

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

5 JUL 1976

11	10	458708	A1
21			
22	FECHA DE PRESENTACION		
	11-5-77		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
19767/76	13-5-76	Gran Bretaña
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	E07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNO C MAS ALCOHOLES"		
71 SOLICITANTE (S)		
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.		
72 INVENTOR (ES)		
Johannes Adrianus Maria VAN BROEKHOVEN y Anthony Leslie FARRA GHER.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		P.-65.711 K 240 SPA

lfg

La presente invención se refiere a un procedimiento para hidratar compuestos insaturados, y a los productos así preparados.

Se conoce la preparación de alcoholes por hidratación de compuestos olefinicamente insaturados, a temperaturas bastante altas, en presencia de catalizadores de hidratación y diversos disolventes. Por ejemplo, se conoce por la patente del Reino Unido 973.832, de los EE.UU. 3.257.469, y Offenlegungsschrift alemana 2.041.954, la hidratación de olefinas en presencia de catalizadores de hidratación y disolventes, tales como alcoholes, éteres, cetonas y ácidos.

Los disolventes conocidos para la hidratación de olefinas padecen usualmente de una o más desventajas que los hacen inadecuados para uso en una instalación comercial. Por ejemplo, algunos disolventes no son suficientemente estables bajo las condiciones óptimas de hidratación, y algunos disolventes tienen puntos de ebullición próximos a y/o por debajo del punto de ebullición del alcohol producto, lo que hace difícil o cara la separación de éste de tales disolventes. Además, el uso de algunos disolventes no produce ningún aumento apreciable del rendimiento de alcoholes.

La firma solicitante de la presente invención ha descubierto ahora que las sulfonas son disolventes particularmente útiles para reacciones de hidratación. Se ha hallado que las sulfonas son disolventes notablemente estables bajo condiciones de hidratación.

Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar uno o más alcoholes, que comprende hacer reaccionar uno o más compuestos olefinicamente insaturados con agua, en presencia de un catalizador de hidratación y un disolvente, caracterizado por que el disolvente es una sulfona.

Las sulfonas adecuadas para uso en la presente invención pueden ser sulfonas acíclicas o cíclicas, y preferiblemente son sulfonas alifáticas. Las sulfonas



l a 99% en peso, basado en el peso de sulfona y agua. Generalmente, la cantidad de sulfona usada será de 15 a 97% en peso, preferiblemente de 50 a 95% en peso.

En la presente invención se puede usar cualquier catalizador de hidratación. Usualmente tales catalizadores son ácidos y pueden ser líquidos (homogéneos) o sólidos (heterogéneos) bajo las condiciones de reacción, prefiriéndose los catalizadores de hidratación sólidos. Catalizadores de hidratación líquidos adecuados incluyen el ácido sulfúrico, ácidos alcanos - o fluoroalcano sulfónicos, p. ej. ácido metanosulfónico o trifluorometanosulfónico, ácidos sulfónicos aromáticos, p. ej. ácidos para-toluensulfónico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico, prefiriéndose el ácido sulfúrico.

Catalizadores sólidos adecuados incluyen la zeolita, aluminosilicatos, alúmina, óxido de torio, óxido de zirconio, sulfato de aluminio, caolín, óxido de titanio, óxido azul de wolframio, sulfuro de wolframio, sulfuro de níquel, sulfuro de níquel-wolframio sin soportar, y sulfuro de níquel-wolframio soportado. Son catalizadores preferidos las resinas intercambiadoras de iones ácidas, tales como las resinas intercambiadoras de iones sulfonadas, es decir, aquéllas que contienen una pluralidad de grupos ácido sulfóni-

co. Ejemplos de tales resinas incluyen copolímeros sulfonados de estireno-divinilbenceno, resinas sulfonadas de fenol-formaldehído y resinas sulfonadas de benceno-formaldehído. La resina puede ser del tipo de gel o macrorreticular. La capacidad de intercambio de la resina sulfonada es preferiblemente al menos de 2,0 meq/g de peso seco, prefiriéndose particularmente las capacidades de intercambio comprendidas entre 3,0 y 5,5 meq/g de peso seco.

