

385944

27



SECCION TECNICA  
Clasificación P. C.  
CLASE 601  
SUBCLASE C

## memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO

Una Patente de introducción, por diez años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Yeba - Chemie Aktiengesellschaft.  
- sociedad alemana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Gelsenkirchen-Buer (ALEMANIA)  
Dorstener Strasse 227

OBJETO

"Procedimiento para la preparación de alcoholes por hidratación catalítica de olefinas."

Basada en la patente alemana federal nº 1.136.319.

MC/

POOR  
QUALITY

385944



- 1 -

1 Es conocido preparar alcoholes sintéticamente, por  
que se conducen olefinas junto con vapor de agua, por encima  
de determinados catalizadores. Entra en consideración como -  
tal catalizador ante todo ácido fosfórico, que está aplicado  
5 sobre soportes porosos. En la ejecución práctica de tales --  
síntesis existe un problema especial en que las paredes del  
horno de contacto y de los subsiguientes regeneradores están  
expuestos al ataque del ácido, que actúa corrosivamente. Por  
consiguiente, con frecuencia ya es necesario, después de un  
10 tiempo de funcionamiento relativamente breve, el cambiar los  
hornos de reacción o eventualmente adoptar medidas especia--  
les de protección contra la corrosión; frecuentemente los re  
cipientes de reacción, regeneradores, etc. se revisten con -  
cobre, del que es conocido que está sometido a corrosión en  
15 una medida esencialmente menor que, por ejemplo, hierro. Apar  
te de las desventajas, de las que todavía tendrá que tratarse,  
se, resulta, en la aplicación de revestimientos de cobre, el  
siguiente problema. No siempre puede evitarse, por ejemplo,  
a consecuencia de corrosiones locales, que una pequeña parte  
20 de la mezcla de reacción llegue detrás del revestimiento del  
cobre. Si entonces se interrumpe la reacción y se reduce la  
presión reinante en el recinto de reacción, entonces a conse  
cuencia de la diferencia de presión producida se manifiestan  
indeseables abombamientos en el revestimiento de cobre.

25 Para evitar fenómenos de corrosión ya se ha propues  
to anteriormente ajustar el valor pH del alcohol crudo, pro  
ducido en la síntesis por adición de un material alcalino al  
producto de reacción en forma de vapor, de tal modo que el -

30

385944

27



- 2 -

1 producto de reacción, en forma condensada, presente un valor  
pH entre 6 y 9. Seguidamente se efectúa la destilación frac-  
cionada, una hidratación del producto por encima de un con-  
tacto de níquel para la eliminación de impurezas molestas y  
5 finalmente una nueva destilación fraccionada. Aparte del he-  
cho de que el procedimiento es bastante complicado, tampoco  
presenta ninguna solución utilizable para evitar eficazmente  
corrosiones en el horno de contacto, ya que la adición de --  
álcali se efectúa solo en un lugar del procedimiento, que es  
10 tá situado después de la síntesis.

Según otra propuesta, pueden evitarse corrosiones,  
entre otras cosas, porque en el horno de contacto se invierte  
periódicamente la admisión de la corriente de la mezcla de -  
reacción por encima del catalizador. Esta inversión puede --  
15 efectuarse, por ejemplo, en un turno de 10 a 12 días. Sin em-  
bargo, de esta manera no puede conseguirse una reducción no-  
table de las corrosiones. El procedimiento tampoco tiene téc-  
nicamente en gran volumen ninguna aplicación general.

Es conocido que el cobre, en tanto el etileno intro-  
20 ducido contenga pequeñas cantidades de acetileno, describe -  
el contacto porque el acetileno se transforma en cupreno. El  
contacto se hace inútil después de algún tiempo y tiene que  
ser sustituido. En la práctica apenas puede producirse de un  
modo económico, gas totalmente libre de acetileno. Por ello  
25 se ha propuesto utilizar para el complejo de aparatos, mate-  
riales, que contengan menos de 10 % de cobre. Sin embargo, -  
tales materiales son difíciles de trabajar. Además, son cos-  
tosos.

