocen por las patentes de EE. UU. n<sup>os</sup> 4 761 394 y 4 766 105. Sin embargo, los catalizadores de selectividad elevada emplean temperaturas de reacción más elevadas que los catalizadores de actividad elevada para producir un óxido de etileno dado, y presentan una tasa mayor de desactivación del catalizador que los catalizadores de epoxidación de actividad elevada convencionales.

Es por tanto deseable encontrar una forma de aprovecharse de los beneficios de selectividad del uso de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada en la preparación de óxido de etileno sin incurrir en los efectos negativos asociados tal como se ha indicado anteriormente en la presente memoria.

De acuerdo con la invención, se proporciona un método de fabricación de óxido de etileno, comprendiendo dicho método:

cargar una alimentación de reactor que comprende etileno, oxígeno y una concentración específica de dióxido de carbono a una zona de reacción de epoxidación que contiene un catalizador de epoxidación de selectividad elevada y que opera en condiciones de reacción de epoxidación,

obtener de zona de reacción de epoxidación un efluente del reactor de epoxidación,

cargar al menos una porción de dicho efluente del reactor de epoxidación en un medio de absorción de óxido de etileno para separar al menos una porción de tal efluente del reactor de epoxidación en una corriente gaseosa superior y una corriente de óxido de etileno,

dividir dicha corriente gaseosa superior en una corriente de porción dividida, si la hubiera, y una corriente de porción remanente en donde dicha corriente de porción remanente es al menos un 40 por ciento ascendiendo a 100 por cien de tal corriente gaseosa superior;

cargar dicha corriente de porción remanente como un gas de alimentación que contiene dióxido de carbono en un medio de sistema de eliminación de dióxido de carbono para separar dicho gas de alimentación que contiene dióxido de carbono en una corriente de gas agotada de dióxido de carbono y una corriente de gas de dióxido de carbono, y

combinar al menos una porción de tal corriente de gas agotada de dióxido de carbono con oxígeno y etileno para formar así dicha alimentación del reactor.

La FIG. 1 es un esquema de flujo de proceso que representa un proceso de fabricación de óxido de etileno que incluye algunas de las características del método inventivo.

La FIG. 2 demuestra la mejora en la duración y la selectividad catalítica de un catalizador de selectividad elevada con gráficos de selectividad del catalizador ("S", en %), a una capacidad de trabajo dada, como función de la producción acumulativa de óxido de etileno ("P", en kton/m<sup>3</sup>) para el uso inventivo de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada ("I") comparado con el uso convencional de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada ("II") y el uso convencional de un catalizador de actividad elevada ("III"),

La FIG. 3 demuestra la mejora en la duración catalítica y la temperatura de reacción con gráficos de temperatura de refrigerante de reactor ("T", en °C) como una función de la producción acumulativa de óxido de etileno ("P", en kton/m<sup>3</sup>) para el uso inventivo de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada ("I") y comparado con el uso convencional de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada ("II") y el uso convencional de un catalizador de actividad elevada ("III"), y

La FIG. 4 presenta gráficos de la concentración de entrada del reactor de dióxido de carbono ("CO<sub>2</sub>", en % en moles) como función de la producción acumulativa de óxido de etileno ("P", en kton/m<sup>3</sup>) correspondiente a los valores para selectividad y temperatura de refrigerante del reactor presentadas en las FIG. 2 y FIG. 3.

El sistema de fabricación de óxido de etileno del método inventivo comprende un sistema de reactor de epoxidación, un sistema de recuperación de óxido de etileno, y un sistema de separación de dióxido de carbono que están conectados operativamente entre sí, para proporcionar la oxidación parcial de etileno con oxígeno para proporcionar óxido de etileno y la recuperación de un producto de óxido de etileno. El dióxido de carbono es un subproducto no deseado de la reacción de epoxidación y habitualmente se separa del sistema de fabricación de óxido de etileno a una tasa que se aproxima a su producción para impedir que se acumule en el sistema.

