

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

- 6 ABR. 1978

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

ES	461485	A1
FECHA DE PRESENTACION	9-8-77	

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
715,747	18-8-76	Estados Unidos
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETILENGLICOL		
71 SOLICITANTE (S)		
ATLANTIC RICHFIELD COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Arco Plaza, 515 s. Flower Street, Los Angeles, California, Estados Unidos		
72 INVENTOR (ES)		
Lee Randall Zehner y Robert Warren Lenton, ambos de nacionalidad estadounidense.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1

Esta invención se refiere a un método eficaz para la hidrogenación en fase de vapor de ésteres oxálicos para producir etilenglicol. Más especialmente, este procedimiento se refiere a la síntesis de etilenglicol por hidrogenación de ésteres oxálicos a temperaturas elevadas y a presiones de hidrógeno relativamente bajas, en presencia de un catalizador de hidrogenación como un catalizador de cromito de cobre y cinc, un catalizador de cobre/alúmina y otros catalizadores de hidrogenación de mezclas de óxidos metálicos y de cobre, con o sin soporte, y mezclas de los mismos y útiles como catalizadores adecuados para la hidrogenación en fase de vapor de un éster oxálico para producir etilenglicol con elevado rendimiento.

5

10

15

Se han propuesto varios procedimientos en la técnica anterior para la preparación de alcoholes y glicoles por hidrogenación de ciertos ésteres de ácidos monobásicos y dibásicos superiores en fase líquida y ésteres de ácido hidroxiaético en sistemas de reacción en fase de vapor.

20

25

Un artículo de H. Adkins, en R. Adams y colaboradores, Ed., Organic Reactions, vol. VIII, capítulo I, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954, págs. 1-27, establece un mecanismo general para la hidrogenación en fase líquida de los ésteres a alcoholes, donde se menciona que, en fase líquida, el oxalato de dietilo proporciona un buen rendimiento de etilenglicol pero solamente con una presión muy superior a las presiones normales de hidrógeno en fase líquida, es decir, superior a 4000 psi (281 kg/cm²).

30

La patente estadounidense 2.305.140 describe un procedimiento para la hidrogenación en fase de vapor de ésteres alquílicos de ácido hidroxiaético, utilizando una zona de

1 reacción cargada con un catalizador doble, a temperaturas
entre 150 y 300°C y a presiones de 10 a 1000 atmósferas o
mayores.

5 Las patentes británicas 555.240 y 575.380 describen
procedimientos para la hidrogenación catalítica en fase de
vapor de ácido hidroxiaacético y sus derivados (ésteres) y
un éster de ácido glicólico, respectivamente, a temperatu-
ras comprendidas entre 150 y 300°C y presiones de 10 a 1000
atmósferas, para producir etilenglicol.

10 El etilenglicol es un valioso producto químico co-
mercial y encuentra aplicación en fluidos descongelantes,
anticongelantes, fluidos hidráulicos, manufactura de resinas
alquídicas, disolventes y fibras de poliéster.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Esta invención se refiere a un procedimiento para
la preparación de etilenglicol por hidrogenación catalítica
en fase de vapor de los ésteres oxálicos, especialmente de
los oxalatos de dialquilo como oxalatos de dimetilo, dieti-
lo, dipropilo y dibutilo, haciendo pasar el éster oxálico
20 junto con hidrógeno, a temperaturas elevadas y presiones de
hidrógeno relativamente bajas y a una velocidad espacial
deseada, sobre un catalizador de hidrogenación adecuado en
un reactor a presión apropiado. Utilizando una alimentación
de oxalato que ha sido esencialmente desulfurada y dentro
25 de las condiciones de operación de la invención, las reaccio-
nes secundarias se reducen al mínimo y la actividad de los
catalizadores de hidrogenación aumenta considerablemente ya
que la contaminación por azufre, incluso en proporciones muy
pequeñas, produce una rápida pérdida de la actividad catalí-
tica y un bajo rendimiento de etilenglicol.
30

1 Un objeto fundamental de esta invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de etilenglicol con
5 altos rendimientos y elevado grado de conversión de las sustancias reaccionantes, por hidrogenación catalítica de un éster oxálico.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento donde se hidrogenan ésteres oxálicos esencialmente exentos de azufre a etilenglicol en fase de vapor y las
10 temperaturas y presiones de hidrogenación se controlan para que la actividad catalítica de hidrogenación y el rendimiento sean máximos.

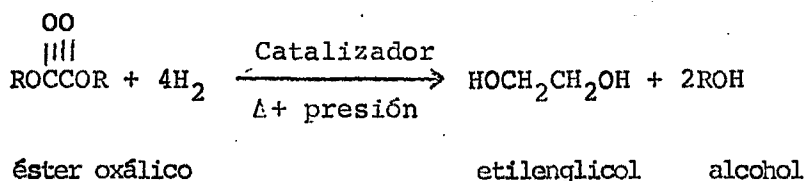
Otro objeto es proporcionar nuevas condiciones óptimas de operación para la hidrogenación catalítica en fase de vapor de un éster oxálico a etilenglicol.

