



17

201473

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

201473

por "PROCEDIMIENTO PARA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE SUBSTANCIAS ORGÁNICAS", 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 un procedimiento para hidrogenar catalíticamente sustancias orgánicas.

Desde los celebrados trabajos de Sabatier respecto a la hidrogenación de sustancias orgánicas en fase gaseosa en presencia de metales reducidos actuando como catalizadores, han sido hechas varias aplicaciones industriales de sus procedimientos. En realidad, casi exclusivamente han sido usados catalizadores de níquel en la práctica efectiva por razón de sus cualidades generales, aunque la alta temperatura a la cual deben ser elevados los catalizadores para asegurar la reducción de óxido es una serie dificultad para el desarrollo de similares procedimientos.

En cuanto al cobre, cuyo óxido es prontamente reducido, ha sido a veces propuesto su empleo (por ejemplo en la Patente francesa número 639.756 depositada en 31 de Enero de 1927) pero se considera como una excepción, siendo estimado dicho catalizador mas bien como uno adecua-

201473



do para provocar deshidrogenación particularmente de alcoholes mientras que su potencia respecto a promover hidrogenaciones es generalmente considerada como de segunda clase.

5 En contradicción con la opinión que prevalece, en esta invención se há encontrado ahora que los catalizadores de cobre son capaces de provocar un mayor número de hidrogenaciones con una actividad equivalente a aquella de los mejores catalizadores de níquel, con tal de que dichos catalizadores de cobre sean adecuadamente preparados.

10 Es sabido que en reducción convencional de óxido de cobre precipitado extendido en un tubo a cuyo través se hace pasar una corriente de hidrógeno, puede ser tan amplia la evolución de calor que la masa es a veces elevada al rojo vivo en sucesivos sitios, y pueden ser localmente encontradas porciones de cobre fundido mostrando así una elevación de temperatura por encima de los 1.100° C.

15 En esta invención se há descubierto que cualesquiera precaución que se tome para evitar tal fenómeno, particularmente el uso de una corriente de hidrógeno mezclada con gas inerte, falla eficientemente para evitar las elevaciones locales de temperatura. A despecho de dichas precauciones, no es infrecuente descubrir por medio de termómetros que tengan una pequeña inercia, temperaturas abruptamente elevándose por encima de los 500° C. mientras que termómetros dispuestos aguas abajo de la corriente con relación a la dirección del soplo de hidrógeno, por ejemplo mas cerca de la salida del tubo, no indican perturbación y permanecen a la predeterminada temperatura, por ejemplo  
20 a 140° C.

25 Es obvio que a tan alta temperatura, el cobre se vuelve fuertemente recocido sin que se sospeche de ello a menos que se haya observado una abrupta elevación de un termómetro situado en la zona donde la reducción empieza y desde donde prosigue a las zonas inmediatas.  
30 Por lo tanto ocurre un momentáneo decrecimiento de la acción catalí-

201473

17 E



ca.

Un objeto de la presente invención es el de producir catalizadores de cobre y proveer un procedimiento de usar los mismos, con lo cual cualquier indeseada elevación de temperatura durante la reducción del óxido es absolutamente impedida, y son obtenidos catalizadores de una notable potencia y muy larga vida, siendo adecuados tales catalizadores para substituir con ventaja a los de níquel en un gran número de hidrogenaciones.

De acuerdo con esta invención, en ella se emplea desarrollo de calor tanto durante la reducción como en la propia hidrogenación para evaporar agua rodeando tubos en los que está colocado el catalizador, mediante ajuste de presión en el espacio inter-tubos de suerte que se conserve la temperatura del agua al valor deseado.

Como la temperatura a la cual o la reducción del óxido de cobre o la hidrogenación de materiales a ser tratados haya de ser realizada es mas bien baja, es fácil para empezar una u otra reacción traer agua alrededor de los tubos a la temperatura deseada mediante simple calentamiento, por ejemplo con vapor efectivo a una adecuada presión, la que puede variar según el caso desde 1 kg. a 10 kgs (presión absoluta) por centímetro cuadrado.

