

229687



P - 14.766

Pos V G F 900

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G., entidad alemana, establecida en Am Laurentiusplatz, Wuppertal-Elberfeld, Alemania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DE ACIDOS

ALIFATICOS MONO Y DICARBOXILICOS O DE SUS ESTERES"

- o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o -

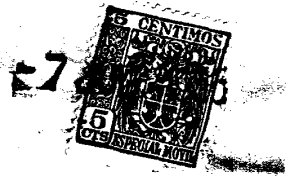
Sabido es que los ácidos mono y dicarboxílicos alifáticos pueden ser hidrogenados a una presión por encima de 100 atm. empleando catalizadores de cobre-óxido crómico. Para ello, antes de la hidrogenación, los ácidos carboxílicos se transforman en sus ésteres y, como productos de la reacción, se obtienen principalmente los correspondientes alcoholes o dioles. En los métodos corrientes de hidrogenación continua a presión es necesario emplear contactos conformados, existentes en forma



de trozos, píldoras, anillos, etc. etc. después de lo cual en un horno tubular se hace que la substancia a hidrogenar entre en contacto íntimo con el catalizador y con hidrógeno. De todos modos, no siempre es posible  
5 emplear los catalizadores usuales hasta ahora en determinadas formas porque representan polvos finos que no admiten la conformación en trozos, píldoras, etc., por prensado con elevada presión ni agregando aglutinantes.

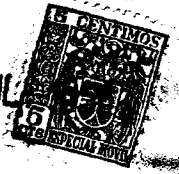
Se ha comprobado que la hidrogenación de  
10 ácidos monocarboxílicos alifáticos con 2 a 18 átomos de carbono o de ácidos dicarboxílicos con 2 a 12 átomos de carbono o de sus ésteres a una presión de 100 a 500 atm. y a una temperatura entre 180 y 350°, se desarrolla muy favorablemente si a modo de catalizadores se emplean  
15 aleaciones de cinc, cobre y aluminio decapadas con lejía, cuyo contenido de cinc oscile entre 5 y 40 % y el de cobre y aluminio, entre 30 y 60 % en cada caso. La mejor acción catalítica se consigue con la siguiente composición: 20% cinc, 40% cobre y 40% aluminio. Tales aleaciones se pueden obtener fácilmente fundiendo conjuntamente  
20 los tres componentes en una atmósfera inerte. Una vez solidificada la aleación, se la parte a golpes y después se la puede triturar en cualquier tamaño de grano deseado desde un polvo fino hasta trozos de varios milímetros de  
25 diámetro. Las aleaciones desmenuzadas en polvo o en trozos son acto seguido activadas a temperaturas entre 50 y 100° con lejía de sosa o potásica al 10 hasta 30% duran-

229687



te un periodo de tiempo de 10 a 120 minutos, según sea el tamaño de grano. Si la acción de la lejía se prolonga durante más de una hora, se la suelta entonces al transcurrir esta hora y se la renueva. Después, por lavado de la lejía con agua, primero se elimina ésta del contacto activado y, a continuación, se separa de éste el agua por lavado con material u otro disolvente apropiado. El lavado debe hacerse en ausencia de aire porque, de lo contrario, el contacto se desactivaría por oxidación. Los contactos obtenidos en esta forma son específicamente activos para la hidrogenación de los citados ácidos mono y dicarboxílicos a la forma de los correspondientes alcoholes y dioles. Con ellos se puede trabajar a temperatura entre 180 y 350° tanto en régimen discontinuo en autoclaves de remoción o giratorios, como también de modo continuo. En este último caso se emplean las aleaciones en forma de trozos y así, queda garantizada la continuidad del régimen de trabajo. El substrato precalentado se disuelve en metanol o en otro alcohol y se le hace pasar a la mezcla con hidrógeno en exceso bajo una presión entre 200 y 400 atm. a través del contacto sólido en trozos a una temperatura, de preferencia, entre 200 y 300°. La mezcla reaccionante pasa entonces a través de un refrigerador y llega a un separador en donde la fase gaseosa se separa de la líquida. A través de una bomba de circulación, el hidrógeno es devuelto al tubo de contacto por medio del precalentador y un compresor

