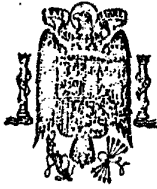


MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

11

NUMERO

467.522

AI

21

22

FECHA DE PRESENTACION

3-3-1978

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

PATENTE DE INVENCION

467.522

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
774.668	4-3-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA HIDRATAR UNA OLEFINA PARA FORMAR UN ALCOHOL"

71 SOLICITANTE (S)
UNION CARBIDE CORPORATION (C-11035-SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
PERCY RUTTON KAVASMANECK y CHARLES ELWOOD MOYER, JR.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.271)

jga

POOR QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para hidratar olefinas para formar alcoholes, y a una composición de catalizador útil para tal procedimiento. Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de hidratación de olefinas que utiliza un catalizador de ácido fosfórico capaz de funcionamiento a largo plazo, a un nivel relativamente alto de actividad catalítica.

Son bien conocidos en la técnica algunos procedimientos para hacer reaccionar olefinas con vapor de agua, a presiones elevadas, para formar alcoholes en presencia de catalizadores adecuados. Los catalizadores preferidos para la reacción comprenden generalmente ácido fosfórico impregnado en un material de soporte o vehículo, predominantemente silíceo. Son típicos de tales materiales de soporte las diversas formas de tierra de diatomeas calcinada, que consiste esencialmente en diatomeas de dióxido de silicio en mezcla íntima con arcilla o materiales tipo arcilla, que sirven como agentes adhesivos para la sílice. Las patentes de los EE.UU. Nos. 2.960.477 y 3.704.329, por ejemplo, describen tales procedimientos de hidratación de olefinas.

Aunque los catalizadores de ácido fosfórico del tipo antes descrito han ganado aceptación general en el comercio, tienen, sin embargo, ciertas desventajas relacionadas primordialmente con su relativamente corta vida de funcionamiento. Esto es debido, en parte, a la tendencia del ácido fosfórico a "babear" durante el funcionamiento normal, es decir, el ácido fosfórico acuoso tiende a escurrir del soporte del catalizador y fluir lentamente

te por el lecho de catalizador. Esto afecta adversamente a la integridad física del soporte, hasta el punto de que empieza a desintegrarse y a apelmazarse en un periodo de tiempo relativamente corto durante el funcionamiento. Esto tiene el efecto de obturar el lecho de soporte de catalizador, aumentando así la pérdida de carga de los gases que fluyen a través del mismo, disminuyendo el área (o superficie) eficaz de contacto del catalizador, y, en general, reduciendo la eficacia del catalizador.

La patente de los EE.UU. No. 2.496.621 expone un método de preparación de catalizador en el que el material de soporte del catalizador se calcina a una temperatura comprendida entre 800-1400°C, antes de la impregnación con el catalizador de ácido fosfórico. Esto tiene como resultado un soporte de catalizador independientemente resistente, capaz de mantener su integridad física durante un periodo de tiempo relativamente largo. Desgraciadamente, el catalizador no es lo suficientemente activo para proporcionar el nivel de conversión de olefinas requerido para un procedimiento comercial de hidratación.

La solicitud de patente española Nº 458.919, presentada el 18 de Mayo de 1977, describe un procedimiento y catalizador para hidratación de olefinas, donde el soporte del catalizador se prepara a partir de una mezcla que comprende aproximadamente 50-70% (en peso) de tierra de diatomeas, aproximadamente 15-25% (en peso) de bentonita y aproximadamente 5-35% (en peso) de un material de carga orgánico combustible, siendo calcinada tal mezcla a una temperatura de aproximadamente 649 a 816°C antes de la impregnación con ácido fosfórico, formando así un so-

5 soporte de catalizador capaz de mantener su integridad física durante largo periodo de tiempo bajo las condiciones normales de funcionamiento del procedimiento. El soporte calcinado se impregna luego con ácido fosfórico, formando el catalizador de hidratación soportado.

