



415669

F. E. 29-4-75

Handwritten number 6076 inside a rectangular box with horizontal lines.

415669

MEMORIA DESCRIPTIVA de una Patente de Invención a nombre de: DEUTSCHE TEXACO AG., de nacionalidad alemana, domiciliada en 2000 Hamburg 13, Mittelweg 180, (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE ALCOHOLES INFERIORES, ESPECIALMENTE ISO-PROPANOL".

.....ooo000ooo.....

5 El invento concierne a un procedimiento para la preparación continua de alcoholes inferiores, especialmente isopropanol, por hidratación catalítica de olefinas inferiores, especialmente propeno, en presencia de resinas intercambiadoras de cationes fuertemente ácidas en calidad de catalizador, preferiblemente en una columna de rociado.

10 Con este procedimiento de la llamada hidratación directa pueden hacerse reaccionar con éxito etileno, propeno, butenos y eventualmente también pentenos, es decir olefinas con 2 a 5 átomos de carbono, para formar los correspondien-



tes alcoholes, dependiendo los grados de transformación y los rendimientos grandemente de las condiciones de reacción.

Por medio de la DAS 1.210.768 ya se ha hecho conocer un procedimiento para la preparación continua de isopropanol y diisopropiléter por hidratación catalítica de propileno. En este caso, en calidad de catalizador se utiliza una resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida, que consiste en un polímero de estireno reticulado con alrededor de 5 a 20% en peso de divinilbenceno, el cual por cada anillo aromático contiene aproximadamente un grupo de ácido sulfónico. En este procedimiento conocido, para la preparación del alcohol como producto principal se trabaja bajo una presión de aproximadamente 17-105 atmósferas, a una temperatura de aproximadamente 135-157°C y con una proporción de 4 a 10 moles de agua por cada mol de propileno. Se prevén además velocidades de alimentación de 0,5 a 10 partes en volumen de propileno líquido por cada parte en volumen del catalizador de resina húmedo y por hora. Dado que la densidad del propileno líquido a la presión de saturación,  $d_4^{20}$ , es igual a 0,51934 g/ml, esta velocidad de alimentación corresponde aproximadamente a 6,7-123,4 moles de propileno por cada litro de catalizador y por hora. En el procedimiento conocido deben poder transformarse por cada ciclo 20 a 90 moles del propileno empleado, prefiriéndose un grado de conversión de aproximadamente 35%. En estas condiciones se logró a 135°C la mejor selectividad para el isopropanol, denominado en lo que sigue IPA, pero ésta era



sólo de 69% en moles del propileno empleado que sólo pudo ser transformado en 22% en moles. La selectividad de los subproductos era para diisopropiléter de aproximadamente 28% en moles y para polímeros de propileno de 3% en moles.

5 Tal como enseña esta DAS, el grado de conversión relativamente pequeño de la olefina aumenta todavía algo a una temperatura de trabajo mayor, pero la formación de polímero aumentaba igualmente y la selectividad para IPA disminuía todavía adicionalmente. Además, temperaturas por encima de alrededor de 149°C se manifestaron como desventajosas para la  
10 duración en servicio útil del catalizador. En el procedimiento conocido era tan necesario como difícil mantener las oscilaciones de temperatura en la capa de catalizador dentro de un margen de alrededor de 11°C, preferiblemente de 5,5°C, especialmente con grados de conversión más elevados, a pesar  
15 de que se intentó remediar estas dificultades provocadas por sobrecalentamientos locales del material de catalizador mediante una proporción molar de agua/olefina relativamente alta, de aproximadamente 4-10:1. Un procedimiento similar está  
20 descrito en la DAS 1.105.403, en donde se utilizaba como catalizador un copolímero sulfonado a base de aproximadamente 88-94% de estireno y 12-6% de paradivinilbenceno, que contenía 12-16% en peso de azufre en forma de grupos de ácido sulfónico y en el que 25 a 75% de los protones de estos grupos  
25 ácidos estaban reemplazados por metales de los grupos I ó VIII del Sistema Periódico, especialmente Cu. En este procedimiento se han indicado una temperatura de reacción de 120-220, espe-



cialmente de 155-220°C, una velocidad de alimentación de 0,5-1,5 partes en volumen de olefina líquida por cada parte en volumen de catalizador y por hora, así como una proporción molar de agua/olefina de 0,3-1,5. Tal como lo muestran los Ejemplos de esta DAS, también en este procedimiento una selectividad aceptable para IPA se logra sólo a baja temperatura, alrededor de 120°C, y un pequeño grado de conversión, de aproximadamente 3,9% en moles. A temperatura más elevada (170°C) aumentaba, en efecto, la conversión de propileno a aproximadamente 35% en moles, pero al mismo tiempo disminuía la selectividad para IPA a 55%, y éste contenía alrededor de 45% de diisopropiléter. El procedimiento conocido, por causa de su pequeña selectividad para IPA, es económicamente aceptable sólo cuando se puede permitir la elevada proporción de éter, es decir se le puede conducir a un aprovechamiento. Tal como lo muestra especialmente la DAS 1.291.729, con los procedimientos conocidos está aparejada además la desventaja de una duración en servicio útil relativamente corta de la resina intercambiadora de iones fuertemente ácida utilizada en calidad de catalizador, que por hidrólisis de los grupos de ácido sulfónico fijados en grupos aromáticos, especialmente a altas temperaturas, es la mayor parte de las veces de sólo unos pocos cientos de horas de trabajo. De acuerdo con la propuesta de la DAS 1.291.729, puede en efecto aumentarse considerablemente la duración en servicio de los catalizadores mediante utilización de resinas intercambiadoras con fijación en gru-



pos alifáticos o no aromáticos de los grupos de ácido sulfónico, pero estas resinas, a causa de su complicado modo de preparación, hasta ahora no están accesibles en el comercio.

