



3 8 6 4 2 6

memoria descriptiva

SECCION PATENTARIA
CLASIFICACION
C 07
C

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

Gelsenkirchen-Buer (ALEMANIA)
Dorstener Strasse 227

OBJETO

" Procedimiento para la preparacion de alcoholes por hidratacion catalitica de olefinas "

Basada en la patente alemana federal nº 1.249.845

MC/



386426

1
5
10
15
20
25
30

Es conocido obtener alcoholes a partir de olefinas. El método clásico para estos procedimientos consiste, ante todo, en obtener, a partir de olefinas, como por ejemplo de etileno o propileno, con ayuda de ácidos sulfúricos, el correspondiente ácido sulfúrico de alquilo o alquilsulfato y el hidrolizar éstos, con un procedimiento conectado posteriormente, con alcohol y ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico, después de reconcentrarse se vuelve a conducir al procedimiento. Por el hecho de que el ácido sulfúrico, como componente de la reacción, actúa conjuntamente en este procedimiento se explica el muy elevado consumo de ácido sulfúrico. El mismo está situado en un nivel de 2 a 5 toneladas, según el modo de proceder, por tonelada de alcohol producido.

Otro método fundamentalmente diferente, consiste en hacer reaccionar las olefinas por hidratación directa sobre adecuados catalizadores en la fase de gas para obtener los correspondientes alcoholes. Industrialmente este procedimiento hasta ahora sólo ha tenido importancia para la fabricación de etanol a partir de etileno, mientras que la fabricación de alcoholes de C_3 y C_4 prácticamente sólo se ejecuta según el procedimiento del ácido sulfúrico.

En el procedimiento del etanol es característico ante todo el trabajo en la fase de gas, en que la proporción molar de agua, respecto a etileno, se elige entre 0,4 y 0,8:1.

Entran en consideración en la práctica como catalizadores, ante todo determinadas sustancias sólidas soportadas de contacto, que están cargadas con ácido fosfórico. Han



386426

1
5
10
15
20
25
30

dado resultados especialmente buenos las sustancias soportadoras, que parten de tierras conteniendo cáscaras de diatomeas o minerales conteniendo montmorillonita. Frente a los procedimientos con ácido sulfúrico estos procedimientos se caracterizan por su muy reducido consumo de ácido. Así se necesita en la práctica cantidades, que estan situadas aproximadamente en los límites de 0,4 a 8 kg/t de etanol producido. Este ácido fosfórico se hace salir continuamente del contacto y tiene que completarse correspondientemente. Por ello resultan considerables dificultades técnicas para el equipamiento de los aparatos utilizados, especialmente porque los procesos tienen que realizarse a temperaturas y presiones aumentadas.

Para evitar en lo posible la salida de ácido fosfórico desde el catalizador, también se ha propuesto anteriormente una commutación periódica de la dirección de la corriente de la mezcla de reacción a través del horno de contacto, sin embargo, también este procedimiento requiere un catalizador, que contiene de 30 a 80% de ácido fosfórico calculado como ácido anhidro.

Ahora se ha encontrado, que en la hidratación catalítica de olefinas con 3 a 6 átomos de carbono la reacción puede realizarse de un modo especialmente favorable, es decir mediante formación de cantidades reducidas de productos secundarios, si se cargan los soportes de catalizador solamente con tan poco ácido, especialmente ácido fosfórico, que bajo las condiciones de la reacción prácticamente no se haga salir ningún ácido. El procedimiento tiene el efecto muy



386426

1
5
10
15
20
25
30

importante de que los productos secundarios como isopropil-éter, acetona y, ante todas las cosas, tampoco se producen cantidades esenciales de productos de polimerización de propileno (menos de 1%).

Este sorprendente efecto reside por lo tanto, evidentemente en el hecho de que, bajo las condiciones de la reacción, la fuerza de absorción del material soportador para ácido fosfórico es tan grande que el catalizador prácticamente actúa como intercambiador de iones.

