



P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

201408

201408

por "PERFECCIONAMIENTOS EN, Y RELATIVOS A, LA PRODUCCION DE ALCOHOL FURFURIL", a favor de la firma española FURFURAL Y DERIVADOS, S.A., domiciliada en Barcelona, Via Layetana, 37.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en, y relativos a, la producción de alcohol furfuril.

De acuerdo con la invención, se provee un proceso para la producción de alcohol furfuril que comprende, reacción de furfural con hidrógeno en la fase vapor bajo presiones atmosférica o moderadas y con ayuda de calor en presencia de un catalizador conteniendo cobre, álcali libre o una sustancia básica derivada de un metal alcalino-terroso o magnesio. En esta descripción se entiende que el término "álcali" usado en ella significa una sustancia alcalina derivada de un metal álcali, por ejemplo, los carbonatos de sodio y potasio, el óxido de sodio y acetato de sodio. Cuando se emplea presión es preferible operar a no más de 5 atmósferas.

Ejemplos de adecuados catalizadores son: óxido de cobre en zinc, cobre en γ -alúmina, cromita de cobre, cobre en magnesia, y catalizadores de cobre agujereado, en particular cobre-aluminio. También pue-

201408



de ser usado cobre-zinc agujereado y cobre-silicio, aunque la conversión y rendimiento con el último catalizador mencionado son mas bien bajas.

Un catalizador típico de cromita de cobre tiene la proporción atómica Cu: Cr: Mg, l: 1,05: 0,04 y puede ser preparado, por ejemplo, por el procedimiento de Adkins, Connor, y Folkers (J.A.C.S. 1932, 54, 1138)

El óxido de cobre en zinc dá muy buenos resultados en el proceso de la invención. Un catalizador de este tipo puede ser preparado, por ejemplo, formando una solución de sales de cobre y zinc, por ejemplo nitratos o sulfatos, y agregando una solución acuosa, por ejemplo al 5%, de carbonato de sodio: el mezclado precipitado es filtrado, lavado, secado y calcinado a 300° C. El producto es molido y hecho bolitas. Las bolitas son reducidas en hidrógeno diluido con nitrógeno a 300° C. antes de uso. Cobre en γ -alúmina es también un muy adecuado catalizador y puede ser preparado, por ejemplo, formando γ -alúmina por ignición de mono o tri-hidrato de alúmina. El producto es impregnado con solución de nitrato de cobre en cantidades suficientes para dar de 5 a 30%, en particular alrededor del 20%, de cobre en el catalizador terminado, y es puesto en ignición hasta los 400° C. para convertir la sal de cobre en óxido. La masa catalizadora es entonces sometida a la acción de hidrógeno diluido a 300° C. antes de uso para reducir los compuestos de cobre a metal. Otros catalizadores de este último tipo pueden ser preparados (i) tratando alúmina comercial activada con nitrato de cobre para dar un contenido en cobre de 20% y ponerla en ignición y reducirla como antes; (ii) formando un co-precipitado conteniendo cobre y aluminio desde una solución mezclada de sus sales por adición de carbonato de sodio, filtrando el precipitado, calentándolo a 350° C. haciéndolo bolitas y reduciéndolo.

Entre los catalizadores agujereados son preferidos los de cobre-aluminio. Los catalizadores agujereados pueden ser preparados formando



201408¹⁴

una aleación de cobre con un metal mas soluble en álcali o ácido, obteniendo la aleación en forma particular, por ejemplo, por molido de la aleación para obtener gránulos, por ejemplo de 1/2 a 1/4 de pulgada, y tratando los gránulos con una solución acuosa alcalina o ácida, dependiendo de cual sea el metal que para la aleación se use, de suerte que se separe parte del metal aleado desde ellos y obtener un catalizador granular con una superficie activa. Cuando es empleada una aleación cobre-aluminio el agente de tratamiento puede ser sosa cáustica.

Los catalizadores agujereados del tipo descrito en la pendiente solicitud inglesa nº 13493/46 (Serial nº 621.749) son especialmente adecuados, pero es también posible usar catalizadores agujereados cobre-aluminio conteniendo mas baja proporción de Cu, por ejemplo un 34%. Sin embargo, estos últimos no son robustos y no se mantienen bien en operaciones continuas y frecuentes regeneraciones.

Todos estos catalizadores son reducidos preferiblemente con hidrógeno antes de uso, y son preferiblemente calentados a no mas de 350°C.

En esta invención se há encontrado también que la óptima cantidad de substancia alcalina o básica difiere con el catalizador particular. Con un catalizador agujereado de cobre, por ejemplo un catalizador de cobre-aluminio al 55%, adiciones de álcali del órden de 2,5 a 5% o mas fueron eficaces, por ejemplo a temperaturas de 250° C. a la presión atmosférica. Así también con los catalizadores de cobre en γ -alúmina, mientras que pequeñas cantidades de carbonato de sodio producen un incremento en el rendimiento de alcohol furfuril, es preferido emplear alrededor de un 3 a un 5% por peso de carbonato de sodio del peso del catalizador cuando se opera alrededor de los 250° C. Con el catalizador cromita de cobre referido a lo anterior es preferido el emplear un 20 a un 40% por peso de carbonato de sodio calculado sobre el peso del catalizador bajo condiciones similares. Aunque estas cantidades de car-



14 E

201408

bonato de sodio son preferiblemente empleadas, se entenderá que pueden también ser empleadas cantidades equivalentes de otros álcalis o bases, que antes han sido definidos.