Ejemplos específicos de resinas adecuadas incluyen la Amberlite A252, Amberlite XE 307, Amberlyst 15H, Dowex 50-X-4, Dowex MSC-1H, Duolite C-20, Permutit QH y Chempro C-20 (Amberlite, Amberlyst, Dowex, Duolite, Permutit y Chempro son marcas registradas).

Por la presente invención se pueden hidratar diversos compuestos olefinicamente insaturados. Tales compuestos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y pueden ser olefinas en alfa o internas. Son compuestos adecuados los hidrocarburos  $C_2$  a  $C_{12}$ , preferiblemente  $C_2$  a  $C_8$ , monoolefinicamente insaturados. Se pueden usar mezclas de olefinas. Ejemplos específicos incluyen el propileno, butenos, pentenos, hexenos, ciclohexenos, heptenos, octenos, etc. La presente invención es particularmente ventajosa para hidratar olefinas cíclicas tales como ciclohexeno, u olefinas lineales tales como

propileno, buteno-1 o buteno-2. También se pueden usar compuestos olefinicamente insaturados en mezcla de materiales no olefinicos, p.ej. alcanos, y un material de alimentación útil para la presente invención es la llamada corriente BB, o de butano/buteno, que es principalmente una mezcla de butanos isómeros con butenos isómeros. Tales mezclas, ya sean material de alimentación nuevo o mezclas de recirculación, se pueden poner en contacto, en un absorbedor, con una mezcla de sulfona/agua, para absorber diferencialmente los butenos de tales mezclas. La mezcla de sulfona/agua/buteno se puede introducir luego en el reactor. El sulfolano es un disolvente particularmente útil para absorber diferencialmente los butenos de tales mezclas.

Los productos de la presente invención son los alcoholes correspondientes al producto de hidratación del material olefinicamente insaturado usado. La invención es particularmente útil para preparar alcohol butílico secundario a partir de buteno-1 y/o buteno-2.

Las cantidades de reaccionantes y sulfona usadas en la presente invención pueden variar entre amplios límites, y las cantidades preferidas dependen de que el procedimiento sea un procedimiento discontinuo o continuo. Para un procedimiento discontinuo que tenga un tiempo de reacción de 0,1 a 100 horas, se pre-

fiere que la cantidad de catalizador sea de 1 a 60% en peso; la cantidad de compuesto olefínicamente insaturado es de 1 a 25% en peso, siendo el resto sulfona y agua, estando basados los tantos por ciento en el peso de la mezcla total de reacción, incluyendo sulfona. Para un procedimiento continuo usando un catalizador sólido, que es el procedimiento preferido, la cantidad total de sulfona y agua es adecuadamente de 0,2 a 50 litros/kg de catalizador (peso seco)/hora, prefiriéndose las cantidades de 1 a 25 litros/kg de catalizador (peso seco)/hora. Para tal procedimiento continuo, la cantidad de compuesto olefínicamente insaturado es adecuadamente de 0,05 a 10 kg/kg de catalizador (peso seco)/hora, prefiriéndose las cantidades de 0,1 a 5 kg/kg de catalizador (peso seco)/hora. Para un procedimiento continuo usando un catalizador líquido, la concentración del catalizador es adecuadamente de 1 a 60% en peso, basado en la mezcla total de reacción incluyendo sulfona, y la cantidad total de sulfona y agua, y la cantidad de compuesto olefínicamente insaturado, son adecuadamente de 0,05 a 12,5 litros/litro de volumen de reactor/hora, y de 0,02 a 2,5 kg/litro de volumen de reactor/hora, respectivamente. Para evitar la formación de cantidades indeseables de subproductos de éter, se prefiere que la proporción molar entre agua y

compuesto olefinicamente insaturado sea al menos 0,5, p.ej. de 0,5 a 50:1.

El procedimiento se puede efectuar a temperaturas elevadas, p.ej. por encima de 40°C, y es particularmente adecuado para reacciones de hidratación a temperaturas por encima de 100°C, p.ej. de 100 a 220°C. La presión de reacción es tal que mantenga a la sulfona y agua en estado líquido. El material olefinico puede estar en estado líquido o gaseoso (operación en flujo de percolación). Las presiones de reacción adecuadas son de 1 a 200 bars, preferiblemente de 10 a 100 bars.