Mientras que en el procedimiento de etileno por kilogramo de soporte de catalizador tiene que aplicarse aproximadamente 0,4 a 1,0 kilos de ácido fosfórico (al 100%) para la ejecución del presente procedimiento, si se quiere evita una formación de producto secundario, ha resultado que la proporción entre ácido fosfórico (al 100%) y soporte de catalizador no debe sobrepasar la proporción de 1 : 10.

Esta proporción está entendida para el caso de la ejecución de la reacción.

El objeto de la patente es, según esto, un procedimiento para la fabricación de alcoholes por hidratación catalítica de olefinas con 3 a 6 átomos de C, mediante utilización de catalizadores, que se componen de ácido fosfórico y de sustancia soportadora, caracterizado porque la proporción de ácido fosfórico respecto a soporte de catalizador no sobrepasa 1 : 10.

Tampoco en el procedimiento industrial prácticamente no tiene lugar ninguna salida de ácido fosfórico. Por el contrario, se muestra un segundo efecto sorprendente.



386426

- 4.-

1 Por ejemplo, si la reacción se ejecuta en la fase líquida,
conduciéndose, por lo tanto, el agua del proceso en forma
líquida sobre el catalizador, entonces en una proporción de
5 agua-propileno incluso de 10 : 1 y por encima no se hace sa-
lir ningún ácido fosfórico. Por ello pueden ajustarse las
condiciones de reacción respecto a la formación de isopropa-
nol de un modo especialmente favorable. En el procedimiento
del etanol, por el contrario, no es posible un trabajo en la
10 fase líquida, ya que el contacto entonces se hace ineficaz.

10 Para la ejecución de la reacción y de las condicio-
nes, que deben observarse, debe mencionarse lo siguiente:

15 La temperatura de trabajo debería estar situada en-
tre aproximadamente 140 y 250°C. Las presiones aplicables
entre 10 y 100 atmósferas, trabajándose en la fase de gas en-
15 tre 10 y 50 atmósferas, mientras que en la fase de líquido en
todo el alcance de presión puede trabajarse entre 10 y 100
atmósferas.

20 Entran en consideración como soporte de catalizador
las sustancias conocidas generalmente para la hidratación ca-
talítica de olefinas. Se prefieren ante todo las sustancias
utilizadas hasta ahora ya en los procedimientos industriales.
Ha demostrado ser especialmente eficaz un catalizador conte-
niendo montmorillonita que, por tratamiento con ácido, ha si-
25 do llevado a un contenido de Al_2O_3 de menos de 10% (véase
memoria de patente alemana publicada 1.156.772).

30 La ventaja de este catalizador consiste ante todo
en su muy elevada fuerza de absorción respecto al ácido fos-
fórico. Son también adecuado catalizadores en base de tierra

386426



- 5.-

1 de diatomáceas (véase memoria de patentes alemanas : 1.042.561 y 1.096.890).

Ejemplo 1.

Preparación del contacto.

5 Dos toneladas de montmorillonita en forma de bolas de 3 a 4 mm de diámetro se cuecen durante 24 horas con 3,5 m³ de ácido clorhídrico al 20% con reflujo. Después de desaguar el ácido clorhídrico se lavan con agua hasta que la reacción del agua, que sale con nitrato de plata sea negativo respecto
10 a iones de cloruro. El contacto seguramente se seca por insuflación de aire caliente (aproximadamente 120°C) y entonces se impregna hasta la saturación con ácido fosfórico al 30%. El contacto absorbió 110 gramos de ácido fosfórico por kilo-
15 gramo de contacto. El contacto se lleva al contenido de ácido fosfórico requerido - según el modo de proceder - tratando bajo las posteriores condiciones de explotación con nitrógeno - vapor de agua o nitrógeno - agua - nitrógeno - vapor de agua o nitrógeno - agua (liquida) hasta que prácticamente ya no se haga salir ningún ácido fosfórico.
20

Ejemplo 2.

Hidratación.

