

252830

21 NOV. 1959

21 NOV



252830

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de THE QUALER CATS CO. PAULY, entidad norteamericana,
establecida en 617 West Main Street, Barrington, Illinois,
Estados Unidos de América, por:

UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR 2,3-DIHIROPIRANO.

Esta invención se refiere a la preparación de 2,3 dihi-
dropirano a partir de alcohol tetrahidrofurfurílico.

La presente invención proporciona un procedimiento para
obtener 2,3-dihidropirano que comprende poner en contacto alco-
5 hol tetrahidrofurfurílico en fase vapor a una temperatura
comprendida entre unos 250° C. y unos 350° C., con un catali-
zador que comprende entre 85 %, aproximadamente y 95 %, aproxi-
madamente, en peso, de dióxido de titanio y de 15 %, aproxima-
damente, a 5 %, aproximadamente, en peso, de óxido de aluminio.

10 Se conocen procedimientos en los cuales se hace pasar
alcohol tetrahidrofurfurílico en fase vapor sobre un cataliza-

25 28 30



5
10
dor de alúmina a una temperatura comprendida entre 300-300° C., para producir 66-70 % de dihidropirano. Los rendimientos, no solamente son muy inferiores a los cuantitativos sino que, además, hay que regenerar el catalizador después de 3 o 4 pasadas del alcohol tetrahidrofurfurílico. Para regenerar el catalizador, se calienta al rojo y, como consecuencia de esta temperatura elevada, hay que sacar el catalizador del aparato normalmente utilizado en la producción. Además, el alcohol tetrahidrofurfurílico que se recupera sin reaccionar, que contiene una proporción considerable del producto, contiene una impureza de punto de ebullición alto que comunica color amarillo al alcohol por reposo y lo hace inadecuado para las operaciones siguientes; si se utiliza, el rendimiento baja a 36-38 %.

15
20
Se han dado también a conocer procedimientos según los cuales se obtiene dihidropirano de un modo análogo a partir de alcohol tetrahidrofurfurílico, cuando se emplea un catalizador de óxido de titanio granular antes de alcanzar una temperatura superior a 400° C. en la producción de acroleína. Sin embargo, los catalizadores de óxido de titanio puro no son fáciles de manejar, debido a su fragilidad, y, cuando están en forma granular, no se regeneran fácilmente, como consecuencia de una distribución desigual de los alquitranes que originan ataques en el catalizador.

25
Uno de los objetos de la invención es proporcionar un procedimiento catalítico en fase vapor para producir dihidropirano con rendimientos casi cuantitativos.

30
Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento catalítico para obtener dihidropirano en el que el catalizador no es excesivamente frágil para el manejo ordinario, se regenera fácilmente, y tiene una vida relativamente prolongada.

25 28 30



gada entre las regeneraciones.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un procedimiento catalítico en el que el catalizador empleado permite la regeneración in situ a las temperaturas del reactor ordinarias.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para producir dihidropirano a partir de alcohol tetrahidrofurfurílico en el que el alcohol recuperado que ha quedado sin reaccionar contiene una cantidad de impurezas indeseables suficientemente pequeñas para permitir el reciclado y, por tanto, efectuar conversiones casi cuantitativas del alcohol en dihidropirano.

De acuerdo con la invención, estos objetos se logran poniendo en contacto alcohol tetrahidrofurfurílico en fase vapor a una temperatura comprendida entre unos 250° C., y unos 350° C., preferiblemente entre unos 280° C. y unos 330° C., con un estabilizador que contiene desde aproximadamente 85 % a aproximadamente 95 % en peso de dióxido de titanio y desde aproximadamente 15 % a aproximadamente 5 % en peso de óxido de aluminio.

En un aspecto preferido de la invención, el procedimiento es continuo y en dicho procedimiento, (1) se hace pasar el alcohol tetrahidrofurfurílico en fase vapor por una zona de reacción procurando el contacto con el catalizador y mantenida a una temperatura dentro de los límites indicados arriba, (2) los vapores del producto que salen del reactor se condensan, (3) el condensado resultante se destila para separar dihidropirano del alcohol que no ha reaccionado, y (4) el alcohol que no ha reaccionado se vuelve a la zona de reacción. Antes de entrar en la zona de reacción, el alcohol tetrahidrofurfurílico se hace pasar

25 2830



preferiblemente por una zona de vaporización donde se vaporiza el alcohol y se arrastra en un gas portador tal como nitrógeno o hidrógeno, u otro gas inerte para la reacción de que se trata. Posteriormente después de condensación de los vapores de producto que salen del reactor, el gas portador recuperado se recicla a la zona de vaporización

