

195794

PATENTE DE INVENCION
=====

Cas 166.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



15 DIC

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la producción de aldehídos y de cetonas, partiendo de alcoholes".

195794

=====

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

====

La producción de aldehídos y de cetonas por deshidrogenación de los alcoholes primarios o secundarios correspondientes es bien conocida desde hace muchos años.

5. La reacción se produce a temperaturas comprendidas entre los 200° y 300° C., bajo la influencia de catalizadores, de los cuales uno de los más empleados es el cobre reducido, soportado sobre kieselguhr o tierra de infusorios.

10. En el caso de los alcoholes primarios, se está siempre obligado, en la práctica industrial, a limitar fuertemente la transformación por pasada, que es mantenida muy por

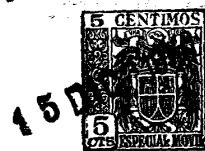


debajo del límite teórico posible para la temperatura de funcionamiento, pues, sin esta precaución, se tropezaría con los inconvenientes siguientes:

15. 1º - Aumento en la producción simultánea de productos secundarios. Cualquiera que sea la conversión, la deshidrogenación de un alcohol primario está siempre acompañada de la producción del éster proveniente del doblamiento de la molécula de aldehído a fabricar, y, si el alcohol tratado no es anhídrido, del ácido correspondiente a dicho aldehído.
20. Se observan, además, frecuentemente otros productos secundarios; por ejemplo, en la deshidrogenación del alcohol etílico, se produce accesoriamente acetato de etilo y ácido acético, y también, en menor cantidad, butiraldehído, metiletilcetona, butanol normal, etc. Es sabido que, industrialmente,
25. dichos productos secundarios son producidos en proporción tanto más elevada cuanto mayor es la relación de transformación por pasada.

30. 2º - Aumento en la producción de productos gaseosos. Cuanto mayor es la transformación por pasada, tanto más se contamina el hidrógeno desprendido con gas proveniente de la destrucción de las moléculas orgánicas que participan en la operación, como ser, gas carbónico, óxido de carbono, hidrocarburos saturados y no saturados. Por consiguiente, para que la operación resulte de rendimiento químico económico,
35. se está también obligado a limitar fuertemente la conversión.

40. 3º - La duración vital del catalizador es afectada igualmente por la relación de conversión y resultará tanto más corta cuanto mayor sea esta última.
- Quando se efectúa la deshidrogenación de alcoholes



secundarios para preparar cetonas, no se produce, en general, formación de productos secundarios de la clase de aquellos que se forman en el caso de los alcoholes primarios; pero, se observa, en cambio, una disminución de rendimiento y una abreviación en la duración vital de los catalizadores si se practica la operación de manera a obtener relaciones elevadas de transformación por pasada.

45.

La Sociedad solicitante ha encontrado que se puede efectuar la deshidrogenación de los alcoholes tanto primarios como secundarios sin dar lugar a los inconvenientes señalados, a condición de realizar la reacción a una presión notablemente inferior a la presión atmosférica, por debajo de 300 mm. de mercurio, y preferentemente, por debajo de 150 mm. de mercurio.

50.

Operando en estas condiciones, se comprueba, para una conversión dada, una disminución neta en la formación de productos secundarios, un aumento en el rendimiento químico global y un aumento en la duración vital del catalizador. Se comprueba también un acrecentamiento en la acción productiva del catalizador, es decir, que un volumen dado del mismo provoca la formación de una cantidad más importante de cetona o de aldehído.

55.

60.

Los alcoholes que se pueden tratar de acuerdo con el invento, son los alcoholes primarios alifáticos, tales como los alcoholes etílico, butílico, 2-etilhexílico, etc., los alcoholes secundarios alifáticos, tales como el isopropanol, el alcohol butílico secundario, el metilisobutilcarbinol, etc., los alcoholes de la serie ciclánica, tales como el ciclohexanol, el metilciclohexanol, los alcoholes aromáticos, tales como el alcohol feniletílico, los alcoholes terpénicos,

70.



como el geraniol.

Los catalizadores empleados son todos aquellos que se utilizan habitualmente para la deshidrogenación de los alcoholes, en particular, el cobre sobre diversos soportes y asociado o no con otro metal o con un óxido de un metal.

75.

Los ejemplos siguientes ponen en evidencia las ventajas que se obtienen por medio del presente invento.

E J E M P L O 1.