15 Estos y otros objetos y ventajas de esta invención resultarán evidentes en la descripción que sigue y en las reivindicaciones.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

20 De acuerdo con la invención, se prepara etilenglicol a partir de un éster oxálico, como oxalato de dietilo, sometiendo un éster oxálico esencialmente exento de azufre a hidrogenación catalítica en fase de vapor, a temperaturas elevadas y presiones de hidrógeno relativamente bajas, para
25 producir el etilenglicol junto con el correspondiente alcohol.

Una ecuación general postulada para la reacción puede ser representada como sigue:



30

1 donde R es un grupo alquilo o aralquilo sustituido o no sus-
tituido, que puede contener otros sustituyentes como alcoxi,
amino, carboxi, ciano, etc, que en general no interfieren con
5 la reacción de la invención. El alcohol coproducido con el
etilenglicol deseado por hidrogenación del éster oxálico pue-
de ser fácilmente separado de la mezcla de reacción y conver-
tido de nuevo en un éster oxálico por reacción de carbonila-
ción oxidativa como, por ejemplo, por el procedimiento indi-
cado en la solicitud antes mencionada de Lee R. Zehner.

10 El proceso de hidrogenación catalítica en fase de va-
por de la invención puede ser llevado a cabo, por ejemplo,
en cualquier reactor adecuado tal como un reactor tubular
donde un éster oxálico calentado al estado de vapor o gaseo-
so, que ha de ser hidrogenado, junto con hidrógeno, a las
15 temperaturas y presiones deseadas, se pasa sobre un cataliza-
dor de hidrogenación que puede encontrarse en forma de lecho
catalítico fijo, fluidificado o móvil. Como las reacciones
de hidrogenación en fase de vapor son generalmente exotérmi-
cas, pueden emplearse dispositivos refrigerantes interiores
20 y/o exteriores al reactor para controlar y mantener la tempe-
ratura dentro del intervalo de reacción deseado. Los produc-
tos de reacción vaporizados que salen del reactor de hidroge-
nación pueden ser recuperados y tratados por cualquier méto-
do convencional, por ejemplo por condensación y subsiguiente
25 destilación fraccionada, para efectuar la separación del eti-
lenglicol y del alcohol de cualquier material que no haya
reaccionado y de cualquier subproducto. La reacción se lleva
a cabo generalmente de forma cíclica o continua y puede em-
plearse un reciclado adecuado de cualquier exceso de hidróge-
30 no o de éster oxálico que no haya reaccionado.

1

Los ésteres oxálicos que pueden emplearse en el procedimiento de esta invención responden a la fórmula general



5

donde R es el descrito anteriormente. Los ésteres preferidos para uso en el proceso de hidrogenación para la preparación de etilenglicol son los ésteres donde R es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, como oxalato de dimetilo, oxalato de dietilo, oxalato de dibutilo, oxalato de diamilo, etc.

10

Los ésteres se precalientan y vaporizan, como puede determinarse por su presión de vapor, para garantizar que prácticamente la totalidad del éster se encuentra en fase de vapor cuando se pasa junto con el hidrógeno sobre el lecho catalítico. Este último se mantiene a una temperatura suficientemente alta para evitar la condensación del éster oxálico o del etilenglicol producido. La temperatura y la presión de la reacción son tales que los productos de reacción que salen de la zona de reacción se encuentran en fase de vapor.

15

20

En la hidrogenación del éster oxálico, el hidrógeno se emplea generalmente en exceso sobre la cantidad estequiométrica requerida para convertir el éster en etilenglicol y el correspondiente alcohol. Así, la relación molar preferida de hidrógeno a éster oxálico que entra en la zona de reacción es de 30:1. Pueden emplearse en este procedimiento relaciones superiores o inferiores de hidrógeno a éster oxálico siempre que el éster se encuentre en fase de vapor y el hidrógeno se emplee por lo menos en una cantidad estequiométrica de 4:1.

25

30

Los catalizadores de hidrogenación que pueden utilizarse en el procedimiento de esta invención han sido descri-

1 tos en la técnica anterior y puede emplearse cualquier cata-
lizador de hidrogenación conocido, o mezcla de catalizadores,
útil para la conversión de ésteres en alcoholes. Pueden uti-
lizarse los catalizadores y la preparación de los mismos des-
5 critos en las patentes estadounidense 2.094.611, 2.305.104
y 3.374.184. En general, pueden utilizarse catalizadores de
hidrogenación conteniendo cobre en forma elemental o combina-
do con oxígeno, así como otros óxidos metálicos hidrogenan-
tes empleados en combinación con cobre, con o sin soporte.
10 Son catalizadores especialmente preferidos los de cromito
de cobre y cinc o los de cromito de cobre, que pueden ser
activados con hidróxido bórico o sódico y que han sido re-
ducidos en hidrógeno.

