

305800

45 NOV 1954

P.- 27.809

P 2287 Sp



1954

30 5863

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,
La Haya, Holanda, por:

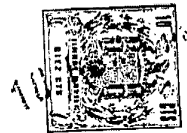
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DIMETIL FURANO"

Esta invención se refiere a la preparación de dimetil furano.

El dimetil furano ha resultado ser valioso como disolvente general para varios materiales orgánicos.

5 Se ha descubierto que el dimetil furano puede ser preparado por conversión catalítica de óxido de mesitilo a dimetil furano, en presencia de oxígeno o de un óxido de azufre y un catalizador adecuado, a una temperatura por encima de los 300°C.

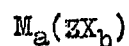
10 El óxido de mesitilo es un material muy conocido, que



uede ser preparado por varios métodos muy conocidos. Se obtiene por condensación de un material relativamente barato y fácilmente asequible, a saber la acetona, en presencia de un ácido fuerte, tal como H_2SO_4 ó HCl concentrados. En esta reacción, dos moles de acetona proporcionan directamente óxido de mesitilo. Otro método es la condensación de dos moles de acetona en presencia de un hidróxido de metal alcalino, hidróxido cálcico o hidróxido bórico, para proporcionar diacetona alcohol (4-metil-4-pentanol-2-ona) el cual es deshidratado seguidamente por calentamiento en presencia de pequeñas cantidades de iodo o de un ácido, para dar óxido de mesitilo. Para preparar el óxido de mesitilo que ha de ser utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden usar cualquiera de estos métodos, así como otros métodos. El óxido de mesitilo es también asequible comercialmente.

De acuerdo con la invención, se prepara dimetil furano por calentamiento de una mezcla de óxido de mesitilo con oxígeno o con un óxido de azufre a una temperatura por encima de los $300^{\circ}C$, en presencia de cierto catalizador. El mecanismo mediante el cual actúan tanto el oxígeno como el óxido de azufre, en la conversión catalítica de óxido de mesitilo a dimetil furano, no se conoce con certeza ahora.

Los compuestos que pueden ser utilizados como catalizadores en el procedimiento de esta invención, están representados por la fórmula siguiente:



en la cual M representa cobalto o bismuto,

30



Z representa uno de los metales cromo, molibdeno y tungsteno del Grupo VI A de la Tabla Periódica, o fósforo,

X representa oxígeno o azufre,

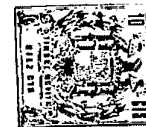
5 a es similar a cero ó uno,

b es similar a 2, 3 ó 4,

siempre que cuando Z es fósforo, X sea oxígeno, y cuando a es cero, Z sea uno de dichos metales del Grupo VI A. De los catalizadores representados por la fórmula precedente, se da preferencia a aquellos en los que Z es fósforo, tungsteno o molibdeno. Ejemplos específicos de los catalizadores que caen dentro de la fórmula general indicada arriba, comprenden molibdato de bismuto, tungstato de bismuto, molibdato de cobalto, fosfato de bismuto, fosfato de cobalto, óxido de cromo, óxido de molibdeno, óxido tungstico y disulfuro de molibdeno. Un catalizador particularmente eficaz es el molibdato de bismuto. Otro catalizador utilizable en la conversión de óxido de mesitilo de acuerdo con esta invención, que no está comprendido en los representados por la fórmula general arriba indicada, es el óxido de vanadio.

Los catalizadores mencionados arriba pueden ser preparados como se expone brevemente en los siguientes ejemplos ilustrativos.

Los molibdatos o tungstatos de cobalto o bismuto pueden ser preparados, por ejemplo, por adición de una solución acuosa de una sal de cobalto o bismuto, tal como nitrato, cloruro o acetato, a una solución de tungstato o molibdato solubles que se mantiene cerca del punto neutro o en el lado alcalino. Con frecuencia, se utiliza una solución de tungstato o molibdato de amonio. El precipitado resultante se en-



vejece, se lava, se seca y se granula.

El catalizador de fosfato de cobalto o bismuto puede ser preparado por adición de una solución de la sal metálica a una solución de fosfato soluble que se mantiene a un
5 pH de aproximadamente 6 ó superior. En el procedimiento alternativo, se puede añadir una solución acuosa de sal metálica y ácido fosfórico a una solución acuosa de un álcali, tal como hidróxido amónico. Son adecuadas las sales metálicas tales como, por ejemplo, cloruros, acetatos y nitra-
10 tos. El fosfato puede ser fosfato disódico, fosfato trisódico, fosfato dipotásico o fosfato diamónico.