- Se ha descubierto que en el uso de catalizadores de epoxidación de selectividad elevada en la fabricación de óxido de etileno mediante la oxidación parcial de etileno con oxígeno, a una conversión o capacidad de trabajo constante, se puede obtener una gran mejora en la vida útil del catalizador y otros beneficios alterando la composición de la alimentación típica del reactor de epoxidación. En un proceso de óxido de etileno, una alimentación típica del reactor de epoxidación comprende generalmente etileno, oxígeno y una concentración de dióxido de carbono que, en la mayoría de los gastos, excede el 4 por ciento en moles de la alimentación total del reactor de epoxidación. Esta concentración elevada de dióxido de carbono en la alimentación del reactor no tiene normalmente un impacto significativamente indeseable en las características del comportamiento catalítico de los catalizadores de epoxidación de actividad elevada; sin embargo, con el uso de los catalizadores de epoxidación de selectividad elevada, al contrario del uso de catalizadores de epoxidación de selectividad elevada, en un proceso de epoxidación se pueden obtener enormes beneficios de proceso al procesar una alimentación del reactor de epoxidación que tiene una concentración baja de dióxido de carbono en relación con los procesos de fabricación convencionales de óxido de etileno.
- El método inventivo proporciona una manera de obtener los beneficios anteriormente mencionados, que resultan del uso de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada en el procesado de una alimentación del reactor de epoxidación, proporcionando la reducción de la concentración de dióxido de carbono de la alimentación del reactor de epoxidación.
- Para recuperar el óxido de etileno como un producto, el efluente del reactor de epoxidación se carga en un sistema de absorción de óxido de etileno. El sistema de absorción de óxido de etileno puede ser cualquier sistema o medio conocido por los expertos en la materia que defina una zona de separación de óxido de etileno y proporcione un medio para separar el óxido de etileno del efluente del reactor de epoxidación y proporcione una corriente de óxido de etileno que comprenda óxido de etileno y una corriente gaseosa superior que comprenda etileno sin reaccionar, oxígeno sin reaccionar y dióxido de carbono. La corriente gaseosa superior puede además comprender compuestos inertes.
- Para separar el dióxido de carbono del sistema de proceso de fabricación de óxido de etileno y para lograr los niveles reducidos de concentración de dióxido de carbono en la alimentación del reactor de epoxidación, la corriente gaseosa superior puede ser dividida en una corriente de porción dividida y en una corriente de porción remanente. La corriente de porción remanente se carga en el sistema de separación del dióxido de carbono y la corriente de porción dividida, si la hubiera, de manera optativa se recicla nuevamente al reactor de epoxidación.
- La corriente de porción remanente incluye al menos 40 por ciento en moles de la corriente total gaseosa superior ascendiendo a 100 por cien en moles de la corriente gaseosa superior. La relación molar de los moles de la corriente de porción remanente a los moles de la corriente gaseosa superior está en el intervalo de 0,4 ascendiendo a 1 y, preferiblemente, esta relación está en el intervalo de 0,5 a 1. En una realización particular y especialmente preferida del método inventivo se desea que sustancialmente la corriente gaseosa superior completa se cargue en el sistema de separación de dióxido de carbono. Lo que se pretende por sustancialmente es que ya sea todo, es decir, el 100 por cien en moles, o al menos 80 o 90 por ciento en moles de la corriente gaseosa superior pase y se cargue en el sistema de separación de dióxido de carbono.
- El sistema de separación de dióxido de carbono puede ser cualquier sistema o medio que conozcan los expertos en la materia, que defina una zona de separación y proporcione el medio para separar la corriente gaseosa superior en una corriente de gas de dióxido de carbono agotada y en una corriente de gas de dióxido de carbono. La corriente de gas de dióxido de carbono es la corriente de ventilación para el sistema y comprende dióxido de carbono.
- Para proporcionar la baja concentración de dióxido de carbono en la alimentación del reactor de epoxidación, es importante que la concentración del dióxido de carbono de la corriente gaseosa agotada de dióxido de carbono sea tan baja como sea posible, lo que puede ser menor que 3 por ciento en moles de dióxido de carbono, con relación a la corriente de gas agotada de dióxido de carbono. Sin embargo, es preferible que la concentración de dióxido de carbono de la corriente de gas agotada de dióxido de carbono sea menor que 2 por ciento en moles y, lo más preferible que la concentración de dióxido de carbono sea menor que 1,5 por ciento en moles. Un intervalo típico para la concentración de dióxido de carbono es de 0,1 por ciento en moles a 3 por ciento en moles, o de 0,15 a 2 por ciento en moles, o de 0,2 a 1,5.
- La proporción grande de la corriente gaseosa superior que se carga en el sistema de separación de dióxido de carbono proporciona una concentración significativamente reducida de dióxido de carbono en la alimentación del reactor de epoxidación, permitiendo, por lo tanto, la concreción de los beneficios asociados con el procesado de una alimentación de reactor de epoxidación que tiene una concentración baja de dióxido de carbono, con el uso de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada.
- Se pone en contacto la alimentación del reactor de epoxidación, en condiciones adecuadas de reacción de epoxidación, con un catalizador de epoxidación de selectividad elevada, tal como se define en la presente memoria. El catalizador de epoxidación de selectividad elevada, en la mayoría de los casos, está contenido dentro de una zona de reacción de epoxidación definida por un reactor de epoxidación que proporciona el medio para poner en

contacto la alimentación del reactor de epoxidación con el catalizador de epoxidación de selectividad elevada, en dichas condiciones adecuadas de reacción de epoxidación.

5 La alimentación del reactor de epoxidación del método inventivo comprende etileno, oxígeno y una concentración de dióxido de carbono. La alimentación del reactor de epoxidación también puede comprender otros compuestos adicionales, por ejemplo, argón, o nitrógeno, o metano, o etano, o alguna combinación de tales compuestos. Típicamente, la cantidad de etileno en la alimentación del reactor de epoxidación puede estar en el intervalo de 1 a 40 por ciento en moles, la cantidad de oxígeno en la alimentación del reactor de epoxidación, con exclusión del nitrógeno, puede estar en el intervalo de 3 a 12 por ciento en moles, la cantidad de otros compuestos en la alimentación del reactor de epoxidación puede estar en el intervalo ascendiendo a 3 por ciento en moles, estando basados con los valores de porcentaje en moles en los moles totales de la alimentación del reactor de epoxidación.

