

BUENA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHOL FURFURILICO", a favor de la razón social, FURFURALCO MERCADOS, S.A., domiciliada en Barcelona, Via Layetana, nº 37.

202467

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de alcohol furfurílico.

De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la obtención de alcohol furfurílico, que comprende el reaccionar furfural con hidrógeno en la fase vapor, bajo una presión equivalente a la atmosférica o moderada y con la ayuda de calor, en presencia de un catalizador que contiene cobre, mejorado con, o conteniendo un metal alcalino, un metal alcalino térreo o magnesio.

5. Ejemplos de catalizadores adecuados son: cobre sobre óxido de zinc, cobre sobre -alúmina, cromito de cobre, cobre sobre magnesia y catalizadores de cobre porosos, en particular cobre-aluminio. Pueden utilizarse, igualmente, el cobre-zinc y el cobre silicio porosos, aunque la conversión y rendimiento con el catalizador mencionado en último lugar son
- 10.
- 15.



202467

más bien pequeños.

Un catalizador a base de cromito de cobre típico tiene la composición Cu:Cr:Mg 1:1.05:0.04 en peso y puede ser preparado, por ejemplo, por el método de Adkins, Connor y Folkors (J.A.C.S. 1932, 52, 1 138).

5.

El cobre sobre óxido de zinc proporciona muy buenos resultados en el procedimiento a que se refiere la invención. Un catalizador de este tipo puede ser preparado, por ejemplo, formando una solución de cobre y sales de zinc, por ejemplo, nitratos o sulfatos, y adicionando una solución acuosa de, por ejemplo, 5% de carbonato de sodio. El precipitado mezclado es filtrado, lavado y secado, luego calcinado a 300°C.

10.

El producto se muele y se le da la forma de pequeñas bolitas. Las bolitas se reducen en hidrógeno diluido con nitrógeno a 300°C., antes de su empleo. Cobre sobre -alúmina es también un catalizador muy adecuado y puede ser obtenido, por ejemplo,

15.

formando -alúmina por ignición de mono o trihidrato de alúmina. El producto es impregnado con una solución de nitrato de cobre en cantidad suficiente para proporcionar 5-30%, en particular alrededor de 20% de cobre en el catalizador finalmente obtenido, siendo inflamado hasta 400°C., para convertir la sal de cobre en óxido. La masa de catalizador es sometida, entonces, a la acción del hidrógeno diluido a 300°C. antes de su empleo, para reducir los compuestos de cobre a metal.

20.

25.

Otros catalizadores de este último tipo pueden prepararse (i) por el tratamiento de alúmina activada comercial con nitrato de cobre para proporcionar un contenido de cobre de 20%, inflamando y reduciendo tal como se ha descrito anteriormente; (ii) formando un co-precipitado conteniendo cobre y aluminio

30.

a partir de una mezcla de las sales correspondientes por adi



202467

ción de carbonato de sodio, filtrando el precipitado, calentán-
dolo a 350°C., y dándole la forma de bolitas.

Entre los catalizadores porosos, los constituidos a
base de cobre-aluminio son los preferidos. Los catalizadores

5. porosos pueden ser preparados formando una aleación de cobre
con un metal más soluble en álcali o ácido, obteniendo la ale-
ación en forma de partículas, por ejemplo, machacándola para
obtener gránulos de, por ejemplo, 1/8" a 1/4", y tratando
los gránulos así obtenidos con una solución acuosa alcalina
10. o ácida, según el metal que se usa en la aleación, con el ob-
jeto de eliminar parte de dicho metal de los citados gránulos
y obtener un catalizador granular dotado de superficie acti-
va. Cuando se emplea una aleación cobre/aluminio, el agente
de tratamiento puede ser una solución acuosa de sosa cáustica.

15. Los catalizadores porosos a base de cobre-aluminio del
tipo descrito en la patente inglesa nº 621.749, son especial-
mente adecuados, pero es igualmente posible usar catalizado-
res porosos cobre/aluminio conteniendo menores proporciones
de cobre, por ejemplo, 34%. Sin embargo, éstos últimos no son
20. resistentes y no aguantan bien un funcionamiento continuo y
frecuente regeneración.

Todos estos catalizadores son, preferiblemente, redu-
cidos con hidrógeno antes de su uso, y son, de preferencia,
calentados a temperaturas no superiores a 350°C.

25. También hemos encontrado que la cantidad óptima de
substancia alcalina o básica difiere con el catalizador em-
pleado en cada caso particular de aplicación. Con un catali-
zador poroso a base de cobre, por ejemplo, un catalizador co-
bre-aluminio al 55%, adiciones de álcali del 2.5% al 5% o más
30. resultan efectivas, por ejemplo, a temperaturas de 250°C. y

202467¹³



- presión atmosférica. Así, igualmente, con los catalizadores a base de cobre sobre -alúmina, mientras que pequeñas cantidades de carbonato de sodio producen un incremento en la producción de alcohol furfurílico, se prefiere emplear alrededor de 3% a 5% en peso de carbonato de sodio, sobre el peso del catalizador, cuando se opera a temperaturas de alrededor de 250°C. Con los catalizadores a base de cromito de cobre citados anteriormente, se prefiere emplear un 20%-40% en peso de carbonato de sodio, calculado a base del peso del catalizador en igualdad de condiciones. Mientras que preferentemente se emplean estas cantidades de carbonato de sodio, debe entenderse que pueden utilizarse cantidades equivalentes de otros álcalis o bases.

- Los catalizadores porosos poseen las ventajas de que son robustos y capaces de resistir la regeneración oxidativa reductiva. Poseen, además, las ulteriores ventajas de que pueden ser reactivados dentro del reactor, si se desea, por tratamiento mediante líquidos apropiados, por ejemplo, álcalis o ácidos.

- Con todos estos catalizadores, son adecuadas temperaturas máximas de catalización del orden de 200°C. a 280°C., a condición de que la reacción se desarrolle en la fase vapor. A fin de conseguir este objeto a presiones más altas, puede resultar deseable el empleo de una elevada proporción molar hidrógeno a furfural. Nosotros preferimos emplear una proporción de 4:1 a 8:1 y, más preferentemente, de 5:1 a 7:1. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura máxima comprendida dentro de la gama de 250°C. a 265°C., a presiones cercanas a la atmosférica, obteniéndose con ello buenas conversiones y rendimientos.

202467



Por temperatura de catalización máxima se entiende la temperatura máxima del catalizador, determinada por medio de un termoelemento dispuesto axialmente en la masa de catalizador. Hemos encontrado que el control de la temperatura máxima dentro de estos límites tiene un efecto muy importante en la conversión y rendimiento de producción.

5.

El procedimiento puede ser llevado a cabo en un convertidor rodeado de una camisa líquida y operando al punto de ebullición del líquido auxiliar. Como sea que las condiciones de reacción a la presión atmosférica comprenden una temperatura máxima de catalización de aproximadamente 200°C., el decahidronaftaleno es un líquido apropiado para ser empleado para la hidrogenación atmosférica. De acuerdo con otros métodos operativos puede emplearse un convertidor de pequeño diámetro, por ejemplo 10' x 2" provisto de entradas para hidrógeno frío, o un convertidor de gran diámetro del tipo de bandeja, empleando delgadas capas de catalizador en las bandejas, preferiblemente con refrigeradores intermedios entre las bandejas.

10.

15.

20.

Parece ser que se obtienen mayores conversiones de paso a presiones de unas pocas atmósferas, y es posible que en estas condiciones la reacción pueda realizarse parcialmente dentro de la fase líquida.

Preferiblemente, el procedimiento se realiza en forma continua.

25.

La invención se ilustra, sin limitarla, por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1.

Se alimentó furfural recientemente destilado a una velocidad de espacio líquido de 0.2 litros por litro de espacio de catalizador por hora, a un convertidor del tipo ya des-

30.

202467



13

5. crito, que contenía un catalizador a base de cobre sobre óxi-
do de zinc mejorado con carbonato de sodio, y fué hidrogenado
a una presión de una atmósfera y temperatura de alrededor de,
pero sin exceder 265°C. Se alimentó una cantidad de hidrógeno
substancialmente puro, equivalente a cuatro veces la cantidad
teórica, a equicorriente, en el convertidor. El resultado
fué de aproximadamente 85% de alcohol furfurílico, siendo fur-
fural inalterado la mayor porción del resto.