De interés particular es el disulfuro de molibdeno, el cual puede ser obtenido de fuentes naturales, tales como molibdenita, o por la reacción muy conocida del azufre o del
15 sulfuro de nitrógeno sobre un óxido de molibdeno.

No se trata de limitar esta invención a ninguna fuente ni método particular de preparación de los catalizadores. Los métodos de preparar los catalizadores indicados aquí, son simplemente ilustrativos y se pueden utilizar cualesquiera
20 otros métodos adecuados para obtener el material catalítico utilizado en el procedimiento de esta invención.

Los catalizadores descritos arriba pueden ser utilizados sólo o mezclados con un soporte relativamente inerte, tal como alúmina, sílice, asbesto, tierra de diatomeas y piedra
25 pómez, o impregnados en éstos. El material catalítico puede estar presente en la zona de reacción en forma de lecho fijo o de lecho fluidificado.

Cuando se emplea oxígeno en la reacción, este puede ser introducido en mezclas con gases inertes que no afectarán
30 de manera perjudicial a la reacción, tales como, por ejemplo,



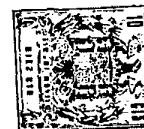
nitrógeno y dióxido de carbono, como se encuentran en el
aire atmosférico. Se puede utilizar el aire mismo. Los ma-
teriales que liberan oxígeno en la zona de reacción pueden
ser utilizados también como fuente de oxígeno. Un ejemplo
5 de este tipo de material es un peróxido orgánico o peróxido
de hidrógeno.

Quando se utiliza un óxido de azufre, éste está, pre-
feriblemente, en forma de dióxido de azufre. El dióxido de
azufre puede ser introducido en la zona de reacción en es-
10 tado libre, o bien puede ser introducido en estado combina-
do, por ejemplo, como hidrato. El hidrato se descompondrá
a la temperatura de reacción para liberar dióxido de azu-
fre. Los óxidos de azufre pueden ser empleados también en
forma de una mezcla gaseosa con otros gases o vapores que
15 no afecten a la conversión de óxido de mesitilo en dimetil
furano. Ejemplos de tales gases son oxígeno, nitrógeno y
dióxido de carbono.

La conversión de óxido de mesitilo en dimetil furano
puede ser realizada a una temperatura entre 300°C y 700°C.
20 A temperaturas inferiores a 300°C, los rendimientos de di-
metil furano no son satisfactorios. Los mejores resultados
se obtienen a una temperatura de reacción de alrededor de
500°C.

Las presiones dentro de la zona de reacción no son
25 críticas y la reacción transcurre bien a la presión atmos-
férica, aunque se pueden utilizar presiones superiores o
inferiores.

La reacción tiene lugar en un recipiente que está equi-
pado en un extremo con medios para introducir oxígeno o dió-
30 xido de azufre y óxido de mesitilo. El óxido de mesitilo



puede ser precalentado hasta su estado de vapor, y preferiblemente, hasta una temperatura por encima de los 300°C que corresponde a la temperatura de la zona de reacción, mezclándolo en fase gaseosa con el oxígeno o el óxido de azufre que han sido precalentados de manera similar. Esta mezcla gaseosa puede ser introducida seguidamente, en la zona de reacción. Alternativamente, el óxido de mesitilo puede ser colocado en la zona de reacción en forma de líquido que será evaporado instantáneamente en su fase de vapor a la temperatura de la zona de reacción. El recipiente de reacción puede ser calentado adecuadamente por medios externos.

El recipiente de reacción está provisto, también, de medios para separar los productos de reacción de la zona de reacción. Los productos estarán en fase de vapor a la temperatura de la reacción y pueden ser separados por enfriamiento y condensación. La mayoría de los materiales producidos por la reacción comprenden dimetil furano, dióxido de carbono y monóxido de carbono, formándose una pequeña cantidad de metil furfural. Cuando se utiliza dióxido de azufre en lugar de oxígeno para la conversión de óxido de mesitilo en dimetil furano, se forma dimetil tiofeno en pequeñas cantidades, mientras que algo del dióxido de carbono producido será reemplazado por disulfuro de carbono.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más el procedimiento de esta invención como se ha indicado.