El producto de reacción se puede elaborar por cualquier técnica conveniente. Por ejemplo, la mezcla de producto de reacción de hidratación se puede someter a separación para separar compuesto olefinicamente insaturado sin reaccionar y cualquier material no olefinico presentes. El material separado se puede recircular directamente al reactor de hidratación o, si es deseable, indirectamente a través de un absorbedor, como se ha discutido antes. La mezcla de producto de reacción sometida a separación, se puede destilar luego para obtener en cabeza un azeotropo de alcohol/agua, y una mezcla de sulfona/agua. El azeotropo se puede romper, si se desea, para recuperar alcohol sustancial-

mente puro, y la mezcla de sulfona/agua se puede recircular directamente al reactor de hidratación o, si se desea, indirectamente a través de un absorbedor, como se ha discutido antes.

La invención se ilustrará por referencia a los ejemplos siguientes:

#### EJEMPLOS I y II

Una columna de reacción (30 x 0,5 cm) se relleno con 1,7 g, peso seco, de una resina intercambiadora de iones, de estireno/divinilbenceno sulfonado (Amberlite XE307), que tiene una capacidad de intercambio de aproximadamente 3,9 meq/g de peso seco. Se pasaron sobre el lecho de catalizador buteno-1 y agua, o una mezcla de agua/disolvente (proporción en peso 20:80), para producir alcohol butílico secundario (ABS). Las condiciones de reacción y los resultados obtenidos se dan en la Tabla I.

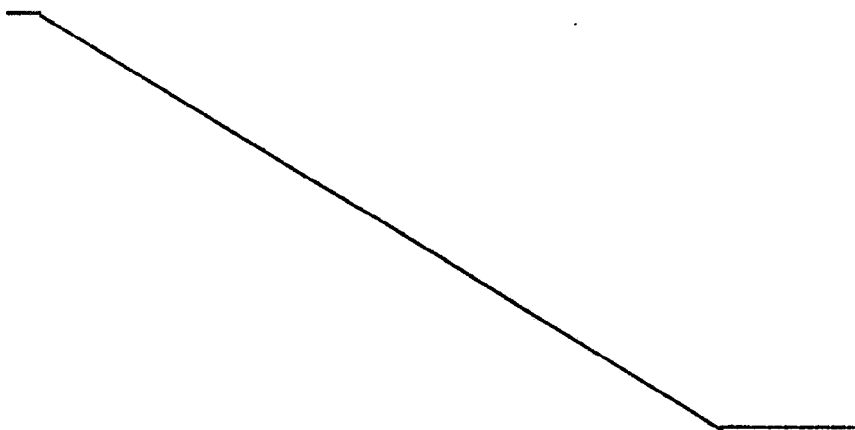


Tabla I

## Ejemplo

Disolvente	Ejemplo					
	a	b	c	d	I	II
Ninguno		IPA	Eter metilico de etilenglicol	Eter dimetilico de etilenglicol	sulfolano	3-metil sulfolano
Presión (bar)	25	25	25	25	25	25
Temperatura (°C)	140	140	140	140	140	140
Velocidad espacial horaria de líquido (l.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )*	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7
Velocidad espacial de buteno (kg.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
% ABS en fase líquida*	1,3	1,9	1,1	0,75	2,0	2,0
Rendimiento espacio tiempo de ABS (kg.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,15	0,18	0,13	0,08	0,27	0,27
Conversión de buteno (% en peso)	16	19	13	9	28	28

\* líquido se refiere a agua o mezcla agua/disolvente

### EJEMPLOS III y IV

Se repitió el método de los Ejemplos I y II usando agua o una mezcla agua/sulfolano (proporción en peso 20:80), usando propeno y ciclohexeno para producir isopropanol y ciclohexanol, respectivamente. Las condiciones de reacción se dan en la Tabla II. El catalizador usado para la hidratación de propeno fué Amberlite XE307, y el catalizador usado para la hidratación de ciclohexeno fué Amberlite A252 (una resina intercambiadora de iones de estireno/divinilbenceno sulfonado, que tiene una capacidad de intercambio de aproximadamente 4,8 meq/g de peso seco). Los resultados se dan en la Tabla II.