El dibujo que se adjunta ilustra un aspecto específico de la invención en el que el dihidropirano se produce de modo continuo y más económicamente que lo que hasta ahora era posible en esta técnica. En este aspecto, el alcohol tetrahydrofurfurílico contenido en el tanque de alimentación 10, se pasa por la tubería 11, la bomba de alimentación 12, y la tubería 13, a un vaporizador 14, que se mantiene a una temperatura comprendida entre unos 175° y unos 200° C. Al mismo tiempo, se pasa nitrógeno, hidrógeno u otro gas portador, bajo presión, contenido en el tanque 15, a través de la tubería provista de válvula 16, la tubería 17, un pre-calentador 18 y la tubería 19, al vaporizador 14. El precalentador 18 eleva la temperatura del gas portador hasta alcanzar la del vaporizador 14. El alcohol tetrahydrofurfurílico que está en el vaporizador 14 se vaporiza así y se arrastra en el gas portador, pasa por la tubería 20, por un precalentador 21, y por la tubería 22, al reactor 23, donde los vapores arrastrados atraviesan una cepa del catalizador mantenida a una temperatura comprendida entre unos 250° C. y unos 330° C. Los vapores del producto que salen del reactor 23 pasan por la tubería 24 a un condensador 25 donde se enfrían por cualquier medio corriente, tal como por ejemplo una correa de refrigeración por la que se hace circular agua fría. El condensado resultante y el gas portador pasan luego por la tubería 26 a un separador de condensado 27.

25 28 30



El gas portador se recircula a la tubería 17 del sistema arriba
descrito a través de la tubería con válvula 26, el compresor
29 y la tubería con válvula 30. El condensado líquido que es-
tá en el separador 27 se pasa por la tubería provista de vál-
vula 31 a un destilador 32, a una velocidad suficientemente
5 pequeña para mantener un cierre líquido en el separador 27.
El destilador 32 se mantiene a una temperatura suficiente pa-
ra destilar dihidropirano y agua de condensación por la tube-
ría 33 hasta un decantador 34. El dihidropirano y el agua que
están en el decantador 34 se separan en los capas de manera
10 que se puede drenar el agua y decantar el dihidropirano. El
líquido residual que queda en el destilador 32, constituido
casi por completo por alcohol tetrahidrofurfurílico que no ha
reaccionado, se saca por la tubería con válvula 35 y se retor-
na al tanque de alimentación 10 por medio de la gravedad o de
15 una bomba 36 y la tubería 37.

Durante la operación antes descrita, todas las tuberías
con válvula mencionadas están completamente abiertas o cerra-
das en el grado adecuado, que puede determinarse fácilmente
20 por los expertos en esta técnica. Todas las demás tuberías
provistas de válvula que se ilustran en el dibujo adjunto,
pero no se mencionan, están cerradas. Todo el equipo es de
hierro forjado, Las unidades 14, 18, 21 y 23 se calientan
por cualquier medio ordinario, tal como por ejemplo cañisas
de calefacción por las que se hace circular aceite calentado.
25

Cuando el catalizador contenido en el reactor 23 exige
la regeneración, se paran las bombas 12 y 36 y el compresor
29, y se cierran las tuberías con válvula 16, 26, 30 y 31.
Las restantes válvulas ilustradas se abren luego y se hace
30 funcionar el compresor de aire 38 para enviar aire a través

25 28 30



de la tubería provista de válvula 39, el precalentador 18,
la tubería 19, el vaporizador 14, la tubería 20, el precalen-
tador 21, la tubería 22, el reactor 23, la tubería 24, el con-
densador 25, la tubería 26, el separador 27 y la tubería con
5 válvula 40, sirviendo esta última como escape para los produc-
tos gaseosos de regeneración. La temperatura en el reactor 23
se mantiene preferiblemente por debajo de 500° C., y mejor aún
por debajo de unos 300° C., estrangulando la válvula en la tu-
bería provista de válvula 39.

10 También se considera la evitación de los cortes en la
producción debidos a la regeneración, disponiendo un reactor
alternativo cargado con el catalizador junto al reactor único
23. Mientras se utiliza un reactor en la producción real el
otro puede estar empleándose en la regeneración.

15 La invención se explicará además, pero sin limitarla,
por los siguientes ejemplos en los cuales las cantidades de
reaccionantes son partes en peso, a no ser que se advierta
otra cosa. Los rendimientos del producto se calculan a base
de los datos analíticos obtenidos por cromatografía en fase
20 vapor. En cada ejemplo, el catalizador empleado era una mez-
cla granulada que contenía aproximadamente 90 % en peso de
dióxido de titanio y 10 % en peso de óxido de aluminio.