10 De acuerdo con un aspecto del método inventivo la alimentación del reactor de epoxidación que se pone en contacto con el catalizador de epoxidación de selectividad elevada tiene una baja concentración de dióxido de carbono, que es menor que 2 por ciento en moles de los moles totales de la alimentación del reactor de epoxidación. Preferiblemente, la concentración del dióxido de carbono de la alimentación del reactor de epoxidación se mantiene por debajo de 1,5 o 1,25 por ciento en moles y, lo más preferiblemente, la concentración de dióxido de carbono es menor que 1 por ciento en moles. La concentración de dióxido de carbono en la alimentación del reactor de epoxidación es al menos de 0,1 por ciento en moles, típicamente al menos 0,2 por ciento en moles de los moles totales de la alimentación del reactor de epoxidación.

15 Las condiciones de reacción de epoxidación adecuadas del método inventivo pueden incluir una temperatura de zona de reacción de epoxidación mantenida durante el contacto del catalizador de epoxidación de selectividad elevada con la alimentación del reactor de epoxidación que está en el intervalo de 180 °C a 320 °C. Una temperatura de zona de reacción de epoxidación preferida está en el intervalo de 190 °C a 310 °C y, lo más preferiblemente, la temperatura de zona de reacción de epoxidación está en el intervalo de 200 °C a 300 °C. La velocidad espacio hora gaseosa está generalmente en el intervalo de 1500 NI/(l.h) a 10.000 NI/(l.h), y la presión de entrada de la zona de reacción de epoxidación está generalmente en el intervalo de hasta 35 bar, preferentemente de 5 a 30 bar.

20 Una de las características del método inventivo es que proporciona una reacción de epoxidación usando el catalizador de epoxidación de selectividad elevada a una baja temperatura de reacción de epoxidación, sin pérdida de selectividad del catalizador, sino que de hecho se consigue una mejora de la selectividad del catalizador con el método inventivo. La invención, así, puede proporcionar una selectividad de catalizador mayor que 82 por ciento en moles para una temperatura de reacción de epoxidación menor que 260°C, e incluso puede proporcionar una selectividad de catalizador mayor que 85 por ciento en moles para una temperatura de reacción de epoxidación menor que 250°C. Preferiblemente, el método inventivo proporciona una temperatura de reacción de epoxidación menor que 240°C para una selectividad del catalizador mayor que 88 por ciento en moles.

25 Tal como se usa en la presente memoria, el término "selectividad" significa el porcentaje en moles del óxido de etileno deseado formado con relación al etileno total convertido a una capacidad de trabajo determinada. El término "capacidad de trabajo" para un catalizador dado se define como la cantidad de óxido de etileno producida por unidad de volumen del catalizador (por ejemplo, kg por m<sup>3</sup>) por hora. Tal como se usa en la presente memoria con referencia a la actividad de un catalizador, el término "actividad" significa la temperatura requerida por un catalizador para proporcionar una capacidad de trabajo determinada.

30 Por lo tanto, un catalizador de epoxidación de actividad elevada es un catalizador que emplea una menor temperatura de reacción para proporcionar un óxido de etileno dado por cantidad de catalizador de epoxidación cuando se compara con un catalizador de epoxidación alternativo. Y un catalizador de epoxidación de selectividad elevada es un catalizador que, para una temperatura dada, proporciona un mayor porcentaje de alimentación convertida que se convierte en un producto de óxido de etileno, que un catalizador de epoxidación alternativo.

35 El catalizador de selectividad elevada al que se hace referencia en la presente memoria es un catalizador con soportado basado en plata. El material del catalizador soportado basado en plata se puede elegir entre una amplia variedad de materiales de soporte porosos, en especial aquellos que se consideran inertes en presencia de las alimentaciones, productos y condiciones de reacción de la oxidación de etileno. Tales materiales pueden ser naturales o artificiales, y pueden incluir óxidos de aluminio, magnesia, circonita, sílice, carburo de silicio, arcillas, piedra pómez, zeolitas y carbón. La alfa alúmina es un material preferido para uso como ingrediente principal del soporte poroso.

40 El material de soporte es poroso y preferiblemente tiene una superficie específica, medida por el método B.E.T., menor que 20 m<sup>2</sup>/g y más en especial de 0,05 a 20 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, la superficie específica B.E.T. del soporte está en el intervalo de 0,1 a 10, más preferiblemente de 0,1 a 3,0 m<sup>2</sup>/g. El método B.E.T. para medir la superficie específica ha sido descrito detalladamente por Brunauer, Emmet y Teller en *J.Am.Chem.Soc.* 60 (1938) 309-316.

45 Es deseable que el catalizador soportado basado en plata de la invención con selectividad muy elevada sea un catalizador que tenga una selectividad inicial de al menos 85%, preferiblemente de al menos 86% y, lo más preferiblemente, de al menos 87%.

El término "selectividad inicial" al que se hace referencia en la presente memoria significa la selectividad del catalizador dado cuando es nuevo y no ha sido usado. Con esto se reconoce que un catalizador puede perder actividad con el uso. La selectividad inicial de un catalizador dado se determina midiendo la selectividad del catalizador usando un procedimiento estándar de ensayo. En este procedimiento estándar de ensayo, un catalizador triturado (1,27-1,81 mm de tamaño de partícula, es decir, 14-20 de fracción de tamizado de malla) se ubica dentro de un tubo-U de acero de 6,35 mm (1/4 pulgada) de diámetro de un microrreactor que opera en ciertas condiciones de proceso especificadas. Se introduce dentro del microrreactor una alimentación estándar de 30 por ciento en moles de etileno, 7 por ciento en moles de dióxido de carbono, 8,5 por ciento en moles de oxígeno, y 54,5 por ciento en moles de nitrógeno a una presión manométrica de 1447 kPa (210 psig) y a una caudal que proporcione una velocidad espacio hora de 3300 NI/(l.h). La selectividad,  $S_w$ , y la actividad,  $T_w$ , se determinan para una capacidad de trabajo de 200 kg de óxido de etileno logrado por hora por metro cúbico de catalizador. La selectividad se presenta en términos de porcentaje en moles, y la actividad se presenta en términos de temperatura en grados centígrados.