10 En la solicitud de patente española Nº 458.919, presentada el 18 de Mayo de 1977, también se dirige a una mejora del procedimiento y catalizador, donde la actividad y la vida de funcionamiento del catalizador de hidratación se refuerzan usando un soporte de catalizador que tiene un área superficial mayor que aproximadamente 12 metros cuadrados por gramo.

15 El nivel de impurezas en los soportes de catalizador, específicamente la concentración de hierro y aluminio, no ha sido reconocido hasta ahora como variable de funcionamiento importante, que afecta a la actividad y vida de funcionamiento de un catalizador de hidratación de olefinas. La patente de los EE.UU. No. 2960.477, de Smith y otros, expone un catalizador de hidratación de olefinas que comprende un soporte de catalizador impregnado de ácido fosfórico, consistiendo el soporte en una mezcla de tierra de diatomeas y arcilla. Los autores de la patente observan el hecho de que la presencia de hierro en el catalizador puede favorecer el craqueo de olefinas. Así, el hierro es reconocido en la técnica como un elemento indeseable en la medida en que promueve una reacción secundaria en el procedimiento principal de hidratación de olefinas. Sin embargo, en ausencia de cualquiera de tales reacciones secundarias, parecería que la presencia de hierro no tendría efecto adverso sobre la actividad y la vida de fun-

20

25

30

cionamiento de un catalizador de hidratación de olefinas.

La patente de los EE.UU. Nº. 3.704.329, de Rindtorff y otros, intenta resolver el problema característico de los soportes usuales de tierra de diatomas calcinada impregnados con ácido fosfórico, concretamente la disolución de óxido de aluminio del soporte. La patente se dirige al uso de un material de soporte de bentonita, normalmente usado para reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, que se trata previamente con ácido para reducir el contenido de óxido de aluminio en el material a aproximadamente 10 por ciento o menos, y hacerlo así adecuado para la hidratación catalítica de olefinas. El material de bentonita de partida contiene preferiblemente un contenido de óxido de aluminio lo mayor posible (p.ej. mayor que 16 por ciento), siendo primordialmente el objeto del tratamiento previo con ácido aumentar el área superficial y volumen de poros del material soporte, y al mismo tiempo mejorar su resistencia a la erosión minimizando la disolución de óxido de aluminio del soporte durante el funcionamiento normal del procedimiento.

La presente invención proporciona una mejora del catalizador y procedimiento de hidratación de olefinas descritos en la solicitud de patente española Nº 458.919, antes mencionada. Las olefinas se ponen en contacto con vapor de agua en presencia de un catalizador de hidratación soportado, que se prepara formando una mezcla de aproximadamente 50-70% (en peso) de tierra de diatomas, aproximadamente 15-25% (en peso) de bentonita, y aproximadamente 5-35% (en peso) de un material de carga orgánico combustible, y calcinando luego la mezcla resultante a una

temperatura de aproximadamente 649°C a 816°C. Después de la calcinación, y antes de la impregnación del soporte de catalizador con ácido fosfórico, el contenido de aluminio y hierro en el soporte de catalizador calcinado se reduce hasta un valor menor de aproximadamente 2,25% en peso del soporte de catalizador. Más precisamente, la concentración colectiva de aluminio y hierro en el catalizador acabado (es decir, tras impregnación con ácido fosfórico) se mantiene por debajo de aproximadamente 2,25% en peso, basado en el soporte de catalizador exento de ácido. La concentración permisible de aluminio y hierro en el catalizador soportado, por tanto, es independiente de la "carga" de ácido fosfórico en el catalizador acabado, es decir, de la fracción en peso de H_3PO_4 en el catalizador impregnado.