EJEMPLO I : Catalizador de molibdato de bismuto

Se hicieron pasar mezclas de óxido de mesitilo y



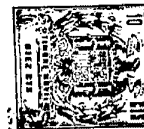
óxigeno (aire) sobre un catalizador de molibdato de bismuto a una temperatura de 350°C a 500°C, a velocidades especiales horarias totales de gas (GHSV) entre 1.190 y 18.900 (GHSV = volúmenes de gas a la presión y temperaturas normales/volumen de catalizador/hora)

TABLA I

	Temperatura °C	GHSV	Presión parcial, atmósferas Óxido de mesitilo	O ₂	Conversión % de óxido de mesiti- lo	Selectividad, % Dimetilfurano
10	400	1,300	0,18	0,12	60	15
	420	2,300	0,19	0,03	49	29
	420	1,430	0,16	0,21	93	10
	420	1,280	0,18	0,12	73	19
15	420	1,190	0,19	0,05	70	22
	450	18,900	0,17	0,13	73	59
	450	18,300	0,18	0,10	61	61
	450	9,900	0,15	0,24	95	21
	450	9,700	0,17	0,14	75	48
20	450	8,100	0,19	0,07	51	54
	450	1,280	0,18	0,12	87	27
	500	18,900	0,17	0,13	92	43
	500	17,700	0,19	0,07	94	41
	500	18,900	0,17	0,13	37	77
25	500	13,400	0,16	0,18	61	61

EJEMPLO II: Catalizador de tungstato de bismuto

Se hizo pasar una mezcla de óxido de mesitilo y oxígeno sobre tungstato de bismuto a temperaturas elevadas y a



las velocidades que se indican en la siguiente tabla.

TABLA II

Temperatura, °C	GHSV	Presión parcial, atmósferas		Conversión, % de óxido de mesitilo	Selectividad, % <u>Dimetil furano</u>
		Oxido de mesitilo	O ₂		
452	1,800	0,17	0,17	28	21
498	3,600	0,17	0,17	33	35
546	5,400	0,17	0,17	38	45
597	7,200	0,17	0,17	50	52

EJEMPLO III: Catalizador de molibdato de cobalto.

15

Se hizo pasar una mezcla de óxido de mesitilo y oxígeno sobre molibdato de cobalto en las condiciones de reacción que se indican en la siguiente tabla:

TABLA III

20

Temperatura, °C	GHSV	Presión parcial, atmósferas		Conversión, % de óxido de mesitilo	Selectividad, % <u>Dimetil furano</u>
		Oxido de mesitilo	O ₂		
406	1,800	0,17	0,17	21	19
454	1,800	0,17	0,17	27	12
490	3,600	0,17	0,17	27	24
505	5,400	0,17	0,17	28	32
548	9,000	0,17	0,17	30	42
600	9,000	0,17	0,17	46	55
655	9,000	0,17	0,17	68	52

30 5003



EJEMPLO IV: Catalizador de fosfato de bismuto

5 Se hizo pasar una mezcla de óxido de mesitilo y oxígeno sobre fosfato de bismuto en las condiciones de reacción que se indican en la Tabla IV a continuación:

TABLA IV

10

Temperatura, °C	GHSV	Presión parcial, atmósferas		Conversión % de óxido de mesitilo	Selectividad, % Dimetil furano
		Oxido de mesitilo	O ₂		
452	1,800	0,17	0,17	31	28
502	2,100	0,14	0,29	59	14
550	4,200	0,14	0,29	60	31
600	4,200	0,14	0,29	76	31

15

EJEMPLO V: Oxido de vanadio

20 Se hizo pasar una mezcla de óxido de mesitilo y oxígeno sobre un catalizador de V₂O₅ mezclado con sílice en las condiciones expuestas en la siguiente tabla.

3. 5803

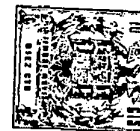


TABLA V

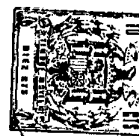
	Temperatura, °C	GHSV	Presión parcial, atmósferas		Conversión, % de óxido de mesitilo	Selectividad, % Dimetil furano
			Oxido de mesitilo	O ₂		
5	418	1,800	0,17	0,17	22	19
	480	3,600	0,17	0,17	22	38
	585	9,000	0,17	0,17	33	55
	515	15,600	0,15	0,23	38	32
10	555	16,800	0,14	0,29	55	33
	608	16,800	0,14	0,29	73	35

EJEMPLO VI: Disulfuro de molibdeno

15 Se hizo pasar una mezcla de óxido de mesitilo y dióxido de azufre sobre disulfuro de molibdeno en las condiciones indicadas en la Tabla VI:

TABLA VI

	Temperatura, °C	GHSV	Conversión, % de óxido de mesitilo	Selectividad, % Dimetil furano
20	450	650	22	62
	540	220	45	60
	500	550	51	68
25	550	680	30	79
	550	230	47	79
	600	430	58	66
	600	680	22	73



