

AÑO 1957

Expediente núm. 234650



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE** INTRODUCCION

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INTRODUCCION** por diez años, en España

a favor de FURFUROL Y DERIVADOS, S.A.

....., de nacionalidad  
española domiciliado en MADRID  
calle de Conde de Peñalver ..... núm. 6

por:

« Perfeccionamientos en los procedimientos de decarbenilización de los aldehidos, principalmente del furfureol, mediante capas catalíticas fluidas ».

234660



P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N **234660**

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE DECARBONILIZACION DE LOS ALDEHIDOS, PRINCIPALMENTE DEL FURFUROL, MEDIANTE CAPAS CATALITICAS FLUIDAS", a favor de la firma española FURFUROL Y DERIVADOS, S.A., domiciliada en Madrid, "Conde de Peñalver, nº 6".

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en los procedimientos de decarbonilización de los aldehidos, principalmente del furfurool, mediante capas catalíticas fluidas.

5. En especial, la presente invención trata de la preparación de furano a partir del furfurool.

- La decarbonilización del furfurool ha sido llevada al grado industrial gracias a la patente norteamericana Nº 2.374.149, de 13 de Marzo de 1943 (a nombre de Whitman y de Du Pont de Nemours).

10. Según esta patente, el furano se obtiene haciendo pasar por la fase — vapor, y a temperaturas elevadas, una mezcla de furfurool y de agua sobre un catalizador apropiado, en principio cromita mixta de cinc y de manganeso, dando rendimientos del orden de 85 a 90%.
- 15.

234660

3 A



- Anteriormente, se preparaba el furano por pirolisis del ácido piromálico (Organic Syntheses Coll., vol. 1, pag. 269), por paso del furfurool (bien solo o bien con hidrógeno) sobre un catalizador de níquel (Rend. Acad. Lincei 15, 610 (1906)); Chem. Zentr. 1, 570 (1907); Ber. 53, 114 (1920); patente inglesa, 553.175), o sobre catalizadores metálicos diversos (patente italiana N° 421.616) o, finalmente, por paso de vapores de furfurool a través de los álcalis cáusticos fundidos o de cal sodada (J. Am. Chem. Soc. 54, 2530, 1932), pero todos estos procedimientos han demostrado ser muy costosos para pretender aplicarlos en escala industrial.

- En la preparación del furano a partir del furfurool, operando conforme a la descripción de la ya citada patente norteamericana N° 2.374.149, se encuentran ciertas dificultades de orden práctico que son, por lo demás, comunes a la mayoría de las reacciones catalíticas ejecutadas sobre capas fijas, con algunas circunstancias agravantes, además, debidas al carácter particular de la reacción y a la naturaleza del catalizador.

- Es difícil mantener una temperatura uniforme en la totalidad de la zona de catálisis. Aparte esto, es necesario quemar periódicamente los productos de condensación y de cracking que se acumulan continuamente sobre el catalizador. Esta regeneración, incluso si se controla cuidadosamente, ocasiona siempre sobrecalentamientos locales en zonas situadas fuera de los puntos de control termométrico. A las temperaturas elevadas (generalmente superiores a los 500° C.) las cromitas de cromo y de manganeso se desactivan completamente. Por consiguiente, en cada regeneración, una



224660

determinada zona del catalizador pierde inevitablemente su poder activo. De aquí se sigue que la duración útil del catalizador es limitada. A este propósito, la precitada patente norteamericana nº 2.374.149, no da in-

- 5. dicación precisa alguna; en la práctica es necesario, sin embargo, proceder a la regeneración después que el catalizador ha soportado el paso de una cantidad (en peso) de furfurool que no sobrepasa el doble de su propio peso. Mas allá de una relación

10

Kg. de furfurool

Kg. de catalizador

de 70, aproximadamente, el catalizador debe ser generalmente reemplazado por una sustancia nueva.

15.

Los inconvenientes que acabamos de enunciar se pueden suprimir, en numerosos casos, gracias al empleo de capas o lechos catalíticos fluidificados. Sin embargo, para poder aplicar convenientemente la técnica fluida a una reacción catalítica determinada, en la fase vapor, es necesario que el tiempo de contacto, o los tiempos de contacto,

20.

sobre el catalizadores, suficientes para producir la reacción, sean muy cortos. Ahora bien, en el caso de la transformación del furfurool en furano, los valores indicados por la literatura científica o por los textos de las patentes, o que se puedan estimar de acuerdo con ellos, para el tiempo

25.

de contacto, son desalentadores puesto que son del orden de varios segundos. Estudios minuciosos, así como experiencias realizadas por la firma solicitante en este dominio, han permitido, por el contrario, establecer que las reacciones de decarbonilización se producen con tiempos de contacto del

30.

orden de una fracción de segundo. Este inesperado resultado

234660 3 ABR



ha constituido un preámbulo teórico a las investigaciones que han desembocado en la aplicación, que mas adelante se describe, de la técnica fluida en la preparación del furano.

