

310157

5 MAR 1965

P-28.453

W 36340 (Wa 6403)



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 WACKER CHEMIE GMBH, entidad alemana, establecida en Prinzregentenstrasse 22, Munich, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ALDEHIDOS ALIFATICOS SATURADOS"

=====

En los procedimientos conocidos para la fabricación de aldehidos alifáticos saturados, por hidrogenación selectiva de los correspondientes aldehidos insaturados se pueden lograr, con catalizadores de base de cobre, sólomente grados de transformación relativamente bajos. Así, por ejemplo, se obtiene a partir de aldehido crotonico, por hidrogenación en fase vapor con cobre como catalizador, un aldehido butirico bruto con 70% de aldehido butírico como máximo y aproximadamente 20% de aldehido crotonico. Aquí el aldehido crotonico no reaccionado e impurificado ya no puede ser vuelto a conducir al proceso a

5

10



causa de un perjuicio demasiado fuerte del período de vida del contacto.

5 Tampoco los procedimientos para la obtención de aldehidos alifáticos saturados por deshidrogenación de los alcoholes correspondientes por medio de catalizadores de cobre alcanzan grados de transformación más elevados y tienen adicionalmente la desventaja de que, en la separación por destilación de los productos de reacción, forman fácilmente acetales, por causa del alto contenido en alcohol, con lo  
10 que aparece una nueva pérdida.

Además el empleo de contactos de níquel para la hidrogenación parcial de aldehidos alifáticos insaturados trae también consigo sólomente grados de transformación insuficientes, cuya acción sin embargo es favorecida más, en parte,  
15 por medio de diversas adiciones, por ejemplo de iones cobre y sulfato. Así, en un procedimiento para la fabricación de aldehido butírico con un contacto de níquel y con adición de iones cobre y sulfato, se logra un grado máximo de transformación de 86,5%. También por medio de catalizadores de níquel parcialmente reducidos se puede obtener sólomente un  
20 aldehido butírico bruto al 84%.

Otro procedimiento para la fabricación de aldehido butírico, que utiliza un catalizador, que se obtiene por impregnación de óxido de níquel con sales de litio o sodio y  
25 subsiguiente calcinación a 1.000°C aproximadamente, proporciona sólomente un aldehido butírico en bruto al 87-88%.

Han sido empleados también catalizadores de níquel para la hidrogenación selectiva en fase fluida de butindiol a butendiol, que son sin embargo muy poco selectivos y producen una sobrehidrogenación a butandiol. Catalizadores en-  
30

310157



venenados o desactivados producen sin embargo sólomente velocidades limitadas de reacción y poseen una consistencia relativamente corta.

5 En la utilización de catalizadores de paladio aparecen en la fase líquida muy fácilmente reacciones secundarias, tales como por ejemplo isomerización, resinificación, y disociación en productos gaseosos. Los contactos de paladio, provistos de cobre, para la hidrogenación selectiva de compuestos orgánicos en fase líquida tienen, en contraposición con la catalisis en fase vapor, la desventaja de que se debe trabajar bajo presión y de que además aparece el problema de la separación del catalizador desde la mezcla de reacción.

15 También con las desventajas de la hidrogenación en fase líquida bajo presión trabaja un procedimiento para la hidrogenación de ácidos orgánicos en los alcoholes correspondientes. El catalizador envenenado con azufre es fabricado por sinterización de los óxidos de metales de los grupos IB, VII y VIII a temperaturas relativamente altas de 20 800 - 1.400°C.

Se ha encontrado finalmente un procedimiento para la fabricación de aldehidos alifáticos saturados por hidrogenación catalítica selectiva de aldehidos alifáticos insaturados con catalizadores de níquel, en fase vapor y a la presión normal. El procedimiento está caracterizado por que éstos catalizadores contienen aditivos sulfídicos y/o azufre elemental y/o compuestos de azufre reducibles bajo las condiciones de reacción, en una concentración de 5-30% en peso, referido al níquel metálico.

30 Mientras que con catalizadores de níquel, sin aditi-



vos, se disocia hasta un 10% del aldehido empleado en monoxido de carbono y productos orgánicos secundarios volátiles, y con contactos de niquel provistos de metal esta disociación desciende apenas por debajo de 3-4%, con el procedimiento según el invento es posible disminuir ésta hasta --  
5 0,2-1%, referido al aldehido insaturado empleado. Esta circunstancia es de importancia técnica ya que los productos gaseosos de disociación están perdidos para el proceso.

Por otra parte, con el procedimiento según el invento se limita el envenenamiento del catalizador por el monoxido de carbono, que actúa como veneno de catalizador, hasta una cantidad mínima. Aquí se puede tratar de un envenenamiento reversible por monoxido de carbono absorbido, que pasa entonces a uno irreversible por causa de la variación de la estructura del catalizador por medio del niquel-carbonilo formado en el intermedio, y con ello se perjudica fuertemente el período de vida del catalizador.  
10  
15

Además hay que indicar a este respecto, que con la separación de los productos de disociación desde el proceso conducido con gas en circuito cerrado, se pierden considerables cantidades de hidrógeno, lo cual se disminuye con el procedimiento según el invento hasta una parte aceptable de manera técnica y económica.  
20

Por otra parte, por el envenenamiento parcial del catalizador de niquel se puede elevar esencialmente el rendimiento en aldehido saturado, es decir, que la selectividad del contacto es aumentada considerablemente. Además el catalizador se caracteriza por una forma de fabricación muy sencilla y por un alto período de vida. También, la formación de productos secundarios perjudiciales, especialmente  
25  
30

310157



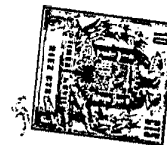
de alcoholes insaturados, tal como aparece, entre otros, con catalizadores de cobre, es casi igual a cero.

