

Cas "U.627"



340637

340,637

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA DIMERIZACIÓN DE ALCOHOLES"  
a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON, S.p.A.  
residente en MILAN (Italia) 31, Fuoro Bonaparte.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

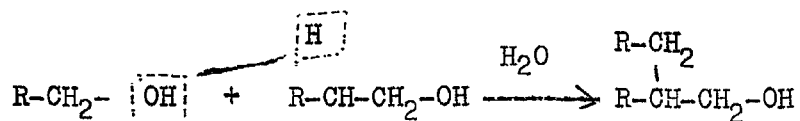
Este invento se refiere a un procedimiento para la dimerización de alcoholes primarios y secundarios.

- En esencia, la reacción se desarrolla con eliminación de una molécula de agua entre dos moléculas de alcohol,
5. dando origen a alcoholes que tienen la cadena ramificada en la posición 2, como por ejemplo:

**POOR  
QUALITY**



340637



- Este esquema de reacción es típico de la reacción de Guerbet (véase Ang. Chem. 64, 213 -1952-), que se desarrolla a temperatura elevada, calentándose los alcoholes en presencia de sustancias alcalinas y eliminándose el agua gradualmente a medida que se forma. Los agentes de condensación para esta reacción son los alcóxidos y los hidróxidos de los metales alcalinos que se muestran activos cuando se los usa a
5. temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C. En dichas condiciones, la dimerización se produce con rapidez suficiente, pero se forman al mismo tiempo ácidos carboxílicos, con la desventaja de que se pierde producto útil y agente de condensación (reacción ácido-base). Para obviar este inconveniente,
10. se han preparado métodos que se basan en el uso de sustancias alcalinas de tipo diferente, como por ejemplo carbonatos o fosfatos (véase Ind. and Eng. Chem. 53, 33 -1961-), o en condiciones particulares de operación (véase la solicitud de patente holandesa Nº 64.09995)..
15. Para superar las dificultades con que se tropieza cuando se actúa a temperaturas que exceden de 200°C sobre todo en el caso de los alcoholes de punto de ebullición más bajo, se han utilizado métodos en los que la reacción se cataliza por medio de metales pesados, como por ejemplo níquel,
- 20.



340637

paladio, cobre o sus óxidos, que, cuando se emplean en cantidades que exceden del 1 al 2% en peso respecto a la mezcla reaccional, permiten lograr una conversión suficientemente rápida a 160-180°C. De todos modos, la selectividad de la reacción

5. se ve relativamente reducida por la formación tanto de productos ácidos (que se hallan en forma de sales alcalinas), como de productos carbonílicos que difícilmente pueden separarse del producto útil.

10. Si la reacción de dimerización pudiese efectuarse a temperaturas escasamente superiores a 100°C con un catalizador muy selectivo, se lograrían las diversas ventajas siguientes: sería posible dejar reaccionar a la presión atmosférica la mayor parte de los alcoholes; la formación secundaria de ácidos se reduciría de tal modo que pequeñas cantidades de agente condensador alcalino bastarían para la conversión
15. de grandes cantidades de alcoholes y, además, podría obtenerse gran pureza en el producto bruto de la reacción. Otra ventaja notable sería la necesidad de eliminar el agua de la reacción por destilación azeotrópica, a la presión atmosférica, en la
20. dimerización de los alcoholes con punto de ebullición hasta unos 160°C.

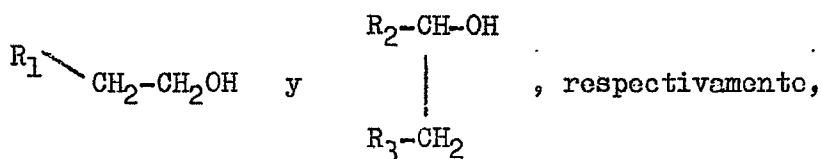
- Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que la dimerización de los alcoholes puede lograrse con alto índice de conversión a temperaturas inferiores a 160°C y con excelente selectividad si se usa como catalizador un metal del grupo
25. del platino, en particular el paladio, el platino, el rodio



340637

y el rutenio, en forma especialmente activa, y, como agente de condensación, un metal alcalino, o un derivado suyo, de reacción básica en las condiciones de la reacción.