Cada una de las reacciones indicadas en los ejemplos arriba mencionados, fueron realizadas a la presión atmosférica. Las proporciones relativas de oxígeno u óxido de azufre y óxido de mesitilo no son esenciales, y pueden ser variadas para obtener el rendimiento deseado de dimetil furano de acuerdo con el catalizador y las condiciones de reacción particulares que se utilicen, tales como temperatura y velocidad espacial horaria de gas. De los ejemplos puede verse que la conversión de óxido de mesitilo cuando se utiliza oxígeno, transcurre a una velocidad significativamente más rápida que cuando se utiliza dióxido de azufre (obsérvense los valores de GHSV).

Cuando se usa dióxido de azufre en el procedimiento, puede resultar necesario eliminar periódicamente los depósitos carbonosos que se forman sobre el catalizador y que afectan su actividad. Este depósito puede ser eliminado del catalizador por calcinación con oxígeno a temperaturas elevadas. Cuando se utiliza oxígeno en la reacción en lugar de dióxido de azufre, la regeneración del catalizador no es generalmente necesaria puesto que no se acumulan esencialmente depósitos de coque.

El sulfuro de hidrógeno es uno de los productos formados cuando se utiliza como reaccionante el dióxido de azufre. Este sulfuro de hidrógeno puede ser dirigido a un recipiente separado en el que puede ser oxidado a dióxido de azufre que puede ser reciclado a la zona de reacción.

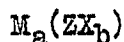
Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 12 de Noviembre de 1963, bajo el número 323.142, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



- N O T A -

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

10 1º.- Un procedimiento para preparar dimetil furano, que comprende calentar una mezcla de óxido de mesitilo con oxígeno o con un óxido de azufre, a una temperatura por encima de los 300°C, en presencia de un compuesto que tiene la fórmula



en la que M representa cobalto o bismuto

15 Z representa uno de los metales cromo, molibdeno y tungsteno del Grupo VI A de la Tabla Periódica, o fósforo

X representa oxígeno o azufre,

a es similar a cero o uno,

b es similar a 2, 3 ó 4,

20 siempre que cuando Z es fósforo, X sea oxígeno, y cuando a es cero, Z sea un metal del grupo VI A de la Tabla Periódica, u óxido de vanadio como catalizador.

25 2º.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en el cual en la fórmula indicada en el punto 1, Z representa fósforo, tungsteno o milibdeno.

3º.- Un procedimiento como se reivindica en los puntos 1 ó 2, en el que se utiliza como catalizador, molibdato de bismuto o disulfuro de molibdeno.

30 4º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que el catalizador se utiliza



sólo o mezclado con un soporte relativamente inerte, o impregnado en él.

5 5º.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 4, en el cual el soporte del catalizador es alúmina, sílice, asbesto, tierra de diatomeas o piedra pómez.

6º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual el material catalítico está presente en la zona de reacción en forma de lecho fijo o de lecho fluidificado.

10 7º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual cuando se utiliza oxígeno, éste se utiliza sólo o mezclado con uno o más gases inertes.

15 8º.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 7, en el cual se utiliza como gas inerte, nitrógeno o dióxido de carbono o una mezcla de estos gases.

9º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual se utiliza un material que libera oxígeno en la zona de reacción.

20 10º.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 9, en el cual se utiliza un peróxido orgánico o peróxido de hidrógeno.

11º.- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual cuando se utiliza un óxido de azufre, éste está en forma de dióxido de azufre.

25 12º.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 11, en el cual el dióxido de azufre se utiliza en estado libre.

30 13º.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 11, en el cual el dióxido de azufre se utiliza en forma de un hidrato.

3 5803



14^a.-- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 6, en el cual cuando se utiliza un óxido de azufre, éste se mezcla con otros gases o vapores que no afectan a la conversión del óxido de mesitilo en dimetil furano.

5

15^a.-- Un procedimiento como se reivindica en el punto 14, en el cual el óxido de azufre se mezcla con oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono o con una mezcla de estos gases.

16^a.-- Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 15, en el cual la conversión de óxido de mesitilo a dimetil furano se realiza a una temperatura entre 300°C y 700°C.

10

17^a.-- Un procedimiento como se reivindica en el punto 16, en el cual la temperatura de reacción es de alrededor de 500°C.

15

18^a.-- Un procedimiento para preparar dimetil furano.

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

20

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

3 5863

AVS. M. D.