



3 8 5 9 4 7

385947

**memoria descriptiva**

REGISTRACION MEXICANA  
CONVENCION DE PARIS  
CLASE C07  
SUBCLASE C

CLASE DE REGISTRO

Una Patente de Introducción, por diez años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Veba-Chemie Aktiengesellschaft.  
- sociedad alemana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO

Gelsenkirchen-Buer (ALEMANIA)  
Dorstener Strasse 227

OBJETO

" Procedimiento para la preparación de alcoholes."  
Basada en la patente alemana federal nº 1.193.929.

MC/.



385947

1 Es conocido obtener alcoholes por adición de agua  
a las olefinas. En escala industrial estos procedimientos  
se ejecutan en la fase de gas por encima de determinados ca-  
5 talizadores. En los procedimientos modernos entra en consi-  
deración como catalizador ante todo ácido fosfórico, que es-  
tá aplicado sobre soportes porosos. Como material soportador  
pueden emplearse diferentes materiales, por ejemplo, carbón  
activo, kieselgur, ácido silícico, diferentes formas de tie-  
10 rras de diatomáceas. Estos contactos, sin embargo, general-  
mente no son suficientemente resistentes y por ello permiten  
todos tiempos de funcionamiento breves.

15 Por lo tanto, es esencial encontrar sustancias so-  
portadoras, que no presenten estos inconvenientes. pertene-  
cen a tales materiales, por ejemplo, según una propuesta co-  
nocida, un material conteniendo cáscaras de diatomáceas, que  
se impregna con ácido fosfórico, después se tratan a tempe-  
raturas hasta 400°C con vapor de agua y seguidamente se digie-  
20 ren durante un tiempo prolongado con agua acidulada, se secan  
y de nuevo se impregnan con ácido fosfórico. Este material  
soportador, al lado de un aumento de la resistencia al des-  
gaste, también tiene una actividad bastante buena. Sin embar-  
go, también con estos contactos sólo pueden alcanzarse tiem-  
pos de funcionamiento de pocos meses.

25 También se conoce la ejecución de la hidratación  
catalítica de las olefinas en sistemas de aparatos, cuyas  
partes internas están revestidas con ladrillos de carbono.  
En ello, el volumen de poros de estos ladrillos está dimensio-  
30 nado de tal modo que se garantice un paso suficiente del gas

385947



- 2.-

1 entre la pared del reactor y el interior del mismo. La ven-  
taja de este método de trabajo consiste ante todo en que se  
crea una protección segura ante el ataque del ácido del ca-  
talizador, que actúa corrosivamente. La porosidad del reves-  
5 timiento ocasiona además, que al manifestarse diferencias de  
presión no puedan producirse daños en la pared del reactor.  
Acido fosfórico, que eventualmente llegase detrás de la capa  
de carbono a la pared metálica del reactor forma con el me-  
tal una capa de fosfato. Como el ácido no fluye, esta capa  
10 actúa como protección adicional contra la corrosión.

Se ha comprobado ahora, que al ejecutar este pro-  
cedimiento pueden manifestarse considerables perturbaciones,  
porque la pared interna del recipiente de reacción, revesti-  
da con ladrillos de carbono, se concreciona con el material  
15 soportador de contacto. Este es el caso, por ejemplo, si se  
utilizan los contactos de cáscaras de diatomáceas liberadas  
con ácido de su contenido de  $Al_2O_3$ . Si bien la tendencia  
de estos soportes es de concrecionarse entre sí, pero no es  
tan alta como en soportes con contenido de óxido de aluminio  
20 relativamente alto o, por ejemplo, como en el caso del gel  
de silicio. Sin embargo después de un tiempo de funciona-  
miento relativamente breve se produce un producto del desgas-  
te de contactos pulverulento, que obstruye los poros de la  
pared del reactor y los reviste. Entonces se producen forma-  
ciones de puente y soldaduras con el contacto. Por ello se  
25 dificulta el paso del gas y los rendimientos se reducen.  
Además, en el cambio del relleno de contacto se dañan consi-  
derables partes del revestimiento de ladrillos de carbono

30

27



385947

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

en el reactor y tienen que renovarse. Si se utilizan contactos menos sólidos que el mencionado contacto de cáscara de diatomáceas, entonces se producen trastornos de funcionamiento adicionales por la concreción del contacto entre sí, que entonces puede formar una masa sólida con la pared del reactor.

