

PATENTE DE INVENCION

Ref. O.Z. 26 319

14



382755

Memoria Descriptiva

REGISTRACION
CLASE
C

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
DE 2-ETILHEXANAL- (1)

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.

El objeto de la invención es un procedi-
miento mejorado para la obtención de 2-etilhexanal
(1) mediante hidrogenación de 2-etilhexen-(2)-al-
(1), en presencia de catalizadores de metal noble.

5

Por Houben-Weyl "Methoden der organischen



5 Chemie" tomo IV/II (1955) pág. 307, se conoce que los aldehidos olefinicamente insaturados se pueden hidrogenar, en presencia de catalizadores de paladio o de niquel, bajo mantenimiento del grupo aldehido, si la hidrogenación se interrumpe después de la recepción de la cantidad de hidrógeno necesaria para la saturación del doble enlace carbono-carbono. Un procedimiento de estos no es adecuado para un servicio continuo, tal y como es deseado en la industria. Además se conoce, por la patente alemana 869.057, que el 2-etilhexanal-(1) se obtiene por hidrogenación de 2-etilhexen-(2)-al-(1), en presencia de catalizadores de paladio. El procedimiento tiene, sin embargo, la desventaja de que el rendimiento en 2-etilhexanal solamente asciende a un 88 hasta 90%. Además se obtiene al mismo tiempo cantidades considerables de 2-etilhexen-(2)-al-(1) sin reaccionar, así como de 2-etilhexanol y partes de punto de ebullición más alto.

10

15

20 Se imponía el cometido industrial de lograr en la hidrogenación de 2-etilhexen-(2)-al(1) - mayores rendimientos en 2-etilhexanal-(1) bajo disminución simultánea de la cantidad de 2-etilhexen-(2) al (1) sin reaccionar y de los demas productos secundarios indeseados.

25

30 Se ha descubierto ahora que el 2-etilhexanal (1) se puede obtener, por hidrogenación de 2-etilhexen (2)-al-(1), a temperatura elevada y a presión elevada, en presencia de catalizadores de metal noble soportados en forma más ventajosa que hasta ahora, si se emplean ca



5

talizadores que han sido preparados por impregnación de soportes de ácido silícico, tratados termicamente a 800 hasta 1100°C con sales de metales nobles, - secado del soporte obtenido y, en caso dado, ulterior tratamiento térmico y ulterior tratamiento con hidrógeno.

10

El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que se aumenta el rendimiento en 2-etilhexanal-(1), y además se obtiene menos 2-etilhexen-(2)-al-(1) sin reaccionar y menos cantidad de productos secundarios.

15

Ventajosamente, la reacción se efectúa a - temperaturas de 60 a 150°C. Resultados especialmente buenos se logran si se emplea temperaturas de 80 a - 120°C. Por lo general se emplean presiones de 100 a 300 atmósferas. Han demostrado ser especialmente favorables las presiones de 200 a 250 atmósferas.

20

También ha demostrado ser ventajoso el efectuar la reacción de manera que el catalizador se alimenta con 0,4 a 0,6 kg. de 2-etilhexen-(2)-al-(1) por hora y litro de catalizador.

25

Una ulterior ventaja se obtiene si una parte del producto hidrogenado se recicla a la reacción. Es especialmente ventajoso mezclar 2-etilhexen-(2)-al-(1) recién empleado con 1 a 10 veces su cantidad de - producto ya hidrogenado.

30

La hidrogenación se efectúa en presencia - de catalizadores de metal noble soportados que han sido obtenidos por impregnación del soporte de ácido silícico, tratado térmicamente a 800 hasta 1100°C, con sales de metales nobles, secado, en caso dado, nuevo



tratamiento térmico y ulterior reducción en forma usual. Catalizadores de metal noble preferentes - son el platino, el paladio o el rutenio. Especial importancia técnica la ha logrado el paladio. Ventajosamente, los catalizadores terminados tienen un contenido de un 0,01 hasta un 1% en peso, especialmente de un 0,03 hasta un 0,3% en peso de los mencionados metales nobles.

10 Ventajosamente, se obtiene el catalizador si una solución acuosa, al 10 hasta 20% en peso, de silicato de sodio se mezcla con 0,1 a 0,2 veces su cantidad de solución acuosa de amoniaco al 15 hasta 25% en peso y se precipita ácido silícico mediante adición de ácido sulfúrico al 15 hasta 20% en peso, especialmente al 17,6 % en peso, hasta un valor pH de 6 a 7, el ácido silícico precipitado se lava y se seca hasta tener un contenido en agua de aproximadamente un 10%, y el ácido silícico obtenido se moltura y se moldea a tiras. A continuación se -
20 tratan térmicamente las tiras a 800 hasta 1100°C, - especialmente 850 hasta 1000°C, por ejemplo durante un periodo de tiempo de 1 a 2 horas. La temperatura del tratamiento térmico y la duración se seleccionan de manera que las tiras obtenidas, después del trata-
25 miento térmico, tengan una capacidad de absorción de agua de ventajosamente 0,7 a 1,1 cm³/g, preferentemente 0,75 a 1,0 cm³/g. Las tiras obtenidas se impregnan entonces con sales de los mencionados metales nobles, tales como nitratos, formiatos o cloruros, y -
30



las tiras impregnadas se secan, por ejemplo, durante 8 a 12 horas a 120 hasta 160°C.