La presente invención se predica en base al descubrimiento de que la actividad y vida de funcionamiento de los catalizadores de hidratación de olefinas descritos en la solicitud de patente española Nº 458.919 se refuerzan materialmente restringiendo el contenido de hierro y aluminio en el catalizador de hidratación soportado, hasta por debajo del límite superior antes descrito. La eliminación de impurezas de aluminio y hierro (en forma de óxidos) del material de soporte se efectúa preferiblemente poniendo en contacto el soporte con un ácido mineral, tal como fosfórico, clorhídrico o sulfúrico, bajo condiciones de reacción capaces de reducir la concentración de las impurezas de óxido en el material de soporte hasta el nivel deseado. Así, por ejemplo, un soporte típico de catalizador, que contiene aproximadamente 1,5% de hierro

y 3,8% de aluminio, se puede tratar eficazmente con H_2PO_4 al 85% (en peso), a una temperatura de aproximadamente 150°C a 200°C, en un recipiente a presión herméticamente cerrado, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 8 a 15 horas, para reducir la concentración de Al más Fe en el soporte hasta aproximadamente 2% en peso.

La eliminación de aluminio y hierro del soporte de catalizador, hasta los bajos niveles deseados según la invención, no se puede conseguir en general, con materiales de soporte sinterizados. Es decir, los óxidos de aluminio y hierro no son fácilmente eliminados por lixiviación de un soporte de catalizador sinterizado, incluso tras relativamente largos periodos de tratamiento con ácido a temperaturas elevadas. Por tanto, como medida práctica, la presente invención se restringe a los soportes de catalizador no sinterizados. Sin embargo, se debe observar que el área superficial del soporte de catalizador no tiene influencia para los fines de la presente invención, y no tiene necesariamente que estar por encima de 12 metros cuadrados/gramo, área superficial definida por la solicitud de patente española Nº 453.919. Aunque la sinterización del soporte se evita regulando las condiciones de calcinación en el horno, de manera que se produzca un área superficial por encima de 12 m²/gramo, los soportes que tienen áreas superficiales por debajo de tal valor no están necesariamente sinterizados, y pueden estar simplemente "subcalcificados", es decir, materiales de soporte parcialmente calcificados que contienen material de carga sin oxidar. La eliminación de impurezas de aluminio y hierro de tales materiales de soporte está dentro del ámbito de

la presente invención.

La composición del soporte de catalizador empleado para preparar los catalizadores de hidratación de olefinas de la invención es de aproximadamente 50-70% en peso de tierras de diatomeas, aproximadamente 15-25% en peso de bentonita y aproximadamente 5-35% en peso de un material de carga orgánico combustible, refiriéndose los anteriores tantos por ciento a la composición del soporte antes de la etapa de calcinación. Una composición preferida, en términos de proporcionar un equilibrio óptimo entre actividad catalítica y resistencia mecánica, es aproximadamente 62% (en peso) de tierra de diatomeas, aproximadamente 21% (en peso) de bentonita y aproximadamente 13% (en peso) de material de carga. Durante la calcinación el material de carga orgánico se elimina por combustión, proporcionando una estructura que tiene la porosidad suficiente para asegurar un revestimiento uniforme de ácido fosfórico por todo el soporte, durante la impregnación, y para permitir que los gases reaccionantes entren fácilmente en contacto con los puntos activos interiores del soporte durante el funcionamiento. En general, cuanto mayor sea el tanto por ciento de material de carga en la mezcla formadora de soporte, mayor será el área superficial del soporte calcinado. Generalmente es deseable tener un área superficial lo mayor posible, siempre que no sean afectadas adversamente la integridad mecánica del catalizador soportado ni la vida final del catalizador.

La carga orgánica combustible es preferiblemente harina de maíz, pero también se pueden usar materiales combustibles en polvo tales como maderas, harina, almidón,

negro de humo y similares. Para alcanzar la porosidad deseada, el tamaño de los materiales de carga mezclados con las partículas de tierra de diatomeas y bentonita debe estar comprendido entre aproximadamente 500 y 2000 micras, y de preferencia aproximadamente 1000 micras.

