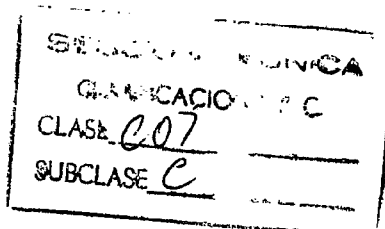


mj.



385952

memoria descriptiva



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 de olefinas."

INVENTOR: Wilhelm Ester, de nacionalidad alemana.

PRIORIDAD: solicitud patente austriaca A 11355/69 del 5 de diciembre de 1969.

385952



- 1.-

1

El invento se refiere a un procedimiento para la hidratación de olefinas con 3 a 6 átomos de carbono a presión aumentada, así como a temperaturas elevadas, en un catalizador de lecho fijo, para obtener los correspondientes alcoholes en la fase de gas-líquido.

5

10

Se ha llegado a conocer un procedimiento, que se refiere al campo de aplicación del invento, en el que la olefina, por ejemplo, etileno o propileno, junto con agua, se introduce en un reactor, en que debe tener lugar la hidratación. El catalizador, por ejemplo, es ácido fosfórico sobre un soporte poroso, por ejemplo, sobre tierra de diatomáceas calcinada. Las sustancias de partida, olefinas y agua, se conducen en forma de gas a lo largo del catalizador, en lo que la olefina se convierte parcialmente en alcohol. De la mezcla de reacción producida, seguidamente se condensa por refrigeración, alcohol-agua, se separa del gas y se desprende desde el gas el alcohol restante por lavado con agua. Este gas se vuelve a conducir al origen y se mezcla con la olefina suministrada fresca al reactor. El alcohol se separa del agua destilativamente, de modo usual.

15

20

25

El grado de la hidratación en el procedimiento recién mencionado, se reduce por los restantes componentes, contenidos en el gas retornado. Además, se requiere un gasto de energía para llevar la olefina, que se ha hecho retroceder, con las impurezas, a la presión, así como la temperatura, reinantes en el reactor. En especial el procedimiento conocido, adolece del inconveniente de que la separación del alcohol desde la mezcla del líquido, procedente del reactor,

30

385952

27



- 2.-

1 solamente puede ejecutarse con grandes dificultades.

5 En efecto, con la olefina empleada se introducen impurezas, que en parte tienen punto de ebullición más bajo que la olefina misma. Estas materias inertes tienen que eli-
minarse por extracción de una parte de la cantidad de gas
10 circulante. Además, sin embargo, se producen como productos secundarios, en la reacción por polimerización desde la olefina, hidrocarburos insaturados superiores, de los que los inferiores, como dímeros y trímeros, en condiciones de reac-
ción, también son todavía gaseosos. Una parte de las olefi-
nas, así formadas, se hidrata en el catalizador para obtener
15 los correspondientes alcoholes. La separación de estos alcoholes desde el producto principal, por ejemplo, de los butanoles desde el etanol, o de los hexanoles desde el isopropil alcohol, sólo es posible técnicamente con considerable
gasto. Para limitar la producción de los alcoholes superiores puede mantenerse baja la concentración de las olefinas superiores, lo que se obtiene usualmente, porque se separa
20 una parte del gas de circulación. Por razones económicas se imponen límites a la separación de los productos secundarios bajamente polimerizados, de modo que siempre en cierto volumen se forman los alcoholes superiores.

25 El invento tiene como base el problema de crear un procedimiento para la hidratación catalítica de olefinas inferiores, que no adolece de los arriba mencionados inconvenientes y en que llega a utilizarse un catalizador con actividad muy alta y una larga duración. Además es un objeto del invento crear dispositivos, en que se ejecuta el procedimien-

30



385952

- 3.-

1 to de la hidratación catalítica de olefinas inferiores y el
procedimiento para la separación de los productos secunda-
rios, formados en esta reacción, de una manera especialmente
5 ventajosa.

El procedimiento según el invento se caracteriza
porque olefina y agua, en una relación mutua molar de 1 : 0,2
hasta 1 : 1,5, preferentemente de 1 : 0,25 hasta 1 : 0,6, a
una presión entre 1 y 150 atmósferas, preferentemente entre
10 20 y 80 atmósferas y una temperatura entre 140 y 300°C, pre-
ferentemente entre 160 y 270°C, se evaporan total o parcial-
mente en el cambiador térmico y/o en dispositivos recalenta-
dores y seguidamente se hacen reaccionar en un catalizador,
impregnado con ácido fosfórico, la mezcla, que abandona el
15 recinto de reacción, se enfría preferentemente en contracor-
riente, se separa la mezcla condensada de alcohol-agua, la
mezcla de gas restante se libera del alcohol a una temperatu-
ra por encima del punto de rocío en contracorriente, por la-
vado con agua, el gas se vuelve a conducir al procedimiento
20 y se obtiene el alcohol desde el líquido de una manera cono-
cida en sí.

Si en la hidratación se parte de etileno, entonces
ventajosamente se eligen las siguientes condiciones:

Presión de reacción, entre 60 y 80 atmósferas, tem-
25 peratura de reacción entre 240 y 270°C, proporción molar de
etileno : agua, entre 1 : 0,3 y 1 : 0,6. Cuando la olefina
de partida es propileno, entonces adecuadamente, las presio-
nes están situadas entre 20 y 40 atmósferas, las temperaturas
entre 160 y 210°C y la proporción molar propileno : agua, en-
30



385952

1
5
10
15
20
25
30

tre 1 : 0,25 y 1 : 0,5.

La concentración de olefina en el circuito se ha mantenido hasta ahora a una determinada altura, separando una corriente parcial y sustituyéndola por olefina pura. La cantidad separada de gas de circulación se rige, por una parte, por el contenido de impurezas en la olefina fresca y, por otra parte, por la cantidad de los productos secundarios gaseosos, formados en la hidratación catalítica. Por razones económicas resulta una concentración de gas de circulación de alrededor de 85%. Esto ocurre por la consideración de que con más elevada concentración de gas de circulación, si bien se hace mayor el volumen de catalizador, por lo que se reducen costes de energía y de inversiones, sin embargo, al mismo tiempo también crece considerablemente la cantidad de gas, que debe separarse del circuito. Por el contrario, en el caso de concentración inferior del gas de circuito, desciende considerablemente la cantidad, que debe separarse del gas, pero a cambio baja el rendimiento en el catalizador y por ello suben los costes de inversión para la instalación correspondientemente mayor con igual capacidad y también aumenta considerablemente el consumo de energía.

Ahora se ha demostrado sorprendentemente que la formación de polimerizados inferiores disminuye durante la hidratación catalítica de olefina con creciente concentración de olefinas en el gas de circulación. Según esto, la concentración del gas olefínico de circulación debe estar situada por encima de 65% de volumen preferentemente entre 93 y 97% de volumen, calculado en base libre de agua.



