



264675

264675

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) - Hoechst (República Federal Alemana) por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL MEJORAMIENTO DE UN CATALIZADOR QUE CONTIENE COBRE Y CROMO SOBRE GEL DE SILICE".

Memoria Descriptiva

Ya se conocen catalizadores que contienen cobre y cromo sobre gel de silice. Los mismos se emplean, por ejemplo, en la hidrogenación continua de ácidos orgánicos mono- o polibásicos en presencia de alcoholes o de sus ésteres, por el procedimiento llamado de lluvia. Además de los catalizadores llamados de Adkins, que contienen cromo y cobre en cantidades aproximadamente equimolares, se conocen también catalizadores en los cuales la proporción de cromo es muy inferior. Por la Patente francesa Nº 889.791, se conoce también ya una adición de bario o catali

264675



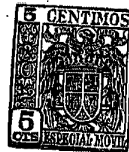
10 zadores de este tipo. Tales catalizadores sobre adecuados sopor
tes son adecuados en principio para el procedimiento de lluvia
y resisten presiones de 200 atmósferas y más, así como tempera
15 turas de 250 a 300° C. Sin embargo, su duración es muy corta e
incluso durante su vida la temperatura de reacción, para no pro
vocar empeoramiento alguno de la cifra de saponificación, tiene
que ser aumentada algo constantemente, lo cual hace aumentar la
indeseada separación de agua del alcohol y la formación, con
ella relacionada, de hidrocarburos.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden fabricarse catali
20 zadores de soporte esencialmente más activos con cobre y una pe
queña proporción de cromo empleando como soporte gel de sílice
de grandes poros, de una superficie comprendida entre 250 y
350 m²/g, y cargando éste con adecuados compuestos de cobre, de
cromo y de un metal del grupo alcalino de forma que el cataliza
25 dor acabado, una vez seco, contenga de 18 a 30% en peso de co
bre, de 0,3 a 3,5% en peso de cromo y de 0,5 a 9,0% en peso del
metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio.

Los catalizadores según la invención ofrecen sobre los ca
talizadores conocidos la decisiva ventaja de una duración aumen
30 tada en un múltiplo. Este efecto del contenido de metal alcali
no resulta absolutamente sorprendente por cuanto, en los catali
zadores conocidos de correspondiente composición que contienen
un metal alcalino-térreo, por ejemplo bario, no se observa de
modo alguno un aumento de duración digno de mención. Los tipos
35 indicados de geles de sílice de grandes poros, que, como es sa
bido, no ejercen más que un débil efecto separador de agua, han
resultado favorables para una duración óptima de los catalizado
res fabricados con ellos.

Los catalizadores según la invención se distinguen, además,
40 por su gran campo de aplicación, siendo adecuados tanto para la

264675



45

hidrogenación de diésteres cicloalifático y ésteres de ácidos dicarboxílicos como de grasas, aceites y ácidos libres en presencia de alcoholes. Los catalizadores de la invención son mucho más resistentes a los ácidos orgánicos, como ácido adípico, que los catalizadores de cobre ligeramente cromados que se conocen, lo cual es de gran importancia para su empleo práctico.

50

Una ulterior ventaja de los catalizadores de la invención está constituida por el hecho de que, a temperaturas de trabajo relativamente bajas, proporcionan rendimientos casi cuantitativos de los productos de reacción con números característicos muy buenos (número de ácido, número de saponificación, número hidroxílico), es decir que permiten la obtención de productos de excelente pureza, y en particular de un número de parafina bajo.

55

Los catalizadores de la invención se comportan de manera particularmente favorable por ejemplo en la hidrogenación catalítica continua de ácidos orgánicos mono- o polibásicos en presencia de alcoholes o de sus ésteres por el procedimiento de lluvia, durante el cual se hace llover el producto para hidrogenar, en presencia de hidrógeno, sobre el catalizador de la invención dispuesto fijo en el horno de la reacción y se capta el producto de la reacción en un recipiente de separación. Se trabaja, al hacerlo así, a temperaturas comprendidas entre 180 y 300° C, y preferiblemente entre 200 y 250° C, a presiones de hidrógeno de hasta 200 atmósferas o más. Como materias iniciales son de considerar: ésteres superiores de ácidos grasos, de origen vegetal o animal, como aceite de coco, aceite de palmito, aceite de ricino, aceite de esperma de ballena o aceite de olivas; ésteres de ácidos grasos de bajo peso molecular y éste