La tierra de diatomeas, principal componente del soporte de catalizador, es una forma de dióxido de silicio existente en la naturaleza, que sirve para proporcionar puntos activos para la formación de la película de ácido reactivo. Una forma especialmente deseable de tierra de diatomeas es manufacturada por Johns-Manville Corporation, y se designa como "Celite FC", que posee un área superficial de 20-30 m²/gramo. Este material tiene la siguiente composición media:

<u>Componente</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
SiO ₂	86,7
Al ₂ O ₃	3,3
Fe ₂ O ₃	1,2
CaO	0,5
H ₂ O, trazas de óxidos metálicos	8,3

La bentonita, que tiene una distribución preferida de tamaño de partículas tal que aproximadamente 90% de las partículas están por debajo de un tamaño de aproximadamente 74 micras, se mezcla con la tierra de diatomeas para proporcionar resistencia mecánica al soporte de catalizador. La bentonita es un silicato hidratado que

tiene la siguiente composición media:

<u>Componente</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
SiO ₂	49,0
Al ₂ O ₃	20,4
Fe ₂ O ₃	4,1
CaO	1,8
H ₂ O, trazas de óxidos metálicos	24,7

Para preparar el soporte de catalizador, la tierra de diatomas, bentonita y harinas de maíz, en las proporciones antes indicadas, se mezclan con agua para formar una pasta, que se seca y luego se calcina para eliminar por combustión la carga orgánica y formar un material de soporte endurecido, típicamente en forma de gránulos de aproximadamente 3,2 a 6,4 mm de diámetro. El objeto de la etapa de secado es reducir sustancialmente el contenido de humedad en el gránulo antes de la calcinación. Esto se consigue convenientemente transportando los gránulos sobre un secador de cinta, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 66-171°C, durante un periodo de aproximadamente 30 minutos. La calcinación se puede efectuar a una temperatura comprendida entre aproximadamente 649°C y aproximadamente 816°C, dependiendo algo de la cantidad de carga en el soporte; cuanto menor sea el tanto por ciento de material de carga, menor será la temperatura deseada dentro del intervalo indicado. Para un soporte que contenga aproximadamente 17% (en peso) de carga orgánica, la temperatura de calcinación preferida es aproxima-

damente 732°C. El tiempo requerido para calcinación, por ejemplo en un horno rotatorio, en el que se proporciona calentamiento uniforme, puede variar entre aproximadamente 10-30 minutos, dependiendo de la temperatura empleada.

5 Después de la calcinación, y antes de la impregnación con catalizador, el material de soporte se trata con una solución ácida, para eliminar impurezas de óxido de aluminio y óxido de hierro hasta los bajos niveles deseados según la invención. El tratamiento con ácido se efectúa convenientemente con cualquier ácido mineral fuerte, prefiriéndose para este uso el ácido clorhídrico (1:1, aproximadamente 18,5% en peso) o ácido fosfórico (85% en peso). Los gránulos de soporte de catalizador se tratan preferiblemente a reflujo con el ácido durante un periodo de aproximadamente 10-20 horas, o como alternativa se ponen en contacto con un ácido, tal como ácido fosfórico al 85%, a una temperatura de aproximadamente 150-200°C en un recipiente a presión herméticamente cerrado, durante un periodo de aproximadamente 8-15 horas. Después de tal tratamiento ácido, los gránulos de soporte se lavan con agua a 90°C durante un periodo de aproximadamente 2 horas, hasta que el material de soporte está exento de ácido.

15 La impregnación del material de soporte calcinado se efectúa en solución acuosa de ácido fosfórico que contiene de aproximadamente 40 a 80 por ciento en peso de ácido fosfórico. La impregnación se puede efectuar de cualquier manera que tenga como resultado la sustancial saturación del material de soporte con el catalizador ácido. Típicamente, el material de soporte se empata en una solu-

ción ácida mantenida a una temperatura de aproximadamente 30°C, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1/2 hora a 8 horas. En general bastará con un periodo de aproximadamente 2 horas. El material de soporte saturado se libera luego del exceso de ácido y se seca a una temperatura menor de 280°C, para evitar la sinterización del material de soporte. El secado se efectúa convenientemente a una temperatura de aproximadamente 180°C. El catalizador impregnado resultante contiene de aproximadamente 30 a 60 por ciento en peso de ácido ortofosfórico, basado en el peso de la estructura de la composición, es decir, material de soporte más catalizador ácido.