385952

- 5 -

1 El gas separado del circuito, hasta ahora o bien
se quemaba o se utilizaba en otro procedimiento, que permi-
ten la utilización de olefinas con concentración más baja,
5 por ejemplo, alquilización de bencol para obtener etilben-
zol o isopropilbencol o bien se elaboraban destilativamente
en una instalación separada. La elaboración destilativa en
instalaciones de obtención de olefinas, en los llamados cra-
kers, a causa de un gran número de producto secundario sólo
10 es posible bajo grandes dificultades. La elaboración des-
tilativa de las olefinas inferiores, de acuerdo con el esta-
do de la técnica, se ejecuta a presiones bajas hasta media-
nas y temperaturas correspondientemente inferiores, es de-
cir, en condiciones, que se encuentran muy por debajo del
15 punto crítico de las olefinas. El inconveniente de este mo-
do de proceder, puede considerarse, entre otras cosas, en que
tienen que emplearse grupos frigoríficos de varios grados
y columnas con mayores diámetros. Presenta como ventaja,
que en la zona, alejada del punto crítico se consiguen fac-
20 tores de refuerzo esencialmente mejores, lo que significa
una reducción de la relación de retroceso de marcha y del
número de los fondos de la columna. (Respecto al estado de
la técnica de la separación de olefinas véase: Ullmann, Enci-
clopedia de la química técnica, tercera edición, volumen 10,
25 páginas 150 - 161 (1968), especialmente página 156).

Sorprendentemente se ha encontrado que pueden pu-
rificarse y reconcentrarse olefinas inferiores, como etile-
no y propileno, en condiciones próximas a los datos críticos
de estas olefinas. Sorprende especialmente, que una parte

30



385952

- 6.-

1 de la impureza con punto de ebullición bajo se encuentra
cuando la olefina se halla en el producto del sumidero de
la columna, de modo que la separación, que usualmente requie-
5 ren dos columnas, puede ejecutarse en una columna. Como ul-
terior ventaja ha resultado, que puede reducirse muy fuerte-
mente el retroceso de marcha, cuando se aumenta la carga de
la columna. Si bien entonces el refuerzo en la cabeza, res-
pecto a la olefina, es relativamente pequeño, sin embargo,
10 por ello se separa una mayor cantidad en el gas de circula-
ción de las impurezas de más elevado punto de ebullición.
Por esta operación de purificación del gas de circulación,
aumenta considerablemente el rendimiento en el catalizador
y se reduce la pérdida de actividad del catalizador por uni-
15 dad de tiempo. Además, el consumo de energía de la hidrata-
ción disminuye, tanto en el recalentador como también para
la compresión del gas de circulación.

Se supone, que en el procedimiento según el inven-
to, para la purificación de olefinas, a la destilación le
20 está superpuesta una extracción de lavado por las nieblas
de aceite, situadas en el gas de circulación, que principal-
mente se compone de hidrocarburo de más alto valor molecular.
La suposición de que por ello se consiguen los excelentes
efectos de separación se apoya en ensayos, en los que una
25 mezcla sintética en una composición, que corresponde al gas
de circulación se sometió una vez con aceite y otra vez sin
aceite, inyectado a la destilación. Por ello se demostró
que la cantidad extraída en el sumidero de la columna, de
impurezas, en el caso de inyección de aceite, era ocho veces
30



1 mayor que en la destilación sin adición de aceite.

5 El invento aprovecha además el conocimiento sorprendente de que los soportes de catalizador, como se utilizan por ejemplo para reacciones de hidratación y deshidratación especialmente para la disociación, isomerización y reforma de fracciones de hidrocarburo, en determinadas condiciones previas pueden utilizarse con muy buenos efectos como soportes de catalizador para la ejecución de la hidratación catalítica de olefinas. En estos soportes se trata de silicatos de aluminios minerales, que por tratamiento con un o 10 varios aceites minerales han sido llevados a un contenido de Al_2O_3 de menos de 10%, preferentemente 1 - 5%. Los silicatos de aluminio minerales contienen preferentemente minerales de arcilla, como montmorillonita, bentonita, Illita, beidellita, nontronita, kaolinita y hektorita. 15

20 Como ácido mineral para la lixiviación de los silicatos de aluminio entra en consideración preferentemente ácido clorhídrico. El tratamiento se efectúa sin presión a una temperatura entre 100 y 120°C aproximadamente. El ácido mineral excedente puede eliminarse por lavado una o varias veces con agua a temperaturas entre 80 y 100°C aproximadamente; el soporte se seca seguidamente. La aplicación del ácido fosfórico sobre el soporte se efectúa por impregnación del mismo con un ácido fosfórico de una concentración entre 10 25 y 85% de paso, así como desecación subsiguientemente por tratamiento con aire de una temperatura de 100 a 160°C.

30 Sorprendentemente puede alcanzarse una aplicación reforzada de ácido fosfórico en forma líquida durante el fun

385952



- 8.-

1 cionamiento y por ello una limpieza corriente del lecho del catalizador, así como una conservación de la otra actividad catalizadora por una o varias de las siguientes medidas:

5 1.- Aumentar durante breve tiempo la proporción molar agua : olefina,

2.- Rebajar la temperatura de reacción,

3.- Aumentar la presión de reacción.

10 La regeneración del catalizador según condiciones de explotación y edad de vida del catalizador, se requiere después de 1 - 12 meses.

15 Es necesario proveer de un revestimiento interior adecuado, de materiales no metálicos, inertes respecto a los catalizadores y a los reactivos, las partes de la instalación de aparatos expuestos en medida especial a la corrosión para la ejecución del procedimiento, especialmente el horno de contacto, para proteger el equipo de aparatos contra corrosión. Al mismo tiempo deberá evitarse un contacto del gas con cobre, ya que en otro caso el acetileno, existente en trazas en la olefina, puede polimerizarse en cupreno sólido. Realizando esta tarea, los dispositivos para la ejecución de la reacción, en especial el horno de contacto, preferentemente cilíndrico, en las paredes internas está revestido de ladrillos de carbono. El valor del diámetro de los poros de 20 los ladrillos de carbono puede oscilar dentro de un amplio alcance. Por ejemplo, han dado buenos resultados los ladrillos de carbono con un volumen de poros de mas de 10%. En la práctica se consiguen buenos éxitos con aquellos ladrillos de carbono, cuyo volumen de poros está situado aproximadamen

25

30

385952



NOV 1970

- 9.-

1 te en 20%. El límite superior del volumen de poros, que entra en consideración, está situado aproximadamente en 70%.

5 En el revestimiento del equipo de aparatos con ladrillos de carbono se utilizan adecuadamente materiales de trabazón inorgánicos, por ejemplo, soluciones acuosas de silicato de álcali, como especialmente silicato potásico.

10 El ácido fosfórico, existente en el catalizador, se aplica por los gases de circulación en una parte reducida según la presión parcial, y en una parte mayor en forma líquida, probablemente en forma de gotitas finísimas. Como el ácido fosfórico, en condiciones de reacción, ocasiona en los aparatos, conectados detrás del reactor, una considerable corrosión, se han buscado caminos para evitar esta corrosión.