60

65

264375



70 res obtenidos sintéticamente de ácidos dicarboxílicos, como éster
dibutílico de ácido hexahidrotereftálico, éster dietilhexílico de
ácido adipico o éster dibutílico de ácido sebácico; ácidos carbo
xilicos o dicarboxílicos libres en presencia de alcoholes en exce
so, como ácido adipico con etanol o hexandiol 1,6. Se obtienen
75 entonces como productos finales los alcoholes correspondientes a
los ácidos. Los productos de hidrogenación de ellos obtenidos me
diante catalizadores según la invención, en forma de alcoholes
mono- o polivalentes, resultan de gran pureza y constituyen valio
sos productos intermedios.

80 Ejemplo 1

Se empapa de una solución amoniacal de carbonato cúprico bá
sico, que contiene además bicarbonato amonico, anhídrido de ácido
crómico e hidróxido potásico, un gel de sílice de una superficie
activa de 300 m²/g hasta que el catalizador acabado, después del
85 secado realizado de manera corriente, contiene según el análisis
un 26,60% en peso de Cu, 0,66% en peso de Cr y 0,97% en peso de
K.

Para la introducción del cromo son a veces adecuados, por
ejemplo, también los cromatos y bicromatos de los álcalis corres
90 pondientes. Para la introducción del metal alcalino son además
también adecuados, por ejemplo, hidróxido sódico o los carbonatos
y bicarbonatos de los metales alcalinos, siendo de considerar
como tales, preferiblemente, el sodio y el potasio debido a su
fácil disponibilidad. Las cantidades porcentuales de las sales
95 en la solución de imbibición pueden ser variadas dentro de lími
tes tan amplios que se obtienen catalizadores con contenidos de
metal comprendidos dentro de los límites indicados en la memoria.
La imbibición puede realizarse, por ejemplo, entre 10 y 70° C.
Luego, se reduce el catalizador con hidrógeno a 200 hasta 250° C,



364675

100 pudiéndose entonces emplear directamente para la hidrogenación.

Ejemplo 2

105 Sobre 750 partes en volumen del catalizador obtenido según el Ejemplo 1, calentado a una temperatura de 238 - 247° C, se dejan caer en lluvia, cada hora, 75 partes en peso de aceite de esperma de ballena purificado a una presión de 200 atmósferas, en presencia de 200.000 partes en volumen de hidrógeno (medidas a presión normal). Para liberar la mezcla que sale de alcoholes grasos saturados de los productos de desintegración de la glicerina, se hierve con agua, teniendo entonces el número OH 220 y 110 el número de saponificación 0,9.

Al seguir en tratamiento durante 4 semanas sin interrupción el catalizador conserva toda su eficacia. El rendimiento de la reacción de hidrogenación es casi cuantitativo.

Ejemplo 3

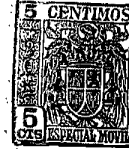
115 Sobre 750 cm³ del catalizador obtenido según el Ejemplo 1 y calentado a 228 - 238° C, se hacen caer en lluvia cada hora de 73 a 110 partes en peso de aceite de coco a una presión de 300 atmósferas, en presencia de 200.000 partes en volumen de hidrógeno (medidas a presión normal). Después de purificar con agua hirviendo, el alcohol de coco que sale tiene el número hidroxílico 293 y el número saponificación 0,7. Cuando, a las 5 semanas, se interrumpe la hidrogenación, el catalizador sigue suministrando un producto igualmente bueno.

125 El mismo resultado favorable se consigue si, en lugar de aceite de coco, se elabora aceite de palmiste.

Ejemplo 4

Sobre 710 partes en volumen del catalizador obtenido según el Ejemplo 1 y calentado a 227 - 238° C, se dejan caer en lluvia, a una presión de 200 a 300 atmósferas y en presencia de

264015



130 200.000 partes en volumen de hidrógeno (medidas a presión normal), de 71 a 140 partes en peso de aceite de ricino refinado. Después de la purificación corriente efectuada para eliminar los productos de desintegración de la glicerina, se obtiene un octadecandiol cuyo número hidroxílico es 364 (teóricamente 396) y cuyo número de saponificación es 2,3. También aquí, el catalizador tiene una vida de varias semanas.