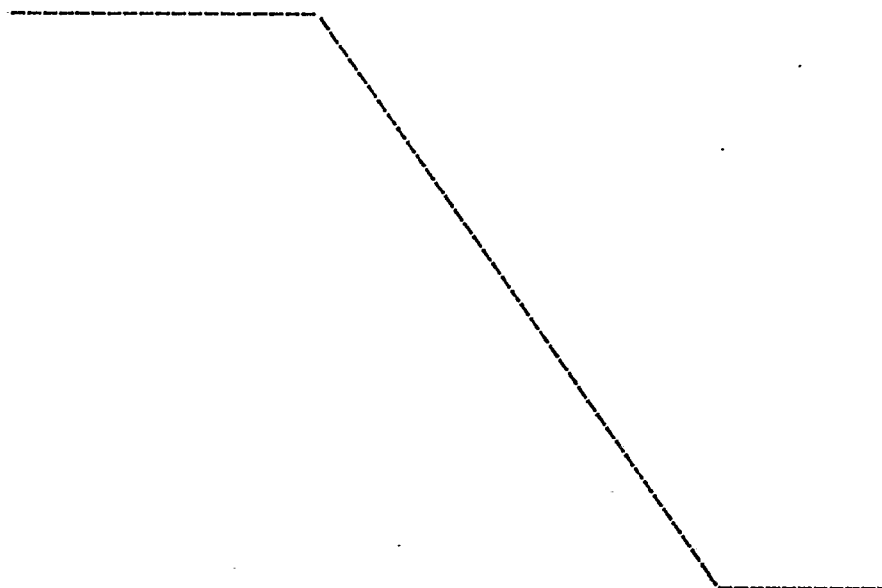


Tabla II

	Ejemplo			
	d	III	f	IV
Olefina	propeno	propeno	ciclohexeno	ciclohexeno
Disolvente	-	sulfolano	-	sulfolano
Presión (bar)	50	50	50	50
Temperatura (°C)	140	140	140	140
Velocidad espacial horaria de líquido (l.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) *	5,9	5,9	12	12
Velocidad espacial de olefina (kg.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,61	0,61	0,95	0,95
% en peso de alcohol producido en fase líquida *	3,2	5,5	0,4	1,6
Rendimiento espacio tiempo de alcohol (kg.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,19	0,39	0,05	0,22
Conversión de olefina (% en peso)	22	44	4	20

\* líquido se refiere a agua o mezcla agua/sulfolano

### EJEMPLO V

Se repitió el método del Ejemplo I y II usando agua o una mezcla agua/dimetilsulfona (proporción en peso 20:80). Las condiciones de reacción y los resultados se dan en la Tabla III.

Tabla III

	Ejemplo	
	(g)	V
Disolvente	Ninguno	Dimetilsulfona
Presión (bar)	25	25
Temperatura (°C)	140	140
Velocidad espacial horaria de líquido (l.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) *	11,7	11,7
Velocidad espacial de buteno (kg.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,5	1,5
% en peso de ABS en fase líquida *	1,2	1,8
Rendimiento espacio tiempo de ABS (kg.kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,14	0,25
Conversión de buteno (%)	7	12

\* líquido se refiere a agua o mezcla agua/dimetilsulfona

EJEMPLOS VI A VIII

Se repitió el método de los Ejemplos I y II, usando agua o diversas concentraciones de agua/sulfolano (expresadas como % en peso de sulfolano basado en el peso de mezcla agua/sulfolano). Las condiciones de reacción y los resultados se dan en la Tabla IV.