EJEMPLO 1

25 Se hace pasar alcohol tetrahidrofurfurílico, vaporiza-
do y arrastrado en una corriente de nitrógeno precalentada,
por un lecho de catalizador mantenido a una temperatura de
unos 320° C. La velocidad de carga es 0,107 partes de alcohol
por parte de catalizador, por hora. El flujo de gas se mantie-
30 ne a unos 96 litros de nitrógeno, por mol de carga de alcohol,

25 28 30



71 NB

por hora. Los vapores del producto que salen del lecho catalítico se condensan y el condensado resultante se destila dando un destilado que acusa al análisis 95 % en peso de dihidropirano. La cantidad de alcohol convertida es 97 % en peso. El
5 residuo de destilación que contiene principalmente alcohol tetrahydrofurfurílico se utiliza de nuevo en operaciones posteriores sin que se observe ninguna disminución apreciable en los rendimientos ni en las conversiones. En los ensayos anteriores y en los subsiguientes, se cargaron aproximadamente 10 partes
10 de alcohol tetrahydrofurfurílico sobre una parte de catalizador antes de que se observase alguna disminución apreciable en la actividad. Cuando la actividad del catalizador había disminuido en tal grado que exigía la regeneración, se pasaba una corriente de aire sobre el catalizador a una velocidad de
15 10 litros de aire, por gramo de catalizador, por hora. La regeneración era completa en 5 horas empleando una temperatura máxima de 380° C. En regeneraciones subsiguientes, el catalizador se regeneró haciendo pasar aire a través del mismo a una
20 velocidad de 75 litros por mol de catalizador, por hora, y empleando una temperatura máxima de 395° C. Estas últimas regeneraciones se completaban en 30 minutos.

EJEMPLO 2

Se empleó un sistema análogo al descrito para el dibujo
25 que se adjunta. El alcohol tetrahydrofurfurílico se cargaba a una velocidad de 0,073 partes de alcohol por parte de catalizador, por hora. El gas portador era nitrógeno y tenía una velocidad de flujo de 138 litros por hora, por mol de alcohol cargado. El catalizador era el mismo que el empleado en el
30 Ejemplo 1. La temperatura del reactor era de unos 324° C. La

25 28 30



conversión de alcohol en producto al principio fué de 98 %, aproximadamente. El alcohol que no se había transformado se volvía al tanque de alimentación 10 según se describe para el dibujo adjunto. El rendimiento de dihidropirano para cada porción de alcohol convertido fué 95 %, aproximadamente, en peso. Después de unos 20 días de funcionamiento continuo, la velocidad de conversión bajó a 70 %, aproximadamente, en peso. El catalizador se regeneraba después in situ, calentando a temperaturas de 300-350° C., según se describe en la explicación anterior para el dibujo adjunto.

Por los ejemplos anteriores se deduce claramente que, por el procedimiento de la invención, se obtiene dihidropirano con rendimientos casi cuantitativos. El rendimiento real se aumenta más por el hecho de que el alcohol tetrahydrofurfurílico recuperado que ha quedado sin reaccionar es de tal pureza que puede reciclarse. Por otra parte, el catalizador empleado posee ventajas con relación a los catalizadores hasta ahora empleados en esta técnica, porque no es excesivamente frágil para el manejo ordinario, se regenera con facilidad y tiene una vida relativamente larga entre las regeneraciones. Otra ventaja más es que el catalizador puede regenerarse in situ a temperaturas del reactor ordinarias, con lo cual no necesita manejarse una vez que está colocado en el reactor.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 20 de Octubre de 1958, bajo el nº 770.123 se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 28 30



H O T A

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

5 1.^o.- Un procedimiento para producir 2,3-dihidropirano que comprende poner en contacto alcohol tetrahidrofurfurílico en fase vapor a una temperatura comprendida entre unos 250° C. y unos 350° C., con un catalizador que contiene aproximadamente de 65 % a 95 % en peso de dióxido de titanio y de 15 % a 10 5 %, aproximadamente, en peso, de óxido de aluminio.

2.^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicha temperatura de reacción está comprendida entre 280° C. y 330° C., aproximadamente.

3.^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 1 o la 2, en el que el catalizador contiene aproximadamente 90 % en peso de dióxido de titanio y aproximadamente 10 % en peso de óxido de aluminio.

4.^o.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20 1, 2 o 3, que comprende condensar los vapores de producto, destilar el condensado resultante para separar dihidropirano del alcohol tetrahidrofurfurílico que ha quedado sin reaccionar, y volver el alcohol que no ha reaccionado a dicha zona de reacción.

5.^o.- Un procedimiento para producir 2,3-dihidropirano 25 que consiste en hacer pasar alcohol tetrahidrofurfurílico a una zona de vaporización donde dicho alcohol es vaporizado y arrastrado con un gas portador, pasar el alcohol vaporizado y arrastrado por una zona de reacción mantenida a una temperatura comprendida entre unos 250° C. y unos 350° C. y proporcionar 30 el contacto con un catalizador que contiene desde aproxi-

25 2830



21 NOV

madamente 85 % a aproximadamente 95 % en peso de dióxido de
titánico y desde aproximadamente 15 % a aproximadamente 5 %
en peso de óxido de aluminio, condensar los vapores de produc-
to y reciclar el gas portador, destilar el condensado resul-
5 tante para separar dihidropirano del alcohol tetrahidrofurfu-
rónico que no ha reaccionado, y devolver el alcohol que no ha
reaccionado a dicha zona de vaporización.