229687 -7 JUL



5       suple la cantidad de hidrógeno consumida con el fin de  
mantener constante la presión. El producto hidrogena-  
do va saliendo luego del separador con tal uniformidad  
que su nivel permanece en él constante, después, en  
10       un recipiente desgasificador, se le libra del hidróge-  
no disuelto y, por último, se le destila. Si el con-  
tacto llega a perder su actividad después de un pro-  
longado tiempo de servias, se le puede volver a activar  
con lejía precalentada a 50 hasta 100° en el tubo de  
15       contacto después de la expansión de la instalación  
continua. Se suelta la lejía después de un periodo de  
actividad de 15 a 30 minutos, según sea la concentra-  
ción y, si es necesario, se repite el decapado con le-  
jía nueva y se lava el contacto con agua destilada du-  
20       rante tanto tiempo como se requiera para que quede eli-  
minada la lejía. Con esto vuelve a recobrar su activi-  
dad primitiva. Durante un periodo de contacto, el de-  
capado se puede repetir de 10 a 20 veces. De esta ma-  
nera se consigue una larga duración del contacto en  
25       cuestión.

Después de la hidrogenación hay que se-  
parar los contactos en polvo de la mezcla reaccionan-  
te por filtración o centrifugado, a una temperatura  
a la cual se fluidifica dicha mezcla reaccionante. Se  
25       les activa asimismo con lejía y, para ello, se uti-  
liza convenientemente una caldera de remoción caldea-  
da. En los contactos pulverulentos, la acción de la

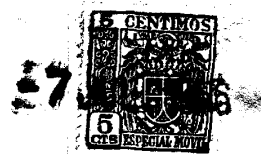


lejía es proporcionalmente menor debido a la mayor extensión de la superficie.

El aislamiento de los productos de la reacción en forma pura se hace convenientemente por destilación o destilación al vacío del producto de la hidrogenación, según sea la clase de los alcoholes resultantes. Estos últimos pueden tener aplicación como productos intermedios, por ejemplo para la obtención de los correspondientes hidrocarburos monoclorados o diclorados, o bien, son productos intermedios valiosos para la preparación de productos detergentes, humectantes y auxiliares para textiles. Los alcoholes grasos superiores tienen también aplicación para preparados farmacéuticos y cosméticos, por ejemplo para excipientes de pomadas.

15 Ejemplo 1º.

En 400 grs. de lejía de sosa acuosa al 20% que es mantenida a 50º, se agregan paulatinamente en el transcurso de 15 minutos y sin dejar de remover, 60 grs. de una aleación finamente pulverizada de un 40% de aluminio, 40% cobre y 20% cinc y, después, se la mantiene todavía durante otros 30 minutos a 50º. El contacto activado de esta manera es lavado por decantación varias veces repetida con agua para separar la lejía y, a continuación, se elimina el agua destilada con metanol. En un autoclave agitador de 2 litros de capacidad se echan 500 grs. de ester dimetílico del ácido adípico y, a continuación, se agrega el contacto obtenido, todavía húmedo de metanol.



El autoclave se cierra con lavado con nitrógeno y el aire es eliminado totalmente inyectando varias veces nitrógeno a presión. Después de la expansión se inyecta con hidrógeno hasta 200 atm. y, agitando el autoclave, se hidrogena durante 6 horas a 260°. Después del enfriamiento y expansión del autoclave se separa el contacto por filtración o centrifugado. Después de su reactivación puede ser nuevamente empleado. Después de extraer por destilación el metanol obtenido y una pequeña cantidad de l-n-hexanol, la mezcla reaccionante es destilada al vacío y a 144°/15 mm. como punto de ebullición pasan 292 grs. (86% de la teoría) de hexandiol-1,6 cuyo punto de fusión oscila entre 41-42°.

Ejemplo 2°.

500 grs. de ester dimetílico del ácido adípico se hidrogenan, lo mismo que en el ejemplo 1, bajo adición de 60 grs. de un contacto decapado como se indica en el ejemplo 1, compuesto de 40% cobre, 55% aluminio y 5% cinc. El rendimiento fue de 261 grs. (77% de la teoría) de hexandiol. Como sub-producto se obtuvieron 31 grs. de hexanol-1-n.

Ejemplo 3°.

500 grs. de ácido adípico se hidrogenan como se indica en el ejemplo 1. Como contacto se utilizó una aleación decapada como señala dicho ejemplo 1, compuesta de 40% cobre, 30% aluminio y 30% cinc en una cantidad de 60 grs. El resultado fue 237 grs. de hexandiol-1,6.



lo que equivale al 70% de la teoría.

Ejemplo 4º.

100 grs. de ácido sebácico fueron disueltos  
en 100 grs. de metanol en un autoclave giratorio de 1  
litro, mezclados después con 30 grs. de una aleación en  
polvo decapada como se indica en el ejemplo 1, compuesta  
de 40% aluminio, 40% cobre y 20% cinc, siendo luego  
hidrogenados durante 6 horas a 320°. Del producto de la  
reacción fueron aislados 41 grs. de decandiol de punto  
de ebullición 176°/15 mm. y de punto de fusión de 71°.  
Se obtuvieron además 11 grs. de alcohol decílico-1-n.

Ejemplo 5º.

En un autoclave giratorio se echaron 1.000  
grs. de ester dimetílico del ácido pimélico, se agregaron  
80 grs. de un contacto decapado con lejía y compuesto  
de 40% aluminio, 40% cobre y 20% cinc, y después de  
comprimir con hidrógeno, se hidrogenaron durante 5 horas  
a 280°. Luego de separar el contacto por centrifugado  
de la solución metanólica del producto de la reacción  
y retirar el metanol por destilación, fueron aislados  
por destilación fraccionada al vacío, como producto de  
la reacción, 583 grs. (83% de la teoría) de heptandiol-47  
de punto de ebullición de 164°/15 mm. y de punto de fusión de 64°.

Ejemplo 6º.

1000 grs. de ester dimetílico del ácido succínico fueron hidrogenados en presencia de 80 grs.



de una aleación activada con lejía, como indica el ejemplo 1, a base de 40% cobre, 40% aluminio y 20% cinc durante 4 horas a 260°. Del producto de la reacción fueron aislados por destilación a 128°/15 mm. 211 grs. de butandiol-1,4 de punto de fusión 19° y  $n_D^{20} = 1,4467$ .

Ejemplo 7°.-

En el tubo de contacto de una instalación continua de hidrogenación se echaron 4,5 litros de una aleación triturada en trozos de 6 a 8 mm., compuesta de 40% cobre, 40% aluminio y 20% cinc. Dicho tubo fue calentado hasta 50° y la aleación fue activada bajo la acción de una hora de una solución al 10% de hidróxido sódico precalentada hasta 50°. Se soltó después la lejía y se la aclaró con agua caliente hasta que el agua evacuada diese una reacción neutra. A continuación se separó el agua por lavado posterior con metanol, se cerró el tubo de contacto y, después de lavar y de exprimir con nitrógeno, se llenó la instalación con hidrógeno a 300 atm. Con ayuda de una bomba hidráulica de alta presión, se inyectó en el tubo de contacto calentado hasta 270° por vía eléctrica, un litro por hora de una producción al 50% de ester dimetílico del ácido adípico en metanol que había sido calentada hasta 270° por medio de un precalentador caldeado hidráulicamente. Al mismo tiempo se puso en marcha la bomba de circulación de gas, a través de la cual se hicieron pasar en corriente continua por el tubo de contacto 16 m<sup>3</sup>N a la



