



27 FEB 1961

350978

PATENTE DE INVENCION

CAS 248/248 bis.

Memoria Descriptiva

sobre:

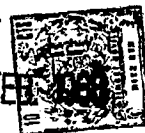
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE HIDROGENACION".

Solicitante: Société Anonyme; MELLE-BENZONS, entidad francesa, residente en SAINT-LEGER-lès-MELLE, Deux-Sèvres, Francia.

El presente invento se refiere a catalizadores de hidrogenación a base de níquel o de cobre depositados sobre un soporte silíceo y a un procedimiento que permite preparar estos catalizadores.

5. La solicitante ha comprobado, y he aquí

27 FEB 1958



- el objeto del presente invento, que pueden obtenerse catalizadores del tipo citado anteriormente y que poseen una gran actividad, utilizando, en combinación, un soporte constituido por sílice muy pura con una superficie específica al menos igual a 80 m^2 por gramo, y un metal catalizador (níquel o cobre) en fuerte proporción con respecto al soporte, a saber, a razón al menos de un 70% en peso con relación a su mezcla con el soporte.
- 5.
10. La pureza de la sílice utilizada como soporte, de acuerdo con el invento, es con preferencia al menos de un 95% y, a ser posible, de al menos 99%; a título indicativo, la pureza habitual del kieselguhr, en sílice, varía de 60 a 90%. La superficie específica del soporte silíceo según el invento puede sobrepasar $380 \text{ m}^2/\text{g}$. Puede utilizarse, por ejemplo, tal cual, la sílice en copos conocidos en el comercio bajo el nombre de "Aerosil" y que puede llegar a tener una superficie específica de aproximadamente $380 \text{ m}^2/\text{g}$ y una pureza, en sílice de 99,8%.
- 15.
20. La proporción de metal catalizador con relación a su mezcla con el soporte puede llegar hasta aproximadamente 90% en peso. Es, con preferencia, del orden de un 80%.
25. La importancia de la superficie específica del soporte o de la proporción de metal catalizador con respecto al soporte, o de ambas, se pone de manifiesto por los valores comparativos siguientes, que ilustran operaciones discontinuas de hidrogenación,
30. en fase líquida, del benceno en ciclohexano, operacio-



nes ejecutadas en condiciones semejantes, excepto en lo que concierne al catalizador:

5. A - Utilizando un catalizador según el presente invento que comprenda, en peso, 80 partes de níquel y 20 partes de un soporte en sílice con un 99,8% de pureza y con una superficie específica de $130 \text{ m}^2/\text{g}$, se ha hidrogenado, al cabo de una hora, un 56% de la carga inicial de benceno.
10. B - Utilizando un catalizador que no comprende, en peso, más que 50 partes de níquel por 50 partes del mismo soporte que en la prueba A, se ha hidrogenado solamente, al cabo de una hora, un 36% de la carga inicial de benceno; la actividad del catalizador no es más que 64,5% de la del catalizador de la prueba A.
15. C - Utilizando un catalizador que comprenda, en peso, 80 partes de níquel por 20 partes de un soporte de kieselguhr (no teniendo la sílice más que una superficie específica de $30 \text{ m}^2/\text{g}$), se ha hidrogenado solamente, al cabo de una hora, un 17% de la carga inicial de benceno; la actividad no es más que un 30,5% de la del catalizador de la prueba A.
20. D - Utilizando un catalizador que no comprende más que 50 partes en peso de níquel por 50 partes del mismo kieselguhr, se ha hidrogenado solamente, al cabo de una hora, un 10% de la carga inicial de benceno; la actividad no es más que un 18% de la del catalizador de la prueba A.
- 25.
30. Los catalizadores según el invento son utilizables con preferencia en todas las operaciones de



hidrogenación en las cuales los catalizadores al níquel o al cobre son generalmente activos, ya se ejecuten estas operaciones en fase líquida o en fase vapor. Se trata, muy particularmente, de hidrogenaciones de dobles en-

5. enlaces carbonílicos y/o de enlaces olefínicos, por ejemplo furfurool en alcohol furfurílico, alcohol furfurílico en alcohol tetrahidro-furfurílico, crotonal-dehído en butanol, óxido de mesitilo o metilisobutilcetona en metil*isobutil*carbinol, olefinas, como propeno, en parafinas, como propano, hidrogenación de hidrocarburos aromáticos (benceno) en cicloparafinas (ciclohexano), hidrogenación de agrupamientos aminas, transformación, en presencia de amoniaco y de hidrógeno, de iminas en aminas, etc.