Ahora se ha encontrado un procedimiento para la preparación de alcoholes por hidratación catalítica de olefinas en la fase de gas por encima de catalizadores conteniendo ácido fosfórico en recipientes de reacción, revestidos con ladrillos de carbono, que se caracteriza porque se utiliza como soporte de catalizador un soporte de catalizador usual en el mercado, conteniendo bentonita, tal como se utiliza para hidrataciones y deshidrataciones, que ha sido tratado de tal modo con ácido mineral, que presente un contenido de  $Al_2O_3$  de menos de 10%. Los soportes de contacto del tipo mencionado han sido descritos en la anterior solicitud de patente alemana B 61372 IVb/120 (memoria publicada de patente alemana 1.156.772) para la utilización en la hidratación catalítica de olefinas.

El hecho de que con estos cuerpos de contacto no se manifiestan concreciones con la pared del reactor es sorprendente en alta medida. Los silicatos de arcilla minerales, que se aplican según la patente, corresponden por su composición química en esencia a los usuales soportes como por ejemplo, tierra de diatomáceas. Sin embargo, evidentemente la diferencia de estructura entre estos materiales es decisiva para que se omita la concreción en los materiales minerales.

385947

27

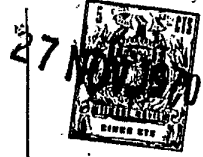


- 4. -

1                   Para la ejecución del procedimiento, por lo demás,  
están vigentes las condiciones conocidas. Por lo tanto, se  
trabaja a temperaturas superiores a 150°C, adecuadamente en-  
5                   tre 240 y 320°C. Se emplean presiones entre alrededor de  
20 y 80 atmósferas. Se utiliza vapor de agua en una cantidad  
aproximada de 0,4 a 0,8 moles de H<sub>2</sub>O por mol de olefina. Co-  
mo materiales de partida entran en consideración ante todo  
olefinas inferiores, como especialmente etileno y/o propileno.

10                   En los soportes de catalizador, que deben utilizar  
se según la patente, se trata de los contactos usuales en el  
mercado, que partiendo de bentonita, eventualmente con adi-  
ción de arcilla de caolina, etc. han sido preparados de mane-  
ra conocida en sí. Los catalizadores de esta clase contienen  
15                   una elevada proporción de minerales a modo de montmorillonita  
y eventualmente, además de la montmorillonita todavía de bei-  
lledita, nontronita, hectorita, sauponita y sauconita. Estos  
contactos conocidos contienen cantidades alternativas de óxido  
de aluminio y de hierro. En la preparación de los contactos  
20                   se parte generalmente del hecho de que estos compuestos se  
eliminan en parte por un tratamiento con ácido. También es  
conocido efectuar la lixiviación con ácido, de tal modo que  
prácticamente todos los compuestos solubles se eliminan del  
material de partida. En este último caso, sin embargo, tie-  
25                   ne que efectuarse de nuevo una adición de compuesto de alumi-  
nio, ya que los contactos, por ejemplo, en las reacciones de  
disociación sólo son suficientemente activas con un contenido  
mínimo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los contactos usuales en el mercado de la  
clase mencionada. poseen, por lo tanto, en general un conte-

30



385947

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

nido de  $Al_2O_3$  de por lo menos 15%.

Estos contactos, presentes en formas de bolas, cilindros, tabletas o semejantes, entonces, antes de efectuarse la impregnación con el catalizador de ácido, se trata a temperatura ambiente o a temperatura elevada hasta el punto de ebullición de la mezcla, con ácidos minerales, por ejemplo, con ácido clorhídrico acuoso, de tal modo que presenten un contenido de  $Al_2O_3$  inferior a 10%. Los soportes de contacto, así preparados en este tratamiento, sólo sacrifican poco de su elevada resistencia al desgaste, tal como es ineludible en la ejecución de los procedimientos de crack, por ejemplo, en la tapa de turbulencia. La resistencia de estos contactos es muy superior a la solidez a los contactos de hidratación hasta ahora conocidos. Al mismo tiempo se caracterizan estos contactos por su elevada capacidad de absorción para ácido fosfórico.