15 El reactor mismo está protegido por revestimientos con ladrillos de carbono, pero esta posibilidad no existe en los aparatos conectados detrás, como en el cambiador térmico. No es posible una neutralización del ácido fosfórico a la salida del reactor, ya que los productos de reacción, aquí todavía se encuentran en el estado sobrecalentado, de modo que se evapora el agua de la lejía sódica y se precipita sosa cáustica sólida, respectivamente fosfato sódico en las paredes de los tubos, lo que puede producir obstrucciones de los tubos, pero por lo menos estropea el paso del calor. Por

20 inyección de grandes cantidades de agua detrás del reactor puede alcanzarse el punto de rocío y por ello la neutralización, pero este procedimiento no ha podido ser realizado por razones económicas. Por el procedimiento según el invento se eliminan las dificultades, porque en la parte inferior

25

30

385952



- 10. -

1 del reactor se instala un dispositivo separador para el ácido fosfórico líquido extraído. Ha dado buenos resultados la construcción siguiente (véase la fig. 2):

5 Con ladrillos de carbono se edifica una bóveda (9) que se aplica en la transición de la parte cilíndrica del reactor hacia el suelo. Los ladrillos de carbono utilizados están provistos de hendiduras de aproximadamente 7 mm. de amplitud de luz, que se ensanchan en la dirección de la corriente de los gases hasta aproximadamente 12 mm. El tubo de salida en la parte inferior del horno está prolongado por un tubo 7 de carbono de una longitud de 450 milímetros que, por su recubrimiento, también construido de carbono, obliga a desviarse los gases, que salen del recinto de reacción 8. El ácido fosfórico que se acumula en (1) puede represarse como máximo hasta el canto superior del tubo de carbono 7. En el lugar más profundo en el recinto de separación termina el tubo 2 de carbono con una amplitud de luz de 12 milímetros. A través de este tubo mediante el inyector 3 se pulveriza el ácido fosfórico, que se acumula en 1 por medio de la tobera 5 sobre la superficie del apilamiento del catalizador. Como medio impulsor para el inyector se utilizan adecuadamente olefinas directamente desde el lado de presión del compresor de circulación (3 en el esquema 1) que tiene una presión más alta que los reactivos, correspondiente a la pérdida de presión en 12, 4 y 5 (en el esquema 1), a la entrada del reactor 6. Sin embargo, también es posible hacer salir hacia el exterior, a través de una tubería el ácido fosfórico, que se acumula en tubos, lo que, sin embargo, requiere un consi-

30



1 derable gasto técnico, ya que una tubería resistente a la
presión y correspondientes medios reguladores son necesarios
para que sean resistentes contra ácido fosfórico caliente.
El ácido fosfórico puede extraerse, tanto de modo continuo,
5 como también intermitentemente.

La instalación para la separación de ácido fosfórico
es ventajosa especialmente cuando, como se ha descrito
arriba, se establece consiguientemente una expulsión reforzada
10 de ácido fosfórico por aumento durante corto tiempo de la
proporción molar de agua : olefina, ya que en otro caso se
requiere una considerable capacidad adicional de bombeo de
lejía sódica para neutralizar la expulsión de ácido fosfórico
hasta 100 veces mayor. El ácido fosfórico, ahora resultante,
15 de modo adecuado no se hace retracer sobre al catalizador,
sino que se saca fuera del reactor para volverle a bombear
sobre el catalizador, sólo después de la filtración, ya que
en otro caso existe el peligro de la obstrucción de la tube-
ría.

20 Crea un problema especial la distribución uniforme
del gas en el horno de contacto sobre el lecho de cataliza-
dor. Para resolver el problema, según el invento, en el hor-
no de contacto, por encima del lecho del catalizador se dispo-
ne una placa que, radialmente alrededor de un centro dispues-
25 to por encima del centro de las placas, presenta hendiduras,
a través de las cuales puede aplicarse la olefina uniforme-
mente sobre la capa superior del lado del catalizador.

E j e m p l o 1.

Catalizador



385952

- 12.-

1 En un depósito esmaltado con calefacción de camisa
y refrigerante de reflujo se calientan 750 kilos de un cata-
lizador esférico sinterizado de crack de aproximadamente 5
milímetros de diámetro sobre base de bentonita (fabricante:
5 Süd-Chemie, denominación comercial K306) con ácido clorhídri-
co al 11% en una cantidad de 1375 kilos durante 10 horas, a
reflujo a 100 - 110°C. Después se dejan salir 400 litros de
ácido clorhídrico fresco al 30%, de modo que la concentración
total de ácido clorhídrico importa aproximadamente 17%. Des-
10 pués de seguir en cocción durante 14 horas se deja salir el
ácido clorhídrico y el catalizador se recubre con agua des-
tilada caliente. Después de una duración de cocción de 15
minutos se separa el agua lavadora y se sustituye por agua
15 fresca. Este proceso se repite todavía cinco veces. El
agua de lavado, que sale entonces, está libre de iones de
cloruro y de aluminio. El catalizador se seca por insufla-
ción de aire caliente a 120°C. El contenido de Al_2O_3 impor-
ta entonces todavía 3,7%, el volumen de poros, 0,85 mm/g del
catalizador y la superficie interna 185 m²/g de catalizado-
res. Ahora se impregna el catalizador, a temperatura ambien-
te con ácido fosfórico al 74%. Se dejan escurrir a gotas
el ácido fosfórico excedente. Por insuflación de aire ca-
liente a 120°C se seca el catalizador. El contenido de áci-
do fosfórico referido al peso total, importa 41,5% y el con-
25 tenido de agua 2,5%.

E j e m p l o 2.

(Hidratación de etileno - véase fig. 1 -)

385952



- 13.-

1 En una instalación de explotación, por el compresor de circulación 3, a través de la tubería 12, se conducen 45.000 Nm³/h de etileno (al 85%) junto con 2100 Nm³/h de etileno fresco (99,9%) por el compresor de etileno fresco 1, a
5 través de la tubería 10 en el cambiador térmico 4. Con la bomba de agua de elaboración 2, a través de la tubería 11, se alimentan 16 m³/h de agua desgasificada-desionizada. Los reactivos se calientan y evaporan en los cambiadores térmicos
10 4, en contracorriente con los productos, que abandonan el reactor. Seguidamente, en el recalentador 5, se llevan a la temperatura de reacción de 265°C y entonces, a través de la tubería 13, se llevan al reactor 6. La presión a la entrada en el reactor importa 70 atmósferas de sobrepresión. El
15 reactor está relleno con 38 m³ de catalizador, que ha sido preparado como en el ejemplo 1 se había descrito. Los productos de reacción se aportan a través de la tubería 14 a los cambiadores térmicos 4, donde calientan los reactivos con enfriamiento parcial de condensación. La mezcla de gas-
20 líquido se separa en el sumidero del lavador 7, el gas ascendente, en contracorriente, a una temperatura de 60°C, por lavado con 4,5 m³/h de agua, se libera del alcohol y después, a través de la tubería 15, se aporta al compresor circulante
25 3. El líquido resultante en el sumidero del lavador 7, se expande en la tubería 17 y se almacena en el tanque almacenador de alcohol crudo 8. Desde aquí se aporta a la destilación a través de la tubería 19. El gas 18, que se libera en la expansión - a aproximadamente 75 Nm³/h - se aporta a la
30 combustión.