5. Este invento, por lo tanto, se refiere a un procedimiento para la dimerización de alcoholes primarios o secundarios no ramificados de las fórmulas generales



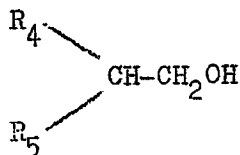
10.

donde  $R_1$  se toma del grupo que comprende los radicales de alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo con 20 átomos de carbono a lo sumo, mientras que  $R_2$  y  $R_3$  son radicales de alquilo con 1 a 6 átomos de

15. carbón o bien, tomados junto con los átomos de carbono a que están unidos, constituyen un anillo cicloalifático con 12 átomos de carbono a lo sumo,

o de mezclas de los alcoholes primarios no ramificados antes mencionados con alcoholes primarios ramificados en la posición

20. 2, de la fórmula





340637

- donde  $R_4$  y  $R_5$  son radicales de alquilo, iguales o diferentes, con 1 a 10 átomos de carbono,
- para obtener alcoholes primarios o secundarios con cadena ramificada en la posición 2, por medio de calentamiento y
5. condensación de dichos alcoholes primarios o secundarios en presencia de agentes de condensación alcalinos y por eliminación del agua formada, procedimiento que se caracteriza por usarse para la condensación, además del agente alcalino, un catalizador constituido por un metal elegido en el grupo que
10. comprende el platino, el paladio, el rodio y el rutenio, depositado en un soporte no metálico, o por rodio en estado de subdivisión fina, a temperaturas comprendidas entre 80 y 300°C, y preferentemente entre 110 y 160°C.

- En particular, pueden emplearse catalizadores comerciales de dichos metales, depositados en soportes tales como
15. alúmina, carbonato cálcico, sulfato cálcico y, sobre todo, carbón activo, tan finamente pulverizados que el 80% a lo menos de los gránulos tenga dimensiones inferiores a 150 micras y el 20% a lo menos dimensiones inferiores a 50 micras
20. y contenga de 0,1 a 50% en peso de metal. Además, el rodio puede obtenerse en forma suficientemente activa si se le precipita de soluciones alcohólicas de una sal respectiva.

- Dicho hecho es particularmente sorprendente porque los mismos metales en distinta forma, por ejemplo paladio
25. depositado sobre carbón granular o precipitado de sales de



34063717 MAY

paladio, son menos activos.

El metal noble utilizado como catalizador se emplea en cantidades de 0,0001 a 10 partes en peso, y preferentemente de 0,002 a 1 parte en peso, por 100 partes de solución. Es

5. obvio que cantidades aún mayores del catalizador que permanezcan en la fase heterogénea no perjudican la reacción; pero esto/<sup>no</sup>es conveniente desde el punto de vista económico.

Cuando se utiliza un soporte, la cantidad de éste, respecto al metal noble, varía de 0,1 : 1 a 1000 : 1 partes

10. en peso. El soporte preferido es el carbón activo.

El agente de condensación alcalino puede emplearse en proporción variable respecto al alcohol que se hace reaccionar, y está generalmente comprendido entre 0,1 y 50 moles, y preferentemente entre 2 y 10 moles, por 100 moles de alcohol.

15. Ejemplos de condensación alcalinos son: el sodio metálico, el propilato sódico, la sosa cáustica, el carbonato sódico, la amida sódica, el potasio metálico, la amida potásica, el hidrato potásico, el carbonato potásico y el fosfato potásico.

20. La reacción puede efectuarse en una amplia gama de temperaturas, y más precisamente entre 80 y 300°C; la reacción se desarrolla igualmente bien a temperaturas más altas, pero en este caso se anulan las ventajas obtenidas cuando se emplea el sistema catalítico que aquí se describe.