15. Con preferencia, en la preparación de los catalizadores del invento, para realizar el depósito del metal catalizador sobre el soporte, se parte de una solución acuosa de una sal hidrosoluble de este metal y se la hace reaccionar, en presencia del soporte, con una solución acuosa de un agente alcalino capaz de provocar la precipitación de un compuesto insoluble (tal como hidróxido, óxido, carbonato básico) del metal catalizador. El agente alcalino es, por ejemplo, sosa o carbonato sódico o una mezcla de ambos.

25. En el caso del níquel, puede indiferentemente introducirse la solución de agente alcalino en la solución de sal de níquel mezclada al soporte ó, por el contrario, introducir la solución de esta sal en la solución de agente alcalino mezclada al soporte.

30. En cambio, en el caso del cobre, la experiencia mues-



tra que en la práctica la primera de estas formas operativas no da buenos resultados y que sola la segunda es aconsejable. Para uno y otro metal, pueden así introducirse en mezcla la sílice y la solución de sal del metal en la solución de agente alcalino.

5. La mezcla de soporte y de precipitado depositada sobre éste se lava a continuación con agua para eliminar de la misma lo más posible la alcalinidad y después se filtra, se seca más o menos completamente y por último, con preferencia, se conforma, por ejemplo por pastillaje, todo ello según las técnicas tradicionales en la preparación de los catalizadores al níquel o al cobre sobre el soporte. El catalizador así preparado se reduce, antes de ser usado, por hidrogeno a elevada temperatura, entre 320 y 520°, con preferencia entre 450 y 500° en el caso de un catalizador al níquel, y entre 120 y 200°, con preferencia entre 150 y 170°, en el caso de un catalizador al cobre.

EJEMPLO 1

20. Se introducen en un recipiente de acero inoxidable, provisto de un agitador, 60 g de sílice pura "Aerosil" con una superficie específica de 130 m²/g y, dios ueltos en 12 litros de agua, 1200 g de nitrato de níquel cristalizado (con 6 moléculas de agua de cristalización), o sea 242 de níquel.

25. Se caldea esta mezcla a 95°, con agitación y se introduce en la misma, en una hora, 1,06 litro de solución acuosa de sosa a 300 g litro, lo cual eleva el valor pH a la solución a 8,2. Una vez efectuada esta adición, se mantiene la temperatura a 95° durante 15 minutos, continuando la agitación, y después se hace enfriar.

30.



- Se envía el producto de la precipitación a un lavador cónico en el cual se lava durante 24 horas por medio de agua a un caudal de 8 litros/hora. A continuación se deja reposar en el cono durante 5 horas y luego se filtra. Se seca en la estufa la torta de filtración, hacia 150° , hasta obtener un producto con una proporción en agua de 18 a 20%. Se moltura y, por los métodos conocidos se le da forma de pastillas que tienen 11 mm de diámetro y 11 mm de altura. Se colocan a continuación las pastillas de catalizador en un horno en el cual se reducen por medio de hidrógeno a 480° .
- 5.
- 10.