15 Los catalizadores de hidrogenación representativos
adecuados para uso en esta invención son, por ejemplo, ade-
más de los citados anteriormente, un catalizador de cinc/co-
bre/cadmio/cromito, cromato de cobre y amonio, óxido de cinc
y cromo, níquel Raney, níquel sobre kieselguhr y cromitos
de manganeso y magnesio. Otros catalizadores adecuados com-
20 prenden composiciones de estaño, plata, cadmio, cinc o plo-
mo y óxidos de cromo de estos metales. Muchos catalizadores
de hidrogenación adecuados son productos comerciales, como
el catalizador de cromito de cobre y cinc (Girdler T-359),
catalizadores de cromito de cobre y bario (Harshaw Cu 1107) y el
25 catalizador de cromito de cobre promovido por hidróxido só-
dico (Houdry 536 CP).

30 Los catalizadores de hidrogenación pueden prepararse
por cualquier método conveniente tal como precipitación o
fusión. Los catalizadores preferidos de cromito de cobre y
cromito de cobre y cinc son catalizadores precipitados y

1 pueden ser preparados por el método descrito en la patente
británica 575.380 antes citada y después reducidos en hidró-
geno. Un catalizador de hidrogenación de cromito de cobre
también puede ser preparado, por ejemplo, neutralizando un
5 mol de trióxido de cromo y un mol de trihidrato de nitrato
de cobre (II) en solución acuosa de carbonato amónico a
un pH de 7. El precipitado se lava y se seca y después se
calcina a 400°C. Después el catalizador calcinado se tami-
za hasta un tamaño adecuado de número de malla 8-14 u 8-30
10 y se reduce en hidrógeno, por ejemplo a 200°C, durante 17
horas.

Los catalizadores de hidrogenación en fase de vapor
empleados en el procedimiento de esta invención pueden ser
expuestos a una rápida pérdida de actividad catalítica o de-
gradación debido a diversos factores y condiciones que deben
15 ser reducidos, controlados o eliminados para que el procedi-
miento resulte económico. En estas reacciones, el envenena-
miento del catalizador y la pérdida resultante de actividad
catalítica parecen ser debidos a una dispersión incontrola-
da o inadecuada del calor exotérmico de reacción que causa
20 la hidrogenolisis del producto etilenglicol u otros factores
de naturaleza química, v.g. en la hidrogenación del oxalato
de dietilo, la formación de sales de cobre (oxalatos y gli-
colatos), 2-etoxietanol y glicolato de etilo así como la
25 formación de ésteres poliméricos, v.g. poliglicolatos u oxa-
latos de etileno polimérico, que cuando se depositan sobre
la superficie del catalizador reducen su actividad hidroge-
nante. Los ésteres oxálicos per se no se polimerizan ni en
el precalentador, ni en el reactor ni en la superficie del
30 catalizador. Otros factores son los venenos catalíticos, como

1 los compuestos de azufre o halógeno, que pueden entrar en
contacto con el catalizador junto con la alimentación de hi-
drógeno o con la alimentación de éster oxálico que ha de
5 ser hidrogenado, tales como el sulfuro de hidrógeno y los
sulfatos orgánicos, o una combinación de las anteriores,
éstas y otras causas. En general, la cantidad de subproduc-
tos formada en la reacción es indicadora de la degradación
del catalizador.

10 Por el procedimiento de esta invención, la hidrogeno-
lisis con el consiguiente problema de formación de subproduc-
tos sobre la superficie del catalizador así como el envenena-
miento, degradación y pérdida de actividad catalítica por par-
te de los materiales de la alimentación, se reduce sustancial-
mente. La actividad del catalizador de hidrogenación puede
15 ser sustancialmente aumentada mediante diversas variables,
a saber: (1) reducción previa de los catalizadores de hidroge-
nación, especialmente los catalizadores de cobre, para redu-
cir o eliminar el problema del envenenamiento por ion oxalato,
así como para aumentar la actividad hidrogenante del cata-
20 lizador, (2) eliminación del azufre de la alimentación de
éster oxálico preferiblemente hasta menos de 0,4 ppm de azu-
fre, (3) el uso de un hidrógeno esencialmente exento de azu-
fre y halógeno, (4) el uso de un lecho catalítico diluído o
mezclado con materiales de soporte inertes tales como alúmi-
25 na tabular, sílice, perlas de vidrio, etc para aumentar con
ello la dispersión del calor exotérmico de reacción, reducién-
do o eliminando los puntos calientes en el lecho y disminuyen-
do así el grado de hidrogenolisis y (5) si es necesario, pur-
gar periódicamente el sistema catalítico de reacción con hi-
30 drógeno durante una parada para descomponer los contaminantes.

1 especialmente el oxalato de cobre (II) que pueden haberse
acumulado sobre la superficie del catalizador. La purga con
5 hidrógeno puede llevarse a cabo a las temperaturas de reac-
ción (temperaturas del lecho catalítico) y a las presiones
de reacción y generalmente durante periodos de 5 a 20 horas.

La reducción previa de los catalizadores de hidrogenación, como los de cromito de cobre o cromito de cobre y cinc, se lleva a cabo para reducir esencialmente los compues-
10 tos de cobre, v.g. óxido de cobre, a cobre metálico. La forma más conveniente de efectuar esta reducción es utilizar hidrógeno en un aparato adecuado. Los procedimientos reales de reducción son muy conocidos en este campo y pueden variar con el catalizador. Las reducciones con hidrógeno generalmente se llevan a cabo a una temperatura de 100 a 450°C,
15 con unas presiones de hidrógeno de 0,01 a 10 atmósferas. Cualquier óxido de cobre que pueda formarse en la reacción es rápidamente reducido a cobre metálico en presencia del reactivo hidrógeno.