En detalle puede efectuarse la preparación de los contactos de tal modo que, por ejemplo, los cuerpos de catalizador, presentes en formas de bolitas de 5mm de diámetro se digieren con un 'ácido clorhídrico de 5 a 25% a temperatura elevada (por ejemplo 100°C) hasta que se alcance un contenido de  $Al_2O_3$  de por ejemplo 3% o menos. Adecuadamente se ejecuta el tratamiento con ácido hasta que en esencia se elimine todo el óxido de aluminio, que sea soluble en las condiciones de reacción de la hidratación (por ejemplo a 300°C) en ácido fosfórico, en lo que, sin embargo, debe de considerarse de nuevo que la resistencia al desgaste del contacto no debe sufrir esenciales disminuciones. Sorprendentemente se

385947



- 6.-

1 ha demostrado que los cuerpos de contacto del tipo menciona  
do todavía poseen una solidez suficiente cuando el contenido  
de  $Al_2O_3$  se había eliminado por el tratamiento con ácido has  
ta aproximadamente 0,6%. La cantidad del óxido de aluminio,  
5 que debe extraerse por disolución en cada caso depende natu-  
ralmente del tipo de las sustancias soportadoras de contac-  
to formadas y tratadas en cada caso. En general se ha de-  
mostrado que los contactos, que según el tratamiento de la  
10 patente todavía presentaban un contenido de  $Al_2O_3$  de ventaja  
samente entre 5 y 1%, presenta una muy buena adecuación pa-  
ra la utilización en una hidratación catalítica de olefinas  
de reactores revestidos con ladrillos de carbono.

15 El tratamiento con ácido puede efectuarse en una  
o varias fases, en lo que eventualmente se trabaja con dife-  
rentes concentraciones de ácido. El tratamiento con ácido  
también puede efectuarse continuamente. Después de alcanzar  
el contenido adecuado en cada caso de  $Al_2O_3$  el contacto en-  
tonces se lava y se seca. Eventualmente se digiere de nue-  
20 vo con vapor de agua y seguidamente se seca. Pueden emplear  
se como ácidos para el tratamiento, en lugar de ácido clor-  
hídrico, también ácido sulfúrico, ácido fosfórico y semejante.  
A causa de la manipulación más sencilla, se prefiere ácido  
clorhídrico. Seguidamente se impregna con ácido fosfórico  
25 (preferentemente 50 a 80%). El contacto puede emplearse en-  
tonces inmediatamente, por ejemplo, para la preparación de  
etilalcohol a partir de etileno y agua o de isopropanol de  
propileno y agua.

30 Para obtener un volumen de poros de contacto lo

385947

27



- 7.-

1 más elevado posible todavía puede ser ventajoso partir de un material original, que presente un contenido de  $Al_2O_3$  lo más alto posible, preferentemente por encima de 16%.

5 Entonces naturalmente no requieren un tratamiento con ácido, si se obtiene anticipadamente un soporte de contacto, obtenido de silicatos de arcilla minerales, que haya sido liberado del óxido de aluminio soluble en ácido, contenido en el mismo, bajo las condiciones de reacción de la hidratación. Eventualmente es suficiente también un breve tratamiento posterior de tales materiales con ácido.

10 En lugar de sustancias de partida conteniendo bentonita, también pueden utilizarse cuerpos de contacto formados a partir de otros silicatos minerales de arcilla, como por ejemplo, caolina. Para el procedimiento según la patente, en tanto los cuerpos formados a tratar presenten una solidez suficiente.