- Se pone el catalizador así preparado en un reactor constituido por un tubo de 80 cm de largo y de 28 mm de diámetro interior y rodeado por una envoltura en la cual circula agua caliente a presión que sirve para retirar las calorías desprendidas por la reacción manteniendo el reactor a la temperatura conveniente para la reacción. Este tubo está precedido por un vaporizador atravesado por una corriente de hidrógeno que se carga de los vapores del compuesto que ha de hidrogenarse, antes de entrar en el reactor; va seguido de un condensador en el cual se licuan los vapores del o de los productos de la reacción, siendo recogido el hidrógeno excedente, tras la introducción de hidrógeno fresco, por un ventilador y enviado de nuevo al vaporizador. Se mantiene la pureza del hidrógeno en el circuito así constituido al valor deseado por una expulsión continua de una parte de este hidrógeno, pasado el condensador y antes del punto de introducción del hidrógeno fresco.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Se mantiene el reactor a 160° y se hace circu-



lar, por hora, 4 m³ de hidrógeno de una pureza mantenida a 95% en volumen, y 550 g de vapores de benceno del cual se carga este hidrógeno en el vaporizador. En estas condiciones, la transformación del benceno en el ciclohexano está prácticamente completa, no conteniendo el ciclohexano obtenido más que 0,22% de benceno.

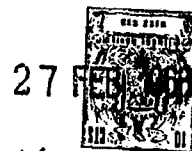
5. Cuando se opera a la misma temperatura y con la misma pureza de hidrógeno en el circuito pero con una circulación de hidrógeno reducida a 1500 litros/hora y una alimentación de 180 g/hora de benceno, la transformación es aún más completa y el ciclohexano obtenido contiene más que 0,01% de benceno.

10. A título de comparación, se repite la operación pero utilizando un catalizador al níquel sobre kieselguhr, preparado como se describe anteriormente. Con una circulación de hidrógeno de 2 m³/hora y una alimentación de 220 g/hora de benceno, no se transforma más que un 80% del benceno. Con una circulación de hidrógeno de 1500 litros/hora y una alimentación de 100 g/hora de benceno, no se transforma más que un 98% de este cuerpo.

EJEMPLO 2

25. Se utiliza un catalizador al níquel sobre "Aerosil" preparado como se describe en el ejemplo 1; se trituran las pastillas tras la reducción a fin de poder emplear este catalizador en estado disperso y suspendido en el seno de una fase líquida; se ejecuta de esta manera la hidrogenación, en fase líquida, del alcohol furfurílico en alcohol tetrahydrofurfurílico.

30. El baño líquido, de un volumen de 3 litros,



que contiene el catalizador en suspensión, se mantiene a una temperatura de 150° y a presión atmosférica. Este baño está atravesado por una corriente de 4,5 m³/hora de hidrógeno y es alimentado en continuo por 220 g/hora de alcohol furfurílico líquido.

5.

En estas condiciones, el grado de transformación del alcohol furfurílico es de 99,8%; el rendimiento en alcohol tetrahydro-furfurílico es de 89%.

10.

Si se repite la operación con una cantidad igual de un catalizador preparado de la misma forma, pero a partir de kieselguhr en lugar de "Aerosil", se obtiene, con una alimentación de solamente 100 g/hora de alcohol furfurílico, un grado de transformación de 94% y un rendimiento en alcohol tetrahydro-furfurílico de un 85%. La productividad del baño no es más que 45% de la del baño anterior.

15.

EJEMPLO 3

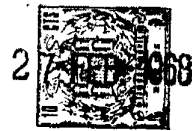
20.

Se utiliza un catalizador al níquel sobre "Aerosil", preparado por el método descrito en el ejemplo 1, pero a partir de 30 g de sílice pura "Aerosil" con una superficie específica de 380 m²/g y de 595 g de nitrato de níquel cristalizado (a 6 H₂O), o sea 120 g de níquel.

25.

Tras reducir y triturar las pastillas, se introduce el catalizador en una mezcla por partes iguales de benceno y de ciclohexano, contenida en un autoclave provisto de un dispositivo de agitación y en el cual se mantiene una presión de hidrógeno de 10 bares y una temperatura de 100°. Tras 2 horas de reacción en estas condiciones, quedan menos de 100 partes por millón (ppm) de benceno no hidrogenado.

30.