20 El azufre, habitualmente en forma de un sulfato orgánico, es decir, hidrógeno-sulfato de etilo, sulfato de dietilo y sulfato de di-n-butilo, etc, puede encontrarse, por ejemplo, como contaminante en el correspondiente éster oxalato de dialquilo que ha de ser hidrogenado. Como este azufre que pudiera haber presente en el oxalato en proporciones
25 de hasta 700 ppm envenenaría rápidamente el catalizador de hidrogenación, especialmente al cromito de cobre, debe ser separado de la alimentación de oxalato hasta llegar a una proporción baja y preferiblemente inferior a 0,4 ppm. Un
30 método conveniente, por ejemplo, de reducción del contenido de azufre del oxalato de dietilo consiste en tratar el éster

1 oxálico con etóxido sódico (etilato sódico) a una temperatu-
ra de 80°C, si es necesario con neutralización posterior
de cualquier etóxido sódico que no haya reaccionado con
ácido acético y destilación de la solución de oxalato, que-
5 dando como residuo el sulfato sódico no volátil resultante.
Para evitar el posible problema de ésteres mixtos y otras
reacciones secundarias, se utilizan, por ejemplo, metilato
sódico y butilato sódico para tratar el respectivo oxalato
de dialquilo de la misma manera.

10 El sulfuro de hidrógeno y/o el cloruro de hidrógeno,
que pueden ser contaminantes del gas de alimentación de hi-
drógeno y que pueden producir envenenamiento del catalizador,
pueden ser eliminados o sustancialmente reducidos por cual-
quier sistema convencional de lavado de gases. Los métodos
15 convenientes consisten en pasar el gas a través de un lecho
de una mezcla de Fe_2O_3 y cenizas volantes o a través de un
lecho de CuO/ZnO .

20 En general, el procedimiento de esta invención se
lleva a cabo haciendo pasar un éster oxálico evaporado, esen-
cialmente exento de azufre, junto con hidrógeno esencialmen-
te exento de azufre sobre un catalizador de hidrogenación
pre-reducido adecuado, mantenido a una temperatura de reac-
ción (lecho catalítico) comprendida entre 150 y 300°C y pre-
feriblemente entre 200 y 230°C, a una presión de hidrógeno
25 entre 15 y 1000 psia (1,0 y 70,3 kg/cm^2 absolutos) y preferi-
blemente entre 150 y 475 psia (10,5 y 33,3 kg/cm^2 absolutos)
y a una velocidad espacial (volúmenes de mezcla de vapores
de oxalato e hidrógeno gaseoso calculados a la temperatura
ambiente y a la presión normal que pasan sobre una unidad de
30 volumen de lecho catalítico de hidrogenación por hora) com-

1
5
preendida entre 3000 h^{-1} y 20.000 h^{-1} y preferiblemente entre 8000 h^{-1} y 15.000 h^{-1} . La velocidad espacial líquida horaria del éster oxálico (calculada como volumen de líquido de oxalato por unidad de volumen de catalizador de hidrogenación) que pasa sobre el catalizador en forma de vapor y que ha resultado adecuada en el procedimiento de esta invención es de $0,001$ a $5,0 \text{ h}^{-1}$ y preferiblemente de $1,0$ a $3,5 \text{ h}^{-1}$.

10
Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar esta invención de acuerdo con los principios de la misma pero no se pretende que sean limitativos en ningún aspecto salvo en lo indicado en las reivindicaciones del apéndice.

15
20
25
30
En todos los ejemplos que siguen, las operaciones de hidrogenación se realizaron en un reactor tubular liso; de $1''$ ($2,5 \text{ cm}$) de diámetro interno y 3 pies (91 cm) de longitud y provisto de una camisa de calefacción externa para llevar el lecho catalítico a la temperatura de reacción. En el centro del tubo reactor se coloca un lecho catalítico de hidrogenación (100 ml) (con o sin diluyente inerte) y se mantiene mediante tapones de lana de vidrio. En la parte superior de lecho catalítico se coloca un canal de espiral metálica para distribuir y hacer circular los vapores. Se emplea un tubo caliente relleno de perlas de vidrio para evaporar el éster oxálico y precalentar el hidrógeno antes de que entren en el reactor de hidrogenación. El producto vaporizado y el subproducto efluente del reactor se llevan a un refrigerante tubular liso corriente, enfriado con agua y después a un separador de gas/líquido. Los productos de reacción se analizan por cromatografía de gas-líquido (CGL) y análisis espectral de RMN para el etilenglicol, el alcohol, el éster oxálico que no ha reaccionado, los subproductos, etc. El etilenglicol

1 deseado y el alcohol correspondiente pueden ser separados
posteriormente del condensado por destilación fraccionada.

