



3 85945

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.M.C.
CLASE <u>607</u>
SUBCLASE <u>e</u>

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO Una Patente de Introduccion, por diez años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE Yeba-Chemie Aktiengesellschaft.
- sociedad alemana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO Gels-enkirchen-Buer (ALEMANIA)
Dorstener Strasse 227.

OBJETO " Procedimiento para la preparacion de un catalizador para la preparacion de alcoholes por hidratacion catalitica de olefinas "

Basada en la patente alemana federal 1.156.772.

MC/

385945



- 1 -

1 Es conocido que las olefinas en la fase gaseosa a
presiones elevadas, con alcohol pueden hacerse reaccionar pa
ra obtener alcohol. Tienen una importancia técnica especial
tales procedimientos en la fabricación de alcohol etílico a
5 partir de etileno. El procedimiento se realiza en presencia
de catalizadores, sirviendo generalmente como catalizador el
ácido fosfórico, que está aplicado sobre soportes. Entran en
consideración aquí, como material soportador adecuado, por -
ejemplo, carbón activo, kieselgur, ácido silícico, etc. La--
10 mentablemente estos materiales portadores en general tienen
el inconveniente de una solidez demasiado reducida, de modo
que tiene que efectuarse un frecuente cambio de contacto, lo
que naturalmente significa un lastre considerable para los -
procedimientos de la técnica industrial.

15 Otros soportes utilizables de contacto parten de -
diferentes formas de tierras de diatomáceas calcinadas. Este
soporte se compone principalmente de dióxido de silicio en -
forma de esqueletos de diatomáceas completos o incompletos,
que se mantienen unidos o se enlazan por medio de arcilla o
20 de materias arcillosas. Si bien en esta clase de soportes la
resistencia mecánica es esencialmente mejor que, por ejemplo,
en el caso de gel de sílice, por otra parte tienen el incon-
veniente, que durante la reacción se extraen por disolución
los óxidos de hierro y de aluminio, contenidos en los mismos
25 por medio de la acción del ácido fosfórico, por lo que en el
sistema de aparatos conectados posteriormente, especialmente
en los regeneradores, se producen obstrucciones molestas. El
contacto ya se concreta después de un tiempo de funcionamien

30

385945



- 2 -

1 -to relativamente breve, formando una masa sólida e igualmen
te tiene que sustituirse por un nuevo contacto en cada caso
con considerable gasto.

5 Para la eliminación de estos inconvenientes ya es
conocido someter los soportes de contacto conteniendo cáscaras
de diatomáceas a un tratamiento especial, que consiste en
impregnar primeramente el material soportador con ácido fos-
fórico, tratando después a temperaturas hasta 400° C. con va-
por de agua. Seguidamente se digiere durante un tiempo pro-
10 longado con agua acidulada, se seca y el material soportador
impregna de nuevo con ácido fosfórico. Los contactos modifi-
cados, así preparados se caracterizan por una resistencia al
desgaste aumentada en comparación con los contactos hasta --
ahora conocidos. Al mismo tiempo muestran también una buena
15 actividad, también han dado buenos resultados en la utiliza-
ción funcional. Es ventajoso en estos contactos además que -
los fenómenos de obstrucción se manifiestan en un volumen es-
pecialmente reducido. También aquí, sin embargo, en tiempos
de funcionamiento de sólo pocos meses se manifiestan defec-
20 tos en la resistencia al desgaste, si por ejemplo, en el ter-
cio inferior del horno de contacto pueden comprobarse clara-
mente acumulaciones de material desprendido en forma pulveru-
lenta, que ocasionen una considerable dificultad al paso del
gas y por ello también aquí permiten sólo tiempos de funcio-
25 namiento limitados.

Además ha llegado a conocerse una serie de procedi-
mientos para la preparación de diferentes catalizadores. Así
por ejemplo, se ha preparado óxido de aluminio, que no había