5. Si se repite la operación utilizando, como soporte, "Aerosil" con una superficie específica de $130 \text{ m}^2/\text{g}$ en lugar de $380 \text{ m}^2/\text{g}$, hacen falta 2 horas y 30 minutos para que la mezcla reaccional contenga menos de 100 ppm de benceno no hidrogenado.

10. Si se repite la operación utilizando un catalizador preparado de la misma forma, pero a partir de kieselguhr en lugar de "Aerosil", solamente 30% del benceno es hidrogenado al cabo de 2 horas y 60% solamente al cabo de 5 horas.

EJEMPLO 4

15. En un recipiente de acero inoxidable, provisto de un agitador, se introducen 120 g de sílice pura "Aerosil" con una superficie específica de $130 \text{ m}^2/\text{g}$, 2,2 litros de solución acuosa de sosa a 300 g/litro y 12 lt. de agua.

20. Se calienta esta mezcla a 95° , agitándola, y se introduce en la misma, en 15 minutos, 2,2 litros de una solución acuosa de nitrato de cobre de 620 g/litro, o sea 462 g de cobre. Hecha esta adición, se mantiene la temperatura a 95° durante 4 horas, y después se deja enfriar.

25. Se lava el producto de la precipitación, en un lavador cónico, por 10 litros/hora de agua durante 20 horas. Se deja a continuación reposar en el cono durante 5 horas, y después se filtra. Se seca la pasta de filtración hacia los 130° hasta obtener un producto con una porporción en agua de aproximadamente un 15%. Se tritura y se forman pastillas como en el ejemplo 1.

30. Se colocan estas pastillas en un reactor aná-

27 FEB 1958



logo al del ejemplo 1, pero de 1.6 m de largo y formando parte de un circuito reaccional idéntico al del ejemplo 1. En este reactor se reducen las pastillas de catalizador por medio de hidrógeno a 160°.

5. Tras la reducción, se mantiene el reactor a 160° y se hace circular por el mismo, por hora, 1500 litros de hidrógeno, de una pureza mantenida a 85% en volumen, y 300 g de vapores de etil-2 hexanal del cual se carga este hidrógeno en el vaporizador. La transformación del etil-2 hexanal en etil-2 hexanol alcanza 99,3%.

10. Si se repite la operación utilizando un catalizador preparado de la misma forma, pero a partir de kieselguhr en lugar de "Aerosil", la transformación del etil-2 hexanal en etil-2 hexanol no es más que de un 96% y si se desea obtener una conversión de 99,3% es necesario reducir la alimentación en etil-2 hexanal a 200 g/hora, es decir, hacer bajar un tercio la productividad del reactor.

20. EJEMPLO 5

25. Se utiliza un catalizador al cobre sobre "Aerosil", preparado como se describe en el ejemplo 4, pero con ejecución de la precipitación introduciendo, en 15 minutos, en la mezcla de agua y de sosa, una suspensión de la sílice "Aerosil" en la solución de nitrato de cobre. Se trituran a continuación las pastillas para emplear el catalizador en la hidrogenación, en fase líquida, del furfurool en alcohol furfúrico.

30. El baño líquido, de un volumen de 3 litros



que contiene el catalizador en suspensión se mantiene a 133° y a presión atmosférica. Está atravesado por 5,5 m³/ hora de hidrógeno y alimentado en continuo por 1/hora de furfurool líquido.

5. El grado de transformación del furfurool es de 99%. La transformación es de 96,5% en alcohol furfúrflico y de 2,5% en metilfurano.

10. Si se repite la operación utilizando un catalizador preparado de la misma forma, pero a partir de kieselguhr en lugar de "Aerosil", es preciso operar a una temperatura de 175° para tener una transformación elevada; no obstante, todavía queda un 4% de furfurool no transformado. No es posible aplicar temperaturas tan bajas como con el catalizador sobre "Aerosil", puesto
15. que ya a 150° la proporción de furfurool no transportado se eleva a 20.