Ejemplo 5

140 Sobre 750 partes en volumen del catalizador obtenido según el Ejemplo 1 y calentado a una temperatura de 210° C, se hacen caer en lluvia, a una presión de 200 atmósferas, 75 partes en peso cada hora de éster dibutílico de ácido hexahidrotereftálico, en presencia de 200.000 partes en volumen de hidrógeno (medidas a presión normal).

145 En la destilación fraccionada del producto de reacción que sale, se obtiene, con un rendimiento del 95% de la teoría, 1,4-dimetilolciclohexano de punto de ebullición 168 a 169° C, número hidroxílico 770 (teóricamente 779,2) y número de saponificación 1.

150 Después de varias semanas de servicio continuo, el catalizador sigue completamente activo.

Ejemplo 6

155 Sobre 710 partes en volumen del catalizador obtenido según el Ejemplo 1 y calentado a 215 - 222° C, se hacen caer en lluvia cada hora, a una presión de 200 atmósferas, 71 partes en peso de éster dietilhexílico de ácido adípico en presencia de 200.000 partes en volumen de hidrógeno (medidas a presión normal), obteniéndose previa separación del hexanol etílico, con un rendimiento del 94,5% de la teoría, hexandiol-1,6, de punto de ebullición

264675



160 148 $\frac{1}{2}$ C. a. 10 mm Hg, número hidroxílico 928 (teóricamente 950,8) y número de saponificación 2. Después de 4 semanas de servicio continuo, el catalizador sigue poseyendo toda su eficacia.

Ejemplo 7

165 Sobre 710 partes en volumen del catalizador obtenido según el Ejemplo 1 y calentado a 220 - 225 $\frac{1}{2}$ C, se hacen caer en lluvia, a una presión de 200 atmósferas, 71 partes en peso de éster dibu-
170 tílico de ácido sebácico, en presencia de 200.000 partes en volumen de hidrógeno (medidas a presión normal), obteniéndose después de la destilación del butanol, con un rendimiento del 96% de la teoría, decandiol-1,10 de punto de ebullición 182 $\frac{1}{2}$ C a 10 mm de Hg, número hidroxílico 641 (teóricamente 644,8) y número de saponificación 3. Después de varias semanas de servicio, el catalizador sigue aún completamente activo.

Ejemplo 8

175 Sobre 740 partes en volumen del catalizador obtenido según el Ejemplo 1 y calentado a 233 - 236 $\frac{1}{2}$ C, se hacen caer en lluvia cada hora a una presión de 200 atmósferas, 74 partes en peso de una solución saturada a 30 $\frac{1}{2}$ C constituida por 552 partes en peso de ácido adípico y 3.448 partes en peso de etanol, en presencia de 200.000 partes en volumen de hidrógeno (medidas a presión normal), se destila el etanol del producto de reacción que sale y se obtiene hexandiol-1,6 cuyo número hidroxílico es 940 (teóricamente 951) y número de saponificación 3,7.

185 Se elabora de la misma manera, a 245 $\frac{1}{2}$ C, una solución saturada a 80 $\frac{1}{2}$ C de 748 partes en peso de ácido adípico en 3.252 partes en peso de hexandiol-1,6 y se obtiene un producto de reacción cuya cantidad principal revela un número hidroxílico de 946 (teóricamente 951) y un número de saponificación de 0.



264675

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 9 de Febrero de 1.960, bajo el número F 30 492 IV b/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

=====

- 1). Procedimiento para la obtención de un catalizador mejorado de cobre y cromo sobre gel de sílice para hidrogenaciones catalíticas, caracterizado por empararse un gel de sílice de grandes poros y de una superficie activa de 250 a 350 m²/g con cantidades tales de compuestos de cobre, cromo y metales alcalinos que el catalizador acabado, una vez seco, contiene un 18 a 30% en peso de cobre, un 0,3 a 3,5% en peso de cromo y un 0,5 a 9,0% en peso de un metal alcalino, especialmente sodio o potasio.
- 2). PROCEDIMIENTO PARA EL MEJORAMIENTO DE UN CATALIZADOR QUE CONTIENE COBRE Y CROMO SOBRE GEL DE SILICE.

Esta Memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 6 de Febrero de 1.961

baer