EJEMPLO II

10. Un catalizador poroso de 55:45 Cu/Al fué activado por
tratamiento con solución de sosa cáustica con el objeto de
eliminar un 20% del aluminio originalmente presente. La
aleación tenía la forma de gránulos de 1/4"-1/2, los cuales
fueron sumergidos en una solución de Na_2CO_3 caliente a pre-
15. sión reducida. Después del tratamiento el catalizador se car-
gó en un tubo y se hizo pasar furfural e hidrógeno sobre él
a 257°C., empleando una velocidad de espacio de 0.19 hora⁻¹
de furfural líquido, y una relación molar de hidrógeno:furfu-
ral, de 4:1. Bajo estas condiciones de obtuvo una producción
20. de aproximadamente 70% de alcohol furfurílico.

EJEMPLO III

25. Un catalizador comprendiendo 20% de cobre metálico
soportador por -alúmina, fué tratado con una solución acuo-
sa de carbonato sódico, tal, que se obtuvo una substancialmen-
te completa absorción del líquido. Bajo condiciones similares
a las del ejemplo II, se obtuvo una producción de alrededor
de 75% de alcohol furfurílico. El catalizador tomó aproxima-
damente un 5% de carbonato sódico.

EJEMPLO IV.

30. A un catalizador a base de cromito de cobre con una
composición de Cu:Cr:Mg: en composición molar de 1:1.05:0.04,



202467 13 WA

se le añadió un 40% en peso de carbonato sódico antes de granularlo. El catalizador granulado se empleó a 255°C. bajo condiciones similares a las del ejemplo 2. Después de trabajar durante 3 horas se obtuvo un producto homogéneo conteniendo 88% de alcohol furfurílico en peso.

5.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variantes que las indicadas a título de ejemplo en la descripción, empleando las proporciones, tiempos y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

10.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declara como no practicado ni divulgado en España, comprende las siguientes reivindicaciones:

15.

1ª.- Un procedimiento para la obtención de alcohol furfurílico, que comprende el hacer reaccionar furfural con hidrógeno en la fase vapor bajo presión atmosférica o moderada y con ayuda de calor en presencia de un catalizador conteniendo cobre, mejorado con, o conteniendo un metal alcalino, un metal alcalino térreo o magnesio.

20.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que se emplea una presión superior a la atmosférica, hasta de 5 atmósferas efectivas.

25.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que se emplea una presión substancialmente equivalente a la atmosférica.

202467 13



- 4^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el catalizador es seleccionado entre: cobre sobre óxido de zinc; cobre sobre -alúmina; cromito de cobre; cobre sobre magnesia.
5. 5^a.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que se emplea un catalizador a base de cobre poroso.
- 6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4^a, en el que se emplea un catalizador a base de sobre sobre -alúmina, mejorado con un 3%-5% de su peso, de carbonato sódico o peso equivalente de cualquier otro álcali o base.
10. 7^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4^a, en el que se usa un catalizador a base de cromito de cobre, mejorado con un 20%-40% de su peso, de carbonato sódico o peso equivalente de cualquier otro álcali o base.
15. 8^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5^a, en el que se usa un catalizador a base de cobre-aluminio poroso, mejorado con un 2.5%-5.0% de su peso, de carbonato sódico o peso equivalente de cualquier otro álcali o base.
20. 9^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, cuando se lleva a cabo a una temperatura de catalización máxima de 200°C-280°C.
25. 10^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3-9, cuando se lleva a cabo a una temperatura de catalización máxima de 250°C-265°C.
30. 11^a.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la relación molar de hidrógeno a furfural, está comprendida dentro de la gama.



13 M

202467

de 4:1 a 7:1.

12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, cuando se lleva a cabo en forma continua.

5. 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, en el que se emplea una velocidad espacial de líquido de hasta 0.3 litros de furfural por litro del volumen de la masa de catalizador por hora.

10. 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el catalizador es reducido en hidrógeno a una temperatura no superior a 350°C. antes de su uso.

15ª.- Un procedimiento para la obtención de alcohol furfuralílico.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de nueve hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de una documentación reglamentaria.

Madrid, a 13 de marzo de 1952.

FURFURAL Y DERIVADOS, S.A.

JAIME IERN

p. a.

D. D.