30

385945

27



- 3 -

1 sido deshidratado, en forma de polvo con la solución acuosa
de una sal de aluminio mezclándose, prensando la pasta en ba-
rras o semejantes y secando seguidamente calentándose después.
Además, puede disolverse en ácido fosfórico concentrado el -
5 óxido de aluminio o el hidróxido de aluminio y en la masa --
así obtenida incluir ácido silícico en una cantidad tal, que
todavía se obtenga una masa plástica húmeda y entonces se --
moldea, se seca y se calcina. Los contactos de esta clase de
10 ben ser adecuados ante todo para reacciones de olefinas. Ade-
más pueden impregnarse determinadas formas de arcilla con --
ácido nítrico, con ácido clorhídrico o mezclas de éste. Se--
guidamente se deforma moldeándose y se elabora ulteriormente
del modo usual. También es posible hacer reaccionar arcilla
de caolina con ácido sulfúrico y calentar la mezcla, sin la-
15 var los componentes solubles, en agua, en lo que entonces --
tiene que calentarse a una temperatura tan elevada, que el sul-
fato se elimine esencialmente de la mezcla formada. Los cata-
lizadores del tipo antes mencionado entran en consideración
en primera línea para procedimientos de crack, y en casos in-
20 dividuales también es posible una utilización, por ejemplo,
para polimerización. Hasta ahora no se había investigado, si
eran adecuados o en este caso hasta donde eran adecuados tales
catalizadores de crack como soportes de contacto para la hi-
dratación catalítica de olefinas.

25 La presente patente se basa en la comprobación sor-
prendente de que los catalizadores, como se emplean, por ejem-
plo, para reacciones de hidratación y deshidratación, especial-
mente para la disociación, isomerización o reforma de frac--

30



385945

1 -ciones de hidrocarburos, bajo determinadas condiciones pre-
vias, pueden emplearse también con excelentes efectos como -
soporte de catalizador para la ejecución de la hidratación -
catalítica de olefinas. En estos catalizadores se trata de -
5 dos contactos, usuales en el mercado que, partiendo de la ben-
tonita, eventualmente con adición de arcilla de caolina, etc.
se han preparado de manera conocida en sí. Los catalizadores
de esta clase contienen una elevada proporción de minerales
a modo de montmorillonita y eventualmente, además de la mont
10 morillonita, todavía beidellita, nontronita, hectorita, sape-
nita y sauconita. Estos contactos conocidos contienen canti-
dades variables de óxidos de aluminio y de hierro. En la pre-
paración de los contactos se procede generalmente de tal mo-
do, que estos compuestos se eliminan en parte con un trata-
15 miento con ácido. También es conocido el conducir la lixivia-
ción con ácido, de tal modo que prácticamente todos los com-
puestos solubles se eliminan del material de partida. En es-
te último caso, sin embargo, entonces tiene que efectuarse -
de nuevo una adición de compuesto de aluminio, ya que los --
20 contactos, por ejemplo, en las reacciones de disociación, só-
lo son suficientemente activos con un contenido mínimo de --
 $Al_2 O_3$. Los contactos usuales en el mercado del tipo mencio-
nado, por lo tanto poseen generalmente un contenido de $Al_2 O_3$
de por lo menos 15 %.

25 El objeto de la patente es un procedimiento para la
preparación de un catalizador para la obtención de alcoholes
por hidratación catalítica de olefinas, que se caracteriza,
porque se trata un cuerpo de contacto moldeado, de silicatos

385945



- 5 -

1 minerales de arcilla, especialmente un cuerpo de contacto --
conteniendo bentonita, usual en el comercio para hidratacio-
nes y deshidrataciones, de tal modo con ácido mineral, que -
5 presente un contenido de $Al_2 O_3$ de menos de 10 %, después de
lo cual se impregna el soporte de contacto, así obtenido de
manera conocida en sí, con ácido fosfórico. Los soportes de
contacto así obtenidos, en este tratamiento, sacrifican sor-
prendentemente sólo poco de su resistencia al desgaste, muy
elevada, como es ineludible en la ejecución de procedimientos
10 de crack, por ejemplo, en la capa de torbellino. La resisten-
cia de estos contactos es muy superior a la resistencia de -
los contactos de hidratación hasta ahora conocidos. Al mismo
tiempo se caracterizan estos contactos por su elevada capaci-
dad de absorción para ácido fosfórico.

15 En detalle se procede como sigue en la obtención -
de los contactos. Los catalizadores obtenibles, por ejemplo
como bolitas de 5 mm. de diámetro se difieren preferentemente
con ácido clorhídrico de 5 a 25 % a temperatura elevada (por
ejemplo $100^{\circ} C$) hasta que se alcance un contenido de $Al_2 O_3$ de
20 por ejemplo 3 % ó menos. Adecuadamente se ejecuta el trata-
miento con ácido de tal modo que en esencia se suprime todo
el óxido de aluminio, lo que bajo las condiciones de reac-
ción de la hidratación (por ejemplo a $300^{\circ} C$.) es soluble en
ácido fosfórico, en lo que, sin embargo debe considerarse de
25 nuevo que la resistencia al desgaste del contacto no debe ex-
perimentar perjuicios especiales. Sorprendentemente se ha de-
mostrado que cuerpos de contacto del tipo mencionado todavía
poseen una suficiente solidez, cuando el contenido de $Al_2 O_3$

30



1 por tratamiento con ácido, todavía es eliminado hasta aproxi-
 madamente 0,6 %. La cantidad de óxido de aluminio que even-
 tualmente debe extraerse por disolución, depende naturalmente
 del tipo de las sustancias del soporte de contacto, moldeadas
 5 y tratadas en cada caso. En general se puede mostrar que los
 contactos que después del tratamiento según la patente toda-
 vía presentan un contenido de $Al_2 O_3$ de preferentemente 5 a
 1 %, presentan una adecuación muy llena para la utilización
 en la hidratación catalítica de olefinas.