Las olefinas inferiores, tales como etileno, propileno y los butenos, se pueden hidratar directamente a los correspondientes alcoholes haciendo reaccionar el material de partida de olefina con vapor de agua, en presencia de un catalizador según la invención, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 175 y 300°C, con proporción molar entre vapor de agua y olefina de aproximadamente 0,3 a 1,0, y a una presión de trabajo de aproximadamente 25 a 85 kg/cm² manom. Las condiciones de trabajo preferidas para la conversión, por ejemplo, de etileno a etanol, son una temperatura de aproximadamente 270°C, proporción molar entre vapor de agua y olefina de aproximadamente 0,6, y una presión de reacción de aproximadamente 70 kg/cm² manom. Las temperaturas menores y presiones mayores favorecen altos rendimientos de equilibrio. Sin embargo, si las temperaturas son demasiado bajas las velocidades de reacción disminuyen, mientras que las presiones indebidamente altas tienen como resultado cantidades rela-

tivamente grandes de material polímero en los productos de reacción. Las proporciones molares mayores entre vapor de agua y olefina tienen como resultado una conversión mejorada, pero a costa de requisitos de energía aumentados para vaporización.

Se halló que los soportes de catalizador calcinados preparados según los siguientes ejemplos contenían hierro y aluminio (antes de la lixiviación ácida) en el siguiente intervalo de concentraciones: $1,5 \pm 0,25\%$ (en peso) de Fe y $3,8 \pm 0,25\%$ (en peso) de Al.

EJEMPLO 1

62 partes en peso de tierra de diatomeas "Celite FC", 21 partes en peso de bentonita (estando 90% de las partículas por debajo de un tamaño de aproximadamente 74 micras) y 17 partes en peso de harina de maíz (1000 micras) se mezclaron con agua para formar gránulos de 4 mm de diámetro. Los gránulos se secaron a una temperatura de 177°C durante 30 minutos, en un secador de cinta de 3 etapas, para eliminar la humedad, y luego se calcinaron en aire durante 40 minutos a 732°C . El área superficial del soporte, según se determina por un método de adsorción de nitrógeno BET de un punto, era $13,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Tras la calcinación, el soporte se lixivió por tratamiento de los gránulos con ácido clorhídrico al 20%, a 93°C , durante 12 horas, para eliminar impurezas metálicas, y luego se lavó con agua a 90°C durante 2 horas. Los gránulos de soporte lixiviados se secaron luego a 177°C durante 1 hora, y se impregnaron con ácido fosfórico al 65%, a 21°C , durante 8 horas. Se

dejó escurrir el exceso de ácido, y los gránulos de catalizador se secaron bajo condiciones inertes a 177°C durante 32 horas. El contenido de metal en el catalizador acabado, según se determina por absorción atómica (expresado como tanto por ciento del soporte de catalizador exento de ácido) era como sigue: 0,51% en peso de hierro y 2,16% en peso de aluminio (= 2,67% total de hierro más aluminio).

Una mezcla gaseosa de etileno y vapor de agua, en proporción molar de 1,8:1, se pasó a través de este catalizador soportado a razón de 2000 dm³/h por litro de catalizador. La presión del reactor era 70 kg/cm² manom. y la temperatura del lecho de catalizador se mantuvo a 270°C. Tras 100 horas de funcionamiento, la producción de etanol era 146 g por hora por litro de catalizador. Al cabo de 900 horas, la producción de etanol disminuyó hasta un valor de 122.

EJEMPLO 2

Los Ejemplos 2 y 3 demuestran la actividad y vida catalítica perfeccionadas que se obtienen cuando la concentración de hierro y aluminio en el soporte se reduce a menos de aproximadamente 2,25% (en peso).