25 17000 Nm³/h de propileno (al 85%) y 3,7 m³ de propileno fresco (99,6%) (1000 Nm³) se bombean por el compresor 1 de circulación, respectivamente por la bomba 2 de propileno fresco, por las tuberías 9 y 10, conjuntamente con 10,0 m³ de agua por la bomba 3 inyectora de agua a través de la tubería 11, a una presión de 25 atmósferas de sobrepresión, a través del intercambiador térmico 4. Aquí se calienta la
30



12 1970

386426

- 6.-

1 mezcla de gas-líquido, por medio de los gases, que abandonan
el horno de contacto 6 a través de la tubería 15 en contra-
corriente, aproximadamente a 160°C. Seguidamente la mezcla,
5 todavía parcialmente líquida, que sale desde el cambiador
térmico 4, a través de la tubería 12, en el recalentador 5
se calienta con vapor caliente desde 13 a 200°C y después
desde arriba se conduce por 14 al horno de contacto 6. Por
la entalpia de reacción (12,8 kcal/mol) aumenta la temperatu-
10 ra de los gases, que abandonan el horno de contacto a 215°C
que, a través de la tubería 15, en el cambiador térmico 4
ceden su calor con contracorriente a los productos empleados.
La mezcla de isopropanol-agua, condensada en 4, fluye a tra-
vés de la tubería 16 hacia el tanque 9 de almacenaje de esen-
15 cia diluida; el contenido de ácido fosfórico de esta esencia
diluida importa 5 ppm; el gas, en el refrigerador de gas 7,
se enfría a 70°, después se lava en el lavador 8, por 1,4 m³
de agua, desde 17, en contracorriente y después a través de
la tubería 18 se suministra al compresor de circulación 1.
20 La esencia diluida, que sale a través de la tubería 16 en el
sumidero del lavador 8, contiene aproximadamente 21% de iso-
propanol y menos de 1 ppm de ácido fosfórico. La esencia
diluida, recogida en el tanque de almacenaje 9 de esencia
diluida, después de expansión a una atmósfera, pasa a la des-
25 tilación y tiene la siguiente composición:

19,2% de isopropanol
0,08% de n-propanol
0,02% de acetona,
0,06% de diisopropiléter

30

386426

120



- 7.-

1

1 ppm de ácido fosfórico.

5

Adicionalmente, al gas resultante en la expansión en la esencia diluida, se deja salir todavía tanto gas de circulación del sistema que la cantidad total importe 30 Nm³/h para mantener la concentración de propileno a 85%.

10

Ejemplo 3.

15

20

25

37000 Nm³/h de propileno (al 85%) y 7,0 m³ de propileno fresco (1900 Nm³) con un contenido de 99,6%, junto con 31 m³ de agua, como se describe en el ejemplo 2, a 40 atmósferas de sobrepresión en el cambiador térmico 4, por los productos de reacción en contracorriente, se calienta aproximadamente a 145°C, y seguidamente en el recalentador 5 con vapor se calientan a 180°C. La mezcla de reacción entonces recalentada por la formación de isopropanol en el horno de contacto 6, cede seguidamente una parte de su calor en el cambiador térmico 4 a los materiales empleados. La mezcla de agua-isopropanol, extraída aquí en forma líquida, a través de la tubería 16, contiene 12 ppm de ácido fosfórico. Después de enfriamiento en 7 a 95°C, los gases en 8, en contracorriente se lavan en la columna lavadora 8 con 2,5 m³ de agua de 95°C, en contracorriente y seguidamente se aporta al compresor de circulación 1. La esencia diluida resultante en el sumidero del lavador 8, contiene 2 ppm de ácido fosfórico, mientras que el producto extraído conjuntamente, a través de la tubería 16, en el tanque 9 de almacenaje de esencia diluida, desde el cambiador térmico 4 y el lavador 8, tiene la siguiente composición:

30

14,2% de isopropanol,
0,4% de n-propanol,

12 000 000



386426

- 8.-

1

0,01% de acetona,
0,02% de diisopropiléter,
8 ppm de ácido fosfórico.

N o t a .

5

La presente patente de introducción consta de las siguientes reivindicaciones:

10

1.- Procedimiento para la preparación de alcoholes por hidratación catalítica de olefinas con 3 a 6 átomos de carbono, mediante utilización de catalizadores, que se componen de ácido fosfórico y de sustancias portadoras, caracterizado porque la proporción de ácido fosfórico respecto al portador de catalizador no sobrepasa de 1 : 10.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan portadores de catalizador conteniendo montmorillonita, que han sido llevados, por tratamiento con ácido, a un contenido de Al_2O_3 de menos de 10%.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se ejecuta en la fase líquida.