Es sabido también disminuir las desventajas de los procedimientos conocidos para la hidratación catalítica de olefinas inferiores en presencia de resinas intercambiadoras de iones fuertemente ácidas en un reactor de columna de rocío mediante modificación de las condiciones de trabajo y del tipo de las resinas utilizadas con fijación a grupos aromáticos de los grupos de ácido sulfónico. En la publicación "Industrial and Engineering Chemistry", Product Research and Development, volumen 1, (1962), Nº 4, páginas 296-302 se comparan, además de la influencia de la presión, de la temperatura, del caudal y de otros parámetros sobre el rendimiento de IPA, la selectividad, el rendimiento espacio/tiempo y similares, de dos catalizadores usuales en el comercio, a saber "Amberlite IR-120" y "Amberlyst 15", de los cuales el último posee una estructura macrorreticular y una superficie específica especialmente grande. En "Journal of Polymer Science", Parte C, 1967, páginas 1457-69, se comparan las propiedades de estas dos resinas sintéticas, por ejemplo en la página 1463. Según esto, la "IR-120" es del llamado tipo de gel, posee una superficie específica inferior a  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ , un radio de poros que prácticamente no puede ser medido, una porosidad de  $0,003 \text{ ml/ml}$  de resina, una capacidad de absorción de agua de 46% en peso, y una capacidad total de intercambio de iones de 4,6 miliequivalentes/g.



Por el contrario, la "Amberlyst 15" macroporosa tiene una superficie específica de  $54,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , un diámetro medio de poros de  $288 \text{ \AA}$ , una porosidad de  $0,367 \text{ ml/ml}$  de resina, una capacidad de absorción de agua de  $49\%$  en peso y una capacidad total de intercambio de iones de  $4,8$  miliequivalentes/g.

A pesar de las muy considerables diferencias en la estructura de estas dos resinas intercambiadoras se comprobó en la publicación citada ("I. & E. Chem.", página 297) un comportamiento muy similar de ambas resinas en la hidratación de propileno en lo que se refiere a la estabilidad frente a la hidrólisis y al rendimiento de los catalizadores.

A diferencia de todo esto, se ha encontrado ahora con sorpresa que determinadas resinas intercambiadoras son considerablemente superiores en cuanto a la duración en servicio útil y al rendimiento espacio/tiempo a las resinas del tipo de gel y también a las resinas intercambiadores macroporosas.

Por lo tanto, es objeto del invento llevar a cabo el procedimiento citado al comienzo de la memoria con un copolímero de estireno/divinilbenceno sulfonado, que posee una superficie específica, medida en cada caso en estado seco de acuerdo con el método de BET.

- a) menor de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , cuando había sido secado desde el estado humedecido con agua, y
- b) mayor de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente mayor de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , cuando desde la resina humedecida con agua se había expulsado el agua por medio de disolventes orgánicos débilmente polares



y/o no polares, y luego la resina deshidratada de este modo había sido secada, en calidad de catalizador.

5 Tal como se pudo comprobar, el procedimiento de por sí conocido para la preparación continua de alcoholes inferiores, especialmente isopropanol, puede llevarse a cabo con un éxito fuera de lo corriente si en calidad de catalizador se emplean resinas intercambiadoras de cationes del tipo de los copolímeros de estireno/divinilbenceno sulfonados, cuyas superficies específicas y volúmenes de poros se encuentran dentro de determinados márgenes. Estos pueden ser determinados de manera sencilla de acuerdo con los siguientes tratamientos previos:

10

Método I

-----

- 15 1) 20 g de resina intercambiadora de cationes son lavados a la temperatura ambiente con 150 ml de agua destilada y son agitados a fondo varias veces. Después de esto se deja sedimentar la resina y se separa por decantación el agua sobrenadante.
- 20 2) se repite la etapa 1) con 200 ml de agua destilada.
- 3) la resina humedecida con agua es liberada del agua adherida mediante filtración con succión en el embudo de Büchner; se aplica vacío durante 10 minutos.
- 25 4) la resina previamente secada es secada en vacío a aproximadamente 80°C durante alrededor de 12 horas en una cubeta de porcelana.

415669



Método II

- 
- 1) 30 g de resina intercambiadora de cationes son tratados previamente de acuerdo con el método I, etapas 1)-3).
  - 2) son transferidos a un tubo de vidrio con un diámetro interno de 2,54 cm, que está cerrado por abajo con una frita gruesa, y son eluidos con 500 ml de metanol puro;
  - 3) a continuación con 500 ml de benceno puro y finalmente con
  - 4) 500 ml de isooctano puro; y
  - 5) son transferidos a una cubeta de porcelana y secados en vacío a aproximadamente 80°C durante aproximadamente 12 horas.

Después de estos tratamientos previos se determina la superficie específica de las muestras de resina según el método BET (véase JACS 60 (1938), páginas 309-319 y 59 (1937), páginas 1.553 - 1.564 y 2.682 - 2.689) ). Además, se determina el volumen de poros de las muestras de acuerdo con el conocido método de mercurio/agua como diferencia de los volúmenes de granos y de esqueleto. Como volumen de granos se entiende el contenido volumétrico del mercurio que es desplazado por 1 g de muestra de resina, y como volumen de esqueleto se entiende el agua desplazada por la misma cantidad de resina.

Se ha manifestado ahora que las resinas que se cuentan entre el tipo de gel poseen una superficie específica  $s < 1 \text{ m}^2/\text{g}$ , independientemente de que esta superficie



sea determinada según el método I o el método II. Por el contrario, en el caso de resinas macroporosas típicas  $s_I > 1$ ,  $s_{II}$  también  $> 1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