25. La rapidez de conversión depende de la temperatura y del alcohol particular que se use, pero en todo caso es

340637



superior a la obtenible por los métodos convencionales, sobre todo si se considera la pequeña cantidad de catalizador que se emplea. Por ejemplo, en presencia de 0,5% en peso de catalizador sólido, se obtiene una conversión de 10%/h cuando se actúa a 120°C con n-butanol al punto de ebullición, y respectivamente de 40%/h cuando se actúa a 160°C con n-hexanol al punto de ebullición.

Los alcoholes ramificados en la posición 2 pueden condensarse con los alcoholes lineales, pero son menos reactivos que estos últimos; en consecuencia, cuando se hace reaccionar según el procedimiento de este invento un alcohol lineal que contenga cantidades menores de un alcohol ramificado, el producto de la reacción consiste casi exclusivamente en el dímero del alcohol lineal: por ejemplo, cuando se hace reaccionar butanol técnico que está impurificado por isobutanol, se obtiene como producto de la reacción un 2-etilhexanol prácticamente puro.

La eliminación del agua de la reacción puede efectuarse tanto con agentes deshidratantes (por ejemplo, CaO, MgO) como por destilación azeotrópica; esta última se manifiesta particularmente ventajosa, actuando bajo presión atmosférica, en la dimerización de alcoholes que contengan de 4 a 6 átomos de carbono y tengan punto de ebullición del orden de 110 a 160°C.

El alcohol no reaccionado se separa con facilidad por destilación del producto de la reacción, que a su vez



340637

se destila para separarlo de cantidades secundarias de productos de ebullición elevada. El producto así preparado

muestra notable pureza. En particular, el contenido de sustancias carbonílicas aparece bajo en comparación con el pro-

5. ducto preparado por medio de la reacción de Guerbet, según el método convencional, a temperaturas superiores a 200°C.

Esta característica del procedimiento resulta ventajosa en el caso de que los alcoholes obtenidos hayan de usarse para la producción de pastificantes.

10. Otra aplicación de los alcoholes obtenidos según este invento reside en el campo de los agentes tensioactivos.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento, pero sin limitarlo.

#### EJEMPLO 1

15. Se hacen reaccionar 1,3 g de sodio con 161 g de butanol, con lo que se obtiene una solución diluida de butilato sódico. En esta solución se suspenden 0,5 g de carbón activo que contiene 10% en peso de paladio. Se lleva la solución al punto de ebullición, se destila en una columna
20. de Widmark el azoótropo H<sub>2</sub>O/butanol y se lo disocia, lo que permite reconducir el butanol a la columna. Al cabo de 5 horas se reúnen 7 g de agua, mientras que la temperatura en la caldera ha variado gradualmente de 118° a 124°C. Se interrumpe



17  
340637

- entonces la destilación, se filtra el carbón paladiado, se efectua un lavado con agua para eliminar las sustancias alcalinas junto con el butirato sódico formado durante la reacción y se procede a destilar en una columna corta para recuperar el
5. butanol que no ha reaccionado (90 g). El residuo se destila bajo presión reducida para separar 3 fracciones:
- 1) una fracción que contiene pequeñas cantidades de butanol impurificado por butirato de butilo.
  - 2) 52, g de 2-etilhexanol,
10. 3) 2,5 g de producto de ebullición elevada.

La fracción 2, analizada por cromatografía gaseosa aparece constituida por 99% de 2-etilhexanol y 1% de butirato de butilo.

(Ejemplo comparativo 1)

15. Con fines de comparación, se efectua una prueba de la misma duración y con las mismas cantidades de reactivo, pero usando, como catalizador, 25 g de carbón activo en granulos de 4 a 8 mm que contenía 1% en peso de paladio, es decir, en total una cantidad de paladio 5 veces mayor que la
20. cantidad utilizada en el ejemplo anterior. Se obtienen 4 g de 2-etilhexanol y el butilato sódico se convierte cuantitativamente en butirato sódico.



340637

EJEMPLO 2

Se añade a 57,4 g de hexanol 4% en moles (0,52 g) de sodio. Cuando el sodio se ha disuelto por completo, se agregan 200 mg de carbón que contiene 10% de paladio y se

5. lleva la mezcla al punto de ebullición, separando en un separador del tipo Dean-Stark el agua que se desprende.

