

189465

PATENTE DE INVENCION

MALE REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

Cas 162-JP-



118

189465

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de fabricación de aldehído butírico".

SOLICITANTES: LES USINES DE MELLE, domiciliados en
Saint-Leger-les-Melle, Deux-Sevres, Francia.

Se sabe que se puede obtener aldehído butírico por hidrogenación del aldehído crotonico. Sin embargo, a pesar de cuantas precauciones se toman, ha sido hasta ahora imposible limitar la reacción a la hidrogenación de la unión etilénica y evitar en una medida importante la hidrogenación de la función aldehídica. En efecto, los procedimientos conocidos dan siempre, a la vez que el aldehído butírico, producto requerido, una cantidad importante de butanol.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento perfeccionado que permite obtener aldehído butírico con rendimientos



muy elevados.

Este procedimiento, que es un procedimiento de hidrogenación en caliente en presencia de catalizadores capaces de hidrogenar el aldehído crotonico en butanol, consiste esencialmente en hacer pasar sobre el catalizador el aldehído crotonico en mezcla con butanol que se recupera después para volverle a enviar a la zona de reacción.

Para una molécula de aldehído crotonico empleada, se alimenta el horno de reacción con 1 a 5 moléculas y, de preferencia, 2 a 3 moléculas de butanol mezcladas con 1 a 2 moléculas de hidrógeno procedentes, por ejemplo, de la deshidrogenación de alcohol.

En el modo de ejecución adoptado de preferencia, se envía la mezcla aldehído crotonico-butanol hidrógeno sobre un catalizador a base de cobre manteniéndose a una temperatura de 150 a 220°, pero más especialmente a una temperatura de 150 a 200°. Se obtiene un grado de transformación del aldehído crotonico superior a 95% y, según las condiciones de reacción, la cantidad de butanol que se forma accesoriamente se reduce hasta un valor casi nulo. Se recoge además de un 6 a un 9% de productos de punto de ebullición más elevado que contienen principalmente butirato de butilo.

Con objeto de simplificar la operación, se puede emplear aldehído crotonico saturado de agua, por ejemplo el que constituye la capa superior de la mezcla azeotrópica agua-aldehído crotonico obtenida durante la crotonización del aldol.

El producto bruto de la hidrogenación se fracciona después por destilación: en una primera columna se extrae en cabeza, aldehído butirico hidratado de un 95 a 96% de aldehído butirico y de agua que se destila en una columna de agotamiento



para recuperar en ella el aldehído butirico disuelto. En una segunda columna se recupera butanol anhidro que contiene una reducida cantidad de aldehído crotónico no transformado y que vuelve al horno de reacción. En la base de esta segunda columna, 45. se extrae la mezcla anhidra de productos pesados que encierran eventualmente un poco de butanol; esta mezcla puede separarse por destilación.

Deberá entenderse que si el horno se alimenta con aldehído crotónico anhidro, en lugar de aldehído crotónico hidratado, se obtendrá en la primera columna aldehído butirico anhidro. 50.

El ejemplo siguiente, no limitativo, permitirá comprender con facilidad la forma en que puede ejecutarse la invención.

55. **EJEMPLO:**

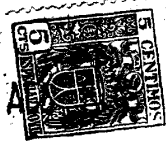
(A) En un horno de reacción que encierre 120 litros de catalizador de cobre mantenido a una temperatura de 165° se introducen:

- 60.
- 45 litros/hora de aldehído crotónico saturado de agua, o sean 35 Kg. de aldehído crotónico puro.
 - 92 litros/hora de butanol anhidro recuperado, que contiene unos 74 Kgs. de butanol y 0,7 Kgs. de aldehído crotónico;
 - 17 m³/hora de hidrógeno.

65. La alimentación total de aldehído crotónico es pues de 35,7 Kgs./hora.

La mezcla de gas y de vapores que sale del horno se somete a la condensación, seguida eventualmente de un lavado para recuperar de ella los productos valiosos. Los gases residua- 70. rios están constituidos por 4 a 5 m³/hora de hidrógeno que contienen un poco de CO² y de carburos.

Los productos de la reacción se someten



después a separación por destilación en las condiciones generales descritas anteriormente.

75. En cabeza de la primera columna se retiran 34,2 Kgs. de aldehído butírico saturado de agua a 95,6% en peso, o sean 32,6 Kgs. de aldehído butírico puro.