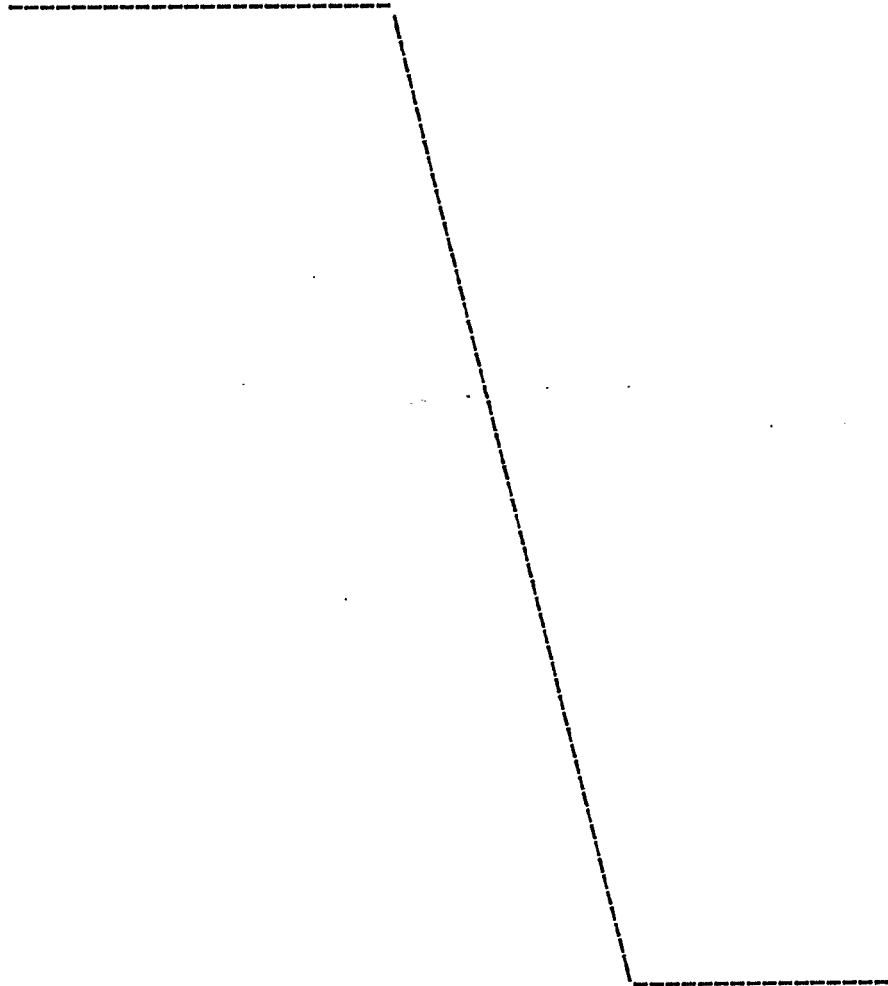


Tabla IV

	Ejemplo		
	(h)	VI	VIII
Disolvente	Ninguno	sulfolano	sulfolano
Concentración de sulfolano	-	20	80
Presión (bar)	25	25	25
Temperatura (°C)	140	140	140
Velocidad espacial hora- ria de líquido ( $l \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ ) *	11,7	11,7	11,7
Velocidad espacial de bute- no ( $kg \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ )	0,71	0,71	0,71
% en peso de ABS en fase líquida *	1,3	1,5	2,0
Rendimiento espacio tiempo de ABS ( $kg \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ )	0,16	0,18	0,27
Conversión de buteno (%)	17	19	28

\* Líquido se refiere a agua o mezcla agua/sulfolano

### EJEMPLO IX

Se repitió el método del Ejemplo I y II, usando agua o mezcla agua/sulfolano (proporción en peso 5:95). Las condiciones de reacción y los resultados se dan en la Tabla V.