Un catalizador preparado mediante precipitación con sosa de una solución de nitrato de cobre en presencia de kieselguhr y en proporción tal que contenga finalmente 50 partes de cobre metálico por 50 partes de kieselguhr, es introducido en un horno de 2800 cm³ de capacidad, y se le reduce en este horno por una corriente de hidrógeno. Se le lleva entonces a 225° C. y se le alimentan vapores de alcohol etílico de 96% por volumen, a razón de 7,2 kilos por hora, continuando al mismo tiempo la calefacción de manera a mantener la temperatura a 225° C: Una bomba al vacío colocada detrás del horno aspira los gases salientes de tal manera que la presión absoluta en el interior de la zona catalítica se mantenga a 190 mm. de Hg. Se condensan los vapores y se lava con agua el hidrógeno desprendido para extraer del mismo los productos de valor. Después de algunas horas de marcha, un balance de los productos recogidos demuestra que por 100 partes de alcohol introducido en el horno, se han recogido:

100. 53,29 partes de alcohol no transformado,
 45,3 partes de alcohol transformado en etanal,
 0,49 parte de alcohol transformado en ácido acético,
 0,12 parte de alcohol transformado en acetato de etilo,
 0,8 parte de alcohol transformado en gases que no son hidrógeno.

lo que representa, en relación al alcohol transformado:



105. 97 % de etanal,
1,05 % de ácido,
0,26 % de éster,
1,7 % de gas.

El funcionamiento del horno puede continuar durante más de 500 horas sin que se modifiquen los resultados.

110. En comparación, el mismo horno, cargado con el mismo catalizador, calentado a la misma temperatura y alimentado de tal manera que la conversión del alcohol en etanal sea también de 45,3 % dá por resultado, si el trabajo se efectúa a la presión atmosférica, la transformación del alcohol en los productos siguientes:

84,5 % de etanal,
4,5 % de ácido acético,
10 % de ésteres,
2 % de gas.

120. Al cabo de 130 horas de funcionamiento, el catalizador ^{na} perdido su actividad, y ya no es posible mantener el coeficiente inicial de transformación de 43,5 %.

E J E M P L O 2.

125. Un horno de 2500 cm³, cargado con un catalizador preparado como en el Ejemplo 1, es calentado a una temperatura de 225^o C. y alimentado con vapores de isopropanol anhidro, a razón de 4800 gr/h. Se mantiene una presión de 150 mm. de Hg. La relación de transformación en acetona es entonces de 90 %, la producción de gas de 0,5 % y la producción de productos pesados de 0,5 %.

130. Después de 300 horas de marcha, es necesario mantener la temperatura de reacción a 235^o C. en lugar de 225^o, para obtener los mismos resultados, debido a una ligera disminución en la actividad del catalizador.

135. Después de transcurridas 500 horas, los resultados continúan siendo los mismos, pero empleando una temperatura



de 240° C.

140. Si se opera a la presión atmosférica, es imposible obtener, con la misma alimentación y cualquiera que sea la temperatura, un coeficiente de transformación tan elevado. Se puede obtener 50 % a 225° C., pero entonces el catalizador pierde rápidamente su actividad inicial, y para mantener el 50%, se está obligado a elevar progresivamente la temperatura que llega a 290° C., después de 200 horas de marcha. La
145. pérdida de gas, inicialmente de 2 % se eleva entonces a 15 %.

EJEMPLO 3.

- El mismo horno es alimentado en las mismas condiciones con una mezcla azeotrópica alcohol isopropílico-agua; los resultados, bajo una presión de 150 mm. de Hg. son los mismos como con el alcohol anhidro. En cambio, operando a presión atmosférica, el catalizador ha perdido toda actividad después de 50 h. de marcha.
- 150.

EJEMPLO 4:

- Se introduce en un horno 65 gr. de catalizador de cobre, preparado de la manera descrita más arriba, se mantiene una presión de 70 mm. de mercurio y una temperatura de 245° C.
- 155.

- Si se alimenta a este horno etilhexanol a razón de 270 gr/h., se obtiene una transformación de 50% en etilhexanal, no se obtienen productos pesados y la pérdida de gas es de 0,8 % del alcohol alimentado.
- 160.

EJEMPLO 5.

- El horno precedente, mantenido a una presión de 75 mm. de Hg. y a una temperatura de 230° C., alimentado con 270 gr/h. de ciclohexanol, produce un rendimiento de ciclohexanona a
- 165.



razón de 65% del alcohol alimentado, representando la pérdida en forma de gas solo 1 % del alcohol transformado.

N O T A

170. 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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente francesa nº 583.026
175. presentada en 29 de diciembre de 1949, acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la producción de
180. aldehidos y de cetonas, partiendo de alcoholes, caracterizándose por lo siguiente:
185. 1º.= Procedimiento para la producción de aldehidos y de cetonas, partiendo de alcoholes, por el paso de vapores de alcoholes primarios o secundarios, eventualmente acompañados de vapor de agua, sobre catalizadores de deshidrogenación, en particular de cobre soportado sobre kieselguhr, a una temperatura del orden de 200º a 300º C., caracterizado por la aplicación de una presión reducida, especialmente por debajo de 300 mm., y más especialmente, por debajo de 150 mm.
190. 2º.= Procedimiento para la producción de aldehidos y de cetonas, partiendo de alcoholes; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 de diciembre de 1950.
LES USINES DE MELLE.

Par Poder de J. GOMEZ ACEBO