En cabeza de la segunda columna se recoge una mezcla anhidra de 74 Kgs. de butanol y 0,7 Kgs. de aldehído crotonico, 80. mezcla que es enviada de nuevo al homo.

En la base de la segunda columna se obtienen 2,93 Kgs. de productos pesados que contienen 0,33 Kgs. de butanol anhidro y 2,6 Kgs. de productos que hierven entre 130 y 220°.

De este modo se han transformado 35 Kgs. de aldehído crotonico sobre los 35,7 Kgs. empleados, lo cual hace resaltar 85. un coeficiente de transformación de

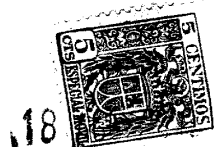
$$\frac{35 \times 100}{35,7} = 98\%.$$

En resumen, el balance de la fabricación de establece 90. como sigue:

Aldehído butírico puro	32,6 Kgs. correspondientes a	
	31,7 Kgs. de aldehído crotonico	
	Rendimiento:	90,9 %
95. Butanol anhidro:	0,330 Kgs. correspondientes a	
	0,315 Kgs. de aldehído crotonico	
	Rendimiento:	0,9 %
Productos pesados:	2,6 Kgs. correspondientes a	
	2,49 Kgs. de aldehído crotonico	
	Rendimiento:	7,1 %
100.		<u>98,9 %</u>

Después de 1.000 horas de operación no se comprueba baja alguna de la actividad del catalizador.

El catalizador de cobre utilizado en este caso está fabricado por acción en caliente de sosa cáustica sobre una 105. solución de nitrato de cobre que tiene en suspensión tierra de



infusorios sobre la que se precipita el hidróxido de cobre formado. Se filtra y lava el precipitado. Se le da forma de pastillas y se le somete a reducción por hidrógeno en el homo de catalisis.

110. Para mejor hacer resaltar la ventaja del presente procedimiento sobre los metodos conocidos se describirá a continuación una operación ejecutada en la misma instalación y exactamente en las mismas condiciones que se ha explicado anteriormente, pero sin introducción de butanol.

115. (B) Se introducen en el homo 46 litros por hora de aldehido crotónico saturado de agua, o sean 35,7 Kgs. de aldehido crotónico puro y 17 m³ por hora de hidrógeno.

El producto de reacción se somete a la separación, lo cual dá los productos siguientes:

120. En cabeza de la primera columna se recogen 20,8 Kgs. de aldehido butírico hidratado a 95,6 % en peso, o sean 19,9 Kgs., de aldehido butírico puro.

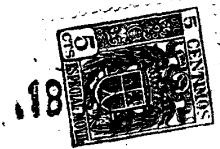
En cabeza de la segunda columna, se recuperan 6,8 Kgs. de aldehido crotónico y en cola 9,4 Kgs. de productos

125. pesados que contienen 2,2 Kgs. de butanol.

De este modo se han transformado 28,9 Kgs. de aldehido crotónico de los 35,7 Kgs. introducidos, o sea un coeficiente de transformación de $\frac{28,9 \times 100}{35,7} = 81\%$.

El balance de la operación se establece como sigue:

130.	Aldehido butírico puro:	19,9 Kgs. que corresponden a 19,4 Kgs. de aldehido crotónico.	Rendimiento	67,0 %
135.	Butanol:	2,2 Kgs. que corresponden a 2,08 Kgs. de aldehido crotónico.	Rendimiento:	7,2 %



140. Productos pesados: 7,2 Kgs. que corresponden a
7 Kgs. de aldehído crotonico
Rendimiento $\frac{24,2\%}{98,4\%}$

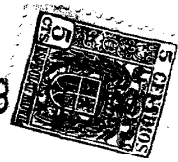
Se vé pues que el solo hecho de trabajar sin butanol lleva consigo una reducción considerable del rendimiento en aldehído butírico, producto deseado, en beneficio del rendimiento en butanol y en productos pesados. Sin embargo, las condiciones operatorias que se acaban de describir no son ciertamente las más favorables para obtener el mejor rendimiento en aldehído butírico. Cuando se opera sin butanol, es preciso, para obtener los mejores resultados, aumentar la temperatura así como la alimentación de aldehído crotonico y reducir el suministro de hidrógeno. Se ha descubierto, sin embargo, que aun en las condiciones óptimas, los resultados obtenidos son todavía muy inferiores a los que permite alcanzar el trabajo empleando butanol, según el presente invento, como lo demuestra el ejemplo siguiente:

155. (C) Se introducen en el horno 100 litros/hora de aldehído crotonico saturado de agua o sean 78 Kgs. de aldehído crotonico puro y 32 m^3 /hora de hidrógeno, manteniéndose el catalizador a la temperatura de 180° . Después de condensación y de lavado se evacúan de 6 a 7 m^3 por hora de hidrógeno puro.