Tabla V

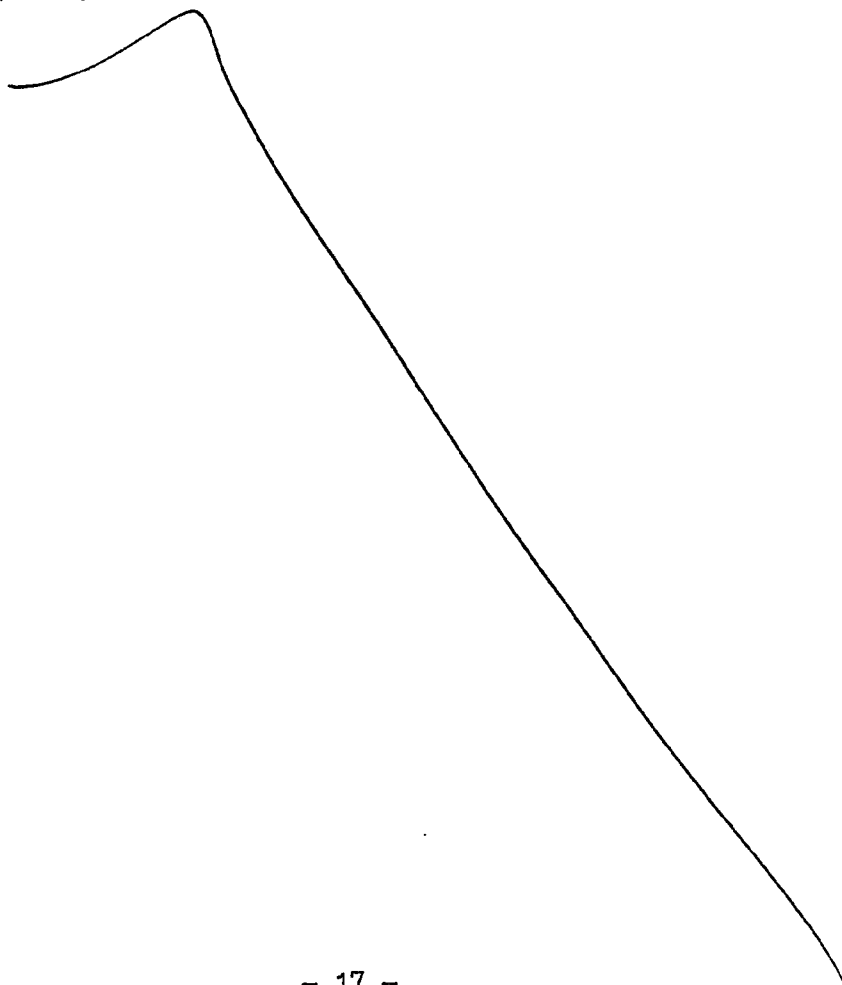
	<u>Ejemplo</u>	
	<u>(1)</u>	<u>IX</u>
Disolvente	Ninguno	Sulfolano
Presión (bar)	35	35
Temperatura (°C)	140	140
Velocidad espacial horaria de líquido ( $l.kg^{-1}.h^{-1}$ ) *	2,9	2,9
Velocidad espacial de buteno ( $kg.kg^{-1}.h^{-1}$ )	0,71	0,71
% en peso de ABS en fase líquida *	1,7	4,8
Rendimiento espacio tiempo de ABS ( $kg.kg^{-1}.h^{-1}$ )	0,05	0,19
Conversión de buteno (%)	5	20

\* líquido se refiere a agua o mezcla agua/sulfolano

### EJEMPLO X

Se llenó un autoclave con 500 g de agua (Ejem

plo (j) o 500 g de una mezcla agua/sulfolano (proporción en peso 20:80) (Ejemplo X), 72 g de buteno-2 y 41 g de ácido sulfúrico al 100% en peso. La mezcla se calentó durante 10 horas a 140°C y 37 bars (Ejemplo (j)) ó 30 bars (Ejemplo X). Las cantidades de alcohol butílico secundario recuperadas fueron 11,5 g (Ejemplo (j)) y 27,4g (Ejemplo X) respectivamente. Las conversiones de buteno-2 fueron 12,1% (ejemplo (j)) y 28,8% (Ejemplo X) respectivamente.



- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para preparar uno o más alcoholes, que comprende hacer reaccionar uno o más compuestos olefínicamente insaturados con agua en presencia de un catalizador de hidratación y un disolvente, caracterizado porque se utilizan, en calidad de compuestos insaturados, hidrocarburos monoolefínicamente insaturados de  $C_2$  a  $C_{12}$ , porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de al menos  $40^{\circ}C$  y una presión en el intervalo de 1 a 200 bar, porque la proporción molar de agua a compuesto o compuestos olefínicamente insaturados es de al menos 0,5 y porque como disolvente se utiliza una sulfona, en particular sulfolano.

2ª.- Procedimiento para preparar uno o más alcoholes.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 06. ABR. 1978

P.A.

**Alberto de Elizaburu**  
For Power



4-4-78  
VGD.