5 Los catalizadores agujereados poseen las ventajas de que son fuertes y capaces de oponerse a la regeneración oxidante y reductora. Tienen además las ventajas de que pueden ser reactivados dentro del reactor, si se desea, mediante tratamiento con líquidos adecuados, por ejemplo ácidos o álcalis.

10 Con todos estos catalizadores, las temperaturas cumbre de 200 a 280° C. son adecuadas, con tal de que la reacción sea conducida en la fase vapor. Para realizar esto a presiones mas altas puede ser deseable emplear una alta relación molecular de hidrógeno a furfural. En esta invención se prefiere emplear una relación desde 4:1 a 8:1, y mas preferiblemente desde 5:1 a 7:1. Con preferencia es conducida la reac-
15 ción a una temperatura cumbre dentro de la zona de 250 a 265° C. a presiones próximas a la atmosférica, con lo cual se obtienen buenas conversiones y rendimientos.

20 Por temperatura cumbre de catálisis se significa la máxima temperatura de catalizador tal como se determina por medio de un termopar axialmente dispuesto en la masa catalizadora. En esta invención se ha encontrado que el control de temperatura cumbre dentro de estos límites tiene un efecto importante respecto a la conversión y al rendimiento.

25 El procedimiento puede ser conducido en un convertidor de camisa líquida operando al punto de ebullición del líquido auxiliar. Como condiciones de reacción a presión atmosférica comprende una temperatura cumbre de catalizador de alrededor de los 250° C. y una baja temperatura de alrededor de los 200° C. , el decahidronaftaleno es un adecuado líquido para empleo para hidrogenación atmosférica. De acuerdo con otros métodos de operar puede ser empleado un convertidor de estrecho
30 diámetro, por ejemplo de 10"x 2" de diámetro provisto con admisiones



201408

de hidrógeno frío, o una cubeta o bandeja de ancho diámetro tipo de convertidor usando capas superficiales de catalizador en las bandejas, preferiblemente refrigerantes intercalados entre las bandejas.

Conversiones del mas alto paso aparece que se obtienen a una presión de pocas atmósferas y por ello es posible que bajo estas condiciones la reacción puede ser parcialmente en fase líquida.

Preferiblemente el procedimiento es operado continuadamente y entonces se prefiere operar a una velocidad de espacio líquido de hasta 0,3 litro de furfural por litro de volumen de masa catalizadora por hora.

La invención está ilustrada, pero nó limitada, por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1º.- Furfural recientemente destilado fué alimentado a una velocidad de espacio líquido de 0,2 litro por litro de espacio catalizador por hora a un convertidor del tipo yá descrito, el cual contenía un catalizador de óxido de cobre sobre zinc promovido con carbonato de sodio, y fué hidrogenado a una presión de 1 atmósfera y a una temperatura cercana, pero no excediendo, a 265º C. Cuatro veces fué alimentada co-corrientemente al convertidor la cantidad teórica de hidrógeno substancialmente puro. Los productos consistieron en un 85%, aproximadamente, de alcohol furfuril, siendo la mayor parte del remanente furfural inalterado.

EJEMPLO 2º.- Un catalizador agujereado 55:45 de Cu/Al fué activado por tratamiento con solución de sosa cáustica de suerte de separar 20% del aluminio originalmente presente. La aleación fué en forma de granulos de 1/4 a 1/2 de pulgada y esos granulos fueron sumergidos en solución caliente de Na_2CO_3 bajo presión reducida. Después del tratamiento fué cargado el catalizador en un tubo y fueron pasados sobre él furfural e hidrógeno a 257º C. y presión atmosférica empleando una velocidad de espacio de 0,19 horas⁻¹ de furfural líquido y una relación molecular de hidrógeno:furfural de 4:1. Bajo estas condiciones fué obteni-



14 E

201408

do un rendimiento en alcohol furfuril de un 70%, aproximadamente.

5 EJEMPLO 3º.- Un catalizador comprendiendo 20% de cobre metálico soportado sobre γ -alúmina fué tratado con una solución acuosa de carbonato de sodio de forma que tuvo lugar una substancialmente completa absorción del líquido. Bajo similares condiciones de las del Ejemplo 2º, se obtuvo un 75% de rendimiento, aproximadamente, de alcohol furfuril. El catalizador recibió un 5%, aproximadamente, de carbonato de sodio.

