



PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 29 54 **420823**

Int. Cl. ² : <u> C07e </u>

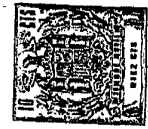
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHOLES
ALIFATICOS SATURADOS

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en, 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

5. El objeto de la invención es un procedimiento mejorado para la obtención de alcoholes alifáticos mediante hidrogenación de aldehídos alifáticos saturados en presencia de catalizadores soporte de ácido silícico que contienen níquel y molibdeno.



De la publicación de patente alemana 1 222 905 se conoce un procedimiento en el cual se hidrogenan mezclas conteniendo butiraldehidos en presencia de catalizadores soporte de ácido silícico que contienen níquel y molibdeno, obtenidos por

5. impregnación de soportes de ácido silícico con las sales metálicas correspondientes. El procedimiento tiene la desventaja de que por un lado, la actividad de los catalizadores con un bajo contenido en metales es insuficiente, y de que por el

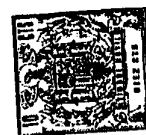
10. otro lado, su vida y estabilidad mecánica son poco satisfactorias. Como se desprende de la publicación de patente alemana 1 203 235, ya se han utilizado, para la hidrogenación de mezclas de reacción conteniendo butiraldehidos, catalizadores soporte de ácido silícico que contienen níquel y molibdeno obtenidos mediante precipitación simultanea de los metales catalíticamente activos y del soporte. Pero aquí también los catalizadores empleados eran poco satisfactorios en cuanto a su actividad y estabilidad mecánica. Además, los catalizadores se inactivan cuando calentados a temperaturas más elevadas por encima de las temperaturas de hidrogenación usuales, por

20. ejemplo, a los 450°C, como ocurre bajo condiciones de producción especialmente severas.

Se ha encontrado que se obtienen alcoholes alifáticos saturados de manera más ventajosa que hasta ahora, mediante hidrogenación de aldehidos alifáticos saturados, a temperaturas de 140 a 230°C y bajo presiones de 50 a 350 atmósferas, en presencia de catalizadores soporte de ácido silícico conteniendo un 5 a un 15 % en peso de níquel y un 5 a un 20 % en peso de molibdeno, empleando catalizadores obtenidos en forma conocida, mediante calentamiento de soportes de ácido silícico a temperaturas de 700 a 1200°C, impregnando, a continuación,

25.

30.



los soportes de ácido silícico así obtenidos con sales de níquel y molibdeno, secando y, en caso dado, calentándolos a continuación a temperaturas de 200 a 500°C, y tratándolos ulteriormente con hidrógeno a temperatura elevada.

5. El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que los catalizadores empleados tienen una vida más prolongada, sobre todo, una estabilidad mecánica más elevada. Además, poseen una actividad superior, especialmente, para la descomposición de componentes de elevado punto de ebullición, como se
10. encuentran en mezclas de oxo-reacción, aún teniendo un contenido relativamente bajo en metales activos. Finalmente, los catalizadores empleados son resistentes frente a condiciones de producción severas y no hay necesidad de reemplazarlos aún después de calentarlos a 450°C.
15. Como sustancias de partida se emplean, preferentemente alcanales con 2 a 20 átomos de carbono, especialmente, con 2 a 20 átomos de carbono, especialmente, con 3 a 14 átomos de carbono. Se prefieren especialmente, mezclas que contienen aldehidos, tal y como se obtienen en la hidroformilación
20. de olefinas con 2 a 12 átomos de carbono. Tienen especial importancia los butiraldehidos, especialmente mezclas de oxo-reacción que contienen junto con butiraldehidos, productos secundarios, tal y como se obtienen en la oxo-reacción, tales como acetales, ésteres y éteres. Mezclas típicas contienen, por ejemplo, un 4 a 80 % en peso de butiraldehidos,
25. 10 a 55 % en peso de butanoles, 3 a 10 % en peso de ésteres carboxílicos con C₁ a C₄, 0,1 a 2 % en peso de acetales, 0,2 a 1 % en peso de éteres y cetonas, así como 10 a 35 % en peso de sustancias de elevado punto de ebullición, tal y como
30. se obtienen en la oxo-síntesis. Alcanales adecuados son, por



ejemplo, propionaldehído, acetaldehído, butiraldehídos, octanal, nonanal, decanal, así como mezclas de aldehídos, tal y como se obtienen en la hidroformilación de fracciones de olefinas con C_8 a C_{10} u olefinas con C_{10} a C_{12} .