5.

El objeto de la presente invención consiste en elaborar un procedimiento operatorio que permite la realización de una unidad catalítica furfurool/furano que funciona con catalizadores sólidos apropiados, capaces de actuar sobre sustancias en fase vapor (en particular las preparadas según el procedimiento descrito en la mencionada patente norteamericana Nº 2.374.149), pero que se hallan en capas fluidas o fluidificadas. Operando así se obtienen las ventajas que se enuncian a continuación:

10.

1. El aparato presenta dimensiones reducidas con relación a los utilizados normalmente:

15.

2. En el transcurso de la producción es posible mantener la totalidad de la zona de catálisis uniformemente calentada a la temperatura óptima de reacción. Evitando un sobrecalentamiento o descensos localizados de la temperatura, se disminuye la posibilidad de reacciones secundarias.

20.

De aquí resulta un producto que tiene un grado de pureza superior (el furano obtenido por catálisis fluida, destilado, pasa enteramente entre 31-32° C., sin revelar la presencia de productos secundarios; además puede ser hidrogenado directamente a tetrahidrofurano sin ser sometido a una destilación o a un procedimiento intermedio de purificación), un aumento del rendimiento en furano (de 85-90 % a 90-93 %) y un periodo de actividad del catalizador mas prolongado antes de que sea necesario efectuar su regeneración (por lo que se refiere a la relación

25.

30.

234660<sup>3</sup>



cantidad de furfurool

cantidad de catalizador

se pasa del valor 1,7-2 a un valor de 10 a 20;

3. En el transcurso de la fase de regeneración se puede lograr una oxidación del catalizador sin que se produzcan sobrecalentamientos locales peligrosos y, por consiguiente, sin que una parte del catalizador se desactive. En efecto, la oxidación se efectúa con el catalizador fluidificado por la corriente de gas que contiene el oxígeno, mientras que es calentado uniformemente a una temperatura que no sobrepasa a la de reacción. El tiempo necesario para lograr la regeneración se encuentra sensiblemente acortado, principalmente si se la compara con el acrecentamiento del tiempo de producción y con la duración útil del catalizador, prácticamente ilimitada, según se verá claramente en la descripción siguiente relativa a algunos ejemplos de realización de la invención:
5. 10. 15.

4.-La velocidad de reacción aumenta sensiblemente por el hecho de la gran superficie del catalizador que se halla en contacto con los gases y en razón de la agitación continua a la que estos son sometidos al mismo tiempo, por otra parte, que el catalizador mismo. Así, para el valor

20.

superficie

velocidad

25. se pasa de 0,03 a 1,5-2,5 cm<sup>3</sup> de furfurool líquido por cm<sup>3</sup> de catalizador por hora.

Otros objetos de la invención se verán en el transcurso de la descripción que sigue.

Estos diferentes objetos se realizan, según la invención, gracias al paso de una mezcla de vapores de furfurool

30.

234660



y de agua, de abajo arriba, a través de una capa de catalizador sólido finamente dividido, calentado a una temperatura apropiada, en condiciones tales que el paso de los vapores mantiene el catalizador en condiciones de fluidificación.

5.

En la práctica, el catalizador está constituido por cromita mixta de cinc y de manganeso, pero puede estar constituido indiferentemente por cualquier otro catalizador sólido capaz de producir furano a partir de furfurool en la fase vapor y, en particular, por los catalizadores descritos en la referida patente norteamericana N° 2.374.149, y que se encuentran a las temperaturas indicadas en esta patente. Este catalizador en polvo se comprime en forma de tabletas utilizando una presión adecuada (el valor óptimo está comprendido entre 50 y 150 Kg./cm<sup>2</sup>).

10.

Las tabletas obtenidas así se rompen luego en pequeños trozos y se recogen por tamizado los pequeños gránulos de calibre apropiado. De esta manera se obtiene un catalizador cuya resistencia mecánica y cuya duración son satisfactorias y adecuadas para la utilización en forma de capas fluidificadas, mejorándose además estas características a medida que se utiliza el catalizador.

15.

20.

Siempre en fase fluida, se pueden utilizar catalizadores "soportados" obtenidos haciendo absorber, convenientemente por gel de sílice, porcelana porosa, etc., la parte activa del polvo. Los catalizadores soportados proporcionan, sin embargo, resultados prácticos de utilización inferiores a los que se obtienen con el catalizador en forma máxima. Esto corresponde, por lo demás, con lo que se dice en la mencionada patente norteamericana N° 2.374.149 por

25.