Gránulos de soporte, de la misma tanda usada en el Ejemplo 1, se sometieron a una operación de lixiviación con ácido en dos etapas. Esta comprendió un tratamiento inicial de los gránulos de soporte con HCl al 20% durante 27 horas a 93°C, seguido por reflujo con HCl al 20% durante 6 horas. Esto fué seguido por las etapas de lavado

y secado descritas en el Ejemplo 1. Luego se efectuó la impregnación con ácido fosfórico al 70%, a 24°C, durante 8 horas. Después se escurrió el exceso de ácido, y los gránulos se secaron a 482°C durante 2 horas. El contenido de metal en el catalizador, en base exenta de ácido, según se determinó por absorción atómica, era como sigue: 0,26% (en peso) de Fe y 1,29% (en peso) de Al (un total de 1,55% (en peso) de hierro más aluminio).

Se pasaron vapor de agua y etileno a través de un lecho del catalizador antes descrito, bajo las condiciones de procedimiento descritas en el Ejemplo 1. La producción inicial de etanol, de 146 g por hora por litro de catalizador, estaba sin cambiar tras 900 horas de funcionamiento.

EJEMPLO 3

Gránulos de soporte de catalizador, que tenían la misma composición expuesta en el Ejemplo 1, se secaron en un secador de túnel durante 48 horas, a una temperatura de aproximadamente 177-204°C. La calcinación a 732°C durante 30 minutos proporcionó una muestra con un área superficial de 14,9 m²/g. Los gránulos de soporte se lixiviaron luego por reflujo con HCl al 20% durante 10 horas, para eliminar impurezas metálicas. El soporte lixiviado se lavó luego y se secó como en el Ejemplo 2. Después se impregnaron los gránulos con ácido fosfórico al 70%, a 24°C, y luego se secaron a 150°C durante 16 horas. El contenido de metal en el catalizador, en base exenta de ácido, según se determina por absorción atómica, era como sigue: 0,27%

(en peso) de Fe y 1,75% (en peso) de Al (un total de 2,02% (en peso) de hierro más aluminio).

Se pasaron vapor de agua y etileno a través de un lecho de este catalizador, bajo las condiciones de procedimiento descritas en el Ejemplo 1. La productividad inicial (al cabo de 100 horas) era 151 g de etanol por hora por litro de catalizador. Al cabo de 900 horas de funcionamiento la producción de etanol estaba esencialmente sin cambiar, a 148.

10

EJEMPLO 4

Este ejemplo pone en evidencia un método alternativo de lixiviación con ácido, para eliminar eficazmente metales del soporte.

15

Gránulos de soporte de catalizador que tenían la misma composición descrita en el Ejemplo 1 se secaron a 177°C durante 40 minutos, con un secador de cinta, y se calcinaron en aire a 677°C durante 40 minutos. El área superficial del soporte era 13,2 m²/g. Tras la calcinación el soporte se lixivió con ácido fosfórico al 85% durante 10 horas, a 160°C, en un recipiente a presión herméticamente cerrado, y luego se lavó con agua a 90°C durante 2 horas. Después, el soporte lixiviado se secó a 140°C durante 18 horas, y se impregnó con ácido fosfórico al 62%, a temperatura ambiente, durante 3 horas. Se dejó escurrir el exceso de ácido, y los gránulos de catalizador se secaron bajo condiciones inertes, a 110°C, durante 18 horas. Se halló que el contenido de metal de este catalizador en base exenta de ácido, era el siguiente: 0,09% (en peso) de

20

25

30

07038

hierro y 0,57% (en peso) de aluminio (= 0,66% (en peso) total hierro más aluminio).

La hidratación de etileno se efectuó según el método descrito en el Ejemplo 1. La actividad del catalizador fué constante durante 900 horas de funcionamiento, teniendo como resultado una producción constante de etanol de 144 g por hora por litro de catalizador.

EJEMPLO 5

Este ejemplo demuestra el efecto adverso de sintetizar el soporte del catalizador, respecto a la eliminación de metales de dicho soporte por tratamiento con ácido, y el efecto del resultante contenido alto de metales sobre la vida del catalizador.