Resumiendo, con objeto de iniciar la reducción de catalizador de óxido de cobre, es suficiente calentar el conjunto del aparato suministrándolo con vapor efectivo, mientras que durante las otras operaciones (reducción de óxido o hidrogenación de material) los aparatos funcionarán como un productor de vapor; el vapor puede ser empleado para cualquier propósito.

Cualquier aparato adecuado puede ser usado para desarrollar esta invención en la práctica. A título de ejemplo ilustrativo, nó limitativo, se muestra en la adjunta lámina de dibujos un aparato que se ná encontrado ser adecuado para llevar a cabo en la práctica el procedi-

201473



miento, dando seguidamente su descripción.

5 En un haz de tubos A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, etc. se disponen rombos o tabletas de catalizadores de óxido de cobre precipitado sobre un vehículo inerte o portador de cualquier clase tal como sílice, kieselgur, piedra pomez, amianto fibroso o pulverizado, con o sin agentes provocadores. Los tubos están asidos por dos pletos perforados B y B<sub>1</sub> en una caja C de cualquier forma, asemejándose el conjunto del aparato a un evaporador convencional, capaz de resistir presión.

10 Exteriormente respecto a los tubos se dispone agua, llenando casi el espacio inter-tubos.

15 Los tubos conteniendo el catalizador están conectados, de una parte con un condensador D y de otra con un vaporizador tubular E y un ventilador F. El ventilador se provee para forzar los gases, primero al vaporizador E en donde el líquido a ser hidrogenado es posteriormente vaporizado, yendo desde allí a través de los tubos de catálisis A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, etc. y finalmente al condensador D, después de lo cual está la vasija G para coleccionar los líquidos condensados.

20 Gases y vapores no condensados son de nuevo recogidos por el ventilador F mediante el tubo Q, y así sucesivamente. Una válvula sifón H está automáticamente provista para permitir introducción de hidrógeno bajo determinada presión desde el tanque de gas I en proporción al que haya de ser usado en el horno de catálisis (por ejemplo en el haz de tubos A, A<sub>1</sub>, etc.)

25 Según antes se explicó, el calor desarrollado durante la reducción del óxido de cobre o hidrogenación es eficaz para vaporizar agua alrededor de los tubos A, A<sub>1</sub>, etc. Una válvula equilibrada J, ajustada a presión conveniente dependiente de la temperatura a la cual se desee mantener el horno de catálisis, permite escapar el vapor así producido, mientras que agua destilada o meramente purificada es su-  
30 ministrada a la requerida velocidad a través del tubo K por una bom-



201473 175

ba A al espacio inter-tubos para conservar en él un nivel de agua cónstante.

El funcionamiento es como sigue:

5 Los tubos A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, etc. son primeramente cargados con óxido de cobre presipitado o con óxido de cobre producido por calcinación a una baja temperatura y el total de circuito es llenado con nitrógeno. Se admite vapor efectivo a una presión de 4 kgs. por cm<sup>2</sup> a través de la válvula M, controlando una abertura de tornillo sin fin, en el espacio inter-tubos, burbujeando a través del agua en dicho espacio y calentándolo. Un grifo de escape (no representado) está provisto para separar el agua en exceso del vapor condensado.

10 Conforme la válvula J, ajustada para mantener alrededor de los tubos A, A<sub>1</sub>, etc. una presión absoluta de 4 kgs. por cm<sup>2</sup> correspondiendo a una temperatura de 140° C., empieza a ser accionada, el calentamiento es interceptado y arranca el ventilador F, con lo que además se uniformiza la temperatura en todos los puntos de dichos tubos. Mediante la apertura de un pequeño grifo de escape N, dispuesto aguas arriba respecto a la corriente de vapor en relación con el ventilador F, un poco de nitrógeno es expelido, siendo reemplazado por hidrógeno puro desde el tanque de gas I debido al funcionamiento de la válvula sifón H.