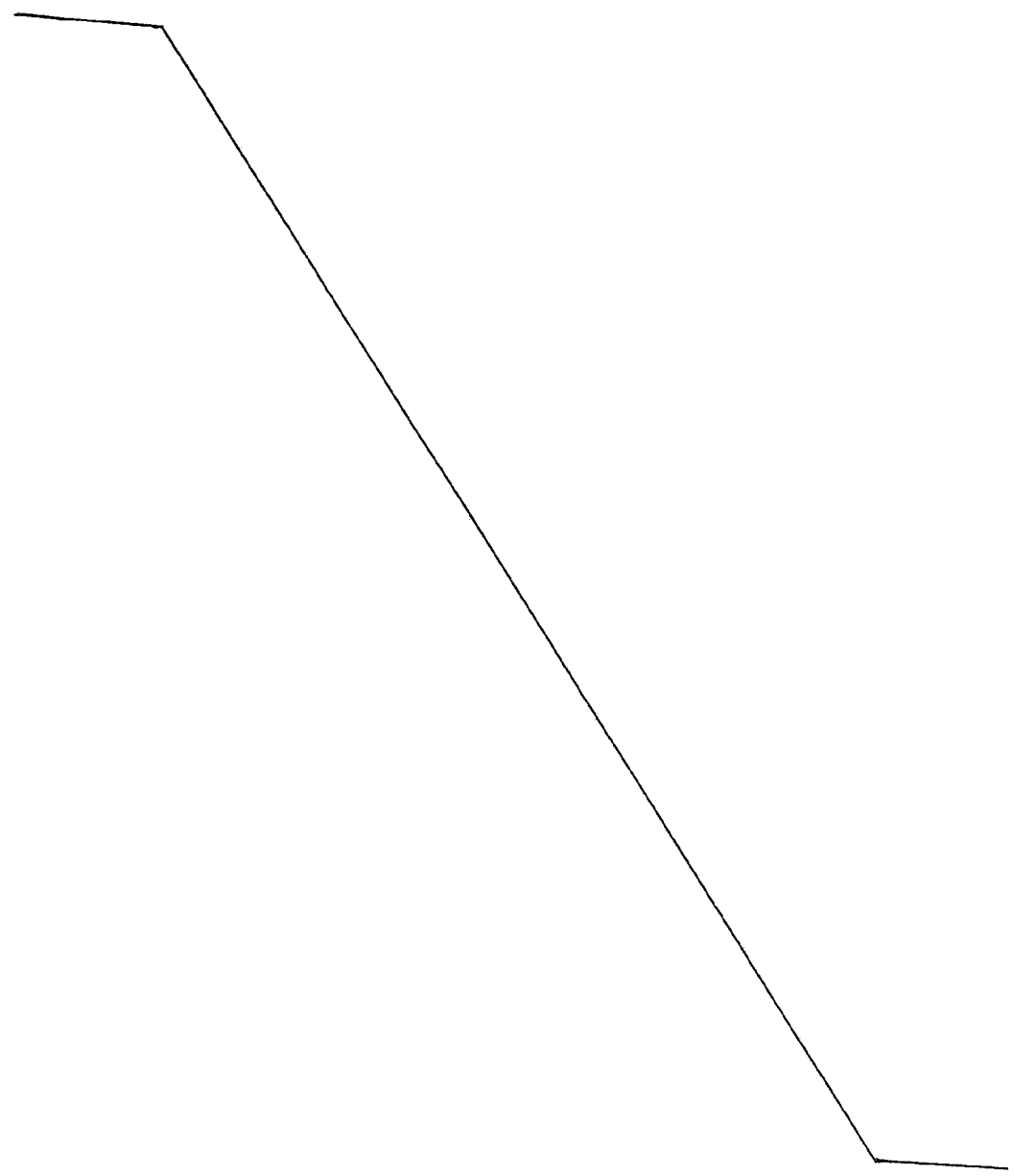
5 En las resinas más apropiadas para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento la superficie específica, determinada de acuerdo con el método I,  $s_I < 1 \text{ m}^2/\text{g}$ , y la determinada según el método II,  $s_{II} > 1 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente mayor de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10 Similarmente, el volumen de poros  $v$ , cuando la resina había sido tratada previamente según el método I o el método II en resinas del tipo de gel  $v_I$  y  $v_{II}$  era en cada caso  $< 0,10 \text{ ml/g}$  de resina, y en resinas macroporosas típicas  $v_I$  y  $v_{II}$  era siempre  $> 0,10 \text{ ml/g}$ , y en las resinas reivindicadas para el procedimiento de acuerdo con el invento  $v_I < 0,10$ ;  
15  $v_{II} > 0,10 \text{ ml/g}$ .

En lo que se refiere a su superficie específica y a su volumen de poros, los catalizadores empleados para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento ocupan por consiguiente una posición intermedia entre los tipos de  
20 gel y las resinas macroporosas típicas. Las resinas reivindicadas para el procedimiento de acuerdo con el invento manifiestan además la particularidad de que al secarse desde el estado humedecido con agua su matriz se contrae manifiestamente, y por consiguiente tienen sólo una pequeña "porosidad  
25 interna", pero esta propiedad se conserva cuando se expulsa el agua desde la resina por medio de disolventes con polaridad decreciente (método II).



Aparentemente, esta particularidad es la responsable de que sea inesperadamente alta la actividad catalítica de las resinas reivindicadas para el procedimiento del invento, tal como se desprende de los siguientes Ejemplos. Se utilizaron catalizadores usuales en el comercio, que poseían las siguientes propiedades:



Catalizador	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>9</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	B <sub>4</sub> *
Grado de reticulación**	12	12	20	8	18	12
Estructura de granos	Tipo macro poroso.	Tipo macro poroso	Tipo macro poroso	Tipo macro poroso.	Tipo macro poroso.	Tipo de gel
Tamaño de granos (mm)	0,3-1,2	0,3-1,1	0,3-1,2	0,3-1,2	0,3-1,5	0,3-1,2
Densidad aparente (g/l) 870	800	700-800	700-800	700-800	700-800	865
Densidad (en húmedo) (g/l)	770-820	765-830	760-800	790-830	790-830	820-880
Densidad (en seco) (g/l)	390-410	390-410	370-400	400-420	390-410	420-450
Capacidad de intercambio (vel/l)	1,2	1,25	1,3	2,1	1,6	1,4
Diámetro medio de poros (Å)	2900	190	380	350	450	<10

\* Como comparación

\*\* = % en peso de divinilbenceno

415669





Las resinas intercambiadoras de cationes presentes en la forma H fueron tratadas previamente de acuerdo con el método I o el método II que arriba se han descrito. Las superficies específicas  $s_I$  o  $s_{II}$  así como los volúmenes de poros  $v_I$  o  $v_{II}$  de las resinas previamente tratadas fueron determinados de acuerdo con el método BET o el método de Hg-agua. En estos casos se obtuvieron los siguientes resultados:

Número de orden.	Resina intercambiadora de cationes.	Superficie específica $s$ ( $m^2/g$ )		Volumen de poros $v$ (ml/g)		
		$s_I$	$s_{II}$	$v_I$	$v_{II}$	
	1	$A_1$	< 1	2,5	0,085	0,182
	2	$B_1$	< 1	39	0,074	0,183
15	3	$B_9$	44	50,9	0,423	0,468
	4	$C_2$	< 1	34	0,066	0,423
	5	$C_4$	37	45,8	0,641	0,737

La actividad catalítica de estas resinas sintéticas fue determinada en las siguientes condiciones:

En un reactor de rociado a base de acero inoxidable V4A, calentado con una envolvente de vapor, que poseía una longitud de 3.000 mm y un diámetro interno de 26 mm y estaba provisto con un recipiente de precalentamiento para la evaporación de la mezcla  $C_3$  alimentada en forma líquida así como un recipiente de sedimentación calentable para la reti-



rada separada de la mezcla de reacción líquida y del gas residual que no había reaccionado, se alimentaron mediante una bomba dosificadora de doble pistón, por cada litro de catalizador, 1000 g por hora de agua precalentada y 115 g por hora de una mezcla C<sub>3</sub> que contenía 92% en volumen de propeno. La temperatura de reacción fue ajustada a 130-135°C y se trabajó bajo una presión de aproximadamente 100 atmósferas manométricas. En este caso la temperatura inicial ajustada fue aumentada por etapas de aproximadamente 3 ó 5°C, hasta llegar a aproximadamente 155°C, en que el rendimiento para IPA del correspondiente catalizador había disminuído a 1,7 ó 1,9 (Ejemplo 3) moles de IPA/l x hora.