6º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
5, en el que la zona de vaporización se mantiene a una tempe-
10 ratura comprendida entre unos 175º C, y unos 200º C.

7º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
5 o 6 en el que el gas portador es nitrógeno o hidrógeno..

8º.- Un procedimiento para producir 2,3-dihidropirano.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
15 representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que
se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina
por una sola de sus caras.

Madrid,

21 NOV. 1959

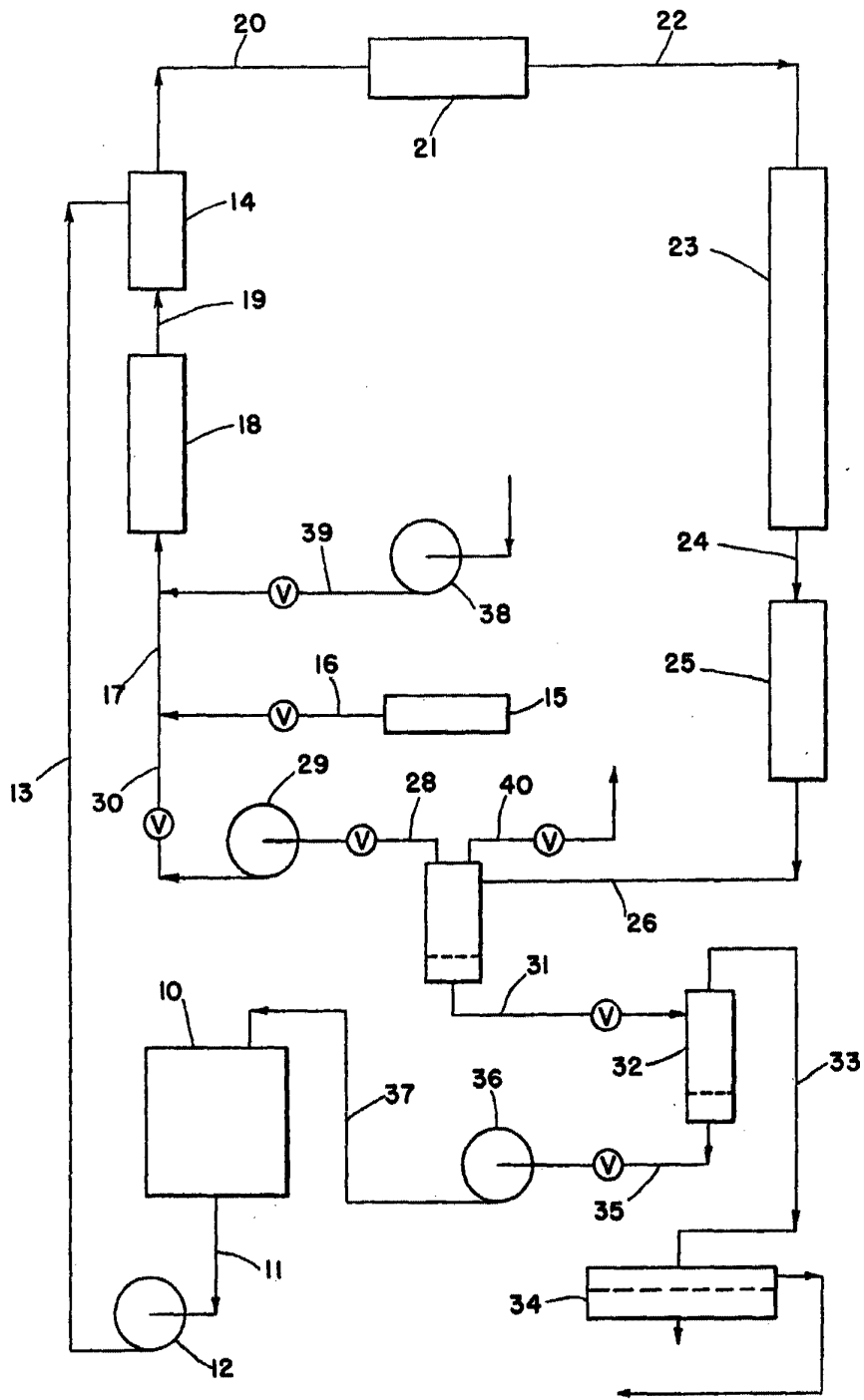
E. A.

Alberto de Elzaburu
Pot. Poder.

III/.

259930

21



Alberto de Elizabeta
Por Poder