EJEMPLO 1

5 El reactor de hidrogenación se carga con 100 ml de
un catalizador previamente reducido (213°C con una atmósfera
de hidrógeno) de cromito de cobre y cinc (Girdler T-359) sin
dilución inerte. Se precalientan a 190°C el oxalato de dieti-
10 lo, que contiene 260 ppm de azufre e hidrógeno, vaporizándose
el oxalato de dietilo. La mezcla de oxalato vaporizado/
hidrógeno gaseoso se introduce en el reactor y sobre el ca-
talizador a 215°C bajo una presión de hidrógeno de 1000 psia
(70,3 kg/cm² absolutos), a una velocidad espacial (SV) de
aproximadamente 4900 h⁻¹ y una velocidad espacial horaria
15 líquida (LHSV) de 0,3 h⁻¹. Se observa una reacción exotérmica.
La reacción se prosigue durante un total de 9 horas y
continuamente se recogen muestras líquidas. El análisis por
cromatografía de gas-líquido de las muestras líquidas de pro-
ducto indica la presencia de 11,7 a 18,9 % en peso de etilen-
20 glicol, 44,5 a 62,7 % en peso de etanol y 6,4 a 30,9 % en pe-
so de oxalato de dietilo sin reaccionar, junto con 9,7 a
22,6 % en peso de subproductos no determinados. El análisis
del catalizador muestra la presencia de 0,14 % en peso de
azufre, frente a 0,09 % en peso de azufre sobre el cataliza-
dor no utilizado y la presencia de oxalato de cobre.

EJEMPLO 2

25 Se repiten el procedimiento y las condiciones del Ejem-
plo 1, utilizando un catalizador de cromito de cobre previa-
mente reducido, promovido con bario (Harshaw Cu 1107). La reacción
se lleva a cabo durante un total de 18 horas y se recogen
30 continuamente muestras líquidas de producto. El análisis de

1 las muestras líquidas de producto recogidas indica la pre-
sencia de 5,0 a 12 % en peso de etilenglicol, 21 a 42 % en
5 peso de etanol y 29,1 a 40,9 % en peso de oxalato de dieti-
lo que no ha reaccionado. De nuevo el azufre contenido en
la alimentación de oxalato de dietilo produce la degradación
del catalizador. El rendimiento teórico de etilenglicol y
del correspondiente etanol por hidrogenación catalítica de
oxalato de dietilo utilizando cantidades estequiométricas
10 de reactivos es del 40 % en peso y del 60 % en peso, respec-
tivamente.

EJEMPLO 3

El reactor de hidrogenación se carga con 50 ml de un
catalizador previamente reducido (225°C con 70 litros por
hora de hidrógeno, a la presión atmosférica, durante 4,5 ho-
15 ras) de cromito de cobre promovido por hidróxido sódico, pre-
parado de acuerdo con el Ejemplo 4 de la patente estadouniden-
se 3.374.184 (existente en el mercado con el nombre de cata-
lizador Houdry, 536 CP). El catalizador se mezcla en una proporción
de 50 ml/50 ml con alúmina tabular de número de malla 8-14.
20 El oxalato de dietilo que se desulfura hasta un contenido en
azufre de 17 ppm por reacción del oxalato con metóxido sódico
a 80°C, con posterior neutralización del etóxido sódico
que no ha reaccionado con ácido acético y destilación del
oxalato de dietilo, se calienta previamente junto con el
25 hidrógeno a 200°C y se introduce en el reactor y sobre el ca-
talizador a una temperatura de 215°C, bajo una presión de hi-
drógeno de 450 psia (31,6 kg/cm² absolutos), a una SV, cal-
culada sobre el volumen de 100 ml de lecho catalítico, de
5000 h⁻¹ y una LHSV de oxalato de dietilo de 0,5 h⁻¹. Se obser-
30 va una reacción exotérmica que desciende por el lecho desde

1 el principio de la operación cuando la mezcla vaporizada de
oxalato de dietilo/hidrógeno se pone en contacto con el le-
cho catalítico. Se recogen muestras líquidas cada 15 minutos
5 y la reacción se lleva a cabo durante un periodo de 10 horas,
al cabo de las cuales la actividad del catalizador disminuye
debido a un envenenamiento aparente con azufre. El análisis
cromatográfico de gas-líquido de las muestras indica unos
rendimientos del 20 al 37,5 % en peso de etilenglicol, 30 a
10 64 % en peso de etanol y una conversión del 100 % del oxala-
to de dietilo. El catalizador diluido con alúmina inerte
reduce la intensidad del efecto exotérmico y disminuye el
grado de hidrogenolisis.

EJEMPLO 4

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 3 utilizando
el mismo tipo de catalizador que se reduce previamente a
200°C bajo una atmósfera de hidrógeno durante 17 horas y el
oxalato de dietilo desulfurado con etóxido sódico del Ejem-
plo 3 hasta un contenido en azufre inferior a 0,2 ppm. La
alimentación de hidrógeno se pasa a través de un lavador de
20 sulfuro que contiene una mezcla de Fe_2O_3 /cenizas volantes
antes de precalentarlo y mezclarlo con el oxalato de dietilo
vaporizado. Las condiciones de reacción son: temperatura del
lecho catalítico, 200°C; presión de hidrógeno, 450 psia (31,6
25 kg/cm^2 absolutos); velocidad espacial del vapor, 3000 h^{-1} y
una LHSV de 0,2 a $0,5 \text{ h}^{-1}$. La hidrogenación se lleva a cabo
durante un periodo de 95 horas, al cabo de las cuales el ca-
talizador parece estable, como demuestra el efecto exotérmi-
co estable a menos de un tercio de la longitud del lecho ca-
talítico y continúa presentando una gran selectividad para
30 el etilenglicol a 100 % de conversión del oxalato de dietilo.