Los catalizadores de selectividad elevada de la invención incluyen un componente promotor de renio. También, además del componente de renio, los catalizadores de selectividad elevada pueden contener una cantidad promotora de un promotor de metal alcalino u otro promotor metálico, o ambos. Los catalizadores de selectividad elevada adecuados se describen detalladamente en las patentes de EE.UU. 4 761 394 y 4 766 105, que se incorporan como referencia en la presente memoria.

Los catalizadores de selectividad elevada, por lo tanto comprenden un material de soporte, una cantidad catalíticamente eficaz de plata, una cantidad promotora de renio y, de manera optativa, una cantidad promotora de uno o más metales alcalinos y, optativamente, una cantidad promotora de uno o más metales promotores adicionales. La cantidad de plata del catalizador de selectividad elevada puede estar en el intervalo de una cantidad catalítica eficaz hasta un 40 por ciento por peso del catalizador total. Preferiblemente, la cantidad de plata puede estar en el intervalo de 1 a 30 por ciento de peso basado en el peso total del catalizador y, lo más preferible, de 5 a 20 por ciento de peso.

La cantidad de renio en el catalizador de selectividad elevada es una cantidad promotora que en general varía de una cantidad promotora hasta 20 micromoles de renio por gramo de catalizador. La cantidad preferida de renio en el catalizador de selectividad elevada está en el intervalo de 0,1 micromoles por gramo a 10 micromoles por gramo, más preferiblemente de 0,2 micromoles por gramo a 5 micromoles por gramo del catalizador total, o, de manera alternativa, de 19 partes por millón a 1860 partes por millón, preferiblemente de 37 partes por millón a 930 partes por millón por peso del catalizador total.

La cantidad de metal alcalino en el catalizador de selectividad elevada, si lo hubiera, es una cantidad promotora, que generalmente varía de una cantidad promotora hasta 4000 partes por millón por peso del catalizador total (ppmp). Con preferencia, la cantidad de metal alcalino, cuando está presente, varía de 10 a 3000 ppmp, con mayor preferencia, de 15 a 2000 ppmp y, con más preferencia aún, de 20 a 1500 ppmp.

El promotor de metal optativo adicional del catalizador de selectividad elevada puede elegirse entre un grupo de metales que consisten en azufre, molibdeno, wolframio, cromo, y mezclas de dos o más de los mismos. La cantidad de promotores de metal adicional del catalizador de selectividad elevada, si los hubiera, en general está en el intervalo de 0,1 a 10 milimoles por kilogramo de catalizador total, y preferiblemente de 0,2 a 5 milimoles por kilogramo del catalizador total.

Con relación ahora a la FIG. 1, en donde se presenta una representación esquemática de un sistema de proceso de fabricación de óxido de etileno típico 10 para el uso en esta invención, que incluye el sistema de reactor de epoxidación 12, el sistema de recuperación de óxido de etileno o absorbente de óxido de etileno 14, y el sistema de separación de dióxido de carbono 16. El sistema de reactor de epoxidación 12 incluye el reactor de epoxidación 18, que proporciona un medio para poner en contacto una corriente de alimentación que contiene oxígeno, etileno y una primera concentración de dióxido de carbono con un catalizador de epoxidación en condiciones adecuadas de reacción de epoxidación para proporcionar, por lo tanto, óxido de etileno. El reactor de epoxidación 18 define una zona de reacción de epoxidación y contiene un volumen de catalizador de epoxidación de selectividad elevada.

El sistema de separación del dióxido de carbono 16 incluye un absorbente de dióxido de carbono 20 y un regenerador de disolvente 22. El absorbente de dióxido de carbono 20 define una zona de absorción de dióxido de carbono y proporciona un medio para recibir una alimentación gaseosa que contiene dióxido de carbono con un disolvente pobre para producir un disolvente rico, que contiene dióxido de carbono, y una corriente de gas agotada de dióxido de carbono. El regenerador de disolvente 22 define una zona de regeneración de disolvente y proporciona un medio para separar el dióxido de carbono del disolvente rico, para proporcionar una corriente de dióxido de carbono y el disolvente pobre, que se usa como alimentación del absorbente de dióxido de carbono 20.

En la operación del sistema del proceso de fabricación de óxido de etileno 10, se carga un alimentación del reactor, que tiene una primera concentración de dióxido de carbono en el reactor de epoxidación 18 a través del conducto 24 donde dentro del reactor de epoxidación 18 se pone en contacto la alimentación del reactor en condiciones adecuadas de reacción de epoxidación con el catalizador de epoxidación de selectividad elevada.