30

385952

27 NOV 1970

- 14.-

1 En 8 resultan por hora 23,0 toneladas de alcohol-
crudo de la siguiente composición:

17,4% de etanol

0,32% de dietiléter

5 0,03% de acetaldehído

0,05% de butanoles

0,09% de hidrocarburos

resto agua.

10 El alcohol crudo contiene 195 ppm de ácido fosfóri-
co que, antes de la entrada 14 en el lavador 7, se neutrali-
za por adición de lejía sódica. Como sustitutivo se rocían
por hora 4,5 kilos de ácido fosfórico (caloulado al 10%) en
el espacio libre del reactor por encima del catalizador.

15 Del alcohol crudo 19, por destilación, se obtienen
4,0 toneladas/por hora de etanol, lo que corresponde a un
rendimiento de 95,0%.

20 La densidad del gas de circulación en el lado de
presión del compresor de circulación 3, importa 178 g/litro
(75 atmósferas de sobrepresión y 76°C.)

Por tonelada de alcohol producido (al 100%), calcu-
lado, importa el consumo de energía en el recalentador 5,
1,725 · 10⁶ kcal. y para la propulsión del compresor de circu-
lación, a 0,11 · 10⁶ kcal.

25 E j e m p l o 3

Hidratación de propileno.

En la instalación de explotación, descrita en el
ejemplo 2, por horas se conducen por encima del catalizador
en el reactor las siguientes cantidades:

30

385952



- 15.-

- 1 37000 Nm³ de propileno (al 85%) en el circuito (18)
2000 Nm³ de propileno fresco (99,6%) (10)
8,5 m³ de agua de elaboración desgasificada, desionizada (11)
- 5 36 Atmósferas de sobrepresión, de presión a la entrada del reactor (13).
178 °C de temperatura a la entrada del reactor (13).
- Se introducen 38 m³ de catalizador. El contenido de ácido fosfórico del catalizador importó 26,3% de peso.
- 10 El gas de circulación, liberado del isopropanol, formado parcialmente por refrigeración en 4, se lava a una temperatura de 95°C en el lavador 7, en contracorriente con 24,5 m³ de agua con una temperatura de 98°C. Como agua lavadora se utiliza una parte de agua resultante en el sumidero de la columna de rectificación en la destilación del isopropil alcohol crudo.
- 15 El gas 18, que se libera en 8 durante la expansión del alcohol formado, se aporta en parte de nuevo al procedimiento; por hora se separan de la circulación 120 Nm³ y se conducen a la combustión.
- 20 Por destilación se obtienen del isopropil-alcohol 19 crudo, 4,9 toneladas de isopropil-alcohol, lo que corresponde a un rendimiento de 95,8%.
- 25 En 8 resultan por hora aproximadamente 36,6 toneladas de isopropil-alcohol crudo de la siguiente composición:
- 13,45% de isopropil-alcohol
 - 0,15% de diisopropil éter
 - 0,005% de acetona
 - 0,04% de hexanoles

30

385952



- 16.-

1 0,08% de n-propanol
 0,03% de hidrocarburo
 resto agua.

5 El consumo de energía para al impulsión del com-
presor de circulación 3 importa $0,09 \cdot 10^6$ kcal y en el reca-
lentador (5) $0,86 \cdot 10^6$ kcal por tonelada de isopropanol pro-
ducido (calculado al 100%). La densidad del gas de circula-
ción, en el lado de presión del compresor de circulación (3)
10 se midió a 45,6 atmósferas de sobrepresión y 106°C obtenién-
dose 128 g/litro.

E j e m p l o 4 .

Retroconducción de ácido fosfórico (véase fig. 2)

15 El reactor está equipado con el sistema arriba des-
crito de separación y de retroconducción de ácido fosfórico.
Todas las condiciones son iguales a las del ejemplo 2, mera-
mente se reduce a 13% la lejía sódica necesaria para la neu-
tralización del ácido fosfórico extraído.

20 El ácido fosfórico 1, que se acumula en la parte
inferior del reactor 6, se aspira y pulveriza 5 a través de
la tubería 2 por etileno desde el lado de presión del compres-
sor de circulación 4, con una presión de 74 atmósferas de so-
brepresión, por medio del inyector 3. Adicionalmente, como
sustitutivo para el ácido fosfórico no separado, se rocían
25 además 0,6 kg/h de ácido fosfórico fresco a través de una tu-
bería separada, sobre el lecho catalizador 8. Después de
8000 horas de tiempo de funcionamiento, en comparación con
el ejemplo 2, no pudo comprobarse ninguna diferencia en la
actividad del catalizador, ni tampoco en su selectividad.

30

385952



1

Ejemplo 5.

Hidratación de etileno.

Condiciones de explotación como en el ejemplo 2.

5

Tabla 1

Formación de butenos en dependencia de la concentración de etileno en el gas de circulación.

	<u>% de volumen de etileno en el gas de circulación</u>	<u>% formación de butenos referido a etil-alcohol formado</u>
10	85	0,52
	90	0,30
	92	0,13
	94	0,08
	96	0,05
15	98	0,03

20

Tabla 2.

Descenso de la actividad del catalizador.

	<u>% volumen etileno en gas de circulación</u>	<u>% pérdida de actividad después de horas de funcionamiento</u>			
		1000 horas	2000 horas	4000 horas	8000 horas
20	85	1,8	3,7	7,0	19,0
	90	0,4	0,6	1,2	4,1
25	95	0,2	0,5	0,6	1,9

30

Ejemplo 6

Hidratación de propileno

condiciones de funcionamiento como en el ejemplo 3.

385952

27



- 18.-

1

T a b l a 3.

Formación de hexenos en dependencia de la concentración de propileno en el gas de circulación.

5

<u>% volumen C₃H₆ en el gas de circulación</u>	<u>% de formación de hexenos referido al isopropil alcohol formado.</u>
--	---

85	0,41
----	------

90	0,31
----	------

93	0,13
----	------

10

96	0,06
----	------

99	0,05
----	------

T a b l a 4

Descenso de la actividad del catalizador

15

<u>% de volumen de C₃H₆ en el gas de circulación</u>	<u>% pérdida de actividad después de horas de funcionamiento</u>			
	<u>1000 horas</u>	<u>2000 horas</u>	<u>4000 horas</u>	<u>8000 horas</u>

85	1,0	2,0	3,9	7,5
----	-----	-----	-----	-----

90	0,3	0,5	0,9	1,7
----	-----	-----	-----	-----

95	0,1	0,1	0,3	0,5
----	-----	-----	-----	-----

20

E j e m p l o 7

a) hidratación de etileno con gas de circulación purificado.