1 Las muestras de producto de reacción del producto líquido
condensado se toman cada 15 minutos y se analizan por análisis
5 CGL. El análisis de las muestras indica la presencia
de 36,2 a 40 % en peso de etilenglicol, una concentración
de agua de 0,6 a 1,7 % en peso, 0 % en peso de oxalato de
dietilo (100 % de conversión del oxalato de dietilo) y cantidades
traza de glicolato de etilo y dietilenglicol.

EJEMPLO 5

10 El reactor de hidrógeno se carga con 53 ml de un
catalizador de cromito de cobre de número de malla 8-14,
diluído con 50 ml de alúmina tabular de número de malla 8-
14. El catalizador se prepara neutralizando con una solu-
ción de carbonato amónico, a un pH de 7, una solución de
15 un mol de trióxido de cromo y un mol de trihidrato de nitrato
de cobre (II) en 2 litros de agua a la temperatura ambiente.
El precipitado se lava, se seca y se calcina a una temperatura
de 400°C, se muele y se tamiza hasta un número de
malla de 8-14. Después el catalizador se reduce completa-
20 mente bajo 1 atmósfera de hidrógeno a 200°C, durante 54
horas. Una mezcla de oxalato de dietilo, desulfurado por
tratamiento con etóxido sódico hasta un contenido en azufre
inferior a 0,4 ppm, e hidrógeno se precalienta a 200°C
para vaporizar el oxalato de dietilo. La mezcla de oxalato
de dietilo vaporizado/hidrógeno se introduce en el reactor
25 y sobre el catalizador a 220°C, bajo una presión de hidrógeno
de 450 psia (31,6 kg/cm² absolutos), a una velocidad espacial
de 10.000 h⁻¹ y una LHSV de 1,5 h⁻¹. La reacción se
efectúa durante un periodo de 460 horas, observándose solamente
una ligera degradación del catalizador. La formación
30 de cantidades traza de subproductos no selectivos, es decir,

1 2-etoxietanol, glicolato de etilo y éter dietílico, se obser-
va al cabo de 110 horas de empleo del catalizador. Se recogen
cada 30 minutos muestras líquidas del producto de reacción
5 y se analizan por cromatografía de gas-líquido. El análisis
de las muestras indica una selectividad superior al 95 % a
etilenglicol con una conversión del 100 % del oxalato de
dietilo, con rendimientos del 36,8 al 39,6 % en peso de eti-
lenglicol, 0,83 a 1,58 % en peso de agua, 0 % en peso de
10 oxalato de dietilo sin reaccionar y cantidades trazas de
2-etoxietanol, glicolato de etilo y éter dietílico.

EJEMPLO 6

15 El reactor de hidrogenación se carga con 53 ml de
un catalizador de cromito de cobre de número de malla 8-14,
preparado como se indica en el Ejemplo 5 y mezclado con 50
ml de alúmina tabular de número de malla 8-14. Una mezcla
de oxalato de dietilo, con un contenido en azufre inferior
a 0,2 ppm, e hidrógeno se precalienta a 200°C para vapori-
zar el oxalato de dietilo. La mezcla vaporizada de oxalato/
20 hidrógeno se introduce en el reactor y sobre el catalizador
a 232°C (temperatura del lecho catalítico), bajo una pre-
sión de hidrógeno de 200 psia (14 kg/cm² absolutos), una
SV de 12.000 h⁻¹ y una LHSV de 1,8 h⁻¹, con una proporción
de oxalato de dietilo en la alimentación de aproximadamente
25 2,8 % en moles.

30 La reacción se lleva a cabo durante un periodo de
14 horas y se toman muestras líquidas del producto de reac-
ción condensado cada 15 minutos.. El análisis de las mues-
tras líquidas da un promedio del 34 % en peso de etilengli-
col, 52 % en peso de etanol, 3 % en peso de agua, 0 % de
oxalato de dietilo y cantidades traza de glicolato de etilo.

1

EJEMPLO 7

5

10

15

20

Se carga el reactor con 53 ml de catalizador de cromito de cobre de número de malla 8-14, preparado como se indica en el Ejemplo 5, mezclado con 50 ml de Al_2O_3 tabular de número de malla 8-14. Una mezcla de oxalato de di-n-butilo, con un contenido en azufre inferior a 0,4 ppm, e hidrógeno se precalienta a $200^\circ C$ y la mezcla vaporizada de oxalato/hidrógeno se introduce en el reactor y sobre el lecho catalítico a una temperatura de $230^\circ C$, bajo una presión de hidrógeno de 450 psia ($31,6 \text{ kg/cm}^2$ absolutos), a una SV de 12.000 h^{-1} y una LHSV de $2,0 \text{ h}^{-1}$. Durante la reacción, se observa un efecto exotérmico que eleva la temperatura a $255^\circ C$ aproximadamente. La reacción se lleva a cabo durante un periodo de 12 horas y se toman muestras del producto líquido condensado cada 15 minutos. El análisis de cromatografía de gas-líquido de las muestras recogidas indica de 24,6 a 27,3 % en peso de etilenglicol, 59,3 a 71,5 % en peso de butanol, 0,95 a 1,76 % en peso de agua y cantidades traza de etanol y glicolato de butilo, con una conversión del 100 % del oxalato de di-n-butilo.