10 El tratamiento con ácido puede tener lugar en una
 o varias etapas, trahajándose eventualmente con diferentes -
 concentraciones de ácido. El tratamiento con ácido también -
 puede efectuarse de modo continuo. Después de obtener el con-
 tenido de $Al_2 O_3$ deseado en cada caso, el contacto se lava -
 15 entonces y se seca, eventualmente se digiere de nuevo con va-
 por de agua y seguidamente se seca. Como ácidos para el trata-
 miento pueden emplearse, en lugar de ácido clorhídrico, tam-
 bién ácido sulfúrico, ácido fosfórico y semejantes. A causa
 de la manipulación más sencilla, sin embargo, se prefiere -
 20 ácido clorhídrico. Seguidamente se impregna con ácido fosfó-
 rico (preferentemente de 50 a 85 %). El contacto puede emplear-
 se entonces inmediatamente, por ejemplo, para la preparación
 de alcohol etílico a partir de etileno y agua.

Después del tratamiento el contacto presenta, como
 25 ya se ha dicho, todavía una resistencia muy elevada. Al mis-
 mo tiempo se agranda esencialmente también el volumen de los
 poros; esto es tan sorprendente, porque a consecuencia del -
 tratamiento con ácido debía esperarse que la rejilla de cris-

385945

27



- 7 -

1 -tal de tres capas en los minerales de montmorillonita por la extracción de solución reforzada del $Al_2 O_3$ se destruiría con siderablemente en su estructura.

5 Para conseguir un elevado volumen de poros, por lo tanto, ha resultado ser ventajoso partir de un material de - partida con contenido lo más elevado posible de $Al_2 O_3$, ven- tajosamente superior al 16 %.

10 La alta actividad de los catalizadores preparados según la patente se aclara especialmente en el siguiente en- sayo de comparación, en el que bajo las mismas condiciones - de hidratación se emplean, por una parte, los catalizadores de diatomáceas preparados del modo conocido (memoria de pa- tente alemana publicada 1.042.561) y por otra parte los cata- lizadores preparados según la presente patente.

15 En una instalación de ensayo con un horno de contac- to de un volumen de 40 litros, que está relleno en cada ca- so con 38 kilos de la sustancia del contacto descrita, por - hora se hacen pasar 40.000 litros de un gas de etileno aproxi- madamente al 85 %. Al gas se agregan, por hora, determinadas
20 cantidades (véase tabla) de etileno fresco en forma de etile- no al 99,8 %. Por hora se expansionan aproximadamente 2,66 % de volumen del etileno fresco empleado y se ceden como gas - terminal. Al mismo tiempo se efectúa una adición de agua en forma de vapor de agua, que corresponde a la proporción molar
25 indicada en la tabla. Sobre los rendimientos actividades y - demás condiciones de reacción conseguidas, da información la tabla adjunta. Las cantidades de H_3PO_4 agregadas por hora im- portan 6 g/h calculado al 100 %. Los ensayos 1a, 2a, 3a, 4a

30

385945

27 NOV 1970



- 8 -

1 se refieren al catalizador de diatomáceas, los ensayos 1b, -
2b, 3b y 4b, al catalizador según la patente.

5 La tabla muestra la superioridad clara del catali-
zador según la presente patente y esto, tanto respecto al pa-
so del caudal, como también respecto al rendimiento. Además
importó el descenso de paso de caudal, es decir la pérdida de
actividad de los catalizadores según la patente, después de
aproximadamente 18 meses, sólo aproximadamente 70 % mientras
que el mismo valor se había alcanzado con el valor de diato-
10 máceas ya después de unos 9 meses.

Frente al contacto de diatomáceas, aparte de la ac-
tividad esencialmente más elevada y mayor duración de vida del
contacto según la patente también se demuestra otra ventaja.

15 Mientras que en el contacto conocido, por 200 a 400
litros de alcohol producido se necesita aproximadamente 1 ki-
lo de ácido fosfórico al 100 %, en el contacto según la pa-
tente, con la misma cantidad pueden fabricarse de 1000 a 4000
litros de alcohol. Se obtiene, por lo tanto, calculado sobre
el volumen de contacto, rendimientos esencialmente más altos
20 lo que debe achacarse probablemente al volumen aumentado de
poros. El contacto según la patente también es esencialmente
más barato que el contacto conocido.