15 Inmediatamente tiene lugar la reducción; es tanto mas rápida cuanto mayor sea la proporción de hidrógeno admitido en el ciclo. El calor desarrollado por la reducción es eficaz para vaporizar agua que <sup>es</sup> expulsada como vapor por la válvula J. Así es mantenida la temperatura de reacción a un valor muy constante debido al enfriamiento producido por vaporización de agua bajo presión <sup>es</sup> constante, y también por el alto soplo desde el ventilador F.

25 Conforme sigue el proceso, la proporción de hidrógeno admitido en el ciclo es gradualmente incrementada por coligar al nitrógeno

30

201473



5 a ser expelido poco a poco a través del grifo de escape N. Por lo tanto la rápida reducción del óxido de cobre es efectuada sin riesgo alguna de golpe. El metal no está sometido a sobrecalentamiento alguno de suerte que su potencia catalizadora es excepcionalmente alta.

10 Para hidrogenar un compuesto orgánico, se le vaporiza por caldeo indirecto en vaporizador E (el cual no es de un tipo determinado sino cualquiera) a cuyo través pasa una corriente de hidrógeno. Los vapores son llevados en compañía de un gran exceso de hidrógeno a un catalizador de suerte que la hidrogenación pueda ser completa, siendo el líquido recogido en G el producto hidrogenado requerido directamente obtenido en condición pura. El hidrógeno no reaccionado y vapores de salida de los tubos de catálisis A, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, etc. pasan al condensador D; el líquido condensado es recogido en la vasija G y el 15 hidrógeno saturado con vapores es tomado de nuevo por el ventilador F, y así sucesivamente.

Según se explicó previamente, la temperatura de reacción en el horno es ajustada de acuerdo con la presión mantenida en la caja C mediante funcionamiento de la válvula J aflojándola.

20 Después de cualquier detención del aparato, es suficiente calentarlo por algún tiempo con vapor efectivo para empezar de nuevo la reacción. En cuanto la reacción se inicia, el calor desarrollado es suficiente automáticamente para mantener la temperatura en un valor apropiado, según antes se explicó, con producción de vapor que, por 25 ejemplo, es encaminado a un depósito para cualquier uso que se desee.

Todavía entra en el alcance de la presente invención emplear catalizadores de cobre a los cuales se mezclan agentes provocadores o sustancias inertes o semi-activas, o también para efectuar alteraciones en los aparatos antes descritos.

30 En aquellos casos en los que la hidrogenación pudiera ser reali-

201473



zada a una temperatura mas baja que los 100° C., solo es necesario mantener una adecuada presión subatmosférica en el espacio inter-tubos.

5 Los catalizadores producidos y usados de acuerdo con esta invención están caracterizados por una extraordinaria actividad o potencia y una vida muy larga que puede ser de varios miles de horas.

10 Como ejemplos específicos de compuestos orgánicos capaces de ser hidrogenados por medio de catalizadores de cobre, de acuerdo con esta invención, se pueden mencionar; aldehidos y ketonas alifáticos saturados y no saturados y, generalmente hablando, todos los compuestos que tengan un grupo etilénico, aldehidos aromáticos saturados y no saturados, furfurool y derivados del mismo, alcoholes capaces de ser convertidos en hidrocarburos, nitrilos y así sucesivamente, entendiéndose que esta relación no se dá en sentido limitativo.

15 Los ejemplos siguientes dados solamente para fines ilustrativos mostrarán la gran potencia de catalizadores de cobre producidos de acuerdo con esta invención.

EJEMPLO 1°.- Hidrogenación de acetona en isopropanol.

20 En un aparato como el antes representado y descrito, constando de 40 tubos con una longitud de 2.500 mm. y un diámetro de 76 mm., fueron colocados rombos o tabletas de un catalizador constituido por óxido de cobre, precipitado sobre piedra pomez, en cantidad de 350 litros. Se empezó por inyección de vapor efectivo, como antes se describió, y después fué realizada la reducción a una temperatura de 135° C. manteniendo una presión de 4 kgs. por cm<sup>2</sup>, aproximadamente, en el espacio inter-tubos. Al completarse la reducción, se suministró al horno con 120 litros de acetona por hora, admitiéndose en dicho horno un exceso de hidrógeno que venía a ser unas 20 veces la cantidad teórica, haciéndose esta introducción en el citado horno por apropiado ajuste de derivación valvulada P que la condujo a los lados de entrada y salida del

25

30

201473



ventilador F. La temperatura fué mantenida a 150° C.