EJEMPLO 1 (Comparativo)

Con el catalizador B<sub>9</sub> se determinó el rendimiento espacio/tiempo de isopropanol (=IPA) de acuerdo con el precedente procedimiento. Después de 2500 horas de trabajo, en las que la temperatura había sido aumentada de modo escalonado desde inicialmente 135°C hasta 144°C, el rendimiento de IPA disminuyó a 1,68 moles por litro de catalizador y por hora y ya no pudo ser elevado ni siquiera por aumento adicional de la temperatura.

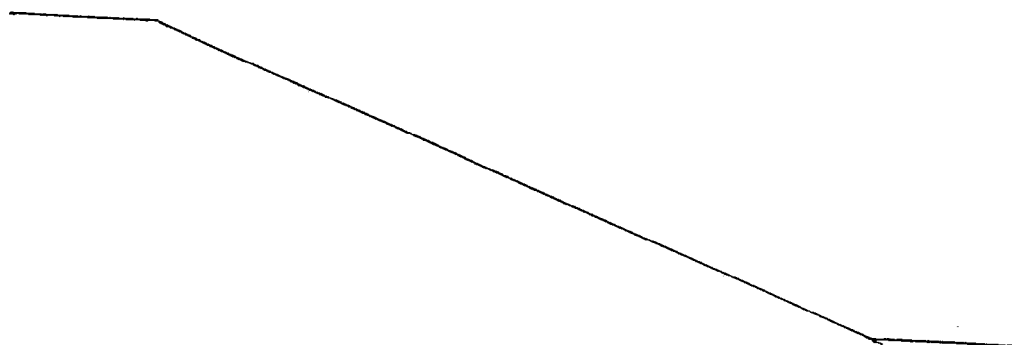
En este espacio de tiempo (2500 horas) el rendimiento medio de IPA del catalizador era de 1,73 moles/l x hora, y el rendimiento global era de 4,325 moles de IPA/l, tal como lo muestra la siguiente Tabla:



	Tiempo de ensayo horas	Catalizador B <sub>9</sub>	
		Temperatura °C	Rendimiento, moles/l de catalizador x hora
5	100	135	1,91
	500	135	1,86
	1000	135	1,70
	1500	138	1,69
	2000	141	1,71
10	2500	144	1,68
	3000	150	1,35
	3500	150	1,10
	4000	155	1,00

EJEMPLO 2:

15                    La repetición del Ejemplo 1 con la resina sintéti-  
ca B<sub>1</sub> proporcionó una duración en servicio útil de 8.000 ho-  
ras, referida a un rendimiento de IPA constantemente de 1,70  
moles/l x hora o mayor, siendo aumentada escalonadamente la  
temperatura hasta llegar a 155°C. El rendimiento medio de  
20                    IPA se encontraba en 1,94 moles/l x hora, y el rendimiento  
global se encontraba en 15.482 moles de IPA por litro de ca-  
talizador.





Tiempo de ensayo	Catalizador B <sub>1</sub>		
	horas	Temperatura °C	Rendimiento moles/l de catalizador x hora
5	100	135	2,04
	500	135	1,97
	1000	135	1,95
	1500	135	1,88
	2000	135	1,73
10	2500	140	1,88
	3000	140	1,77
	3500	145	2,15
	4000	145	2,05
	4500	145	2,03
15	5000	145	1,80
	5500	150	2,21
	6000	150	2,13
	6500	153	2,04
	7000	155	1,88
20	7500	155	1,78
	8000	155	1,70

EJEMPLO 3:

Al repetir el Ejemplo 2 con la resina intercambiadora de cationes ácida A<sub>1</sub> se ajustó una temperatura inicial de 130°C y se mantuvo el rendimiento de IPA constantemente por encima de 1,90 moles/l x hora. Después de 8.000 horas a una temperatura de 155°C el rendimiento había disminuído a 1,90 moles/l x hora, y se detuvo el ensayo.

En este tiempo el rendimiento medio de IPA era de aproximadamente 1,95 moles/l x hora y el rendimiento global era de 15.572 moles de IPA/l.



Tiempo de ensayo	Catalizador A <sub>1</sub>		
	horas	Temperatura °C	Rendimiento moles/l de catalizador x hora
5	100	130	1,92
	500	130	1,90
	1000	133	2,05
	1500	133	1,90
	2000	135	1,92
10	2500	136	1,95
	3000	136	2,02
	3500	136	2,05
	4000	136	1,85
	4500	140	1,89
	5000	147	1,85
15	5500	150	2,02
	6000	150	1,98
	6500	150	1,90
	7000	155	2,00
20	7500	155	1,96
	8000	155	1,90

EJEMPLO 4: (Comparativo)

La repetición del Ejemplo 1 con el catalizador B<sub>4</sub> condujo a una temperatura inicial de 135°C con aumento escalonado hasta 145°C después de un total de 5.000 horas a un rendimiento medio de 1,81 moles de IPA/l x hora y a un rendimiento global de 9049 moles/l. Un aumento adicional de la temperatura ya no condujo a un aumento del rendimiento de 1,7 moles de IPA/l x hora o incluso mayor.



Tiempo de ensayo	Catalizador B <sub>4</sub>		
	horas	Temperatura °C	Rendimiento moles/l de catalizador x hora
5	100	135	1,91
	500	135	1,87
	1000	135	1,84
	1500	135	1,72
	2000	140	1,89
10	2500	140	1,80
	3000	140	1,81
	3500	140	1,68
	4000	145	1,95
	4500	145	1,82
15	5000	145	1,71
	5500	145	1,54
	6000	150	1,68
	6500	150	1,50
	7000	150	1,37
20	7500	155	1,30
	8000	155	1,12

En el Ejemplo 1 el tiempo hasta el agotamiento del catalizador fue de 2.500 horas, en cada uno de los Ejemplos 2 y 3 fue de alrededor de 8000 horas, y en el Ejemplo 4 fué de 5.000 horas. Aquí hay que tener en consideración que en el Ejemplo 3 el ensayo se llevó a cabo con un rendimiento mínimo de 1,9 moles de IPA/l . hora y se detuvo en este límite, mientras que los restantes ensayos se llevaron a cabo hasta la disminución del rendimiento a 1,7 moles de IPA/l x hora o precisamente por debajo de este valor.