25 El progreso técnico esencial del procedimiento se-
gún la patente reside en la actividad y duración de vida más
elevadas de los nuevos catalizadores. La hidratación de ole-
finas con estos contactos transcurre a una temperatura de so-
lamente 260° C. con un máximo de selectividad, expresado en
rendimiento por volumen de etileno. El trabajo a temperatu-
30

385945

27 NOV 1977



Ensayo No.	Contacto	Temperatura, entrada hora no contacto	Etileno, feso por hora	Actividad= Caudal/paso %	Rendimien to etinol	Relación molar C ₂ H ₄ : H ₂ O
1a	K 306	oc 260	2110	5,0	97,8%	1:0,83
1b	Celite 408	260	850	2,1	94,1	1:0,83
2a	K 306	275	2300	5,4	96,7	1:0,83
2b	Celite 408	275	1400	3,4	93,4	1:0,83
3a	K 306	285	2550	6,0	96,0	1:0,83
3b	Celite 408	285	1670	4,0	92,8	1:0,83
4a	K 306	285	2375	5,6	95,2	1:0,60
4b	Celite 408	285	1800	4,3	92,1	1:0,60

385945

27

NOV 1946

- 9 -

1 -ras más profundas de lo usual significa adicionalmente ahorros de considerables cantidades de energía y reducción de la corrosión.

5 Un tratamiento con ácido según la presente patente no es necesario, si por adelantado se puede partir de soportes de contacto, que ya esencialmente están liberados del óxido de aluminio soluble en ácido, contenidos en los mismos bajo las condiciones de reacción de la hidratación. Eventualmente es suficiente también un breve tratamiento posterior -
10 de tales sustancias con ácido.

En lugar de sustancias de partida conteniendo bentonita, también pueden utilizarse cuerpos de contacto moldeados de otros silicatos de arcilla minerales, por ejemplo, --
15 caolina, para el procedimiento según la patente, en tanto -- los cuerpos moldeados a tratar presenten una suficiente solidez.

Ejemplo:

20 250 gramos de un catalizador de crack conteniendo bentonita, en forma de bolas (diámetro aproximado de 5 mm.) se trató con 400 cm³ de un ácido clorhídrico al 20 %, a una temperatura de 100 a 110° C. y seguidamente se lavó con 500 cm³ de agua. Después de ejecutar totalmente cinco veces el - tratamiento se secó con aire de aproximadamente 110 a 120° C. El volumen de poros importó entonces de 720 a 800 cm³ por ki
25 lógramo de mercancía. Después de ello se efectuó la impregnación con ácido fosfórico al 70 % hasta la saturación; se dejó correr el ácido fosfórico excedente. Seguidamente se efectuó la desecación con aire a 110 hasta 120° C. Por el sopor-

30

385945

27 NOV 1950



- 10 -

1 -te se habían absorbido 450 gramos de ácido fosfórico por ca
da kilógramo de soporte.

Si se emplea un contacto así preparado bajo las --
condiciones conocidas para la fabricación de alcohol etílico
5 y agua, entonces es posible alcanzar sin dificultades, tiem-
pos de actividad de contactos de esencialmente más de un año.

- o - o -

10

N O T A

La presente patente de introducción consta de las
siguientes reivindicaciones:

15

1.- Procedimiento para la preparación de un catali-
zador para la preparación de alcoholes por hidratación cata-
lítica de olefinas, caracterizado porque se trata con ácido
mineral un cuerpo de contacto moldeado, de silicatos minera-
les de arcilla de alúmina, especialmente un cuerpo de contac-
20 to conteniendo bentonita, usual en el mercado para hidrata--
ciones y deshidrataciones, de tal modo que el mismo presente
un contenido de $Al_2 O_3$ de menos de 10 %, después de lo cual
se impregna el así obtenido soporte de contacto, de manera -
conocida en sí, con ácido fosfórico.

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el tratamiento de ácido se prosigue hasta --
que el cuerpo de contacto contenga entre aproximadamente 5 y
1 % de $Al_2 O_3$.

30

385945

27



- 11 -

1 3.- Procedimiento para la preparación de un catali-
zador para la preparación de alcoholes por hidratación cata-
lítica de olefinas.

5 Según se describe y reivindica en la adjunta memo-
ria descriptiva que consta de once páginas foliadas y escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de noviembre de 1970.

10

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo: Francisco del Pezo

15

20

25

30

hox