5 La hidrogenación parcial en fase vapor de aldehidos alifáticos insaturados con los catalizadores según el invento se lleva a cabo bajo presión normal, entre 140 - 250°C.

10 Se obtiene el contacto cuando se mezcla de forma homogénea óxido de níquel y/o carbonato básico de níquel con 30%, como máximo, de azufre, referido al níquel metálico, que procede de un compuesto de azufre o es añadido en forma elemental, y se añade, juntamente con Kieselgur, con utilización de vidrio soluble como aglutinante, sobre piedra pómez. El contacto es reducido en corriente de hidrógeno a 100-250°C.

15 Los sulfuros pueden ser añadidos también directamente, o pueden ser precipitados sobre el contacto con la cantidad correspondiente de sulfuro de hidrógeno.

20 El procedimiento se ejecuta como sigue: el aldehido insaturado es alimentado con una bomba dosificadora en un evaporador calentado con aceite y es conducido, con 4 a 20 veces la cantidad de hidrógeno preciso teóricamente, a través del lecho sólido cargado con catalizador (dos litros de volumen de contacto) o a través de una capa fluidificada. El primero consiste en un tubo de hierro de 1 metro  
25 de largo y un diámetro de 50 mm., y en una camisa de caldeo. Un termostato de alta temperatura con carga de aceite regula la temperatura en el reactor. La mezcla gaseosa que abandona el horno es liberada, en un refrigerador de agua y en dos refrigeradores de metanol-hielo seco, de los  
30 productos de reacción, y vuelve como hidrógeno de retorno,



después de completarse con hidrógeno fresco, a través de un ventilador, a los aparatos.

5 EJEMPLO 1 (sin aditivo selectivizador): Un catalizador con un contenido en níquel de 3% en peso sobre un soporte de piedra pómez-Kieselgur produce, con una carga de 150 ml. de aldehído crotonico y 300 litros de hidrógeno/litro de contacto y hora, a 200°C, un producto bruto con 82,5% de aldehído butírico, 2% de aldehído crotonico y 15,5% de butanol. La disociación en monóxido de carbono y en hidrocarburos con 3 átomos de carbono supone aproximadamente 8% del producto.

10

EJEMPLO 2: Un catalizador consistente en 5,5% en peso de níquel y 10% en peso de azufre en forma de sulfuro (referido al níquel metálico) sobre un soporte de piedra pómez-Kieselgur produce, con una carga de 150 ml. de aldehído crotonico y 200 litros de hidrógeno/litro de contacto y hora, a 200°C un producto bruto con 96% de aldehído butírico, 1,5% de aldehído crotonico y el resto butanol. La disociación es de 0,3% del producto.

15

20

EJEMPLO 3: Un catalizador consistente en 3% en peso de níquel y 20% en peso de azufre elemental (referido al níquel metálico) sobre un soporte de piedra pómez-Kieselgur produce, con una carga de 150 ml. de aldehído crotonico y 300 litros de hidrógeno/litro de contacto y hora, a 200°C, un producto bruto con 96,5% de aldehído butírico, 1% de aldehído crotonico y el resto butanol. Disociación: aproximadamente 0,2% del producto.

25

30

310157



5 EJEMPLO 4: Un catalizador anterior (ejemplo 3) produce con una carga de 200 ml. de acroleina y 300 litros de hidrógeno/litro de contacto y hora, a 200°C, un producto bruto con 94% de aldehído propionico y 1% de acroleina y el resto impurezas parcialmente hidrogenadas del producto de partida. La disociación es de 0,2% del producto.

10 EJEMPLO 5: El mismo catalizador (ejemplos 3 y 4) produce con una carga de 130 ml. de 2-etilhexenal y 150 litros de hidrógeno/litro de contacto y hora, a 225°C un producto bruto con 96.0% de 2-etilhexenal y 2,5% de 2-etilhexenal. El resto es 2-etilhexanol e impurezas parcialmente hidrogenadas del producto de partida. La disociación es de 0,4% del producto.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 7 de Marzo de 1964, bajo el número W.36340 (Wa 6403), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

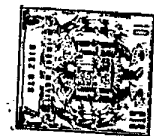
20

N O T A

25 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:

30 1.- Un procedimiento para la fabricación de aldehídos alifáticos saturados por hidrogenación catalítica selectiva de aldehídos alifáticos insaturados en catalizadores de níquel, en fase vapor y a la presión normal, caracte-

310157



rizado, por que éstos catalizadores contienen aditivos sulfídicos y/o azufre elemental y/o compuestos de azufre reducibles bajo las condiciones de reacción, en una concentración de 5-30% en peso, referida al níquel metálico.

5

2.- Un procedimiento para la fabricación de aldehidos alifáticos saturados.

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

10

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 5 MAR. 1965

P.A.

MINISTERIO DE ECONOMÍA  
Por Poderes.