25

No se separa, como se ha descrito en el ejemplo 2, a través de la tubería 18, fuera del sistema 75 Nm³/h de gas de circulación, sino que se comprime este volumen con un compresor (1) de etileno fresco y se conduce, por lo tanto, devolviéndole a la instalación a través de la tubería 11. A cambio, desde el gas de circulación, después del lavador 7,

30

385952



- 19.-

1 a través de la tubería 16 se suministran por hora 400 Nm^3 a
la columna de destilación 9. El producto de cabeza reconcen-
trado se mezcla a través de la tubería 20 de nuevo con el
5 gas de circulación, mientras que en el sumidero, por hora,
resultan 10 Nm^3 de un gas de la siguiente composición:

Nitrógeno	0,2% de volumen
Metano	0,4% de volumen
Etano	19,5% de volumen
Etileno	47,1% de volumen
Isobutano } n-butano }	15,6% de volumen
Buteno	12,1% de volumen
Butadieno	0,2% de volumen
Desconocidos	5,0% de volumen

15 (otros detalles, véase ejemplo 7b).

Por este modo de proceder se establece una concen-
tración de gas de circulación de 95,1% de volumen. El caudal
de etileno en el catalizador asciende a $2400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ y el rendi-
20 miento de etileno, referido a etileno reaccionado se estable-
ce en 97,4%. La densidad del gas de circulación importa
ahora, en el lado de presión del condensador de circulación
(3) todavía 106 g/litro (75 atmósferas de sobrepresión y
76°C). El consumo de energía para el compresor de circula-
25 ción 3 ha retrocedido a $0,06 \cdot 10^6 \text{ kcal}$ y para el recalenta-
dor (5) se ha reducido a $0,56 \cdot 10^6 \text{ kcal}$ por tonelada de eta-
nol produciendo (calculado al 100%).

En las condiciones del ejemplo 7a el catalizador,
30 en un espacio de tiempo de 5 meses, sólo ha perdido 12,7%

385952



- 20 -

1 de la actividad que el catalizador había sacrificado en las condiciones del ejemplo 2.

b) Separación de las impurezas desde el gas de circulación de la hidratación catalítica de etileno.

5 En una columna (9) de fondo de criba, de 380 milímetros de diámetro interno, con 78 fondo, distancia entre fondos de 160 milímetros, con evaporador de circulación y refrigerantes de reflujo, embridados en la columna, desde la síntesis de etanol, a través de la tubería 16, por hora se conducen 400 Nm³ de gas de circulación con un contenido de etileno de 95,1% de volumen, junto con 0,5 litros de etilenglicol - para evitar la formación de hidrato - alimentándose en el fondo 44. La presión de explotación importa, en la cabeza de la columna, 42 atmósferas de sobrepresión, la temperatura de cabeza + 2°C y la temperatura del sumidero 116°C. El consumo de vapor importa 0,048 · 7⁶ kcal/h. En la cabeza del refrigerador (20) se sacan por hora 390 Nm³ en forma de gas y, a través del compresor (1) de etileno fresco se alimentan, añadiéndose al gas de circulación.

10
15
20
25
30 La concentración de etileno en la cabeza importa 96,3%. El líquido extraído a través de la tubería (21) desde el sumidero de la columna 9, después de la expansión se separa en gas y líquido. El gas resultante -10 Nm³/h, composición según el ejemplo 7a - se quema. El líquido se separa en el decantador en dos capas. De la capa inferior por destilación se separa el agua; el etilenglicol vuelve a la columna; La capa superior, aproximadamente 40 litros hora, puede elaborarse destilativamente en dietiléter. La capa

385952



- 21.-

1 superior contiene aproximadamente 38% de dietiléter, 5,5%
de hidrocarburo C_2-C_4 0,3% de etanol y 2,7% de butanoles.
El resto son alcoholes superiores e hidrocarburos, con un
alcance de ebullición de hasta 315°C. Por análisis elemental
5 se obtuvo, como fórmula de sumas para la mezcla, que hierve
por encima de 115°C, $C_{13}H_{26}O$.

E j e m p l o 8

Hidratación de propileno con gas de circulación purificado.

10 La instalación se hace funcionar como en el ejem-
plo 3. Por separación de la circulación de 400 Nm³ de gas
de circulación desde el lado de presión del compresor de cir-
culación, antes de haberse alimentado agua de elaboración
11 y propileno fresco 10, en una columna de fondos de criba,
15 de 100 fondos, que se hace funcionar a presión de 22 atmós-
feras de sobrepresión, se establece en el gas de circulación
un nivel de 96,2%. El gas, que se libera en (8) durante la
expansión del isopropanol crudo, por el contrario, se vuelve
a conducir sin restos a través del compresor (1) al gas de
20 circulación. El rendimiento del propileno asciende a 2250
Nm³/h y el rendimiento del isopropanol, referido a propileno
reaccionado, a 97,6%. La densidad del gas de circulación
importa ahora, en el lado de presión del compresor de circu-
lación (3) 45,6 atmósferas de sobrepresión y 106°C, 120,5
25 gramos/litros. Como consumo de energía para el compresor
(3), se miden $0,05 \cdot 10^6$ kcal; para el recalentador (5),
 $0,48 \cdot 10^6$ kcal, por tonelada de alcohol producido, (calcu-
lado al 100%). El descenso de actividad del catalizador en
30 el plazo de 7 meses importó solamente 27,3% de la reducción

385952



1970

- 22.-

1 dé actividad del catalizador en el ejemplo 3.

E j e m p l o 9

Reactividad del catalizador.

5 En las condiciones de explotación, descritas en el ejemplo 2, el volumen de circulación de etileno en el catalizador de originalmente 2.035 Nm³/h de etileno, después de una duración de explotación de 3 meses se había reducido a 1,930 Nm /h. La selectividad bajó de 95,0% a 94,3%. Para reactivar el catalizador, se hizo descender la temperatura a la 10 entrada del reactor (6) por 0,3°C por minuto, reduciéndose correspondientemente el suministro de energía al recalentador 5. Después de 90 minutos se deja la temperatura durante 10 minutos al nivel de 238°C y seguidamente, con una velocidad de 0,2°/minuto, de nuevo se lleva al valor original de 15 265°C. Después de aproximadamente 140 minutos desde el comienzo de la reducción de la temperatura, comienza el catalizador a expulsar reforzadamente ácido fosfórico y esto en el máximo de 1000 veces la cantidad de volumen usual en con- 20 diciones normales. El ácido fosfórico expulsado durante el periodo de reactivación importa 267 kilos (calculado al 100%). Después de terminar el periodo de reactivación importa el volumen de circulación en el catalizador 2040 Nm³/h de etileno y la selectividad 95,2%.