30

385944

27 NOV 1970

- 3 -

1 Por lo tanto, la práctica sólo tiene a su disposición la posibilidad de reducir las corrosiones por aplicación de adecuado revestimiento metálico, llegando a una medida tolerable.

5 Un horno de reacción, provisto de una capa de cobre de 3 mm., por ejemplo, sólo después de 7 meses de funcionamiento, presentan tales corrosiones en la pared de cobre - que tiene que efectuarse un nuevo plaqueado.

10 También se ha propuesto anteriormente efectuar la hidratación de olefinas en fase líquida con catalizadores de wolframio, molibdeno o conteniendo vanadio. En ello pueden utilizarse diferentes soportes, por ejemplo, piedra pomez, - gel de silicio, carbón activo o semejante. A consecuencia de las condiciones fundamentalmente distintas de este procedimiento - trabajo en la fase líquida, utilización de catalizadores sólidos - no puede deducirse nada especial para un método de trabajo especialmente ventajoso en el procedimiento aquí considerado.

15 Ahora sirve de base al objeto de la presente patente la idea de evitar por un revestimiento interno adecuado de las partes del complejo de aparatos, expuestas en medida especial a la corrosión, especialmente del horno de contacto y de los regeneradores, con materiales no metálicos inertes respecto a los catalizadores y a los reactivos, para impedir --  
20 una corrosión y al mismo tiempo impedir un contacto del gas con cobre, que pudiera conducir a la formación de cupreno.

25 El objeto de la patente es un procedimiento para la fabricación de alcoholes por hidratación catalítica de olefi

30

385944

27



- 4 -

1 -nas en la fase de gas por encima de catalizadores contiene  
do ácido fosfórico, que consiste en que la reacción se ejecut  
ta en un sistema de aparatos, cuyas paredes internas están -  
revestidas con ladrillos de carbono, en lo que el volumen de  
5 poros de estos ladrillos está dimensionado de tal modo que se  
garantice un suficiente paso de gas entre la pared del react  
tor y el interior del reactor. El revestimiento se efectúa -  
adecuadamente, no sólo en el horno de contacto mismo, sino -  
también en todas las demás partes del sistema de aparatos, -  
10 que están expuestas a la corrosión. Por ejemplo, han dado buen  
resultado ladrillos de carbono con un volumen de poros super  
rior a 10 %. En la práctica ya se obtienen buenos resultados  
con ladrillos de carbono, cuyo volumen de poros está situado  
aproximadamente en 20 %. Sin embargo, pueden emplearse natur  
15 ralmente también ladrillos con volumen de poros esencialment  
te más elevados. El limite está situado aproximadamente a --  
70 % .

En el revestimiento de los aparatos se emplean adea  
cuadamente aglutinantes inorgánicos, por ejemplo, soluciones  
acuosas de silicato de álcali, especialmente silicato potásii  
20 co. Los aglutinantes orgánicos sólo entran en consideración  
cuando no experimentan ninguna clase de modificaciones bajo  
las condiciones de la reacción, que pudieran poner en peligro  
la durabilidad de los revestimientos. Los mencionados aglutin  
25 nantes inorgánicos, si bien no son resistentes contra la acc  
ción de agua a las temperaturas de reacción empleadas, pero  
para la aplicación práctica esto carece de importancia, ya que  
durante las reacciones meramente se extrae, por disolución -

30

385944

27 NOV 1970



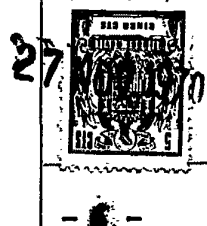
- 5 -

1 fuera del mortero, por ejemplo el potasio, mientras que se -  
precipita ácido silícico y garantiza una suficiente sujeción  
para fijar los ladrillos. A esto se añade además que en el -  
horno de contacto mismo por la presión de la capa de catali-  
5 zador contenida en el horno, se ha cuidado de una suficiente  
solidez del revestimiento. En tanto el revestimiento no esté  
en contacto inmediatamente con el relleno de catalizador, por  
ejemplo, en la parte superior del horno, es conveniente dis-  
poner los ladrillos de manera autoportante, proveyéndoles, -  
10 por ejemplo, de manera conocida en sí, de espiga y ranura. -  
En el revestimiento se disponen adecuadamente los ladrillos  
de carbono en dos capas, que están dispuestas desplazadas -  
con la entrada de las juntas.