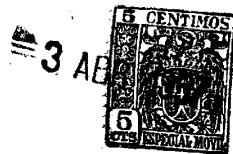
30.

234660<sup>3</sup> ABR



lo que se refiere a los catalizadores soportados utilizados en capas fijas. Los ejemplos que se presentan a continuación muestran, sin carácter limitativo, algunos modos de realización práctica de la invención.

5. EJEMPLO 12.— Se prepare un catalizador constituido por cromitas mixtas de cromo y de manganeso, haciendo precipitar la solución de los nitratos con cromato de amonio. Los cromatos se filtran, se lavan con agua destilada fría, se secan en un horno a 110° C. y después se calientan en una cápsula a 400° C.
10. El catalizador en polvo así obtenido se comprime en forma de tabletas mediante una prensa y luego se reduce a gránulos de pequeñas dimensiones.
15. Se introducen 500 cm<sup>3</sup> (50 g.) de este catalizador en un tubo vertical de acero (calentado eléctricamente), unido a una parte caldera de evaporación y luego se le reduce mediante hidrógeno a 400° C.
20. A través del catalizador calentado a 420° C., se hace pasar de abajo — arriba una mezcla total de 9 kg. de furfurool (94 moles) y 16,9 kg. de agua (940 moles) en estado de vapor. La velocidad de carga del furfurool era de 95 cm<sup>3</sup>/h. Y la del agua de 170 cm<sup>3</sup>/h. En total se han obtenido 6,2 kg. de furano (rendimiento 91,0 %), el cual se ha hidrogenado por catalisis en un autoclave, así como tetrahydrofurano, sin que haya sido previamente destilado o sometido por otra parte a un proceso de purificación.
25. En estas condiciones, la relación molar agua/furfurool es igual a 10, la relación volumen/velocidad, de 1,9 volúmenes de furfurool líquido por volumen de catalizador por hora, y el tiempo de contacto del orden de 0,2 segundos.
- 30.



234053

- El catalizador, que ha soportado en conjunto el paso de una cantidad de furfurool igual a 150 veces su propio peso, está siempre activo y presto a una utilización ulterior, en tanto que su rendimiento en furano permanece constante. En el curso de esta operación, el catalizador ha experimentado regeneraciones intermedias cada vez que se ha observado el paso de furfurool inalterado. La operación se ha efectuado enviando primeramente oxígeno, manteniendo la temperatura del catalizador al nivel de la temperatura de reacción, y enviando después hidrógeno, siempre a la misma temperatura. Los dos gases se han dirigido a través del catalizador a una velocidad calculada para mantener éste en estado fluidificado. La duración de cada regeneración intermedia no ha sobrepasado jamás de la hora.
- 5.
- 10.
15. No se ha registrado ninguna pérdida apreciable de catalizador debida a su arrastre mecánico por los productos de la reacción.
- EJEMPLO 2º. - Se ha preparado un catalizador como en el caso del Ejemplo 1º.
20. En 70 cm<sup>3</sup> de catalizador en estado finamente dividido, que corresponden a 82 g., colocados en un tubo de vidrio pìrex dispuesto verticalmente, se hacen pasar 1,660 kg. de furfurool (17,2 moles) y 3,4 kg. de agua (189 moles), en forma de mezola, a velocidad uniforme, en estado de vapores y de abajo - arriba, durante un período de unas 12 horas. El catalizador se calentaba uniformemente con electricidad hasta 420º C., aumentándose esta temperatura hasta 430º C. solamente al final del proceso operatorio. Se han obtenido 1,090 kg. de furano (rendimiento 93 %). El producto obtenido era de un color ligeramente amarillo y, en la destila-
- 25.
- 30.

234660 = 3 AB



ción, ha pasado entre 31-32° C. sin revelar la presencia de productos secundarios.

5. En las condiciones descritas arriba, la relación volumen/velocidad ha sido de 1,6 volúmenes de furfurool líquido por volumen de catalizador por hora, y el tiempo de contacto cercano a 0,3 segundos.

10. El catalizador ha soportado el paso de furfurool a razón de 22 veces su propio peso, produciendo furano 13,3 veces sin ninguna regeneración intermedia. Después de la regeneración del catalizador el grado de actividad ha vuelto al valor inicial.