hora de hidrógeno son una presión como ya ya apuntada más arriba. El producto hidrogenado salía del tubo vertical de contacto por abajo, junto con el exceso de hidrógeno pasaba entonces por un refrigerador desde donde  
5 iba a parar a un separador, en el cual se procedió a separar la fase gaseosa de la fase líquida. A través de un recipiente de degasificación y en régimen continuo se expande y acumula el producto líquido en tanto que el hidrógeno es devuelto a la bomba de circulación con ayuda de un compresor se iba renovando el hidrógeno consumido, logrando así conservar la presión de 300 atm. El producto hidrogenado reunido fué depurado por destilación. La transformación fué de un 94%. El 6% del ester no hidrogenado se devolvió nuevamente a la instalación  
10 de hidrogenación. El rendimiento en hexadiol de punto de fusión de 41-42° y de un punto de ebullición de 114°/15 mm. era de un 95% de la teoría del producto transformado, mientras que como subproducto se aisló un 5% de hexanol-1-n.

20 Ejemplo 8º.

El tubo de contacto de la instalación continua de hidrogenación fué llenado como se indica en el ejemplo 7, con un contacto a base de 40% aluminio, 40% cobre y 20% cinc y, también del mismo modo, fué activado, lavado y la instalación llenada con hidrógeno.  
25 Para la hidrogenación se emplearon 70 kgs. de ester dimetílico del ácido esteárico que, con una bomba, fué in-

229687



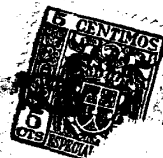
yectado hasta el tubo de contacto a razón de 0,75 a 1 litro por hora a través del precalentador calentado hasta 300°. La temperatura de hidrogenación en el tubo de contacto fué ajustada a 300°. La circulación de gas ascendió a 16 m<sup>3</sup>N/h. La presión fué mantenida a 300 atm. Después de separar el metanol aparecido, el producto de la reacción separado en régimen continuo fué depurado por destilación al vacío fraccionada. La transformación era de un 89%. 7,5 kgs. de ester no transformado fueron devueltos nuevamente a la hidrogenación. El producto de la reacción se componía de 54 kgs. de alcohol estearílico (97,3 de la teoría) de punto de ebullición de 150 a 160°/1 mm. así como de 1,2 kgs. de octadecano.

15 Ejemplo 9º.

500 grs. de sebo de buey se introdujeron en un autoclave de agitación de V 4 A junto con 60 grs. de un contacto de 40% aluminio, 40% cobre y 20% cinc, activado como explica el ejemplo 1, se les comprimió con hidrógeno hasta 200 atm. y, con calefacción simultánea, se les hidrogenó hasta 200° durante 8 horas. El producto de la hidrogenación fué hervido con metanol y filtrado desde el contacto y, después de eliminar el metanol se destiló el residuo al vacío. Con la destilación al vacío se obtuvieron 430 grs. de una mezcla de alcohol graso de punto de ebullición de 136 a 150°/1 mm.

229687

27 JUL.



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 8 de Julio de 1955, bajo el Núm. V 9169 IVa/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1º. - Procedimiento para la hidrogenación de ácidos alifáticos mono y dicarboxílicos o de sus ésteres a presiones entre 100 y 500 atm. y temperaturas entre 180º y 350º, caracterizado porque a modo de catalizadores se emplean aleaciones, decapadas con lejía, compuestas de cinc, cobre y aluminio, cuyo contenido de cinc oscila entre el 5 y 40% y, el contenido de aluminio y cobre, entre 30 y 60% cada uno.

15

229687



22. - Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque las mencionadas aleaciones se usan en forma de trozos y se puede trabajar así en régimen continuo.

5 32. - Procedimiento para la hidrogenación de ácidos alifáticos mono y dicarboxílicos o de sus ésteres.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, - 7 JUL. 1956

*Alberto de Euzkura*  
Por Euzkura