Al cabo de una hora de reacción, se han recogido 2,1 cc de agua, lo que corresponde a una conversión del 42%. La temperatura de la mezcla hirviente ha variado gradualmente

10. de 155 a 164°C.

Se separa el carbón por filtración, se procede al lavado y se destila el líquido, separando 3 fracciones que, analizada por cromatografía gaseosa, son:

- 1) 30 g constituidos por 21 g de hexanol sin reaccionar y
15. 9 g de 2-butiloctanol, que puede separarse por rectificación.
- 2) 18 g de 2-butiloctanol prácticamente puro.
- 3) 3 g de productos no destilables.

(Ejemplo comparativo 2)

20. Con fines de comparación, se efectúa una prueba procediendo según la práctica convencional: a 57,4 g de hexanol que contienen 0,52 g de sodio, se añaden 0,6 g de níquel de Raney. Se lleva la mezcla al punto de ebullición y durante 3 horas se recoge el agua que se separa (0,9 cc, co-

340637



correspondiente a una conversión del 18%).

Se recuperan 43 g de hexanol y en conjunto se aíslan 9 g de productos de ebullición elevada, constituidos en el 80% por 2-butiloctanol.

5. EJEMPLO 3

A 158,5 g de butanol que contienen 2,7% de butilato sódico se añaden 500 mg de carbón que contienen 10% de platino. Se somete la mezcla a reflujo y se separa en una columna de Widmark el agua que se desprende de la reacción, en forma de azeótropo agua/butanol.

Al cabo de 20 horas se ha separado una cantidad de agua que corresponde a una conversión del 45%.

Después de eliminar el catalizador y las sales alcalinas, se separan por destilación los productos siguientes:

15. 90 g de butanol, que se recuperan, y 55 g de 2-etilhexanol y 10 g de residuo indestilable.

EJEMPLO 4

A 164 g de butanol al punto de ebullición se añaden 3,6 g de hidrato sódico pulverizado groseramente y 500 mg de carbón paladiado que contiene 10% de paladio.

Se destila despacio en una columna de Widmark el

340637



azeótropo agua/butanol, separando el agua y reconduciendo el butanol a la columna. Al cabo de 8 horas de ebullición, el butanol se ha convertido en su mayor parte. Se filtran entonces los alcoholes, se lavan con agua y se separan por destilación. Se aíslan así: 9 g de butanol sin reaccionar, 130 g de 2-etilhexanol y 10 g de productos de ebullición elevada, constituidos por alcoholes superiores.

EJEMPLO 5

Se hacen reaccionar 1,8 g de sodio con una mezcla que contiene 10% en peso de isobutanol y 90% en peso de butano normal.

Una vez disuelto el sodio por completo, se agregan 600 mg de carbón activo que contiene 5% de paladio y se lleva la suspensión al punto de ebullición, destilando el azeótropo agua/alcoholes y reconduciendo los alcoholes a la reacción.

Al cabo de 6 horas de hervir, se filtra la mezcla, se la lava con agua y se la rectifica. En las primeras fracciones se separan el butanol sin reaccionar y el isobutanol, y en las fracciones sucesivas se aíslan 65 g de alcoholes isoocílicos.

Del análisis por cromatografía gaseosa se desprende que la mezcla está constituida por 97% de 2-etilhexanol.



340637

EJEMPLO 6

Se prepara una suspensión de rodio metálico hirviendo una solución alcalina de 200 mg de hidrato de  $\text{RhCl}_3$  en 10 cc de etanol. Se decanta el etanol y se añaden 160 g de butanol que contiene 3% molar de butilato sódico. Se lleva el conjunto al punto de ebullición y se destila el azeótropo agua/butanol, reconduciendo el butanol a la reacción.

Al cabo de 5 horas se han separado 2,5 cc de agua. Entonces se recuperan los productos de la reacción, se filtran y se lava la solución con agua. El butanol que no ha reaccionado se separa por destilación y, a su vez, se destila la fracción de ebullición elevada (42 g), que aparece constituida en el 95% por 2-etilhexanol.