En este tiempo de ensayo, considerado aquí como



duración en servicio útil de los catalizadores, se obtuvieron aproximadamente los siguientes resultados:

Ejemplo Nr.	Duración de ensayo, horas	Rendimiento de catalizador			
		Medio moles de IPA/ 1 x hora	Mínimo Moles de IPA/ 1 x hora	Global Moles de IPA/ 1	
5	1	2500	1,73	1,7	4325
	2	8000	1,94	1,7	15482
	3	8000	1,95	1,9	15572
10	4	5000	1,81	1,7	9049

En este caso es digno de mencionarse que en los Ejemplos 1 y 4 ya no pudo alcanzarse el rendimiento mínimo (1,7 moles de IPA/1 x hora) después de una larga duración del ensayo ni siquiera aumentando la temperatura a 155°C.

15 Todos los catalizadores comparados eran copolímeros de estireno/divinilbenceno sulfonados y coincidían ampliamente en cuanto al grado de sulfonación. El catalizador del Ejemplo comparativo 1 (B<sub>9</sub>) posee, en efecto, estructura macroporosa, pero no las propiedades necesarias para el procedimiento del invento, tal

20 como lo muestra la Tabla de la página 12. El catalizador (B<sub>4</sub>) utilizado en el Ejemplo comparativo 4 es del tipo de gel y posee, determinado tanto según el método I como según el método II, una superficie específica inferior a 1 m<sup>2</sup>/g así como un volumen de poros inferior a 0,1 ml/ml de resina. Los catalizadores utilizados

25 en los Ejemplos 2 y 3 de acuerdo con el invento tienen un considerable aumento del rendimiento medio así como del rendimiento global



para isopropanol (IPA). Este aumento del rendimiento se manifiesta más claramente por el modo de variación de temperaturas utilizado, pero no está ligado con él, tal como lo muestra la comparación de rendimientos de los catalizadores en los Ejemplos 1-4 a la temperatura inicial de 135°C.

Tal como se encontró además con sorpresa, el rendimiento específico espacio/tiempo de IPA es mejorado si se utiliza una carga de alimentación compuesta por agua y olefina en una proporción molar determinada, la superficie transversal del lecho fijo de catalizador en el tubo de reacción es cargada de determinada manera con la porción líquida de esta mezcla de carga de alimentación y al mismo tiempo se mantiene una altura de nivel determinada del lecho fijo de catalizador. Este descubrimiento no podía ser esperado, ya que en general el rendimiento espacio/tiempo de producto depende de la velocidad volumétrica utilizada de la carga de alimentación (referido a 1 litro de volumen de catalizador y hora) pero no de la altura de nivel del catalizador en el tubo de reacción.

Tal como se ha encontrado, se obtienen buenos rendimientos de IPA si,

- a) se utiliza una proporción de mezcla de la carga de alimentación de 11 a 30 moles de agua por cada mol de olefina;
- b) se utiliza una velocidad de alimentación de 800-1300 g de agua por  $\text{cm}^2$  de la superficie de sección transversal del lecho fijo de catalizador y por hora; y



c) se utilizan una altura o longitud del lecho fijo de catalizador hasta de aproximadamente 12 m.

Preferiblemente, se utilizan una velocidad de alimentación de 850-1200 g, especialmente 900-1200 g de agua por litro de catalizador y agua, así como una altura del lecho fijo de catalizador que llega hasta alrededor de 10 m.

Se obtienen rendimientos máximos de IPA si para la realización del procedimiento bajo estas condiciones preferidas se utilizan los catalizadores de acuerdo con el invento, tal como lo muestran los siguientes Ejemplos (y Ejemplos comparativos) 5 - 8 c:

EJEMPLO 5: (Comparativo)

El ensayo del Ejemplo comparativo 4 con B<sub>4</sub> en un reactor de 3 m con un diámetro interno de 26 mm fue repetido sin alteración a una temperatura de reacción de 135°C y se detuvo después de 1000 horas de trabajo;

Horas de trabajo	Temperatura °C	B <sub>4</sub> Rendimiento: moles de IPA/1 de catalizador x hora Reactor de 3 m.
100	135	1,91
200	135	1,90
300	135	1,90
400	135	1,90
500	135	1,87
600	135	1,84
700	135	1,86
800	135	1,87
900	135	1,85
1000	135	1,84



EJEMPLO 6:

El Ejemplo 5 fue repetido en un reactor de 9000 mm de longitud y con un diámetro interno de 26 mm, y en este caso se alimentaron 134 g de propeno al 92% por litro de catalizador:

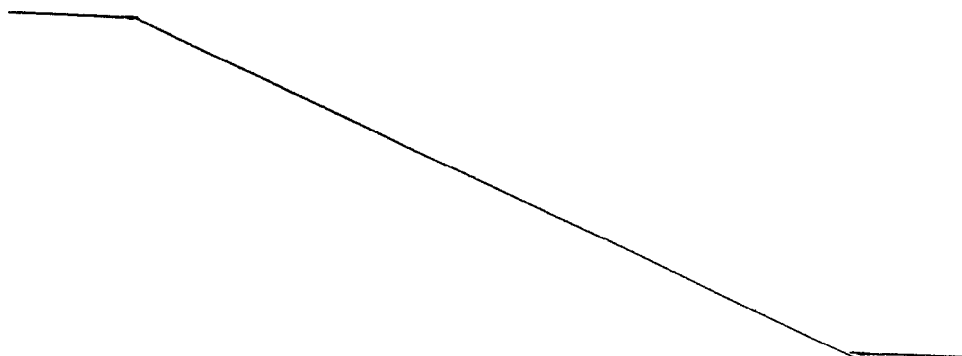
5

Horas de trabajo	Temperatura °C	B <sub>4</sub> Rendimiento: moles de IPA/l de catalizador x hora. Reactor de 9 m	
10	100	135	2,23
	200	135	2,20
	300	135	2,17
	400	135	2,21
	500	135	2,18
15	600	135	2,18
	700	135	2,18
	800	135	2,19
	900	135	2,12
	1000	135	2,13

20

EJEMPLO 7:

El Ejemplo 2 con B<sub>1</sub> fue repetido con 122 g/l de catalizador x hora del propeno al 92%, y se detuvo después de 1000 horas:





	Horas de trabajo	Temperatura °C	B <sub>1</sub> Rendimiento: moles de IPA/l de catalizador x hora. Reactor de 3 m.
5	100	135	2,04
	200	135	2,01
	300	135	2,03
	400	135	2,00
	500	135	1,95
10	600	135	1,97
	700	135	1,99
	800	135	1,96
	900	135	1,97
	1000	135	1,95

15 EJEMPLO 8a:

El Ejemplo 7 fue repetido con 140 g/l x hora del propeno al 92% en un reactor de 9 m de longitud:

	Horas de trabajo	Temperatura °C	B <sub>1</sub> Rendimiento: moles de IPA/l de ca talizador x hora Longitud del reactor 9 m.
20	100	135	2,30
	200	135	2,31
	300	135	2,29
	400	135	2,34
	500	135	2,26
25	600	135	2,28
	700	135	2,27
	800	135	2,24
	900	135	2,21
30	1000	135	2,22



EJEMPLO 8b: (Comparativo)

Se utilizó un reactor con el mismo volumen que en el Ejemplo 6; éste tenía, no obstante, una longitud de 3 m y un diámetro de 45 mm. Bajo condiciones por lo demás iguales, tal como se indican en el Ejemplo 6, se alimentaron por cada litro de catalizador 1000 g por hora de agua y 134 g por hora de la mezcla de propeno al 92%, y se obtuvieron los siguientes rendimientos de catalizador.

Se utilizó también el catalizador B<sub>4</sub>:

Horas de trabajo horas	Temperatura °C	Catalizador B <sub>4</sub>
		Rendimiento Moles de IPA/l de catalizador x hora.
100	135	1,95
15	200	1,94
	300	1,95
	400	1,93
	500	1,91
	600	1,91
20	700	1,88
	800	1,88
	900	1,90
	1000	1,88

EJEMPLO 8c: (Comparativo)

Se utilizó un reactor con el mismo volumen que en el Ejemplo 6; este reactor tenía no obstante una longitud de 13,8 m y un diámetro de 21 mm.

Bajo condiciones por lo demás iguales a las que se



indican en el Ejemplo 6, se alimentaron por litro de catalizador 1000 g por hora de agua y 134 g por hora de la mezcla de propeno al 92% y se lograron los siguientes rendimientos de catalizador. No era posible un trabajo en isocorriente uniforme, y la carga comenzó a moverse de modo pulsante.

Se utilizó el catalizador B<sub>4</sub>

	Tiempo de ensayo horas	Temperatura °C	Rendimiento Moles de IPA/l de catalizador x hora
10	100	135	1,80
	200	135	1,76
	300	135	1,73
	400	135	1,74
	500	135	1,70
15	600	135	1,71
	700	135	1,72
	800	135	1,69
	900	135	1,68
	1000	135	1,71

En los Ejemplos 5 - 8c se obtuvieron los siguientes resultados:

	Ejemplo número	Longitud del reactor, m	Diámetro del reactor, mm	Carga de sección transversal g de agua/cm <sup>2</sup> .hora	Rendimiento medio de espacio/tiempo moles de IPA/l de catalizador x hora
25	5 (comparativo)	3	26	300	1,82
	6	9	26	900	2,18
	7 (comparativo)	3	26	300	1,99
30	8a	9	26	900	2,27
	8b (comparativo)	3	45	300	1,91
35	8c (comparativo)	13,8	21	1378	1,73



Una comparación de estos resultados muestra que el rendimiento medio de espacio/tiempo del isopropanol obtenido (IPA) en los Ejemplos 6 y 8a para el procedimiento del invento es esencialmente mayor que en los Ejemplos comparativos, a pesar de que en éstos se trabajó con el mismo caudal de carga de alimentación, referido a 1 litro de catalizador y a una hora. En los Ejemplos 6, 8b y 8c se utilizó además de ello el mismo volumen (4,77 l) del catalizador.

A partir de los Ejemplos 5-8c se puede observar el ventajoso efecto que ejerce un considerable aumento de la altura de nivel de la capa de catalizador sobre el rendimiento (o sobre el rendimiento espacio/tiempo de IPA), si se aumenta de modo correspondiente la carga con agua de la sección transversal del reactor.

En los ejemplos 1 a 4 ya se ha explicado la medida que consiste en aumentar la temperatura de reacción tan pronto como el rendimiento del catalizador (en moles de IPA por litro de catalizador y hora) ha disminuído a un valor preestablecido. A diferencia de ello, para los procedimientos hasta ahora conocidos de este tipo se han descrito en efecto temperaturas de reacción dentro del margen de aproximadamente 120-180°C, pero se conservó una temperatura escogida dentro de este margen en cada caso hasta el agotamiento del catalizador.

Se ha comprobado ahora que al pasar del modo de trabajo isoterma hasta ahora usual al modo de trabajo de rendimiento constante, que constituye una forma de realización del invento, no sólo puede mejorarse esencialmente el rendimiento



instantáneo del catalizador sino también su rendimiento global y su duración en servicio útil.

Los Ensayos 1 - 4 así como 9 y 10 muestran el ventajoso efecto de la forma de realización de acuerdo con el invento, que consiste en comenzar la reacción en primer término a una temperatura de 120°C, preferiblemente de 130-140°C, y luego aumentar gradualmente la temperatura de reacción de modo tal que el rendimiento del catalizador (en moles de alcohol por litro de catalizador y por hora) permanezca siempre por encima de un valor preestablecido hasta el final de su duración en servicio útil. Esta meta puede lograrse midiendo de modo ininterrumpido el contenido de IPA de la mezcla de reacción líquida a la salida del reactor o en el subsiguiente recipiente de sedimentación con ayuda de la densidad, del índice de refracción o de una magnitud de referencia similar, y utilizando este contenido para el control ulterior automático de los dispositivos de calentamiento o enfriamiento que regulan la temperatura media de reacción.