25 N O T A . -

La presente patente de invención, consta de las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la hidratación de olefinas

30



1970

385952

- 23.-

1 con 2 - 6 átomos de C a presión elevada, así como a temperatu
ras elevadas en un catalizador de lecho fijo para obtener los
correspondientes alcoholes en la fase de gas o en la fase de
gas-líquido, caracterizado porque olefina y agua, en una pro
5 porción molar entre sí de 1 : 0,2 hasta 1 : 1,5, preferente-
mente de 1 : 0,25 hasta 1 : 0,6 a una presión entre 1 y 150
ata, preferentemente entre 20 y 80 ata y una temperatura en-
tre 140 y 300°C, preferentemente entre 160 y 270°C, en dispo-
sitivos cambiadores térmicos y/o recalentadores se hace eva-
10 porar total o parcialmente y a continuación se hace reaccio-
nar en un soporte impregnado con ácido fosfórico, que enfría
la mezcla, que abandona el recinto de reacción, preferente-
mente en contracorriente, se separa la mezcla condensada de
alcohol-agua, la olefina separada se libera del alcohol a una
15 temperatura por encima del punto de rocío en contracorriente
por lavado con agua, se aporta el gas de nuevo al procedimien-
to y se obtiene el alcohol del líquido de manera conocida en
sí.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la olefina es etileno y porque se trabaja a
presiones entre 50 y 80 ata, a temperaturas entre 240 y 270°C,
así como con una proporción molar etileno:agua de 1 : 0,3
a 0,6.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque la olefina es propileno y se trabaja a presio-
nes entre 20 y 40 ata, temperaturas entre 170 y 210°C, así
como con una proporción molar de propileno:agua de 1 : 0,25
a 0,5.

30 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3,
caracterizado porque la olefina, liberada del alcohol por la

30



24/1970

385952

- 24.-

1 vado y que se separa de la mezcla, que abandona el recinto
de reacción por condensación, se reconcentra destilativamente,
de tal modo que, después de volver a conducir hacia atrás el
gas, se establece una concentración de gas de circulación de
5 más de 90% de volumen, preferentemente de 95 - 97 de volumen.

5.- Procedimiento según una o varias de las reivin-
dicaciones precedentes, caracterizado porque la reconcentra-
ción destilativa se efectúa bajo condiciones próximas al pun-
to crítico de las olefinas, en presencia de aceites o produc-
10 tos lavadores extraños al procedimiento, producidos en la hi-
dratación, en lo que además de las impurezas, que hierven a
temperatura más elevada que olefina y de los hidrocarburos
más altamente polimerizados, también se separan impurezas,
que hierven en punto más bajo que la olefina, por medio del
15 sumidero de la columna de destilación.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4,
caracterizado porque se llegan a utilizar soportes de catali-
zador, que han sido preparados, porque silicatos de aluminio
minerales, por tratamiento con uno o varios ácidos minerales,
20 son llevados a un contenido de Al_2O_3 de menos de 10%, prefe-
rentemente de 1 - 5%.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, carac-
terizado porque como silicatos de aluminio minerales se em-
plean preferentemente minerales de arcilla, como montmorillo-
25 nita, bentonita, illita, beidellita, nontronita, kaolinita y
hectorita, individualmente o en mezcla con otros minerales.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6, 7,
caracterizado porque como ácidos minerales llega a emplearse
preferentemente ácido clorhídrico.

30

Ref.

385952



- 25.-

1 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el tratamiento se efectúa a una temperatura entre aproximadamente 100 y 120°C sin presión.

5 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque el ácido mineral excedente, por lavado con agua, por una o varias veces, se elimina a temperaturas entre aproximadamente 80 y 100°C y el soporte seguidamente se seca.

10 11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el soporte, por impregnación en un ácido fosfórico, se impregna con una concentración de 10 a 85% de peso y seguidamente por tratamiento con aire se seca con una temperatura de 100 a 160°C.

15 12.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por elevación de breve tiempo de la proporción molar agua : olefina y/o descenso de la temperatura de reacción y/o aumento de la presión de reacción, al objeto de una expulsión reforzada de ácido fosfórico desde el soporte.

20 13.-Procedimiento para la hidratación de olefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Noviembre de 1970.

25 **CARLOS ROEM**
R.P. Rodríguez

Firmado: Alfonso Rodríguez.

30

385952

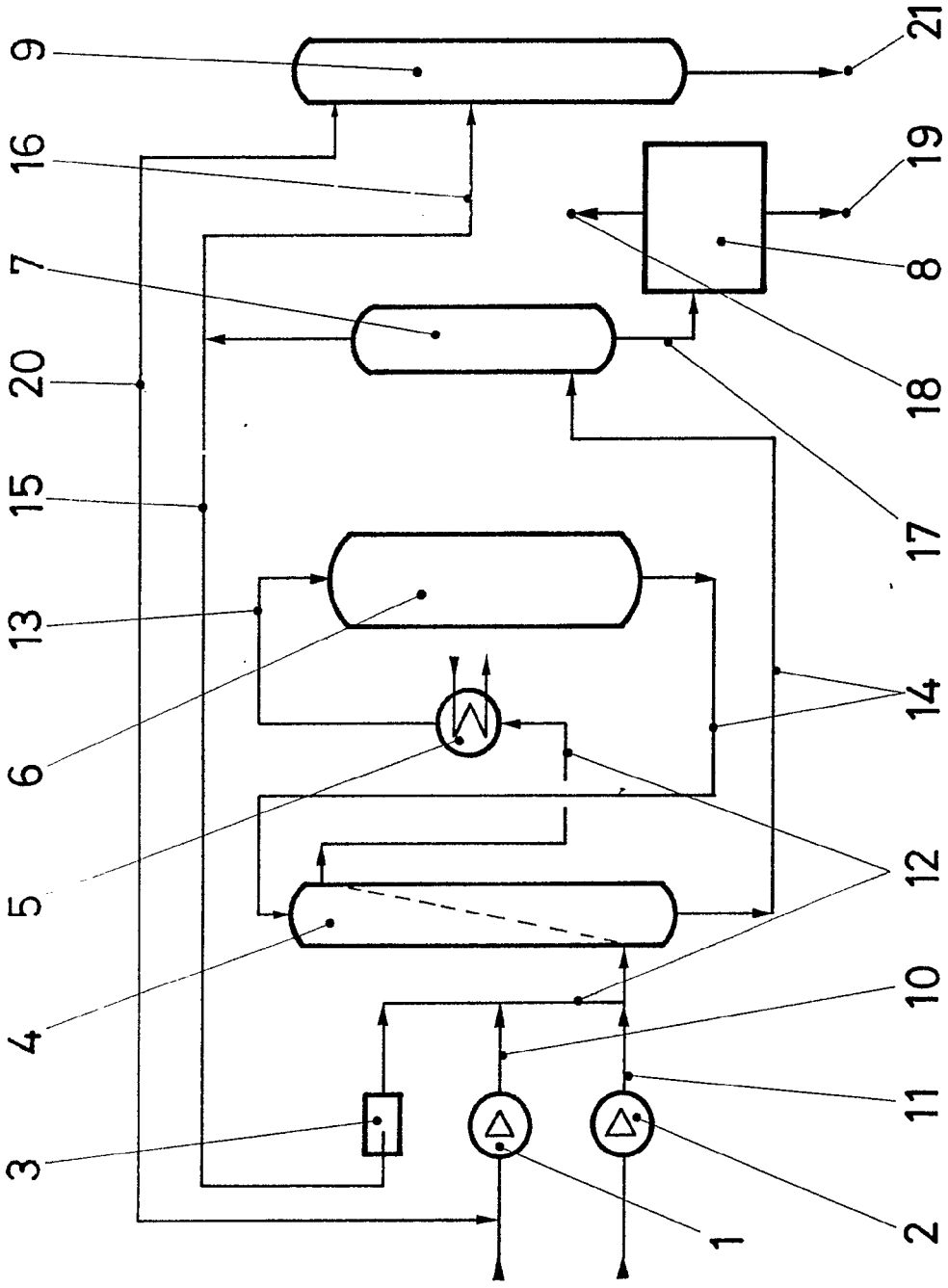
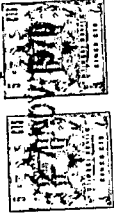