160. El producto de la reacción se somete a separación, lo cual dá los productos siguientes:

165. En cabeza de la primera columna se recogen 57,5 Kgs. de aldehído butírico saturado de agua en una proporción de 95,6 % en peso, o sean 55 Kgs. de aldehído butírico puro.

En cabeza de la segunda columna, se retiran 9 Kgs. de aldehído crotonico que es enviado de nuevo al horno y en cola 15,450 Kgs. de productos pesados que contienen 4,85 Kgs. de butanol



- 7 -

anhidro y 10,6 Kgs. de productos que hierven entre 130 y 220°.

170. De este modo se han transformado 69 Kgs. de aldehido crotónico de los 78 Kgs. introducidos, o sea un coeficiente de transformación de

$$\frac{69 \times 100}{78} = 88,4 \%$$

El balance de la operación de establece pues,

175. como sigue:

Aldehido butírico puro: 55 Kgs. que corresponden a
53,3 Kgs. de aldehido
crotónico.
Rendimiento: 77,2 %

180. Butanol anhidro: 4,85 Kgs. que corresponden a
4,6 Kgs. de aldehido
crotónico.
Rendimiento 6,7 %

185. Productos pesados: 10,6 Kgs. que corresponden a
10,2 Kgs. de aldehido
crotónico.
Rendimiento: 14,8 %
-
- 98,7 %

190. La duración del catalizador es considerablemente reducida en relación con la marcha de la operación en presencia de butanol. Después de 180 horas de trabajo, se comprueba un descenso brusco del coeficiente de transformación por debajo de 60%.

195. La ventaja del procedimiento objeto de la presente invención es pues evidente, puesto que permite obtener:
- un coeficiente de transformación de 98% contra 88.
 - un rendimiento de aldehido butírico de 90,9%
contra 77.

200. - un rendimiento en butanol de 0,9% solamente contra
6,7,

y por otra parte, duplicar y aún más la duración de actividad del catalizador.



205.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere

210. su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 20 de agosto de 1948, bajo el nº 559.751, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del
215. referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por veinte años en España: "Procedimiento de fabricación de aldehído butírico"; caracterizándose por lo siguiente:

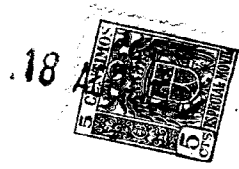
- 1º.- Procedimiento de fabricación de aldehído butírico, por hidrogenación de aldehído crotonico en caliente,
220. en presencia de catalizadores que favorecen la hidrogenación del aldehído crotonico en butanol, caracterizándose por el hecho de que, sobre el catalizador se hace pasar aldehído crotonico en mezcla con butanol, se recupera éste en los productos de la reacción y se le envía de nuevo a la zona de reacción.

225. 2º.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que se utilizan de 1 a 5 moléculas y de preferencia de 2 a 3 moléculas de butanol por una molécula de aldehído crotonico empleado.

230. 3º.- Procedimiento según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizándose por el hecho de que se opera a una temperatura de 150 a 220º y de preferencia de 150 a 200º.

- 4º.- Procedimiento según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose por el

180465



- 9 -

235. hecho de que se emplea un catalizador a base de cobre y más especialmente un catalizador constituido por unas pastillas que se forman partiendo de una suspensión acuosa de tierra de infusorios en el seno de la cual se precipita hidróxido de cobre y que se reducen por el hidrógeno en el horno de producción de aldehído butírico.
- 240.

5^o.- Procedimiento según lo especificado en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose por el hecho de que se emplea aldehído crotonico saturado de agua.

250. 6^o.- Procedimiento de fabricación de aldehído butírico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 18 de agosto de 1949.

LES USINIS DE NELLE.

Per Poder de J. GOMEZ ACEBO