20

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

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

Madrid, 12 diciembre 1970.

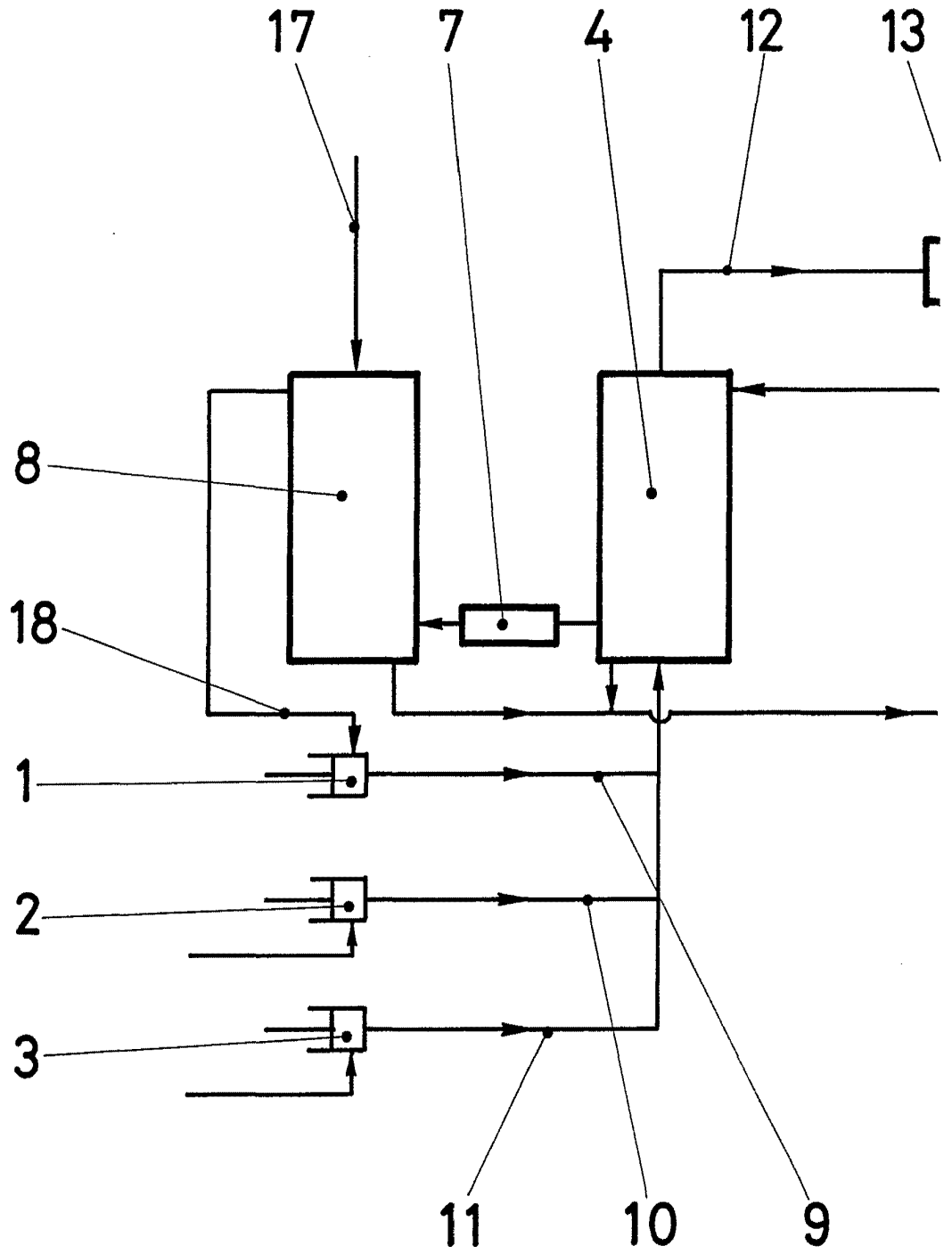
25

CARLOS ROEB
P.P. r.

