

204294

~~204294~~  
204294



MEMORIA DESCRIPTIVA DE UNA PATENTE DE INVENCION

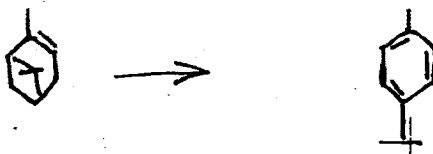
a favor del PATRONATO "JUAN DE LA CIERVA" DE INVESTIGACION TECNICA, con residencia en MADRID, Alcalá 95.

por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES PARA LA AROMATIZACION DE TERPENOS".

La presente Patente de Invención se refiere a la descripción de un grupo de catalizadores, la elaboración de los mismos, así como su empleo en la isomerización aromatizante en fase vapor de la esencia de trementina.

5. La posibilidad de convertir en p-cimeno los térpenos contenidos en las esencias de pino, según la ecuación:



$\alpha$  - pineno

p-cimeno

se ha estudiado mucho como método para obtener el p-cimeno en escala comercial.

10. Entre las diferentes maneras que permiten llevar a cabo esta reacción, hemos prestado particular atención a la aromatización catalítica en fase vapor por su adaptabilidad a la producción continua en gran escala, pero, su realización se halla entorpecida por varios inconvenientes, siendo el disponer de un buen catalizador la principal dificultad encontrada.

Diferentes autores han descrito y verificado este proceso con cierto éxito, usando catalizadores (como sulfato cálcico demhidratado, carbón activo y otros) conocidos como -



20. específicos para la deshidrogenación-isomerización. Sin embargo, estos catalizadores resultan demasiado inactivos para la reacción que nos ocupa y los rendimientos obtenidos son demasiado bajos para servir de base a desarrollos comerciales.

25. La isomerización aromatizante del  $\alpha$ -pineno, se obtiene por los catalizadores, formados por óxido de cromo con o sin adición de uno o más óxidos auxiliares seleccionados del grupo del cobre y/o del cinc depositados en soportes --  
30. aparte de su preparación relativamente barata y fácil, de poder ser reactivados fácilmente.

Su regeneración se realiza calentando la masa catalizadora mientras se pasa aire a su través. En algunos casos --  
35. resulta aconsejable saturar el catalizador con hidrógeno -- después de realizada la reducción a óxido, sin que esta -- operación sea absolutamente necesaria, ya que se puede obtener resultados aceptables sin verificarla.

En la preparación del catalizador así como para obtener la mayor distribución de los óxidos sobre el soporte,  
40. se utilizará una solución de las sales del metal o metales para impregnar la masa soporte y reducir el compuesto metálico insoluble después de secado al correspondiente óxido "in situ", pudiendo llevarse a cabo la impregnación del soporte por adición del mismo a la solución de los metales.

45. Para el pastillado del material, por carecer el soporte de adherencia propia, o por dificultades en la extracción de las píldoras de los moldes se utilizarán materiales combustibles del tipo de la cera, que hagan de cohesores y lubricantes.

50. El mejor entre ellos es el ácido estearico en cantidades 1 a 2% (excelente lubricante de soldeo que dá a las --



partículas la coherencia deseable a la vez que se puede quemar fácilmente una vez colocados los granos en el recipiente de reacción). Cuando se necesita una cohesión permanente se utilizará silicatos solubles, si estos no tienen efectos catalíticos sobre el proceso. El uso de material pastillado es particularmente aconsejable por proporcionar un llenado uniforme del recipiente de reacción.

Para soportar estos catalizadores, se emplearán materiales no pirolíticos; por ejemplo, alúmina activa, gel de sílice y otros, siendo la primera quizá la más aconsejable -- por exhibir la tendencia más pequeña a producir el cracking de los materiales de partida.

A fin de ilustrar cuanto precede y no como limitación de la Patente, presentamos los siguientes ejemplos, en los cuales la determinación de rendimientos de transformación se ha hecho tratando 25 c.c. del producto de aromatización con ácido sulfúrico concentrado ( $d = 1,84$ ) en cantidad suficiente para sulfonar todos los productos no aromáticos o terpénicos presentes, y midiendo el volumen que permanecía sin reaccionar.

Ejemplo 1º.- Se disolvieron 50 grs. de dicromato amónico en 500 c.c. de agua y se añadieron a 100 c.c. de alúmina activa de granos de 2 a 5 mm. de diámetro. La mezcla resultante se evaporó a sequedad en baño maria y la pasta obtenida se desecó a  $105^{\circ}\text{C}$ . El material granulento así formado se calentó durante varias horas a  $250^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}$ . para separar el agua y el amoniaco de la descomposición del dicromato, con lo cual éste pasó a óxido de cromo que quedó depositado sobre el soporte; el color cambia de anaranjado a verde intenso. Luego se aumentó la temperatura en corriente de aire -- hasta  $500^{\circ}\text{C}$ . y a continuación se redujo en atmósfera de hidrógeno durante 4 horas a  $375^{\circ}\text{C}$ . El producto resultante fué



colocado en la cámara catalítica y se pasó a su través -  
 85.  $\alpha$ -pineno vaporizado, a diferentes temperaturas y velocidades de paso. Los productos de reacción fueron recogidos -- por condensación y analizados. Los resultados obtenidos se hallan en la Tabla siguiente:

	Temperatura °C.	Velocidad de paso cc./h./100 cc.cat	Rendimiento %
90.	340	21	22
	380	28	32
	420	26	44
	465	23.5	58
95.	450	22	72
	450	8,8	84
	450	5,8	92

Ejemplo 22.- Se disolvieron 13 grs. de sulfato de cobre -  
 pentahidratado comercial pulverizado y 7 grs. de dicroma-  
 100. to sódico comercial en 30 litros de agua y se añadió a la mezcla resultante 50 grs. de amoniaco comercial. Dimos la precipitación por terminada cuando la adición de unas gotas de solución amoniacal a una muestra filtrada de la solución no dió precipitado. Recogimos y lavamos por filtra-  
 105. ción a vacio el precipitado rojo pardo de  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$  - formado. Humedecemos la pasta resultante añadiendo un pequeño volumen de agua destilada hasta alcanzar la consistencia de un aceite pesado y mezclamos el producto así obtenido con 100 c.c. de alúmina activa de granos de 2 a 5  
 110. mm. de diámetro. La mezcla fué secada a 125°C y luego calentada durante varias horas a 300-350°C. Los gránulos negros resultantes están compuestos de una película de óxido de cobre y cromo en la relación  $\text{Cr}_2\text{O}_3 : 2\text{CuO}$  que cubre e impregna al soporte de alúmina activa, y fueron emplea-



115. dos en la aromatización de la fracción 155-160°C. de la esencia de trementina española de la misma manera que en el ejemplo precedente. Los resultados obtenidos son los siguientes:

	Temperatura °C.	Velocidad de paso cc./h./100 cc.cat	Rendimiento %
120.	450	155	30
	450	120	36
	450	60	58
	450	32	68
125.	450	15	74

NOTA:

Habiendo descrito ya amplia y suficientemente la naturaleza del presente invento, así como la manera de llevarlo a la práctica, se hace constar que las disposiciones anteriores descritas, son susceptibles de ligeras modificaciones de detalles, sin que se altere por ello el principio fundamental de la Patente de Invención que por veinte años se solicita como propia y nueva reivindicándose lo siguiente:

135. 1º.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES PARA LA AROMATIZACION DE TERPENOS" caracterizado -- por el empleo de catalizadores formados por óxido de cromo con o sin adición de uno o más óxidos auxiliares seleccionados del propio cobre y/o del cinc depositados en soportes no pirolíticos, para la obtención de la isomerización aromatizante del  $\alpha$ -pineno y cuya generación se realiza calentando la masa catalizadora, mientras se pasa aire a su través; saturando en algunos casos el catalizador con hidrógeno, después de realizada la reducción a óxido

204294



145. de acuerdo en un todo con las instrucciones que figuran en el cuerpo de esta memoria y sus ejemplos.

2º.- Por el procedimiento de la anterior reivindicación caracterizado porque para hacer más coherente la masa catalítica se emplean cohesores de tipo cera o asfal-

150. tos.

3º.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES PARA LA AROMATIZACION DE TERPENOS".

La presente memoria consta de seis hojas mecanografiadas por una sola cara.