Fig.1

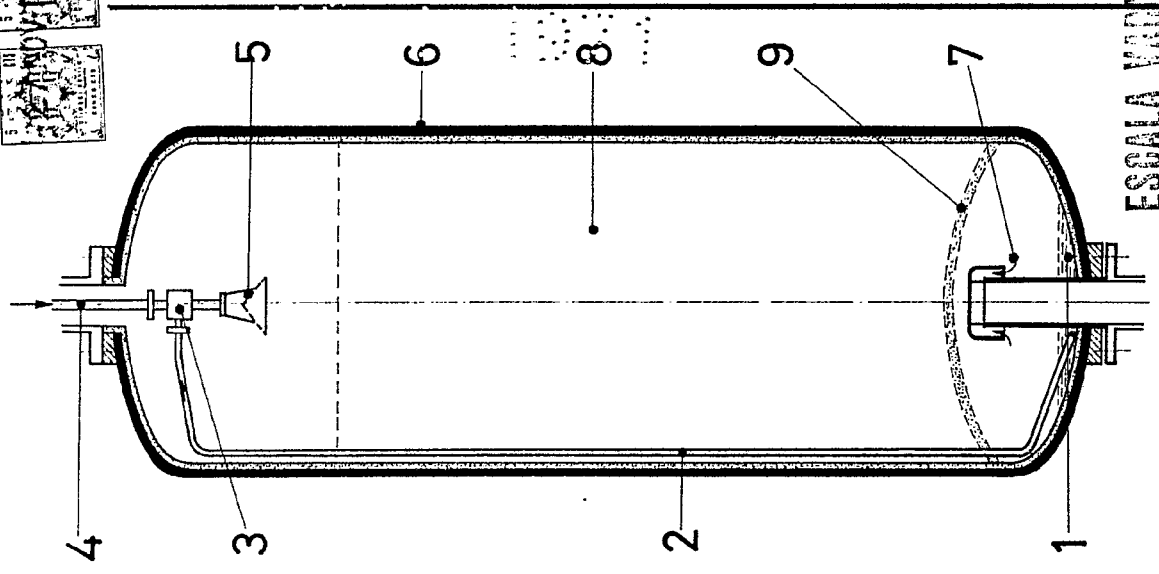


Fig.2

ESCALA VARIABLE
 CARLOS ROEB
 P. P. *Carlos Roeb*
 F. de. Alfonso Rodríguez
 F. de. Alfonso Rodríguez