EJEMPLO 8

25

30

Se repite el procedimiento del Ejemplo 7 utilizando el mismo tipo de catalizador previamente reducido. Las condiciones de reacción son: temperatura del lecho catalítico, $230^\circ C$; presión de hidrógeno, 200 psia (14 kg/cm^2 absolutos); una SV del vapor de 12.000 h^{-1} y una LHSV de $0,3 \text{ h}^{-1}$, con una concentración de oxalato de di-n-butilo de 2,9 moles por ciento. Se observa un efecto exotérmico. La hidrogenación se realiza durante un periodo de 18 horas y se toman muestras líquidas cada 15 minutos. El análisis por cromatografía de

1 gas-líquido de las muestras de producto de reacción indica
de 22,5 a 26,2 % en peso de etilenglicol, 53 a 63,5 % en
5 peso de butanol, 1,35 a 1,81 % en peso de agua, 1,0 a 2 % en
peso de etanol y 0 % en peso de oxalato de di-n-butilo que
no ha reaccionado. El rendimiento teórico de etilenglicol
y el correspondiente butanol por hidrogenación catalítica
del oxalato de di-n-butilo, utilizando cantidades estequio-
métricas de reactivos, es de 29,5 % en peso de etilenglicol
y 70,5 % en peso de butanol, respectivamente.

10 EJEMPLO 9

15 El reactor se carga con una cantidad y un tipo de
catalizador diluido previamente reducido iguales a los indi-
cados en el Ejemplo 5. Una mezcla de oxalato de di-isobutilo,
con un contenido en azufre inferior a 0,3 ppm, e hidrógeno
se precalienta a 200°C. La mezcla vaporizada de oxalato/hi-
drógeno se introduce en el reactor y sobre el catalizador
a una temperatura del lecho catalítico de 220°C, bajo una
20 presión de hidrógeno de 200 psia ($14,0 \text{ kg/cm}^2$ absolutos),
a una velocidad espacial de 12.000 h^{-1} y a una velocidad es-
pacial horaria líquida de $3,0 \text{ h}^{-1}$. Se observa un efecto exo-
térnico que eleva la temperatura a 260°C. La reacción se
25 lleva a cabo durante un periodo de 25 horas y se toman mues-
tras del producto líquido condensado cada 15 minutos. El
análisis por cromatografía de gas-líquido de las muestras
recogidas indica la presencia de 23,9 a 27,8 % en peso de
etilenglicol, 57,2 a 70,9 % en peso de isobutanol, 0,90 a
1,65 % en peso de agua, cantidades traza de etanol y glicola-
to de isobutilo y una conversión del 100 % del oxalato de
30 di-isobutilo.

1

EJEMPLO 10

5

10

15

20

25

Utilizando la cantidad y el tipo de catalizador diluido previamente reducido del Ejemplo 9, una mezcla de oxalato de dimetilo fundido e hidrógeno se precalienta a 200°C. La mezcla vaporizada, que contiene menos de 0,2 ppm de azufre, se introduce en el reactor y sobre el catalizador en forma de vapor a una temperatura de 225°C, bajo una presión de hidrógeno de 300 psia (21 kg/cm² absolutos), una velocidad espacial de 15.000 h⁻¹ y una velocidad espacial horaria líquida de 3,0 h⁻¹. Se observa una reacción exotérmica. La reacción se efectúa durante 36 horas y se toman cada 15 minutos muestras de producto de reacción líquido. El análisis por cromatografía de gas-líquido de las muestras indica la presencia de 36,5 a 47,3 % en peso de etilenglicol, 35,3 a 46,1 % en peso de metanol, 0,48 a 1,02 % en peso de agua y cantidades traza de etanol y glicolato de metilo, con una conversión del 100 % del oxalato de dimetilo.

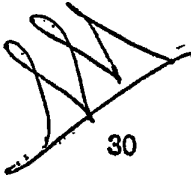
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de etilenglicol que consiste en hacer reaccionar, en condiciones de fase de vapor, una mezcla gaseosa de un éster oxálico de fórmula:



donde R es un grupo alquilo o aralquilo que puede contener sustituyentes que no interfieren con la reacción, con hidrógeno a una presión comprendida aproximadamente entre 15 y 1000 psia (1,0 y 70,3 kg/cm² absolutos), a una temperatura



30

1

comprendida entre 150° y 300°C aproximadamente, a una velocidad espacial comprendida entre 3000 y 20.000 h⁻¹ aproximadamente y una velocidad espacial horaria líquida comprendida entre 0,001 y 5,0 h⁻¹ aproximadamente, en presencia de una

5

cantidad efectiva de un catalizador de hidrogenación y recuperar el etilenglicol.