5 Ventajosamente, se efectúa, a continuación del secado de las tiras impregnadas, un nuevo tratamiento térmico, por ejemplo de 1 a 2 horas a 450 hasta 550°C. Los catalizadores se tratan antes de su empleo con hidrógeno, por ejemplo, a temperaturas de 100 hasta 150°C y presiones de 200 hasta 300 atmósferas, Los catalizadores termi
10 nados, así obtenidos, tienen ventajosamente una superficie interior de 40 hasta 150 m²/g. Son especialmente eficaces los catalizadores que tienen una superficie interior de 50 hasta 120 m²/g.

15 El procedimiento según la presente invención se efectúa por ejemplo conduciendo en un tubo de alta presión, dispuesto perpendicularmente, desde arriba, 2-etilhexen-(2)-al-(1), en caso
20 dado junto con producto de salida hidrogenado, e hidrógeno en las cantidades indicadas y el producto entrante se conduce por encima de un catalizador de las composiciones indicadas, dispuesto firmamente en el tubo de alta presión, y bajo las condiciones indicadas. El producto hidrogenado, que
25 sale del tubo de alta presión, se separa del hidrógeno y se elabora según métodos conocidos, por ejemplo, destilación. El 2-etilhexanal-(1) obtenido según el procedimiento de la presente invención se emplea para la obtención de ácido 2-etilhexánico.

Ejemplo 1

30 1185 g de una solución acuosa al 15% de



5 silicato de sodio se mezclan con 138 g de una solu-
ción acuosa, al 25% en peso, de amoníaco y después
se precipita el ácido silícico mediante adición de
855 g de ácido sulfúrico, al 17,6% en peso, hasta
un pH de 6,5. El ácido silícico precipitado, así -
obtenido, se libera de las sales mediante lavado -
con agua y, a 140° C, se seca hasta su contenido en
agua de aproximadamente un 10% en peso, a continua-
ción se moltura y después se moldea a tiras de 6 mm.
10 Las tiras así obtenidas se secan durante 8 horas a
160° C. Las tiras secadas se tratan termicamente en
un horno giratorio durante 1 a 2 horas a 800 hasta
1100° C. El tiempo y la temperatura se han seleccio-
nado de manera que tengan una capacidad de absorción
15 de agua de 0,7 hasta 0,9 cm³/g. Sobre 100 g de las
tiras de ácido silícico, así obtenidas, se aplican
0,636 g de nitrato de paladio disueltos en 80 cc de
agua y a continuación se secan las tiras a 120° C. A
continuación se transforman las tiras a 125° C, median
20 te conducción por encima de hidrógeno, en los catali-
zadores terminados. El catalizador terminado tiene -
una superficie interior de 100 hasta 120 m²/g y un -
contenido en paladio de un 0,07 % en peso, referido
al catalizador terminado.

25 Un tubo de alta presión de 3200 lts. de -
capacidad se alimenta con 3000 litros del catalizador
arriba mencionado y, desde arriba, se introducen por
hora 450 kg de 2-etilhexen-(2)-al-(1) así como, a pre-
sión, tanto hidrógeno que se mantenga una pre-
30 sión de 200 atmósferas a 90° C. La hidrogenación



5 se efectua a 90°. El producto obtenido contiene, según el análisis por cromatografía de gases, un 96% en peso de 2-etilhexanal-(1), un 0,9 % en peso de 2-etilhexen-(2)-al-(1), un 1,3 % en peso de 2-etilhexanol, así como un 1,8% en peso de partes de punto de ebullición más elevado.

Ejemplo comparativo

10 Se procede como en la segunda parte del ejemplo 1, pero se emplea sin embargo, un catalizador que contiene precipitado 0,2 g de paladio sobre un litro de gel de sílice. Bajo las mismas condiciones de alimentación, presión y temperatura, se obtiene un producto de reacción que, según el análisis por cromatografía de gases, contiene un 89% en peso de 2-etilhexanal-(1), un 1,7 % en peso de 2-etilhexan -(2)-al-(1), un 2,2 % en peso de 2-etilhexanol, así como un 4,9 % en peso de partes de punto de ebullición más elevado.

N O T A

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania nº P 19 41 634.3 de 16 de Agosto de 1969, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de 2-etilhexanal-(1); caracterizándose por lo siguiente:

30



5

10

15

20

25

30

2-etilhexanal-(1), por hidrogenación de 2-etilhexen-2-al-(1), a temperatura elevada y a presión elevada, en presencia de catalizadores de metal noble, aplicados sobre soportes, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa en presencia de catalizadores que se han obtenido por impregnación de soportes de ácido silícico tratados termicamente a 800 - hasta 1100°C con sales de metal noble, secado y, en caso dado, ulterior tratamiento térmico y ulterior tratamiento con hidrógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa a temperaturas de 60 hasta 150°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2 caracterizado porque para la hidrogenación se emplean presiones de 100 hasta 300 atmósferas.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador se alimenta con 0,4 hasta 0,6 kg. de 2-etilhexen-(2)-al(1) por hora y litro de catalizador.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el 2-etilhexen-(2) al-(1) recién empleado se diluye con 1 hasta 10 veces su cantidad de 2-etilhexanal-(1).

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como catalizador se emplean los metales platino, paladio o rutenio.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como catalizador se emplea el metal paladio.

382755

14 AGO



8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los catalizadores de metal noble aplicados sobre los soportes tienen un contenido de un 0,01 hasta 1% en peso de metal noble.

9.- Procedimiento para la obtención de 2-etilhexanal-(1), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

14 AGO, 1970

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ARBORELLI
Firmador A. GARCIA BRAVO