15 El revestimiento según la patente tiene la ventaja  
especial, que es totalmente inerte frente al catalizador y a  
los componentes de la reacción. No puede observarse ningún -  
desgaste notable. Además es importante la ya mencionada poro-  
sidad de los ladrillos. La misma hace que al manifestarse di-  
ferencias de presión no pueda producirse ningún daño a la --  
20 pared interna del aparato. Además tiene el muy importante --  
efecto, que los ladrillos absorben una cierta cantidad de --  
ácido fosfórico y por ello presentan en la reacción una muy  
deseable acción catalítica adicional. En tanto el ácido fos-  
fórico, que había penetrado llega a la pared metálica interna  
25 en el reactor, esto resulta inocuo. Bajo su influencia se --  
forma, por ejemplo, sobre hierro una capa de fosfato que, por  
su parte, representa una eficaz protección contra la corro-  
sión. Como el ácido fosfórico no fluya, la capa de fosfato -

30

385944



1 una vez formada tampoco puede ser eliminada. La protección  
de corrosión, garantizada por ello, es muy eficaz. Esto es -  
importante ante todo, porque en el funcionamiento no siempre  
puede evitarse, que agua en forma líquida entre en contacto  
5 con el sistema. La inundación del horno, producida en ello,  
con agua, tiene por consecuencia que se extraiga, por disolu  
ción, ácido fosfórico desde la masa portadora de contacto y  
en gran cantidad llegue a las paredes internas del reactor y  
de los aparatos subsiguientes. Las corrosiones inevitables -  
10 en ello se impiden por el objeto de la presente patente. El  
procedimiento, por lo demás, se conduce bajo las condiciones  
conocidas, es decir, que se trabaja a temperaturas superiores  
a 150° C. adecuadamente entre aproximadamente 240 y 320° C.  
Se aplican presiones entre aproximadamente 20 y 80 atmósfe-  
15 ras. Se emplea de vapor de agua aproximadamente 0,4 a 0,8 m<sup>o</sup>  
les de H<sub>2</sub> O por mol de olefina; como material portador para  
el contacto de ácido fosfórico entra en consideración ante -  
todo el así llamado kieselgur, ácido silícico, tierra de dia  
tomáceas, minerales ácidos, etc. Los soportes se insertan en  
20 ello en forma granulada, pudiendo ser conveniente para con-  
seguir un buen paso de gas, emplear una mezcla de soporte de  
granulación de diferente tamaño. El tamaño mínimo del grano  
no deberá estar situado por debajo de 0,8 mm. Es especialmen  
te conveniente preparar los contactos de tal modo que el ma-  
25 terial soportador, conteniendo cáscaras de diatomáceas, se -  
impregne primeramente con ácido fosfórico, eventualmente tam  
bién con otro ácido mineral, seguidamente calcinando a tempe  
raturas entre 150 y 400° C. en presencia de vapor de agua, -

385944

27 NOV 1970



1 lavando con agua e impregnando después de nuevo con ácido fos  
fórico. Este procedimiento tiene la ventaja de que los com--  
puestos metálicos contenidos en el soporte, ante todo óxido -  
de hierro y óxido de aluminio, se extraen por disolución fue  
5 ra del contacto y; por lo tanto, más tarde en la síntesis --  
no pueden producir obstrucciones molestas en el sistema de -  
aparatos.

