

mj.

27 NOV 1970



385950

## memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.07</u>
SUBCLASE <u>e</u>

CLASE DE REGISTRO

Una patente de invención, por veinte 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 hidratación catalítica de olefinas."

INVENTOR:

Wilhelm Ester; de nacionalidad alemana.

385950



- 1 -

1 El invento se refiere a un procedimiento para la hidratación catalítica de olefinas con 2 a 4 átomos de carbono en la fase de gas.

5 Es conocido fabricar alcoholes por hidratación directa, en base gaseosa, de olefinas. La técnica usual en ello consiste en que, condicionado por la desfavorable posición de equilibrio a las temperaturas de reacción, que deben utilizarse, tiene que trabajarse, además de aplicar presión elevada, también con muy grandes cantidades de circulación de gas.

10 Además es usual mantener la concentración del gas de circulación a un valor de aproximadamente 85%.

15 Con la olefina empleada se introducen en el sistema forzosamente impurezas, que en parte tienen punto de ebullición más bajo (en la fabricación de etanol, metano, nitrógeno; en la fabricación de isopropanol, adicionalmente además etano y etileno, etc.). Estas materias inertes, parcialmente con punto de ebullición más bajo, parcialmente más alto, que la olefina, que debe hidratarse, tienen que alejarse de la cantidad de gas circulante por exclusión

20 de una parte. Además, se producen, como productos secundarios en la reacción, polimerizados de olefina de valor molecular inferior, es decir, dímeros, trímeros y tetrameros (en el caso de etileno, por ejemplo, butenos, hexenos, octenos) que en el catalizador pueden hacerse reaccionar para transformarse en los correspondientes alcoholes. La separación de estos alcoholes del producto principal, como el etanol e isopropanol, no es sencilla. Sin embargo, se producen productos secundarios especialmente desagradables,

30

385950

27



- 2 -

1 porque los hidrocarburos de bajo valor molecular también  
siguen polimerizándose hasta alcanzar hidrocarburos más al-  
tos, que en forma de nieblas finísimas se arrastran simultá-  
neamente en el gas de circulación. Según la experiencia, es  
5 tas nieblas tampoco pueden eliminarse por los más finos fil-  
tros o ciclones. Estas nieblas, por recubrimiento del cata-  
lizador poroso y altamente activo, ocasionan un considera-  
ble retroceso de la actividad y reducen por ello la dura-  
ción del catalizador.

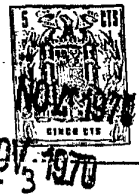
10 También es desagradable una precipitación de las  
nieblas de aceite sobre las paredes del intercambiador tér-  
mico, lo que produce mal efecto de intercambio térmico.  
Además, consume, inútilmente energía adicional las olefinas  
inútilmente arrastradas en el circuito, polimerizadas con  
15 valor más alto.

Ya se ha propuesto anteriormente un procedimiento  
para la eliminación de estas impurezas, mediante lavado de  
disolvente y de agua. Si bien se eliminaron por ello predo-  
minantemente los hidrocarburos, sin embargo, no es posible  
20 evitar una polimerización misma.

Sería por lo tanto deseable que las olefinas a  
hidratar, como etileno, propileno o buteno no se polimeri-  
zasen para formar los correspondientes dímeros y trímeros.  
En efecto, estos productos secundarios forman las materias  
de partida para los correspondientes alcoholes superiores  
25 y los aceites de hidrocarburos, parcialmente líquidos en  
condiciones de funcionamiento, de valor más elevado. Puede  
eliminarse simultáneamente una parte de los productos secun-  
darios, polimerizados inferiormente, por exclusión de una  
30

385950

27  
27



1 parte de la cantidad de gas, que circula. La exclusión se ne  
cesita para mantener lo más bajo posible el contenido de im-  
purezas de bajo punto de ebullición también molestas, que se  
introducen con la olefina empleada. Sin embargo, se le impo-  
5 ne un límite por razones económicas, a la cantidad de gas de  
alimentación, que debe excluirse y por ello apenas se reba-  
sará el 30%. Por esta medida, por lo tanto, se elimina simul-  
táneamente una parte de los aceites de hidrocarburo y la po-  
limerización no puede evitarse.

10 Ahora se ha encontrado sorprendentemente, que la  
formación de los polimerizados inferiores decrece con concen-  
tración de olefina creciente en el gas de circulación. El ha-  
cho, de que la formación de polimerizado se reduce fuertemen-  
te, respectivamente se evita con concentración aumentada de  
15 olefina, se opone a las reglas generales de la cinética, se-  
gún las cuales, en el caso de concentración aumentada tendría  
que producirse un encuentro aumentado de los participantes  
en la reacción, y por ello también una formación aumentada  
de polimerizado.

20 Correspondiendo a la formación fuertemente dismi-  
nuida de polimerizados inferiores se reduce también la forma-  
ción de los productos superiormente polimerizados, que en  
otro caso se arrastrarían de un modo perturbador en forma de  
nieblas en el circuito, se depositarían parcialmente sobre el  
25 catalizador y así ocasionarían un retroceso de la actividad.

Por lo tanto, es un objeto del invento un procedi-  
miento para la hidratación catalítica de olefinas para con-  
vertirse en alcoholes en la fase gaseosa, importando la con-  
centración del gas de circulación olefínico por encima

30

385950

27



- 4 -

1 de 90% y con preferencia entre 95% y 97%.

5 A partir de una concentración de circulación de más de 90%, por lo tanto, se hace retroceder ampliamente la formación de polímeros inferiores de olefinas y, por ello, también la formación de alcoholes superiores, así como la ulterior polimerización para convertirse en aceites superiores de hidrocarburos. Además, se efectúa esta disminución, no en una relación proporcional correspondiente a un aumento gradual de la concentración de gas de circulación.