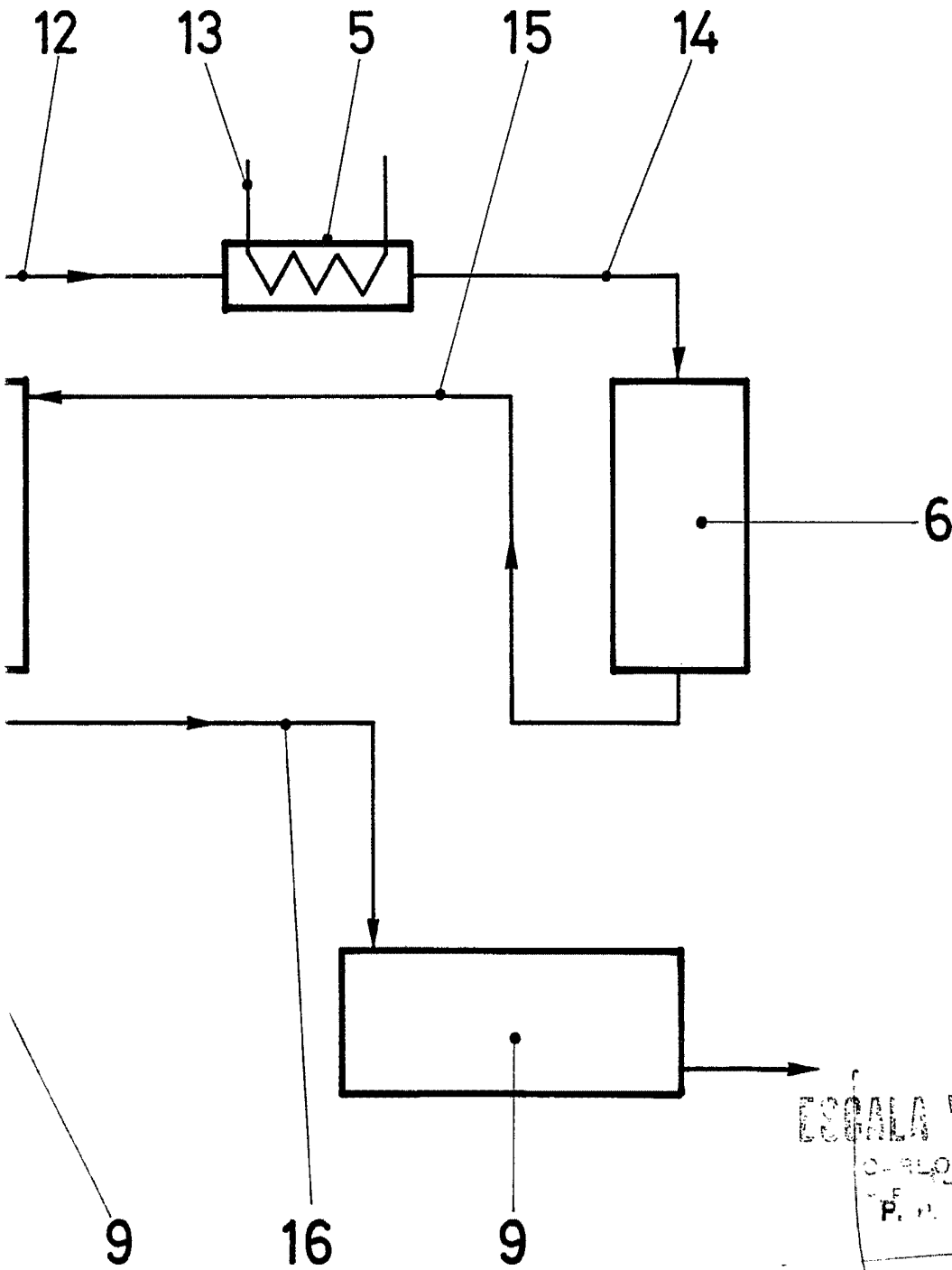
Ed. de Patentes
Oficina Española de Patentes

30

306496



387426



ESCALA VARIABLE
CARLOS BOEB
P. D.

Foto: Francisco del Pozo