Gránulos de soporte de catalizador, de tamaño y composición similares a las descritas en el Ejemplo 1, se secaron según el método expuesto en ese ejemplo, pero se calcinaron a una temperatura de aproximadamente 750°C durante 40 minutos. El área superficial BET medida del soporte era relativamente baja, 8,2 m²/g. La lixiviación con ácido, impregnación y secado final se efectuaron luego como se describe en el Ejemplo 4. Aunque el procedimiento de lixiviación era idéntico al descrito en el Ejemplo 4, el catalizador resultante tenía un contenido residual de metales alto. El contenido de metal en el catalizador (en base exenta de ácido), según se mide por absorción atómica, era como sigue: 0,42% (en peso) de hierro y 2,1% (en peso) de aluminio (= 2,52% (en peso) total hierro más aluminio).

Se pasaron vapor de agua y etileno a través de un lecho del catalizador antes descrito, como se describe en el Ejemplo 1. Tras 900 horas de funcionamiento, la producción de etanol disminuyó desde un valor inicial de 146 g por hora por litro de catalizador, hasta aproximadamente 112.

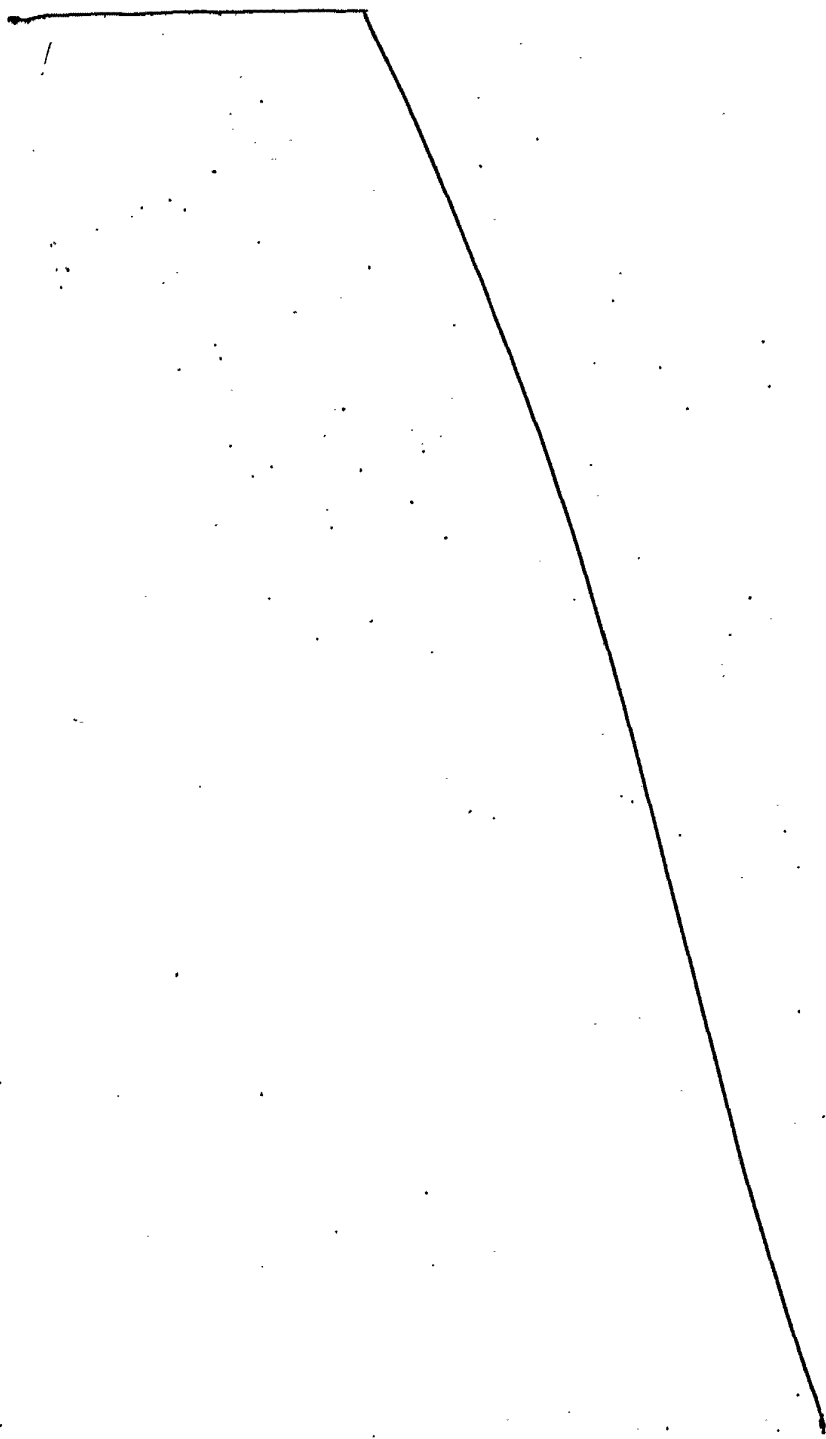
EJEMPLO 6

Este ejemplo demuestra que la eliminación de metales se puede efectuar según la invención, de materiales de soporte con poca área superficial, siempre que no estén sobrecalcinados o sinterizados.

Gránulos de soporte de catalizador, de tamaño y composición similares a las descritas en el Ejemplo 1, se secaron según el método de ese ejemplo. Los gránulos se calcinaron a 732°C durante 32 minutos, 20% menos tiempo que el empleado en el Ejemplo 1. Esto tuvo como resultado que quedasen en los gránulos unas motas negras de harina de maíz sin quemar, debido a combustión incompleta. El área superficial del soporte era relativamente baja, 9,3 m²/g. La lixiviación, secado, impregnación y secado final se efectuaron como en el Ejemplo 4. El contenido de metal en el catalizador, en base exenta de ácido, según se mide por absorción atómica, fué como sigue: 0,27% (en peso) de Fe y 1,22% (en peso) de Al (un total de 1,49% (en peso) de hierro más aluminio).