EJEMPLO 7

2 g de carbonato cálcico en forma de polvo que contiene 5% de paladio se suspenden en 200 cc de butanol que contiene 3% molar de butilato sódico (158 g de butanol + 5,7 g de butilato sódico).

Se hierve la mezcla durante 8 horas, destilando el azeótropo agua/butanol y reconduciendo el butanol a la reacción.

Al cabo de 8 horas de reacción se analiza la mezcla



340637

por cromatografía gaseosa y se observa que está constituida por 36% de 2-etilhexanol y 62% de butanol. Los productos de ebullición elevada se hallan presentes en cantidad de un 2%.

EJEMPLO 8

5. Se hacen reaccionar 200 cc (180 g) de ciclohexanol con 1 g (44 milimoles) de sodio metálico. Un vez disuelto éste por completo, se añaden 600 mg de carbón paladiado que contiene 5% de metal y se lleva la mezcla al punto de ebullición, destilando el azeótropo ciclohexanol/agua y reconduciendo a la reacción la fase superior (el ciclohexanol).

Al cabo de 2.1/2 horas se observa una conversión del 35% aproximadamente, calculada a base del agua separada.

15. Se separa entonces el catalizador por filtración, se procede al lavado y se destila el ciclohexanol. El residuo (62 g) está constituido por 85% de un alcohol con 12 átomos de carbono y punto de ebullición de 160°C/40 Torr (indicado en la literatura para el ciclohexilciclohexanol: 178°C/55 Torr).

EJEMPLO 9

20. 500 mg de carbón en polvo que contiene 5% de rutenio se suspenden en 160 g (200 cc) de alcohol amílico normal en

340637



el que se han disuelto previamente 1,7 g de sodio. Se lleva la mezcla al punto de ebullición, destilando el azeótropo agua/alcohol en una columna corta y reconduciendo a la reacción el alcohol separado.

5. Al cabo de 7 horas de reacción, se separan 8 cc de agua. La mezcla reaccionada, al ser analizada por cromatografía gaseosa, aparece constituida por 42% de un alcohol con 10 átomos de carbono, mientras el resto consiste casi exclusivamente en el alcohol de partida, además de un 2% de
10. producto de ebullición elevada.

EJEMPLO 10

- Se prepara una solución de 30 g de dodecanol normal y 8 g de tolueno. Se le añaden 7,4 milimoles de KOH molido groseramente y se hierve la mezcla mientras se la mantiene en
15. agitación. (El punto de ebullición es de unos 155°C).

Después de eliminar algunas gotas de agua, se añaden 300 mg de carbón paladiado al 5% y se prosigue la ebullición, separando el agua y reconduciendo el tolueno a la reacción.

- Después de hervir durante 4 horas, se ha separado
20. alrededor de 1 cc de agua. Se filtra entonces la mezcla, se la lava con agua y se la destila en vacío, con lo cual se recuperan 6 g de dodecanol y 4 g de una fracción intermedia.

340637



La fracción más pesada (18 g), cuyo punto de ebullición es de 200-210°C/0,5 Torr, tiene las propiedades de un alcohol de peso molecular elevado.

EJEMPLO 11

5. Se hacen reaccionar 2 g de sodio metálico con 160 g de alcohol butílico secundario, lo que da una solución que contiene 87 milimoles de alcóxido. En dicha solución se suspende 1 g de carbón paladiado, en polvo, que contiene 5% de paladio. Se somete la suspensión a reflujo durante 6 horas a la temperatura de 97°C.

10. Después de enfriar y de separar el álcali y el catalizador, se destila la mezcla y se recupera el alcohol de partida inalterado más una segunda fracción de 8 g constituida por 80% de un alcohol con 8 átomos de carbono y por un resto de productos no identificados.

EJEMPLO 12

Se hacen reaccionar 0,8 g de sodio con una mezcla de 50 g de n-hexanol y 100 g de n-pentanol.