EJEMPLO 9:

El Ejemplo 2 fue repetido con el catalizador B<sub>1</sub> y por cada litro de catalizador se emplearon 1000 g por hora de agua y 207 g por hora de la mezcla C<sub>3</sub> al 92% y se mantuvo constante la temperatura:

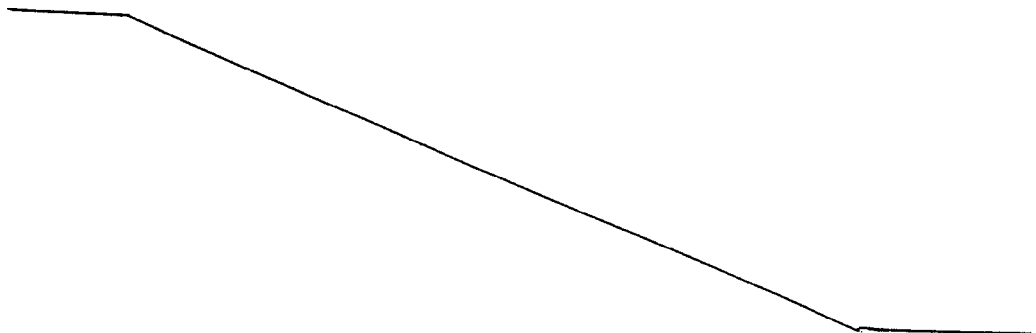


	Tiempo de ensayo horas	Temperatura °C	Rendimiento Moles de IPA/l de catalizador x hora.
5	100	145	3,68
	250	145	3,41
	500	145	3,15
	750	145	2,78
	1000	145	2,40
10	1250	145	2,01
	1500	145	1,88
	1750	145	1,73
	2000	145	1,69
	2250	145	1,58
15	2500	145	1,42
	2750	145	1,31
	3000	145	1,19

El rendimiento del catalizador fue en promedio de 2,05 moles de IPA/l x hora; el rendimiento global fue de 369 kg de IPA/l.

20 EJEMPLO 10:

La repetición del Ejemplo 9 con el mismo catalizador y 123 g de la mezcla C<sub>3</sub> al 92%/l x hora proporcionó, al aumentar la temperatura, lo siguiente:





	Tiempo de ensayo horas	Temperatura °C	Rendimiento Moles de IPA/1 de cataliza- dor x hora.
	100	135	2,08
5	250	135	2,06
	500	135	2,00
	750	135	2,01
	1000	135	1,97
	1250	135	1,95
10	1500	135	1,90
	1750	135	1,92
	2000	135	1,86
	2250	140	1,98
	2500	140	1,91
15	2750	140	1,85
	3000	140	1,84
	3250	145	2,12
	3500	145	2,08
	3750	145	1,97
20	4000	145	1,84
	4250	145	1,80
	4500	145	1,70
	4750	145	1,52

25 En el presente caso el rendimiento medio se encontraba en 1,90 moles de IPA/1 x hora y el rendimiento global se encontraba en 542 kg de IPA/1.

30 Las comparaciones de los Ejemplos 9 y 10 se interrumpieron después de la duración indicada, si bien la actividad del catalizador todavía no estaba agotada de ningún modo, y su rendimiento, tal como lo muestra el Ejemplo 2, pudo ser aumentado esencialmente todavía mediante aumento adicional de la temperatura en el caso de trabajar según el



modo de trabajo del Ejemplo 10.

Tal como se ha manifestado además, la evacuación del calor de hidratación, de aproximadamente 12,3 kilocalorías/ moles de IPA, en reactores de pequeño diámetro, independientemente de su longitud, no plantea ninguna dificultad en el procedimiento del invento. Según los Ejemplos de la solicitud y por ejemplo de la DAS 1.291.729 es incluso necesario un calentamiento con vapor de agua de tubos de reacción con 26 mm de diámetro, independientemente de su longitud.

Se ha encontrado, no obstante, que en las condiciones de reacción especificadas en los Ejemplos de la solicitud los tubos de reacción deben ser enfriados, con el fin de evitar de este modo un sobrecalentamiento del catalizador, caso de que el diámetro del reactor sea mayor de aproximadamente 80-160 mm.

Una mejora adicional del procedimiento prevé, según otra forma de realización del invento, no utilizar ningún enfriamiento indirecto sino alimentar directamente agua. Con el fin de no modificar la proporción molar pretendida de agua/olefina, en la parte de entrada del reactor se disminuye la proporción molar de agua/olefina en comparación con el procedimiento hasta el momento usual. Dado que las partes central e inferior de la masa del catalizador están mejor protegidas contra el sobrecalentamiento que en el caso de alimentarse la totalidad de la carga de alimentación de agua a la entrada del reactor, puede aumentarse el caudal.



Un reactor que es hecho trabajar de acuerdo con esta forma de realización del procedimiento del invento está mejor protegido por consiguiente al mismo tiempo contra el sobrecalentamiento, es susceptible de ser cargado en mayor grado, y proporciona rendimientos espacio/tiempo más elevados.

Si de acuerdo con esta forma de realización del invento se alimenta separadamente una parte del agua - sin modificarse en conjunta la proporción de agua/olefina - en los tramos central e inferior del reactor, puede renunciarse a cualquier enfriamiento indirecto del reactor, precisamente de modo independiente del diámetro del reactor y en límites amplios también independientemente del caudal de olefina. La porción de la cantidad de agua global alimentada separadamente sirve para el enfriamiento directo de los tramos inferiores del reactor así como para mejorar la selectividad del procedimiento para alcohol. Por lo tanto, la temperatura del agua alimentada separadamente debe encontrarse en general por debajo de la temperatura óptima del reactor; en el caso de cargas mayores con propeno del reactor, convenientemente se alimenta de modo separada agua fría. Por el contrario, la cantidad principal del agua introducida junto con el propeno en la entrada del reactor es precalentada - de modo usual - hasta tanto que en el reactor se establezca la temperatura óptima prevista.

Los siguientes Ejemplos 11 y 12 deben explicar las ventajas de esta forma de realización del procedimiento del invento.



EJEMPLO 11:

En un reactor de 9 m de longitud y 280 mm de diámetro se alimentaron por la parte superior (en lo esencial según el procedimiento del Ejemplo 2), por cada hora y litro de catalizador, 800 g de agua y 123 g de un propeno al 92%. Como catalizador sirvió un lecho fijo del intercambiador de cationes fuertemente ácido B<sub>1</sub>.

La reacción se efectuó bajo una presión de aproximadamente 100 atmósferas manométricas y a una temperatura inicial de 135°C. 200 g/hora adicionales de agua pura (con una temperatura de 25°C) por cada litro de catalizador fueron introducidos separadamente en el reactor en porciones casi iguales por tres lugares situados en posición más baja.