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el éster oxálico está seleccionado entre el grupo formado por oxalato de dimetilo, oxalato de dietilo y oxalatos de dibutilo.

15

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 230°C aproximadamente.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre 150 y 475 psia (10,5 y 33,3 kg/cm² absolutos) aproximadamente.

20

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la velocidad espacial está comprendida entre 8000 y 15.000 h⁻¹ aproximadamente.

25

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la velocidad espacial horaria líquida está comprendida entre 1,0 y 3,5 h⁻¹.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la relación molar de hidrógeno a éster oxálico en la mezcla de reacción está comprendida entre 4:1 y 30:1.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el éster oxálico presenta un contenido en azufre inferior a 0,4 ppm.

30

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde se utiliza en la reacción hidrógeno esencialmente exento de

1

azufre.

5

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador de hidrogenación es un catalizador de cobre que se somete a una reducción previa en hidrógeno a una temperatura de unos 100 a unos 450°C y a presiones de hidrógeno comprendidas entre 0,01 y 10 atmósferas aproximadamente.

10

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde el catalizador de hidrogenación está seleccionado entre el grupo formado por catalizadores de cromito de cobre y cinc, cromito de cobre, cromito de cobre y bario y cromito de cobre promovido por hidróxido sódico.

15

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador se diluye con un material de soporte inerte.

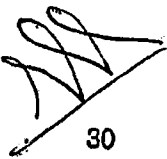
20

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, donde el material de soporte inerte está seleccionado entre el grupo formado por alúmina, sílice y perlas de vidrio.

25

14. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador de hidrogenación es purgado periódicamente con hidrógeno en las condiciones de reacción.

15. Un procedimiento para la preparación de etilenglicol que consiste en hacer reaccionar, en condiciones de fase de vapor, una mezcla gaseosa de oxalato de dietilo con hidrógeno, cuya mezcla se precalienta para vaporizar el oxalato, a una presión comprendida aproximadamente entre 150 y 475 psia (10,5 y 33,3 kg/cm² absolutos), una temperatura comprendida entre 200 y 230°C aproximadamente, una velocidad espacial comprendida entre 8.000 y 15.000 h⁻¹ aproximadamente y una velocidad espacial horaria líquida compren-



30

1

dida entre 1,0 y 3,5 h⁻¹ aproximadamente, en presencia de una cantidad efectiva de un catalizador de hidrogenación seleccionado entre el grupo formado por catalizadores de cromito de cobre y cinc, cromito de cobre, cromito de cobre y bario y cromito de cobre promovido por hidróxido sódico y recuperar el etilenglicol.

5

10

15

20

16. Un procedimiento para la preparación de etilenglicol que consiste en hacer reaccionar, en condiciones de fase de vapor, una mezcla gaseosa de un oxalato de dibutilo con hidrógeno, cuya mezcla se precalienta para vaporizar dicho oxalato, a una presión comprendida entre 150 y 475 psia (10,5 y 33,3 kg/cm² absolutos) aproximadamente, a una temperatura comprendida entre unos 200 y 230°C, una velocidad espacial entre 8.000 y 15.000 h⁻¹ aproximadamente y una velocidad espacial horaria líquida de 1,0 a 3,5 h⁻¹ aproximadamente, en presencia de una cantidad efectiva de un catalizador de hidrogenación seleccionado entre el grupo formado por catalizadores de cromito de cobre y cinc, cromito de cobre, cromito de cobre y bario y cromito de cobre promovido por hidróxido sódico y recuperar el etilenglicol.

25

17. Un procedimiento para la preparación de etilenglicol que consiste en hacer reaccionar, en condiciones de fase de vapor, una mezcla gaseosa de oxalato de dimetilo con hidrógeno, cuya mezcla se precalienta para vaporizar dicho oxalato, a una presión comprendida aproximadamente entre 150 y 475 psia (10,5 y 33,3 kg/cm² absolutos), a una temperatura comprendida entre unos 200 y 230°C, una velocidad espacial entre 8.000 y 15.000 h⁻¹ aproximadamente y una velocidad espacial horaria del líquido comprendida entre 1,0 y 3,5 h⁻¹ aproximadamente, en presencia de una cantidad efec-


30

1

tiva de un catalizador de hidrogenación seleccionado entre el grupo formado por catalizadores de cromito de cobre y cinc, cromito de cobre, cromito de cobre y bario y cromito de cobre promovido por hidróxido sódico, y recuperar el etilenglicol.

5

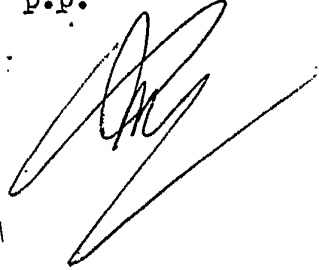
18. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETILENGLICOL"

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

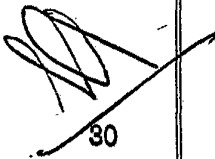
Madrid, 9 de agosto de 1.977
BERNARDO UNGRIA
p.p.

15



20

25



30