20. Cuando el sodio se ha disuelto por completo, se suspenden en la solución 0,6 g de carbón paladiado que contiene 5% de paladio, se lleva el conjunto al punto de ebullición y se separa por destilación el azeótropo agua/alcoholes,

= 17 =

340637



reconduciendo los alcoholes a la reacción.

Al cabo de 2 horas de ebullición se filtra la mezcla, se la lava con agua y se la destila, separando dos fracciones:

5. 1) de 135° a 157°C, 40 g de una mezcla constituida en esencia por los alcoholes de partida;
  - 2) de 115° a 145°C/20 Torr, 95 g de una mezcla alcohólica que, analizada por cromatografía gaseosa, aparece constituida en esencia por tres substancias que tienen tiempos de retención muy cercanos.
- 10.



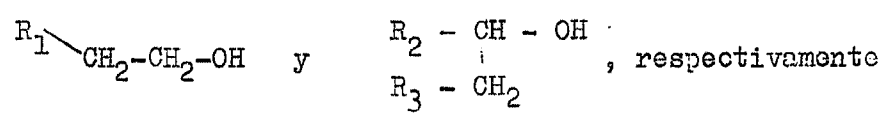
340637

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana

5. nº prov. 18.015 del 18 de Mayo de 1966.

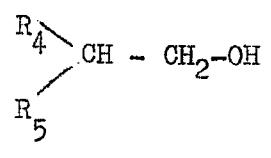
1. Procedimiento para la dimerización de alcoholes ym mezclas de alcoholes primarios o secundarios no ramificados de las fórmulas generales:



- 10. donde R<sub>1</sub> se roma del grupo que comprende los radicales de alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo con 20 átomos de carbono a lo sumo, mientras que R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son radicales de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o tomados junto con los átomos
- 15. de carbono a que están unidos, constituyen un anillo cicloalifático que contione 12 átomos de carbono a lo sumo,

o de mezclas de dichos alcoholes primarios no ramificados con alcoholes primarios ramificados en la posición 2, de la

20. fórmula:



340637



1961

donde  $R_4$  y  $R_5$  son radicales de alquilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 10 átomos de carbono,

para obtener alcoholes primarios, o respectivamente alcoholes

5. secundarios, con cadena ramificada en la posición 2, por calentamiento y condensación de dichos alcoholes primarios o secundarios en presencia de agentes de condensación alcalinos y eliminación del agua formada, procedimiento que se caracteriza por usarse para la condensación, además del
10. agente alcalino, un catalizador constituido por un metal tomado del grupo que comprende el platino, el paladio, el rodio y el rutenio depositados en un soporte no metálico, o rodio en estado de subdivisión fina, a temperaturas comprendidas entre 80 y 300° C, y preferentemente
15. entre 110 y 160°C.

2. Procedimiento según las reivindicación 1

- caracterizado por emplearse el catalizador en cantidad de 0,0001 a 10 partes en peso, y preferentemente de
20. 0,002 a 1 parte en peso, por 100 partes de solución.

3. Procedimiento según las reivindicaciones

1 y 2, caracterizado en que el soporte se toma del

340637



grupo que comprende el carbón activo, la alúmina, el carbonato cálcico y el sulfato de bario.

4. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el soporte se usa en cantidad comprendida entre 0,1 : y 1000 : 1 partes en peso respecto al metal noble.
- 5.

5. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el agente de condensación alcalino se toma del grupo que comprende el sodio metálico, el propilato sódico, la sosa cáustica, el carbonato sódico, la amida sódica, el potasio metálico, la amida potásica, el hidrato potásico, el carbonato potásico y el fosfato potásico.
- 10.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado en que el agente de condensación alcalino se usa en cantidad comprendida entre 0,1 y 50 moles, y preferentemente entre 2 y 10 moles, por 100 moles de alcohol.
- 15.

7. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse preferentemente alcoholes primarios con cadena lineal y que contienen de 4 a 6 átomos de carbono.
- 20.

= 21 =

340637



8. Procedimiento para la dimerización de alcoholes

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 17 de Mayo de 1966

**JAIMÉ ISERN**

**E. A.**

Firmado por LUIS ROY PADILLA