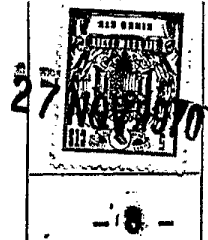
Según una forma de ejecución, adecuada especialmen  
te, de la patente, se utiliza como material soportador, ladri  
10 llos de carbono, como los que entran en consideración para el  
revestimiento de los aparatos. Se emplean en la forma adecua  
da de granulación, por ejemplo, como tabletas o como placas  
etc. cilíndricas. Este método de trabajo tiene la ventaja es  
pecial de que puede renunciarse a una calcinación adicional  
15 de la sustancia portadora en general. Una calcinación, sin -  
embargo, también aquí es posible al existir exigencias espe-  
ciales. A consecuencia del gran volumen de poros los contac-  
tos así preparados impregnados con ácido fosfórico muestran  
una elevada actividad.

20 Igualmente también es posible emplear, como material  
portador, coque en forma de trozos.

En el revestimiento del horno de contacto es sufi-  
ciente, en genral, que el revestimiento de ladrillos de car-  
bono, aplicado sobre la pared interna, presente un grosor de  
25 capa de aproximadamente 20 mm. El grosor de capa para el re-  
vestimiento está situado en general aproximadamente entre 10  
y 40 mm.

30

385944



1 Ejemplo:

5 En un horno de reacción de construcción usual, que tiene un volumen de aproximadamente  $7 \text{ m}^3$  y que está revestido con los ladrillos de carbono con un volumen de poros de 20 % en dos capas, cada una de 10 mm. y que además está relleno  
10 con sustancia de contacto, se hacen pasar por hora  $14.500 \text{ Nm}^3$  de un gas de etileno, aproximadamente al 85 %. El contacto se compone de soportes cilíndricos de tierra de diatomáceas (8 . 3 mm) que antes de su empleo, después de impregnación con ácido fosfórico, se calcina y después renovadamente fueron impregnados con ácido fosfórico. Al gas se agregan por hora  $800 \text{ Nm}^3$  de gas fresco con una concentración de 97 % de  $\text{C}_2 \text{ H}_4$  y con un contenido de acetileno de aproximadamente 4000 ppm. Por hora se expansionan aproximadamente  $195 \text{ m}^3$  de etileno al 85 % y se ceden como gas final. Al mismo tiempo se mezclan  $6,1 \text{ m}^3/\text{h.}$  de agua en forma de vapor de agua al etileno de circulación y se inyectan aproximadamente 2,5 kilos hora de ácido fosfórico, calculado al 100 %; detrás del reactor, en los regeneradores conectados detrás, se separan por hora  
20 aproximadamente  $8,5 \text{ m}^3$  de un alcohol etílico al 13,5 %. Después de un funcionamiento de varios meses no pudieron comprobarse ninguna clase de corrosiones. El contacto tenía todavía su constitución original y no se había concrecionado. No pudo comprobarse ninguna formación de cupreno. No se había --  
25 efectuado prácticamente ningún desgaste de los ladrillos de carbono; Se obtienen los mismos resultados, cuando en lugar del soporte de contacto arriba descrito, se emplean ladrillos de carbono menores en forma de placas (volumen de poros 25%).

- o - o - o -

385944

27



- 9 -

1                    N O T A

La presente patente de introducción consta de las siguientes reivindicaciones:

5                    1.- Procedimiento para la preparación de alcoholes por hidratación catalítica de olefinas en la fase de gas por medio de catalizadores conteniendo ácido fosfórico, caracterizado porque la reacción se realiza en un equipo de aparatos cuyas paredes interiores están revestidas de ladrillos de --  
10                    carbono, en lo que el volumen de poros de estos ladrillos es tá dimensionado de tal modo que se garantice un suficiente - paso de gas entre la pared del reactor y el interior del reactor.

15                    2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como medio aglutinante para el revestimiento se utilizan soluciones acuosas de silicato de álcali.

20                    3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se emplea un soporte de contacto, que - primeramente se impregna con ácido fosfórico o con otro ácido mineral, seguidamente se calcina a temperaturas entre -- aproximadamente 150 y 400° C. en presencia de vapor de agua, se lava con agua y de nuevo se impregna con ácido fosfórico.

4.- Procedimiento para la preparación de alcoholes por hidratación catalítica de olefinas.

25                    Según se describe y reivindica en la adjunta memoria descriptiva que consta de ocho páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de noviembre de 1970.

CARLOS ROEB  
P. P.

30