10 EJEMPLO 4º.- A un catalizador a cromita de cobre, teniendo como composición Cu:Cr:Mg en la relación atómica 1:1,05:0,04 le fué añadido 40% en peso de carbonato de sodio antes hecho bolitas. El catalizador así granulado fué empleado a 225º C. bajo similares condiciones a las del Ejemplo 2º. Después de marchar durante 3 horas se obtuvo un homogéneo producto que contenía un 88% de alcohol furfuril en peso.

15 Los actuales solicitantes tienen conocimiento de los siguientes descubrimientos: Solicitud inglesa 505,600 que describe un procedimiento de manufacturar productos de hidrogenación de furfural, en el que es sometido furfural a hidrogenación catalítica mediante paso en forma gaseosa o vapor a mas de 100º C. sobre catalizadores del tipo antes de-
20 finido junto con 20 veces, por lo menos, de la cantidad de hidrógeno, o gases conteniendo hidrógeno, teóricamente necesaria para producir alcohol furfuril y menciona catalizadores níquel-cobre, cobre, cobre-cromo, cobre-zinc, cobalto-cobre, y otros de cobre; y Solicitud nº 8438/45
25 (Serial Nº 605,707), abierto a inspección pública en la Sección 91 de expedientes de patentes, que describe un procedimiento para producir catalizadores de cobre y/o emplear dichos catalizadores para hidrogenación de materiales orgánicos, caracterizado por pasar hidrógeno sobre óxido de cobre o cobre reducido tendido según capa de un pequeño espesor en contacto de cambio de calor con una cara de un tático permeable
30 al calor de grán área, la otra cara del cual está en contacto con agua,



201408

5 y otro líquido que tenga alto calor específico, y ajustando la presión a un valor que corresponda a una predeterminada temperatura de ebullición para el agua o dicho líquido, siendo el hidrógeno preferiblemente ciclado a través de un circuito cerrado incluyendo la zona de catalizador, y menciona que, empleando tales aparatos, puede ser producida por hidrogenación furfural una mezcla de metil furano y alcohol furfuril haciéndose aquella hidrogenación a 170° C. empleando un catalizador de óxido de cobre reducido. Sin embargo, ninguno de estos procedimientos descubre el uso de un catalizador conteniendo cobre que contenga álcali libre o sustancia básica libre derivada de los metales alcalino-terrosos o magnesio, lo cual es esencial a la alta conversión de furfural a alcohol furfuril que se describe en la presente invención.

N O T A

15 Descrito el objeto de la invención, lo que se declara como no practicado ni puesto en ejecución en España, comprende las reivindicaciones siguientes:

20 1.- Perfeccionamientos en, y relativos a, la producción de alcohol furfuril, caracterizados por, comprender reacción de furfural con hidrógeno en la fase vapor bajo presiones atmosférica o moderadas y con la ayuda de calor en la presencia de un catalizador que conteniendo cobre contenga álcali libre, o una sustancia básica derivada de un metal alcalino-terroso o magnesio.

2.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque, se emplea una presión mayor que la atmosférica pudiendo llegar hasta la de 5 atmósferas.

25 3.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados porque, substancialmente es empleada la presión atmosférica.



201408

4.- Perfeccionamientos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque, el catalizador es seleccionado desde: óxido de cobre sobre zinc; cobre sobre γ -alúmina; cromita de cobre; y cobre sobre magnesia.

5 5.- Perfeccionamientos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque, es empleado un catalizador agujereado de cobre.

10 6.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 4, caracterizados porque, es empleado un catalizador de cobre sobre γ -alúmina favorecido con un 3 a un 5% de su peso con carbonato de sodio o equivalente de otro álcali, o base.

15 7.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 4, caracterizados porque, es usado un catalizador de cromita de cobre favorecido con un 20 a un 40% de su peso con carbonato de sodio o equivalente de otro álcali o base.

8.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 5, caracterizados porque, es usado un catalizador agujereado de cobre-aluminio favorecido con un 2,5 a un 5.0% de su peso con carbonato de sodio o equivalente de otro álcali o base.

20 9.- Perfeccionamientos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura cumbre de catalizador de 200 a 280° C.

25 10.- Perfeccionamientos, según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizados porque, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura cumbre de catalizador de 250 a 265° C.

11.- Perfeccionamientos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque, la relación molecular de hidrógeno a furfural se extiende dentro de los límites 4:1 a 7:1.

30 12.- Perfeccionamientos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque, el procedimiento se lleva a cabo de



201408

una manera continua.

13.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 12, caracterizados porque, es empleada una velocidad de espacio líquido de hasta 0,3 litros de furfural por litro de volumen de masa catalizadora, por hora.

5 14.- Perfeccionamientos, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizados porque, el catalizador es reducido en hidrógeno a una temperatura no mayor de 350° C, antes de usarlo.

15.- Perfeccionamientos en, y relativos a, la producción de alcohol furfuril.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a catorce de Enero de mil novecientos cincuenta y dos.

FURFURAL Y DERIVADOS, S. A.

p.a.

DAVIDE ISERN MIRALLES
P. P.