Bajo las antedichas condiciones, la acetona fué integramente convertida y de la vasija G situada después del condensador se obtuvo directamente isopropanol.

5 Si el suministro se hace a doble velocidad, por ejemplo trayendo 240 litros por hora, el destilado contendría 87% de isopropanol. La acetona no convertida podría ser separada de allí por simple destilación.

EJEMPLO 2°.- Hidrogenación de crotonaldehido en butanol.

10 Se empleó un catalizador constituido por óxido de cobre en kieselguhr. La reducción fué llevada a cabo a 135° C. como en el Ejemplo 1°, y se suministraron al horno 90 litros de crotonaldehido por hora, siendo mantenido el catalizador a 160° C. La conversión en butanol fué practicamente integral y el condensado no contenía sino de 5 a 20 grs. de butiraldehido por litro.

EJEMPLO 3°.- Hidrogenación de  $\alpha$ -etil- $\beta$ -propil-acroleina.

20 Se empleó el mismo aparato que en los Ejemplos 1° y 2°, y un catalizador de óxido de cobre activado por un 1 por mil de óxido de cerio. Siendo efectuada la reducción a 135° C., el horno fué entonces suministrado con 75 litros de  $\alpha$ -etil- $\beta$ -propil-acroleina por hora, estando el catalizador mantenido a 160° C. La conversión en etil-hexanol fué cuantitativa.

EJEMPLO 4°.- Hidrogenación de furfurool.

25 Se usó como un catalizador cobre puro obtenido por reducción de su óxido a 140° C. Efectuada la hidrogenación a una temperatura de 170°C. en el mismo horno de los Ejemplos precedentes, suministrándole con 90 litros de furfurool por hora, la conversión fué completa y no se encontró nada de furfurool en el condensado; este consistía en 40% de metilfurano y 60% de alcohol furfuril. A una temperatura mas baja, por ejemplo a 140°C., no se produjo nada de metilfurano y solamente se obtuvo

30

201.473 201473



alcohol furfuril.

Finalmente, cuando el alcohol furfuril pasó a través del catalizador en lugar del furfurool, se realizó su completa conversión en metilfurano a 170° C.

5 En todas estas reacciones, no fué observado producto derivado alguno debido al hecho de que la gran cantidad de calor desarrollada por dichas reacciones de hidrogenación, mas particularmente durante la formación de metil-furano, fué rápidamente arrebatada.

EJEMPLO 5º.- Hidrogenación de acetaldehido.

10 Esta hidrogenación podría ser efectuada a 65° C. En consecuencia, después de haber efectuado la reducción de óxido de cobre a 135-140° C. como antes se explicó, el espacio inter-tubos fué mantenido bajo una presión sub-atmosférica correspondiente a un punto de ebullición de 65° C, por ejemplo 187 mm. de mercurio. Entonces, la conversión de acetaldhido en etanol fué practicamente completa.

15

N O T A

Descrito el objeto de la invención, lo que se declara como nó practicado ni puesto en ejecución en España, comprende las reivindicaciones siguientes:

20 1.- Procedimiento para hidrogenación catalítica de sustancias orgánicas, caracterizado por comprender, el paso de hidrógeno a través de una zona extensa de reacción conteniendo una carga de óxido de cobre y dispuesta en relación de cambio indirecto de calor con un líquido de cambio de calor, a los fines de reducir el óxido de cobre a cobre pasando desde allí los vapores de una sustancia orgánica hidrogenable

25 en mezcla con hidrógeno por dicha extensa zona a través de cobre recientemente reducido; los escalones de primer establecimiento de flujo