10 El descenso de la formación de buteno es especialmente fuerte, por ejemplo, en el etileno, en el alcance de concentración de aproximadamente 90%- 92%, mientras que, a partir de una concentración de aproximadamente 97%, entonces prácticamente ya no se manifiesta ningún descenso ulterior de la formación de polimerizados inferiores.

15 Las tablas 2, 3 y 5 muestran una comparación de concentración de gas de circulación y formación de polímeros inferiores, y las tablas 2 y 4 muestran la disminución de la actividad del catalizador en dependencia de la concentración de gas de circulación.

20 Las condiciones de funcionamiento para los procedimientos según las tablas 1 y 2 son: el catalizador de hidratación se preparó según la memoria de publicación de la patente alemana 1.156.772, la temperatura al penetrar en el horno de contacto importó 250°C, la relación molar de etileno : agua = 1 : 0,85, y la presión de funcionamiento, 70 atmósferas de sobrepresión.

30



1 Las condiciones de funcionamiento para los pro-  
cedimientos según las tablas 3 y 4 son: el catalizador de  
hidratación se preparó de acuerdo con la memoria de publi-  
cación de la patente alemana 1.156.772 pero apartándose de  
5 la misma, ahora se impregnó con ácido fosfórico al 35%. La  
temperatura, al penetrar en el horno de contacto, importó  
215°C, la relación molar de propileno : agua = 1 : 0,98, la  
presión de funcionamiento, 40 atmósferas de sobrepresión.

10 Las condiciones de funcionamiento para el proce-  
dimiento según la tabla 5 son: el catalizador de hidrata-  
ción se preparó según el procedimiento expuesto para las ta-  
blas 3 y 4, la temperatura, al penetrar en el horno de con-  
tacto importó 195°C, la relación molar buteno : agua = 1 :  
1,05, la presión de funcionamiento, 25 atmósferas de sobre-  
15 presión.

Tabla I

Formación de buteno en dependencia de la concen-  
tración de etileno en el gas de circulación:

	Volumen % etileno en el gas de circulación.	% formación de buteno, re- ferido a etanol formado.
20	85	0,35
	90	0,21
	92	0,09
	94	0,06
25	96	0,04
	98	0,03



385950

1

Tabla 2

## Descenso de la actividad del catalizador

Volumen % etileno en  
el gas de circulación.Perdida de actividad en %  
después de horas de funcio-  
namiento.

5

1000 horas/2000 horas/4000 horas/8000 horas

85%	1,5	3,2	5,9	15,7
90%	0,3	0,5	1,1	3,9
95%	0,2	0,4	0,6	2,0

10

Tabla 3Formación de hexenos en dependencia de la concen-  
tración de propileno en el gas de circulación.Volumen % de propileno en  
el gas de circulación.% de formación de hexenos,  
referida a isopropano for-  
mado.

15

85	0,21
90	0,16
93	0,07
96	0,03
99	0,03

20

Tabla 4

## Disminución de la actividad del catalizador

Volumen % de propileno  
en el gas de circulación.Perdida en actividad en % des-  
pués de horas de funcionamien-  
to:

25

1000 horas/2000 horas/4000 horas/8000 horas

85%	1,1	2,4	5,1	11,6
90%	0,2	0,4	0,8	2,1
96%	0,1	0,3	0,5	1,3

30

-----

385950

27



- 7 -

1

Tabla 5

Formación de octenos en dependencia de la concentración de buteno (1) en el gas de circulación.

5

Volúmen % de butileno en el gas de circulación.

% formación de octenos, referida a butanol secundario formado.

10

85	0,20
90	0,15
93	0,05
96	0,02
99	0,02

15

N O T A .

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

20

1.- Procedimiento para la hidratación catalítica de olefinas, con dos a cuatro átomos de carbono, en catalizadores de ácido fosfórico, aplicados sobre soportes en la fase gaseosa a temperatura y presión elevadas, caracterizado porque la concentración del gas olefínico de circulación tiene un valor por encima del 90%, y de un modo preferente entre el 95 y el 97%.

25

2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque cuando la olefina a hidratar es el etileno: la temperatura, al penetrar en el horno de contacto, es de 225 á 255°C, la relación molar de etileno-agua es de 1:1 á 1:0,25, y la sobrepresión de funcionamiento de 60 á 80 atmósferas.

30



1                   3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque si la olefina a hidratar es el propile-  
no: la temperatura, al penetrar en el horno de contacto, es  
de 160 á 215°C, la relación molar de propileno-agua es de  
5 1:1 á 1:0,25, y la sobrepresión de funcionamiento de 15 á  
20 atmósferas.

                  4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque cuando la olefina a hidratar es el bute-  
no-1: la temperatura, al penetrar en el horno de contacto,  
10 es de 160 á 210°C, la relación molar buteno-agua es de 1:1,1  
a 1:0,25 y la sobrepresión de funcionamiento de 15 á 40 at-  
mósferas.

                  5.- Procedimiento, según las reivindicaciones an-  
teriores, caracterizado porque cuando se hidratan el propi-  
lino y el buteno, el catalizador se impregna con ácido fos-  
fórico al 35%.

                  6.- "Procedimiento para la hidratación catalítica  
de olefinas".

                  Según se describe y reivindica en la presente me-  
20 moria descriptiva, la cual consta de ocho hojas foliadas y  
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Noviembre de 1970.

CARLOS ROEB  
P. P.

Fdo: Francisco del Pozo