Se produce un efluente del reactor de epoxidación del reactor de epoxidación 18 del sistema de reactor de epoxidación 12 y se carga en el absorbente de óxido de etileno 14 por el conducto 26. El absorbente de óxido de etileno 14 define una zona de absorción de óxido de etileno y proporciona un medio de separación y un medio para poner en contacto un disolvente de absorción, como el agua, con el efluente del reactor de epoxidación y para producir una corriente gaseosa superior y una corriente de óxido de etileno. El disolvente de absorción se introduce en el absorbente de óxido de etileno 14 por medio del conducto 28 donde dentro del absorbente de óxido de etileno 14 se pone en contacto con el efluente del reactor de epoxidación. Una corriente de óxido de etileno, que comprende el disolvente de absorción y óxido de etileno, pasa del absorbente de óxido de etileno 14 por medio del conducto 30 y la corriente gaseosa superior, que tiene una segunda concentración de dióxido de carbono, pasa del absorbente de óxido de etileno 14 por medio del conducto 32 al compresor de reciclado 34. Además del dióxido de carbono contenido en la corriente gaseosa superior, también puede comprender etileno, u oxígeno, o compuestos inertes, o cualquier combinación de los mismos.

El compresor de reciclado 34 define una zona de compresión y proporciona un medio para la compresión de la corriente gaseosa superior. La descarga de la corriente gaseosa superior comprimida pasa del compresor de reciclado 34 a través del conducto 36. Una porción dividida, si la hubiera, de la corriente gaseosa superior comprimida pasa por medio del conducto 38 y luego del conducto 40 donde se combina con oxígeno introducido por medio del conducto 42 y etileno introducido por medio del conducto 44.

Es una característica del método inventivo que la corriente de porción remanente de la corriente gaseosa superior sea al menos de 30 por ciento, preferiblemente al menos 40 por ciento y, lo más preferiblemente al menos 50 por ciento a 100 por ciento de la corriente gaseosa superior comprimida. Esta corriente de porción remanente se carga en un absorbente de dióxido de carbono 20 del sistema de separación del dióxido de carbono 16 por medio del conducto 46 como la alimentación gaseosa que contiene dióxido de carbono. Por medio del conducto 48 se produce la corriente de gas agotada de dióxido de carbono, que tiene una tercera concentración de dióxido de carbono. La corriente de gas agotada del dióxido de carbono pasa al conducto 40 donde se combina con oxígeno y etileno, respectivamente introducidos dentro del conducto 40 a través de los conductos 42 y 44 y, de manera optativa, la corriente de porción dividida. La combinación de estas corrientes forma la alimentación del reactor cargada en el reactor de epoxidación 18 por medio del conducto 24. Se produce una corriente gaseosa de dióxido de carbono, que comprende dióxido de carbono, como la corriente de dióxido de carbono del regenerador de disolvente 22 del sistema de separación de dióxido de carbono 16 a través del conducto 50.

El óxido de etileno producido por el método inventivo puede convertirse en 1,2-etanodiol, un 1,2-etanodioléter, o una etanolamina. A medida que esta invención conduce a un proceso más atractivo para la fabricación de óxido de etileno, al mismo tiempo se dirige a un proceso más atractivo que comprende producir el óxido de etileno de acuerdo con la invención y el uso subsiguiente del óxido de etileno obtenido en la fabricación de 1,2-etanodiol, 1,2-etanodioléter, y/o etanolamina.

La conversión en 1,2-etanodiol o el 1,2-etanodiol éter puede comprender, por ejemplo, hacer reaccionar el óxido de etileno con agua, usando adecuadamente un catalizador ácido o básico. Por ejemplo, para obtener de manera predominante 1,2-etanodiol y menos 1,2-etanodiol éter, el óxido de etileno se puede hacer reaccionar con diez veces de exceso molar de agua, en una reacción de fase líquida en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo ácido sulfúrico al 0,5-1,0%p, basado en la mezcla de reacción total, a 50-70 °C a 1 bar absoluto, o en una reacción en fase gaseosa a 130-240 °C y 20-40 bar absoluto, preferentemente en ausencia de un catalizador. Si se disminuye la proporción de agua, se aumenta la proporción de 1,2-etanodiol éteres en la mezcla de reacción. Los 1,2-etanodiol éteres así producidos pueden ser un di-éter, tri-éter, tetra-éter o un éter subsiguiente. Se pueden preparar, alternativamente, 1,2-etanodiol éteres, convirtiendo el óxido de etileno con un alcohol, en particular un alcohol primario, tal como methanol o etanol, reemplazando al menos una porción de agua por el alcohol.

La conversión en etanolamina puede comprender, por ejemplo, hacer reaccionar el óxido de etileno con amoniaco. Se puede usar amoniaco anhídrido o acuoso, aunque típicamente se usa amoniaco anhídrido para favorecer la producción de monoetanolamina. Para métodos aplicables en la conversión del óxido de etileno en etanolamina, se puede hacer referencia, por ejemplo al documento de patente US-A-4845296, que se incorpora por referencia en la presente memoria.

El 1,2-etanodiol y el 1,2-etanodiol éter pueden ser usados en una amplia variedad de aplicaciones industriales, por ejemplo en los ramos de alimentación, bebidas, tabaco, cosméticos, polímeros termoplásticos, sistemas de resina curables, detergentes, sistemas de transferencia de calor, etc. La etanolamina puede ser usada, por ejemplo, en el tratamiento ("endulzamiento") del gas natural.