EJEMPLO 3º. - Se ha preparado un catalizador soportado según el proceso siguiente:

15. Se ha triturado un plato de porcelana porosa en partes de pequeñas dimensiones que se han purificado varias veces, primero por tratamiento mediante sustancias químicas y después por calcinación con fuelle. Se ha dejado embeber los granos en el agua destilada durante algún tiempo y luego se ha tirado el excedente de agua y sobre la porcelana mojada

20. se ha añadido, a pequeñas dosis y removiendo constantemente, catalizador en polvo preparado de la forma descrita en el anterior Ejemplo 1º (sin formar, desde luego, el aglomerado por compresión y sin proceder a la confección de gránulos). Después se ha puesto el conjunto en un horno para un

25. secado o aireamiento ejecutado a 120° C. durante dos horas, aproximadamente. El catalizador obtenido de esta manera se ha separado del exceso de polvo no absorbido y se ha comprobado que este catalizador estaba constituido por un 18% de sustancia activa.

30. Vapores mixtos de agua y de furfurool (en la relación

3 ABR

234660



- molar de 15:1, aproximadamente) se han enviado de abajo arriba a través de 50 cm<sup>3</sup> de catalizador soportado finamente dividido (correspondiente a 42 g.), que contiene aproximadamente 7,8 g. de parte activa, y calentado uniformemente a 420° C. Con una relación volumen/velocidad de aproximadamente 1 (volumen de furfurool líquido por volumen de catalizador soportado, por hora) se ha obtenido furano con un rendimiento de 85%, calculado sobre el producto transformado, en tanto que un 35%, aproximadamente, del furfurool pasaba inalterado a través del catalizador.
- 5.
10. EJEMPLO 4<sup>a</sup>.— Se ha preparado un catalizador soportado de la forma siguiente:
- Se ha obtenido gel de sílice precipitándole a partir de una solución de silicato sódico. El gel se ha lavado varias veces con agua destilada hasta eliminar casi totalmente toda sustancia extraña. Al gel disperso en agua se ha añadido cromita mixta de cinc y de manganeso reducida a polvo, a razón de 25% con relación al SiO<sub>2</sub> seco. El conjunto se ha homogeneizado bien después en un molino de bolas,
- 15.
20. después se ha filtrado en un aparato centrifugo hasta sequedad; por último se ha roto la masa obtenida dejándola después secar a la temperatura ambiente. El catalizador así obtenido se ha reducido a gránulos de pequeñas dimensiones. Vapores mixtos de agua y de furfurool (relación molar aproximada 13:1) se han enviado de abajo arriba a través de 50 cm<sup>3</sup> de catalizador soportado, obtenido en la forma antes indicada, y contenido en un tubo de vidrio Pyrex. El catalizador, calentado uniformemente a 420° C., pesaba 36 g., aproximadamente, y contenía 8,18 g. de parte activa.
- 25.
30. Con una relación volumen/velocidad de, aproximadamente,

234660

3



un volumen de furfurool líquido por volumen de catalizador, por hora, se ha obtenido un rendimiento de furano de 75 %, en tanto que 40 % de furfurool se recuperaba inalterado.

N O T A

5. Hecha la descripción del presente invento, lo que se declara como no practicado ni puesto en ejecución en España, comprende las reivindicaciones siguientes:
- 1ª.- Perfeccionamientos en los procedimientos de decarbonización de los aldehidos, principalmente del furfurool, mediante capas catalíticas fluidas, caracterizados porque los vapores del aldehido a tratar y los del agua se hacen pasar de abajo arriba a través de una capa de catalizador sólido convenientemente reducido al estado de fina división y mantenido a una temperatura apropiada, en condiciones tales que el paso de los vapores mantiene al catalizador en estado fluidificado.
10. 2ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque el aldehido a tratar está constituido por furfurool.
15. 3ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque se utiliza un catalizador en estado pulverulento, soportado por sílice, porcelana porosa o cualquier otro medio apropiado, reducido a granos de grosor apropiado y aptos para prestarse a una fluidificación.
20. 4ª.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque la regeneración del catalizador se
- 25.



234660

efectúa por oxidación a una temperatura que no sobrepasa la de trabajo, haciendo pasar de abajo arriba una corriente de aire, oxígeno u otro gas que contenga oxígeno, a través del catalizador uniformemente calentado y en condiciones tales que el peso de gas mantiene a este catalizador en estado fluidificado y, sucesivamente, se le somete a reducción, a temperatura conveniente, para lo cual se hace pasar de abajo arriba una corriente de hidrógeno y asimismo en condiciones de fluidificación.

- 5.
10. 5ª.- Perfeccionamientos en los procedimientos de decarbonización de los aldehidos, principalmente del furfurool, mediante capas catalíticas fluidas.

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

Madrid, a 3 de Abril de 1957.

FURFUROOL Y DERIVADOS, S.A.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES