

339622



339622

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una PATENTE DE INVENCION a favor de
DEUTSCHE ERDÖL AKTIENGESELLSCHAFT, de
nacionalidad alemana, domiciliada en -
HAMBURG, Mittelweg 180, ALEMANIA, por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE
MONOALCOHOLES PRIMARIOS ELABORADOS SIN
TETICAMENTE, CON MAS DE 4 ATOMOS DE -
CARBONO"

5 El presente invento se refiere a la fabricación de
monoalcoholes sintéticos, y principalmente a un procedimien-
to de purificación de estos monoalcoholes por separación de
productos secundarios que en el curso de su síntesis se for-
man en pequeña cantidad.

"Los monoalcoholes primarios sintéticos con más de
4 átomos de carbono han cobrado últimamente gran importancia
en la técnica. Sirven de materias de partida para la fabrica-
ción de los más diversos productos de la industria química.

339622



La elaboración de estos monoalcoholes primarios se ha llevado ya a cabo de varias maneras. Además de los procedimientos conocidos, como por ejemplo la síntesis oxo, recientemente ha alcanzado creciente interés por ejemplo el procedimiento de Ziegler el cual, partiendo de etileno con empleo simultáneo de trietilo de aluminio, suministra monoalcoholes primarios de cadena recta.

Estos alcoholes elaborados por vía sintética contienen, debido a los mecanismo de las síntesis, pequeñas cantidades de subproductos de diferente clase que pueden influir en forma desfavorable en el tratamiento posterior. Así, en los monoalcoholes primarios elaborados por vía sintética existen, entre otros, pequeñas cantidades de compuestos carbonil y de componentes olefínicos".

Para la eliminación de los compuestos carbonil y de los componentes olefínicos se utilizan procedimientos conocidos desde hace tiempo. Estos compuestos pueden eliminarse, por ejemplo, de modo sencillo por hidrogenación en presencia de adecuados catalizadores hidrogenantes.

"Se ha descubierto que entre las impurezas que existen en los monoalcoholes sintéticos, los dioles con grupos OH secundarios son los que producen alteraciones en el tratamiento ulterior de estos monoalcoholes.

Por consiguiente, según el invento se propone un procedimiento para la purificación de monoalcoholes elaborados por vía sintética, por el que los dioles con grupos OH secundarios existentes en ellos son transformados en monoalcoholes, para lo cual los dioles en fase líquida son sometidos a una deshidratación catalítica, hidrogenando seguidamente los compuestos no saturados formados de esta manera. La des-



hidratación selectiva según la idea del invento se lleva a cabo en presencia de compuestos de óxido de los elementos de aluminio, circonio o titanio como catalizadores dentro de la región de temperatura entre 130 y 280°C. De los dioles surgen así monoalcoholes no saturados que según fuese la posición que tenía el grupo OH secundario en el diol- en parte se transforman en aldehidos saturados. Los dos compuestos no saturados que se forman de esta manera se transforman en monoalcoholes saturados en el curso de la hidrogenación subsiguiente que puede hacerse por cualquier método conocido.

La deshidratación catalítica de alcoholes es conocida. También es conocido el deshidratar dioles con un grupo OH secundario eliminando tan sólo el grupo OH secundario y pasando el diol a un monoalcohol no saturado. Pero el que se logre deshidratar pequeñas cantidades de diol en presencia de monoalcoholes de forma tan selectiva que no se produzca ninguna modificación de los monoalcoholes, es extraordinariamente sorprendente o no era de esperar de ninguna manera. Al respecto debe destacarse que determinados catalizadores se han revelado también como muy apropiados preferentemente para la desdiolización sugerida por el invento, por el procedimiento de la deshidratación selectiva. Se trata sobre todo de catalizadores de los elementos aluminio, circonio y titanio, los cuales pueden emplearse tanto en forma de sus óxidos, hidróxidos como de alcóxidos. El hecho de que el óxido de aluminio, que como es sabido es un catalizador de deshidratación muy bueno para alcoholes, puede realizar asimismo una deshidratación tan selectiva, es cosa francamente sorprendente, pues más bien era de esperar que con el empleo de tales catalizadores se atacasen también los monoalcoholes.



Puesto que por la desdiolización sugerida por el invento, los compuestos no saturados formados a partir de los dioles se pueden hidrogenar en forma de alcoholes de cadena recta, el invento tiene todavía la singular ventaja de que a partir de los productos secundarios originalmente no deseados pueden obtenerse finalmente las sustancias deseadas.

La desdiolización según el invento puede llevarse a cabo tanto a partir de mezclas de monoalcoholes sintéticos como de fracciones de longitud de cadena uniforme. En todos los casos resulta que son atacados casi exclusivamente los dioles y que los monoalcoholes no intervienen en la reacción.

Para la eliminación reivindicada de los dioles pueden emplearse todos los métodos conocidos de la técnica para las reacciones de fase líquida. Así, por ejemplo, la eliminación de dioles sugerida por el invento puede realizarse en un proceso discontinuo, a cuyo efecto en una caldera de agitador mecánico se trata el alcohol en presencia de catalizadores en forma de una suspensión durante un período de tiempo determinado, y el alcohol purificado de esta manera es separado acto seguido del contacto por filtraje.

Si se quiere trabajar en régimen continuo, el modo más ventajoso de hacerlo es colocar de forma fija el catalizador en un reactor y aportar el alcohol, bien por el método de riego a través de esta capa de contacto, o bien haciendo que llegue junto al contacto desde abajo en una columna de líquido ascendente. Este tiempo de contacto del alcohol con el catalizador puede ser diferente, y en esencia se rige por la clase del catalizador elegido, por la temperatura y por el contenido en diol del alcohol utilizado.

Algo parecido hay que decir en cuanto a la elección



de la temperatura. Esta se rige asimismo por la clase de catalizador. Así, en el caso de catalizadores de titanio y de circonio es ventajoso emplear temperaturas altas, por ejemplo de 230 a 250°C, y en el de catalizadores de óxido de aluminio, -
5 trabajar en la región de 170 a 220°C. En lo que respecta a la presión, lo más ventajoso es trabajar a presión normal. Sin embargo se puede trabajar también con alta presión, sobre todo -
cuando se quiere llevar a cabo la separación de los dioles en alcoholes de cadena corta. Por último se puede efectuar también
10 la separación de dioles bajo presión reducida, sobre todo cuando se quiere purificar alcoholes de cadena muy larga.

A continuación se explica el presente procedimiento con unos ejemplos:

Ejemplos

15 1º Una fracción de alcohol obtenido por el método -
Ziegler con el índice de carbono de C₁₂-C₁₄ tiene un índice OH de 283 y un contenido en dioles de 1,0% en peso. En los dioles se trata de una mezcla isómera con grupos OH, de preferencia -
en posición 1,2 y 1,3. Esta mezcla alcohólica se agita en una
20 caldera de un agitador mecánico con 1% de tetrahidróxido de circonio a una temperatura de 230°C durante 3 horas. Por filtraje se separa luego el catalizador.

Después de este tratamiento el alcohol tiene un índice OH de 276 y un contenido en diol del <0,05%.

25 2º Por el mismo método que se explica en el ejemplo 1 se trata una fracción de alcohol C_{16/18} con un índice OH de 222 y un contenido en diol del 1,2% a 230°C durante 6 horas, empleando 1% de tetrahidróxido de titanio. El alcohol filtrado -
tiene un índice OH de 216 y un contenido en diol de <0,05%.



1952

3º Por el mismo método que se explica en el ejemplo 1 se agita una fracción de alcohol C_{8/18} con un índice OH de 296 y un contenido en diol del 0,8% con 2% Al₂O₃ en forma de polvo a 220°C durante 6 horas. De este modo el contenido en diol disminuye hasta <0,05% con un índice OH de 290.

4º En un reactor colocado en posición vertical se deja que vaya corriendo en forma de lluvia una fracción de alcohol C_{12/14} con los mismos datos de partida que en el ejemplo 1, a 180°C sobre un contacto de Al₂O₃ colocado fijamente, con un RG de 0,5 vol/vol. catalizador/h. El producto tratado de esta manera tiene un índice OH de 275; el contenido en diol disminuye a <0,05%.

5º En el mismo aparato que se describe en el ejemplo 4 se bombea desde abajo por la columna (tratamiento de fase lodososa) la fracción de alcohol C_{12/14} - los mismos datos de partida que en el ejemplo 1 - a 200°C y un RG de 1 vol./vol. catalizador/h. El índice OH del producto tratado asciende a 275 y el contenido en diol disminuye a <0,05%.

Estos ejemplos muestran que los índices de hidroxilo de las fracciones de alcohol tratadas no siguen prácticamente - disminuyendo más de lo que cabe esperar de la separación del grupo OH secundario de los dioles.

6º Por el mismo método que se ha descrito en el ejemplo 1 se agita una fracción de alcohol con un índice de carbono de C_{12-C₁₄}, un índice OH de 286 y un contenido en diol del 0,85% con 2% óxido de aluminio en polvo, a 220°C durante 6 horas. Después de filtrar el catalizador se obtiene un producto cuyo contenido en diol ha disminuido a <0,05% con un índice OH de 276, un índice Br de 0,79 mg Br/100 mg y un índice CO de 1100 ppm.

Después de la hidrogenación con un contacto de níquel de calidad comercial, el alcohol tiene los datos siguientes:

339622

3



Contenido en diol < 0,05%, índice CH 276, índice Br 0,1 mg Br/100 mg, índice CO 127 ppm.

.=.=.=. N O T A .=.=.=.

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

5

1.- Procedimiento para la purificación de monoalcoholes primarios elaborados sintéticamente, con más de 4 átomos de carbono, caracterizado porque los dioles contenidos en ellos - con grupos OH secundarios son traspasados al estado de monoalcoholes sometiendo al efecto los dioles en fase líquida a una -
10 deshidratación catalítica e hidrogenando acto seguido los compuestos no saturados formados en este proceso.

15

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como catalizadores deshidratantes se emplean compuestos de óxido de los elementos de aluminio, circonio y titanio.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la deshidratación se hace a temperaturas entre 130 y 280°C.

20

4.- PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE MONOALCOHOLES PRIMARIOS ELABORADOS SINTETICAMENTE, CON MAS DE 4 ATOMOS DE CARBONO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 ABR/1967

CARLOS FERNANDEZ CANDELA
P. P.