Salvo que se especifique de otra manera, los compuestos orgánicos de bajo peso molecular mencionados en la presente memoria, por ejemplo los 1,2-etanodiol éteres y los modificadores de reacción, tienen típicamente a lo sumo 40 átomos de carbono, más típicamente a lo sumo 20 átomos de carbono, en especial a lo sumo 10 átomos de carbono, más especialmente a lo sumo 6 átomos de carbono. Tal como se define en la presente memoria, las variaciones en los números de átomos de carbono (es decir número de carbono) incluyen los números especificados para los límites de las variaciones.

Al haber descrito la invención de forma general, se puede obtener una mayor comprensión por referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan para propósitos de ilustración solamente y no pretenden ser limitantes, salvo que se especifique de otra manera.

EJEMPLO 1

5 Se ensayó un catalizador de selectividad elevada, que contiene plata y cantidades promotoras de renio, litio, cesio y azufre sobre alfa alúmina en la producción de óxido de etileno a partir de etileno y oxígeno. Para hacer esto, una muestra de catalizador triturada se cargó en un tubo reactor de acero inoxidable en forma de U. El tubo se sumergió en un baño de metal fundido (medio de calor) a 180 C y los extremos del tubo se conectaron a un sistema de flujo de gas. Se pasó una mezcla de gas a través del lecho del catalizador en una operación "de paso único". Se ajustaron el peso del catalizador usado y el caudal de flujo de entrada de gas para proporcionar una velocidad espacio hora de gas de 3300 NI/(l.h). La presión del gas de entrada fue de 1550 kPa absoluto.

Se ajustó la composición de la mezcla de gas a 30 por ciento en volumen de etileno, 8 por ciento en volumen de oxígeno, 1 por ciento en volumen de dióxido de carbono, 2,5 partes por millón en volumen (ppmv) de cloruro de etilo, y el resto nitrógeno .

15 La temperatura del lecho catalizador se elevó a un ritmo de 10°C por hora a 225°C y luego se ajustó la temperatura para lograr una conversión de oxígeno de 40 por ciento en moles. La concentración de cloruro de etilo en la mezcla de gas se ajustó a 2,5 ppmv para obtener una selectividad óptima de formación de óxido de etileno. La actividad del catalizador se expresa como la temperatura a la que se logra la conversión de oxígeno de 40 por ciento en moles (T40); la selectividad es la selectividad a la temperatura T40. Durante la experiencia, el catalizador se somete a degradación, y para mantener una conversión de oxígeno constante de 40 por ciento en moles, la temperatura se aumentó de manera gradual. En la TABLA 1 se muestran los resultados.

En tres ensayos comparativos similares, la concentración de dióxido de carbono en la mezcla de gas fue de 5 a 7 por ciento de volumen, en lugar de 1 por ciento de volumen. El resultado promedio de los tres ensayos comparativos también se proporciona en la TABLA 1.

TABLA 1

Concentración de CO <sub>2</sub> , %v	1	5-7
Tiempo de experiencia, días	263	195
T40, inicial, °C	248	261
Tasa promedio de declinación de actividad, °C/mes	2,1	2,9
Selectividad inicial, %mol	86,0	85,1
Tasa promedio de declinación de selectividad, %mol/mes	0,7	1,1
T40: temperatura a conversión de oxígeno de 40 %mol		

25 Los resultados de la TABLA 1 muestran con claridad que una concentración menor de dióxido de carbono en la alimentación del reactor de epoxidación mejora el comportamiento de un catalizador de selectividad elevada, respecto a la actividad, selectividad y duración del catalizador.

EJEMPLO 2

30 Este ejemplo calculado presenta datos generados por un modelo del propietario para predecir el comportamiento de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada en condiciones de operación de una velocidad espacio hora de 4700 NI/(l.h), una presión de 21,7 bar, y una capacidad de trabajo de 184 kg/(m<sup>3</sup>.h) para alimentar un reactor que contiene 25 por ciento en moles de etileno y 8 por ciento en moles de oxígeno. El modelo se basa en la correlación del comportamiento real del catalizador obtenida de numerosas fuentes tales como los datos de la actividad del microrreactor, los datos de la planta piloto y otras fuentes de datos del comportamiento del catalizador.

35 La FIG. 2 presenta la selectividad de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada como la función de la edad del catalizador basada en la producción acumulativa de óxido de etileno en kton/m<sup>3</sup> para las concentraciones correspondientes de alimentación del dióxido de carbono presentadas en la FIG. 4. Los gráficos muestran que hay una fuerte relación entre la duración del catalizador y la concentración de la alimentación de dióxido de carbono. y entre la selectividad y la concentración de la alimentación del dióxido de carbono. Tal como se muestra en la FIG. 2, la tasa de caída de la selectividad del catalizador, cuando se procesa una alimentación que tiene una concentración de dióxido de carbono menor que 1 por ciento en moles (curva marcada "I") es significativamente menor que la tasa de caída de la selectividad del catalizador cuando se trata una alimentación que tiene una concentración más convencional de dióxido de carbono mayor que 4 por ciento en moles (curva marcada "II"). Se observa también que

5 la selectividad inicial del catalizador de selectividad elevada es mayor en el caso en el que la alimentación tiene una concentración de dióxido de carbono menor que 1 por ciento en moles a diferencia de una concentración de una alimentación de dióxido de carbono mayor que 4 por ciento en moles. La alimentación que tiene una concentración de dióxido de carbono menor que 1 por ciento en moles se obtiene al cargar de manera sustancial toda la corriente gaseosa superior como gas de alimentación que contiene dióxido de carbono en el medio de sistema de eliminación del dióxido de carbono para separar dicho gas de alimentación que contiene dióxido de carbono.