La hidratación de etileno se efectuó bajo las condiciones de procedimiento descritas en el Ejemplo 1. La magnitud de producción de etanol permaneció sin va-

rier durante 900 horas de funcionamiento, a 139 g por hora por litro de catalizador.



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:

5
10
15
20
25

1ª.- Procedimiento mejorado para hidratar una olefina para formar un alcohol, en el que dicha olefina se pone en contacto con vapor de agua en presencia de un catalizador de hidratación en un soporte, que comprende un material de soporte predominantemente silíceo impregnado con ácido fosfórico, siendo preparado dicho catalizador de hidratación formando una mezcla que comprende aproximadamente 50-70% (en peso) de tierra de diatomeas, aproximadamente 15-25% (en peso) de bentonita y aproximadamente 5-35% (en peso) de un material de carga orgánico combustible; calcinando dicha mezcla antes de la adición de ácido fosfórico, a una temperatura de aproximadamente 649 a aproximadamente 816°C, para formar un soporte de catalizador mecánicamente resistente; e impregnando después dicho soporte con ácido fosfórico para formar el catalizador de hidratación en soporte, en el que la mejora para reforzar la actividad y la vida de funcionamiento de dicho catalizador de hidratación comprende restringir el contenido de aluminio y hierro en el catalizador de hidratación en soporte, hasta una concentración colectiva menor que aproximadamente 2,25% en peso del soporte de catalizador exento de ácido fosfórico.

30

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la temperatura de calcinación es aproximadamente

73200.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, donde dicho catalizador de hidratación se prepara formando dicha mezcla a base de aproximadamente 62% (en peso) de tierra de diatomeas, aproximadamente 21% (en peso) de bentonita y aproximadamente 17% (en peso) de un material de carga orgánico combustible.

4a.- Procedimiento mejorado para hidratar una olefina para formar un alcohol.

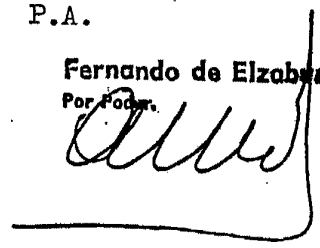
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 12 DIC. 1978

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.



5

10

15

20

25

30

MRS