En estos casos, resultaron los siguientes rendimientos de IPA :

	Tiempo de ensayo horas	Temperatura °C	B <sub>1</sub> Rendimiento Moles de IPA/l de catalizador x hora
20	100	135	2,10
	500	135	2,01
	1000	135	1,98
	1500	135	1,93
	2000	135	1,82
25	2500	140	1,97
	3000	140	1,86
	3500	140	1,81
	4000	145	2,07
	4500	145	1,96
30	5000	145	1,84
	5500	150	2,18
	6000	150	2,10
	6500	150	1,95
	7000	155	2,04
35	7500	155	1,95
	8000	155	1,78



EJEMPLO 12:

Como modificación del Ejemplo 11, en condiciones por lo demás iguales, se alimentaron por la parte superior del reactor 1000 g/l x hora de agua y 123 g/l x hora del propeno al 92%.

5

Se midieron los siguientes rendimientos:

Tiempo de ensayo horas	Temperatura		Rendimiento, moles de IPA/ l de cataliza- dor x hora
	Comienzo del reactor. °C	Final del reactor °C	
5	135	163	3,1
10	135	158	2,7
15	135	154	2,1
20	135	149	1,8
25	135	146	1,6
30	135	144	1,4
35	135	142	1,3
42	135	141	1,2

10

15

25

Con ayuda de termoelementos en el lecho fijo del reactor se comprobó que las temperaturas del catalizador suben localmente hasta aproximadamente 180°C. Además, en las primeras 15 horas de ensayo se comprobó una proporción del subproducto diisopropiléter de aproximadamente 13-15% en peso, referida al isopropanol obtenido. A diferencia de ello, la proporción de éter en el Ejemplo 11 se encontraba en ese momento en sólo aproximadamente 3-4% en peso. El producto de reacción contenía además (también a diferencia del Ejemplo 11) polímeros de propeno.

Finalmente, la separación por hidrólisis de grupos



de ácido sulfónico (medidas como  $\text{BaSO}_4$ ), de aproximadamente 500 mg de  $\text{SO}_4^{--}$  por litro de catalizador x hora, era aproximadamente de 10-12 veces mayor que en el modo de trabajo según el Ejemplo 10. Tras terminarse el ensayo se encontraron al descargar el catalizador partes aglomeradas y coloreadas de oscuro de la masa del catalizador.

-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la preparación continua de alcoholes inferiores, especialmente isopropanol, por hidratación catalítica de olefinas inferiores, especialmente propeno, en presencia de resinas intercambiadoras de cationes fuertemente ácidas en calidad de catalizador, preferiblemente en una columna de rociado, en la cual un lecho fijo del catalizador es recorrido desde arriba hacia abajo por los reaccionantes líquidos o gaseosos a una temperatura de aproximadamente 120-180°C, bajo una presión de aproximadamente 60-200 atmósferas manométricas con una carga de sección transversal del tubo de reacción de aproximadamente 1-40, preferiblemente aproximadamente 5-25 moles de agua por  $\text{cm}^2$  de superficie de sección transversal del tubo y hora; siendo la proporción molar de agua : olefina de aproximadamente 1-30 : 1 y preferiblemente de aproximadamente 10-20 : 1, caracterizado porque el

*mg*



procedimiento se lleva a cabo con un copolímero de estireno/  
divinilbenceno sulfonado, que tiene una superficie específi-  
ca, medida siempre en estado seco de acuerdo con el método  
BET, a) menor de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  cuando había sido secado desde el es-  
5 tado humedecido con agua, y b) mayor de 1, preferiblemente  
mayor de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , cuando desde la resina humedecida con agua  
se había expulsado el agua mediante disolventes orgánicos  
débilmente polares y/o no polares y luego la resina así des-  
hidratada había sido secada, en calidad de catalizador.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque se lleva a cabo con un copolímero que posee  
una superficie específica menor de aproximadamente  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  
cuando se dirigió varias veces con abundante cantidad de agua,  
se liberó del agua en exceso por filtración, y se secó en va-  
15 cío a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  (método I), y posee una superfi-  
cié específica mayor de aproximadamente 1, preferiblemente ma-  
yor de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , cuando después del tratamiento con agua, ésta  
fue expulsada sucesivamente por un alcohol inferior, un hi-  
drocarburo aromático tal como benceno, y un hidrocarburo alifá-  
20 tico, tal como isooctano, y la resina fue secada finalmente  
en vacío a  $80^\circ\text{C}$  (método II).

25 3.- Procedimiento según una cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1 o 2, caracterizado porque se lleva a cabo con  
un copolímero que posee un volumen de poros menor de aproxi-  
madamente  $0,1 \text{ ml/g}$ , cuando había sido tratado previamente se-  
gún el método I, y mayor de aproximadamente  $0,1 \text{ ml/g}$ , cuando  
había sido tratado previamente según el método II, siempre

ME



medido según el método de Hg/agua.

4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por a) una proporción de mezcla de la carga de alimentación de 11 a 30 moles de agua por mol de olefina; b) una velocidad de alimentación de 800-1300 g de agua por  $\text{cm}^2$  de la superficie de sección transversal del lecho fijo de catalizador y por hora; y c) una altura o longitud del lecho fijo de catalizador hasta de aproximadamente 12 m.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por a) una proporción de mezcla de la carga de alimentación de 15-20 moles de agua por mol de olefina; b) una velocidad de alimentación de 850-1200 g de agua por  $\text{cm}^2$  de la superficie de sección transversal del lecho fijo de catalizador y por hora, así como c) una altura o longitud del lecho de catalizador hasta de aproximadamente 10 m.

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la temperatura de reacción inicialmente ajustada es aumentada gradualmente de modo tal que el rendimiento del catalizador (en moles de alcohol por litro de catalizador y por hora) se encuentra siempre por encima de un valor mínimo preestablecido dentro de su duración en servicio útil.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque inicialmente se trabaja con una temperatura de reacción de 120-150°C, preferiblemente de 130-140°C, y el aumento de la temperatura de reacción se lleva a cabo en

ME



función de la concentración de alcohol en el transcurso del reactor.

5                   8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque una parte de la cantidad global de agua, necesaria según la proporción de agua/olefina preestablecida, es alimentada de modo separado en las partes del reactor situadas aguas abajo de la entrada, y la parte restante del agua es introducida de manera de por sí conocida por la entrada del reactor juntamente con la cantidad total de olefina.

10                   9.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE ALCOHOLES INFERIORES, ESPECIALMENTE ISOPROPANOL.

15                   Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de treinta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 JUN 1973  
CARLOS FERNANDEZ BALBUENA  
E.F.

*mf*