10 Esta información demuestra los enormes beneficios de la selectividad y duración de un catalizador de epoxidación de selectividad elevada que se pueden obtener del procesado de la alimentación del reactor de epoxidación que tiene una concentración baja de dióxido de carbono. Otros datos comparativos se refieren al uso de un catalizador de actividad elevada que opera a más de 4 por ciento en moles de concentración de dióxido de carbono (curva marcada "III").

15 La FIG. 3 presenta la temperatura del refrigerante del reactor como una función de la edad del catalizador usado en la reacción de epoxidación para las correspondientes concentraciones de alimentación de dióxido de carbono presentadas en la FIG. 4. La temperatura del refrigerante del reactor se aproxima a la temperatura de reacción. Como demuestran los datos, el catalizador de epoxidación del método inventivo que procesa una alimentación del reactor de epoxidación que tiene una concentración baja de dióxido de carbono menor que 1 por ciento en moles (curva marcada "I") pierde su actividad a una tasa significativamente menor que el catalizador de epoxidación del método convencional que procesa una alimentación del reactor de epoxidación que tiene una concentración de dióxido de carbono significativamente más alta que la del método inventivo (curva marcada "II"). Estos datos  
20 muestran que la estabilidad del catalizador de epoxidación de selectividad elevada, en términos de la tasa de caída de la actividad del catalizador mejora significativamente con el método inventivo que incluye el procesado de una alimentación de epoxidación que tiene una concentración de dióxido de carbono muy baja. Otros datos comparativos se refieren al uso de un catalizador de actividad elevada que opera a más de 4 por ciento en moles de concentración de dióxido de carbono (curva marcada "III").

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar óxido de etileno, comprendiendo dicho método:
- 5 cargar una alimentación de reactor que comprende etileno, oxígeno y una concentración de dióxido de carbono en una zona de reacción de epoxidación que contiene un catalizador de epoxidación soportado basado en plata de selectividad elevada que comprende una cantidad promotora de renio y que opera en condiciones de reacción de epoxidación, en donde dicha concentración de dióxido de carbono está en el intervalo de 0,1 a menor que 2 por ciento en moles de la alimentación total del reactor;
- obtener de dicha zona de reacción de epoxidación un efluente del reactor de epoxidación,
- 10 cargar al menos una porción de dicho efluente del reactor de epoxidación en un medio absorbente de óxido de etileno para separar dicha al menos una porción de dicho efluente del reactor de epoxidación en una corriente gaseosa superior y una corriente de óxido de etileno,
- dividir dicha corriente gaseosa superior en una corriente de porción dividida, si la hubiera, y en una corriente de porción remanente en donde dicha corriente de porción remanente es al menos 40 por ciento a 100 por cien de dicha corriente gaseosa superior,
- 15 cargar dicha corriente de porción remanente como gas de alimentación que contiene dióxido de carbono en un medio de sistema de eliminación de dióxido de carbono para separar dicho gas de alimentación que contiene dióxido de carbono en una corriente de gas agotada de dióxido de carbono y en una corriente gaseosa de dióxido de carbono, y
- combinar al menos una porción de dicha corriente de gas agotada de dióxido de carbono con oxígeno y etileno para formar así dicha alimentación del reactor.
- 20 2. Un método según la reivindicación 1, en donde dicha etapa de combinación incluye además combinar al menos una porción de dicha corriente de porción dividida con dicha al menos una porción de dicha corriente gaseosa agotada de dióxido de carbono, dicho oxígeno y dicho etileno para formar así dicha alimentación del reactor.
3. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en donde dichas condiciones de reacción de epoxidación incluyen una temperatura de zona de reacción de epoxidación menor que 260°C.
- 25 4. Un método según la reivindicación 3, en donde dichas condiciones de reacción de epoxidación incluyen una temperatura de zona de reacción de epoxidación menor que 250°C, en particular en el intervalo de 180 a 250 °C, más especialmente en el intervalo de 190 a 240°C.
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde dicha concentración de dióxido de carbono está en el intervalo de 0,2 a menor que 1,25 por ciento en moles, de la alimentación total del reactor.
- 30 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dicha corriente de porción remanente es al menos 40 por ciento a 100 por cien de dicha corriente gaseosa superior.
7. Un método según la reivindicación 6, en donde sustancialmente toda dicha corriente gaseosa superior se carga como gas de alimentación que contiene dióxido de carbono al medio del sistema de eliminación de dióxido de carbono para separar dicho gas de alimentación que contiene de dióxido de carbono.
- 35 8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde dicho catalizador de epoxidación soportado basado en plata de selectividad elevada comprende un material de soporte, una cantidad catalíticamente eficaz de plata, y una cantidad promotora de renio.
9. Un método según la reivindicación 8, en donde el material de soporte es una alfa alúmina, la cantidad de plata está en el intervalo de 1 a 40 por ciento en peso, y la cantidad de renio está en el intervalo de 0,1 a 10 micromoles por gramo, basado en el peso total del catalizador.
- 40 10. Un método para obtener 1,2-etanodiol o 1,2-etanodiol éter que comprende:
- obtener óxido de etileno mediante un método de fabricación de óxido de etileno según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, y
  - convertir el óxido de etileno en 1,2-etanodiol o el 1,2-etanodiol éter.

Fig.1.