20. La solicitante ha comprobado además que puede sustituirse el níquel o el cobre por cobalto. Salvo en lo que respecta a esta sustitución, el procedimiento de preparación del catalizador es el mismo que el que se ha expuesto anteriormente y las ventajas de los nuevos catalizadores, con relación a los catalizadores al cobalto tradicionales, son igualmente las mismas, más ó menos, que las indicadas más arriba para el níquel y
25. el cobre; las temperaturas de reducción son las mismas que para el níquel.

EJEMPLO 6

30. Se prepara el catalizador por el método descrito en el ejemplo 1, aplicando 20 g de sílice pura "Aerosil" con una superficie específica de 130 m²/g y

27 FEB. 1968



80 g de cobalto en forma de nitrato cristalizado $(NO_3)_2Co$, 6 H_2O disueltos en 3,5 litros de agua.

5. La precipitación se efectúa a 97° , con intruducción de solución acuosa de sosa a 300 g/litro hasta que el valor pH del medio reaccional sea de 8,2. La serie de operaciones de preparación del catalizador se efectúa como en el ejemplo 1, salvo en lo que respecta a la temperatura de la reducción, que es de 460° en lugar de 480° .

10. Se coloca en un autoclave el catalizador finalmente obtenido (100 g) y se introduce además en este autoclave 400 g de monobutilimina que contiene 20 g de agua, o sea 5,35 moles de esta imina, y 1000 g de alcohol etílico absoluto destinado a servir de diluyente. Se somete la mezcla a hidrogenación manteniendola durante 2 horas a 100° bajo una presión de hidrógeno de 20 bares, con agitación.

15. Además del alcohol, el agua y el catalizador, la mezcla hidrogenada se compone de

20.	Monobutilamina	4,3 moles
	Dibutilamina	0,38 "
	Tributilamina	0,07 "
	Amoniaco	0,39 "
	Monobutiliminia	0,03 "
25.	Subproductos pesados	0,08 "
	(esencialmente polímeros derivados de monobutilimina)	

30. La proporción de productos no hidrogenados (monobutilimina residual y subproductos polímeros) no es por tanto más que de un 2% aproximadamente.

N O T A

27 FEB 1968



Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, ha de hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-

5. das son susceptibles de modificaciones de detalle, siempre que no alteren sustancialmente el invento. También ha de señalarse que la presente invención corresponde a dos solicitudes de Patente presentadas en Francia con fecha y números siguientes: 27 de febrero de 1.967 y 18 de diciembre
10. de 1.967, números 96.599 y 132.692, respectivamente, acogándose por lo tanto a los beneficios que establecen los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención en España por 20 años sobre: Pro-
15. cedimiento de preparación de un catalizador de hidrogenación, caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento de preparación de un catalizador de hidrogenación, que comprende un metal catalizador elegido del grupo consistente en níquel, cobre y cobalto
20. depositado sobre un soporte de sílice de una pureza de, al menos, 95%, preferentemente de al menos 99% y con una superficie específica de al menos 80 m²/g, pudiendo alcanzar e incluso sobrepasar la citada superficie específica de
25. la sílice un valor de 380 m²/g., empleándose con preferencia una sílice Aerosil, de una superficie específica de 130 a 380 m²/g., y hallándose el citado metal catalizador presente en una proporción de, al menos, 70 %, preferentemente del 70 al 90 % y especialmente del orden
30. de un 80 % en peso con relación a su mezcla con el soporte, caracterizado porque en una primera etapa, se

27 FEB.



- reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reducción por el hidrógeno se efectúa a 320-520^o, con preferencia entre 450 y 500^o, en el caso de un catalizador al níquel o al cobalto, y a 120-200^o, con preferencia entre 150 y 170^o, en el caso de un catalizador al cobre.
- 5.

7.- Procedimiento de preparación de un catalizador de hidrogenación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

27 FEB. 1968

Société Anonyme: MEULE-HEZONS,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
Firmado: F. Hernández Ruiz