201.473

201473



de un gas inerte a través de dicha zona, calentando a aquel líquido de cambio de calor a la temperatura de reducción del óxido de cobre mientras que, simultáneamente, se la mantiene bajo una presión tal que cause el hervor de dicho líquido a la citada temperatura, interrumpiendo entonces el caldeo mientras se mantiene la referida presión, y substituyendo gradual y lentamente el hidrógeno por el mencionado gas inerte para empezar y mantener la reducción del óxido de cobre rápidamente pero con igualdad y sin sobrecalentamientos locales, hasta que la reducción a cobre sea completada, empleando entonces el cobre recientemente reducido en la hidrogenación catalítica de una substancia orgánica mediante la admisión mezclada de vapores de dicha substancia orgánica hidrogenable con el mencionado hidrógeno en un punto situado aguas arriba con respecto a la citada zona prolongada de reacción, y continuando el flujo de la mezcla de gases mientras que, simultáneamente, se trae a dicho líquido cambiador de calor bajo una presión tal que obligue a hervir al mismo a la temperatura de hidrogenación correspondiente a la referida substancia orgánica.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, el gas inerte es nitrógeno y el líquido para cambio de calor es agua.

3.- Procedimiento para hidrogenación catalítica de substancias orgánicas.

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

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

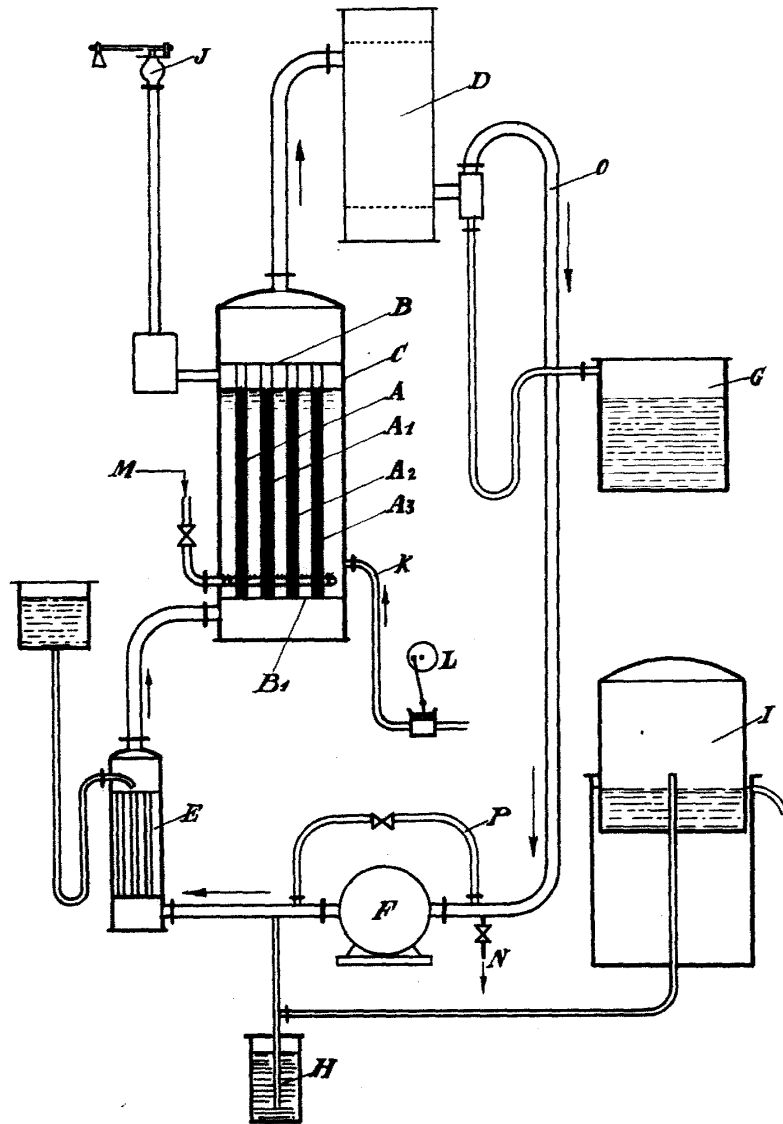
FURFURAL Y DERIVADOS, S. A.

p.a.

JAMES ISEHN MIRALLER

*[Handwritten signature]*

201473



Madrid, a 17 de Enero de 1952.

JOSE SERRA MIRALLES  
*[Signature]*