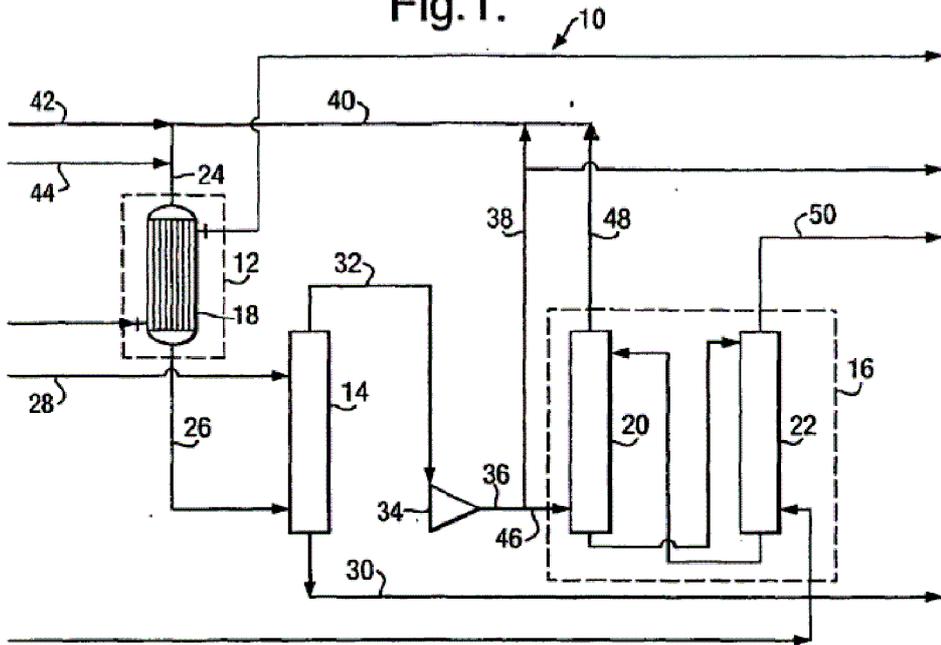


Fig.2.

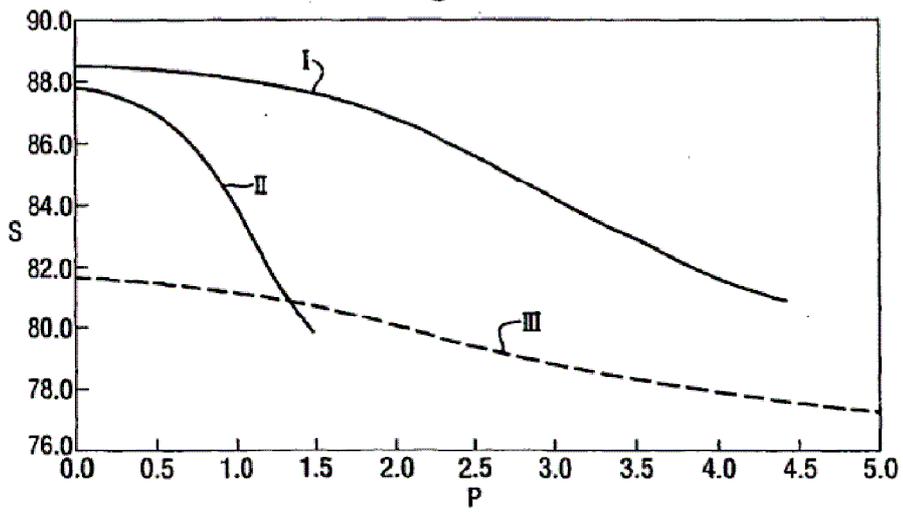


Fig.3.

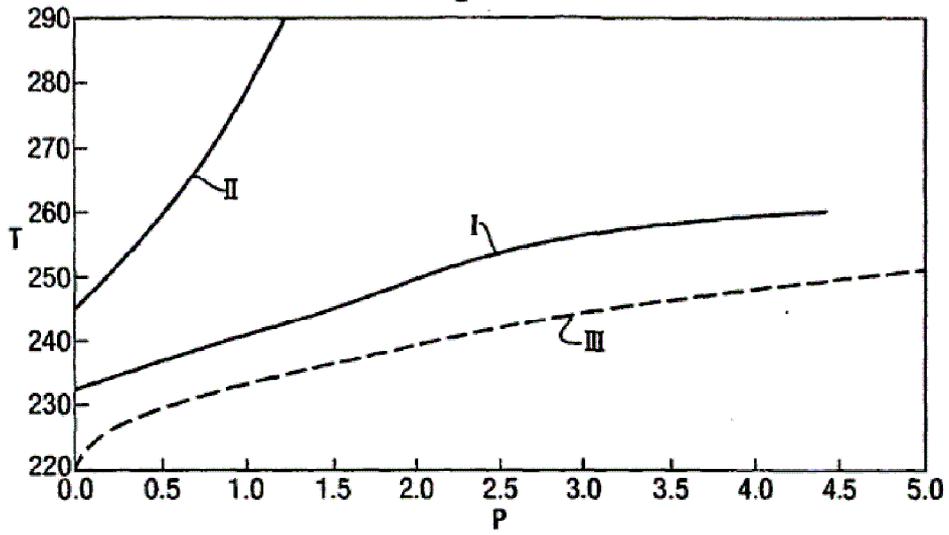


Fig.4.