15 El progreso obtenido por el objeto de la presente patente se demuestra por el siguiente ejemplo de comparación.

20 a) En un horno de reacción de construcción usual, que tiene un volumen de aproximadamente  $7 m^3$  y que está revestido con ladrillos de carbono de un volumen de poros de 20%, en dos capas, cada una de 10 mm y que además está lleno de sustancia de contacto, se revuelven por hora  $14500 Nm^3$  de un gas de etileno aproximadamente al 85%. El contacto se compone de soportes de tierra de diatomáceas cilíndricos (8 . 3 mm) que antes de su empleo y después de impregnación con ácido fosfórico se habían calcinado y después se habían impregnado de nuevo con ácido fosfórico. Al gas se añadieron por hora  $800 Nm^3$  de gas fresco con una concentración de 97% de  $C_2H_3$  y

25

30

385947

27



- 8.-

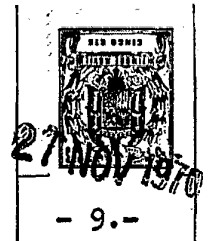
1 con un contenido de acetileno de aproximadamente 4000 ppm.  
Por hora se expansionan aproximadamente 195 m<sup>3</sup> de etileno al  
85% y se ceden como gas final. Al mismo tiempo se mezclan  
3,1 m<sup>3</sup>/h de agua en forma de vapor de agua al etileno de cir-  
5 culación y se inyectan aproximadamente 2,5 kilos/h de ácido  
fosfórico, calculado al 100%. Detrás del reactor se separan  
en los regeneradores conectados posteriormente, por horas  
aproximadamente 8,5 m<sup>3</sup> de un etilalcohol al 13,5%.

10 Después de un funcionamiento de tres meses, se pudo  
comprobar que en varios lugares el material de contacto se  
había concrecionado con la pared del horno. Después de otro  
mes se reforzaron estos fenómenos. El volumen del caudal to-  
tal se redujo por 15 a 20%. En la eliminación del contacto  
se dañaron considerables partes de la pared protectora contra  
15 la corrosión en el reactor y tuvieron que renovarse.

b) El experimento se repitió en las mismas condicio-  
nes que se han descrito en el párrafo a), y esta vez se em-  
plearon como soportes de contacto catalizadores de crack es-  
féricos (diámetro 3 a 5 mm) de bentonita (fabricante: Sud-  
20 Chemie; con la indicación comercial K 306, respectivamente  
K 307). Los soportes de contacto se habían tratado como si-  
gue: lavado con ácido clorhídrico del 15 al 20% a una tempera-  
tura de 100 a 118°C, lavados sucesivos con agua hasta que se  
habían suprimido sales de aluminio y HCl libre, después de  
25 impregnación con ácido fosfórico del 60 al 80% hasta la satu-  
ración. El ácido fosfórico sobrante se dejó salir y el contac-  
to se secó al aire a 110 hasta 120°C.

Tampoco después de un funcionamiento de un año con  
estas sustancias soportadoras de contacto pudieron comprobarse  
30

385947



1 adherencias entre el revestimiento del reactor y el contacto.  
No se había manifestado ninguna reducción de la eficacia del  
contacto.

N O T A . -  
= = = = =

5 La presente patente de introducción consta de las si -  
guientes reivindicaciones:

10 1.- Procedimiento para la preparación de alcoholes por  
hidratación catalítica de olefinas en la fase gaseosa por me -  
dio de catalizadores conteniendo ácido fosfórico, en recipien -  
tes de reacción revestidos con ladrillos de carbono, caracte -  
rizado porque se emplea como soporte de catalizador un soporte  
de catalizador conteniendo bentonita, tal como se utiliza  
para hidrataciones y deshidrataciones, que ha sido tratado de  
15 tal modo con ácido mineral, que presente un contenido de  
 $Al_2O_3$  de menos de 10%.

20 2.- Procedimiento para la preparación de alcoholes.  
Según se describe y reivindica en la adjunta memoria  
descriptiva que consta de nueve hojas foliadas y escritas a  
máquina por una sola de sus caras.

Madrid a 27 de noviembre de 1970.

CARLOS ROEB  
P. P.

25 Fdo: Francisco del Pozo

30