385952

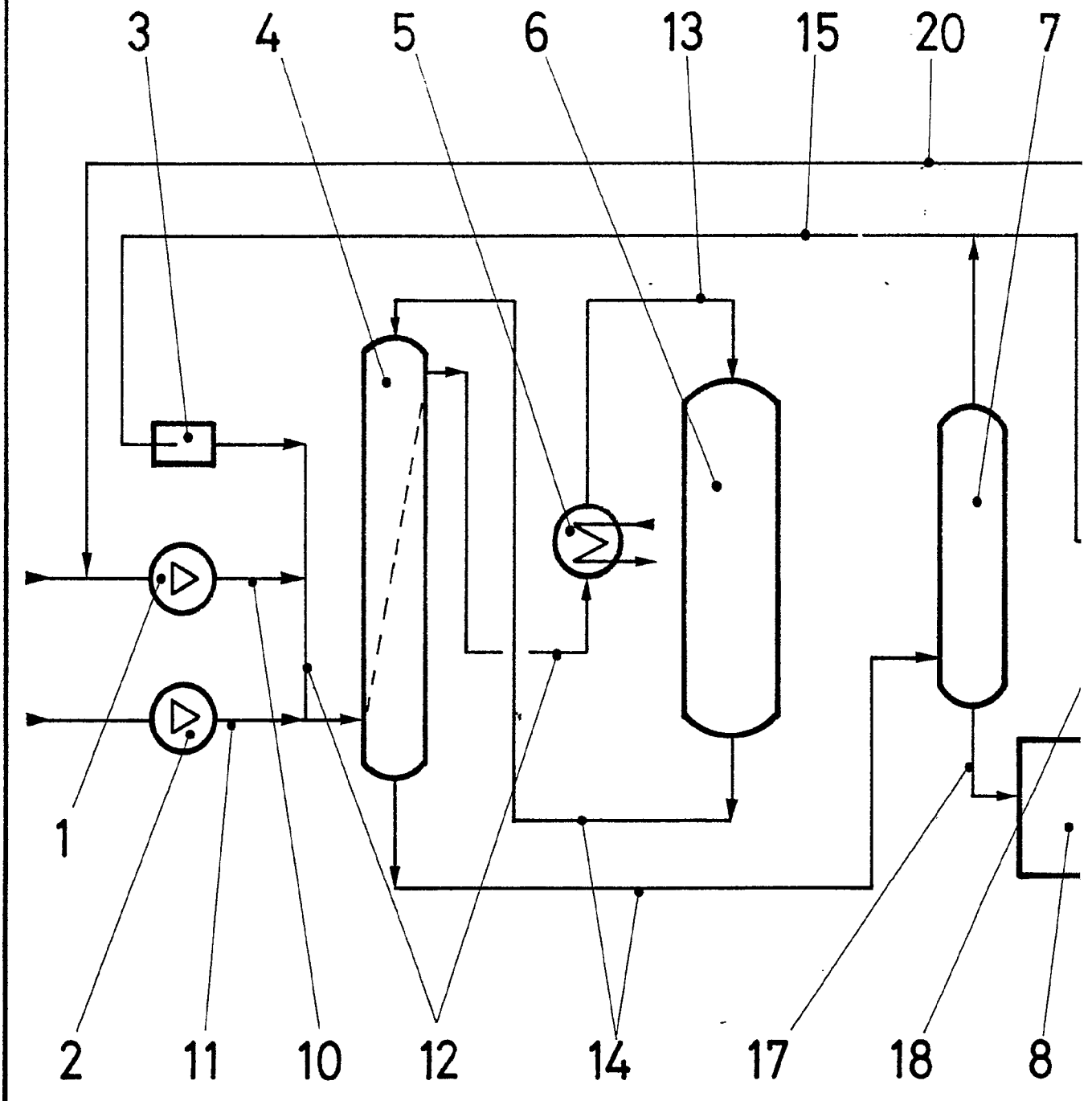


Fig.1

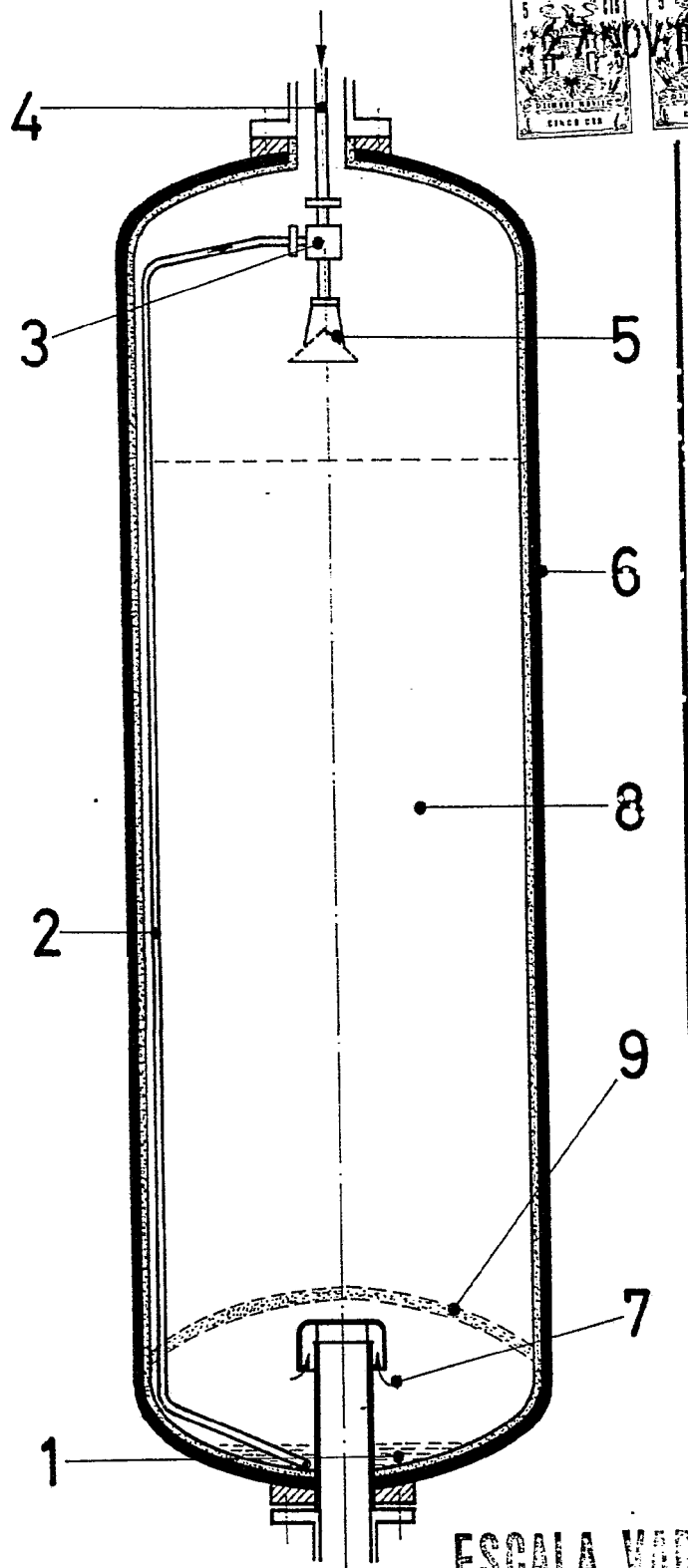
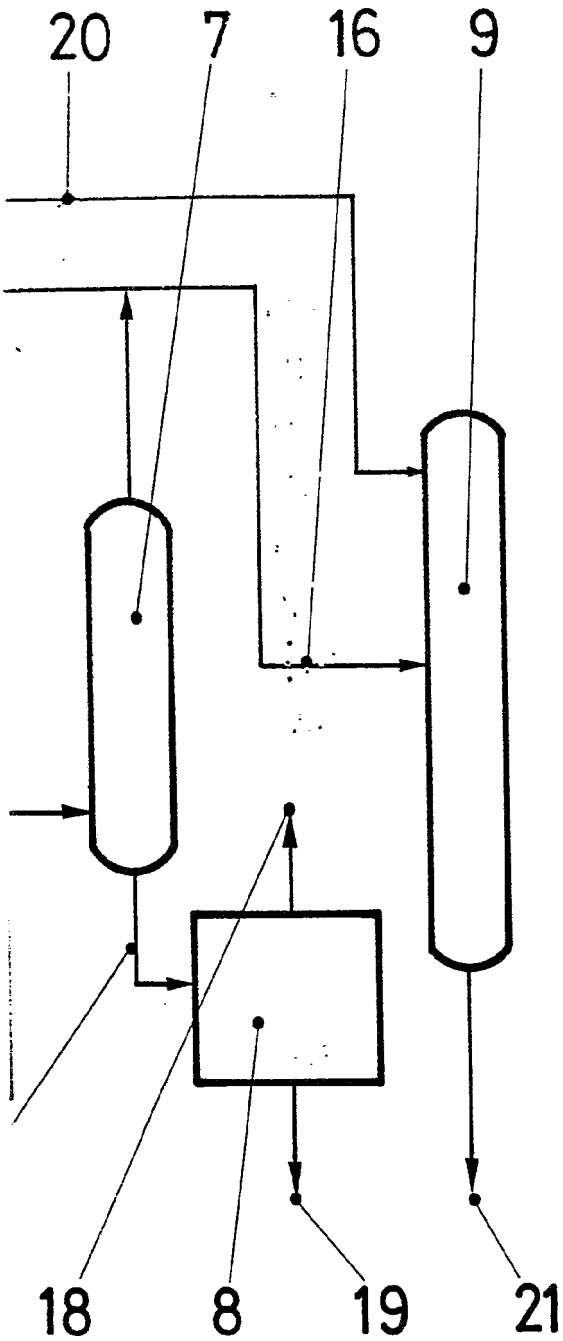


Fig. 2

ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo. Alfonso Rodriguez