5. La hidrogenación se efectúa a temperaturas de 140 a 230 °C. Se han acreditado, especialmente, las temperaturas de 150 a 220 °C. Además, se emplean durante la hidrogenación presiones de 50 a 350 atmósferas, ventajosamente, se efectúa la hidrogenación a presiones de 100 a 300 atmósferas.
10. La hidrogenación se lleva a cabo en presencia de catalizadores soporte de ácido silícico conteniendo un 5 a un 15 % en peso de níquel y un 5 a un 20 % en peso de molibdeno, inclusive el soporte, empleando catalizadores que se obtienen de manera conocida, mediante calentamiento de soportes de ácido silícico a temperaturas de 700 a 1200 °C, impregnando, a continuación, los soportes de ácido silícico así obtenidos, con sales de níquel y molibdeno, secando y, en caso dado, calentándolos a continuación a temperaturas de 200 a 500 °C y tratándolos ulteriormente con hidrógeno a temperatura elevada.
15. Se prefieren catalizadores en los cuales el contenido en molibdeno es cada vez en un 1 a 5 % mayor que el contenido en níquel.
20. Ventajosamente, se emplean soporte de ácido silícico, obtenidos mediante precipitación de ácido silícico a partir de soluciones de silicato sódico, por ejemplo, mezclando una solución de silicato sódico molar de 1 a 5, referido a SiO_2 , en caso dado, bajo adición de, referido a la cantidad de silicato sódico, 0,1 a 0,2 veces la cantidad de una solución al 15 a 25 % en peso de amoníaco, con un ácido mineral fuerte al 10 a 30 % en peso, preferentemente, al 15 a 20 % en peso, es-
- 25.
- 30.



- pecialmente, ácido sulfúrico, hasta alcanzar un valor pH de 6 a 7, cuidándose de que durante la precipitación se mantenga un valor pH alcalino o de que por lo menos no descienda por debajo del valor indicado. El ácido silícico precipitado se
5. enjuaga, a continuación, se seca y luego se moldea de manera conocida, a piezas, por ejemplo, a filamentos. Los soportes de ácido silícico así obtenidos se calientan a temperaturas de 700 a 1200°C, especialmente, a temperaturas de 1000 a 1100°C, por ejemplo, por un plazo de 1 a 6 horas. Se escoge una
10. temperatura y duración de templado tal que los filamentos obtenidos tengan una capacidad de absorción de agua después del templado de, ventajosamente, 0,5 a 1,0 cm³/g, preferentemente de 0,5 a 0,6 cm³/g. Los soportes de ácido silícico así obtenidos tienen, por regla general, una superficie interior de
15. 30 a 70 m²/g y un radio de poro de 150 a 300 Å.

- Los soportes de ácido silícico así obtenidos se impregnan, entonces, con sales de níquel y molibdeno, que al calentar se transforman en sus óxidos, por ejemplo, nitratos, cloruros o sales de ácidos grasos, así como formiatos. Sales
20. apropiadas son, por ejemplo, nitrato de níquel, cloruro de níquel, molibdato de amonio. Para la impregnación se emplean las sales generalmente en solución acuosa, por ejemplo en soluciones molares de 0,5 a 2. Preferentemente, se emplean soluciones amónicas de las sales metálicas mencionadas.

25. Los soportes de ácido silícico impregnados se secan, por ejemplo, durante 8 a 15 horas a temperaturas de entre 100 y 160°C. Ventajosamente, se efectúa después de secar los filamentos impregnados un templado posterior a temperaturas de entre 200 y 500°C, especialmente 250 y 350°C, por ejemplo, duran
30. te un plazo de 5 a 20 horas.



Ha demostrado ser especialmente ventajoso aplicar la cantidad deseada de níquel y molibdeno sobre los soportes ácido silícico, impregnando éstos no una, sino varias veces, por ejemplo, 2 a 4 veces con las sales metálicas mencionadas. Preferentemente, se seca el soporte de ácido silícico después de cada impregnación y, en caso dado, se temple posteriormente.

Los catalizadores se tratan, antes de emplearlos, con hidrógeno a temperatura elevada, por ejemplo, a 140 a 200°C, y bajo presiones de entre 50 y 300 atmósferas.

El procedimiento conforme a la invención se efectúa, por ejemplo, colocando los catalizadores descritos en forma fija en una zona de hidrogenación, que tiene, preferentemente, una relación de L:D de 12 a 20:1, e introduciendo desde arriba los aldehidos y el hidrógeno, siendo ventajoso emplear por mol de aldehidos a hidrogenar 1, 1 a 1,3 mol de hidrógeno. La reacción se realiza a las temperaturas mencionadas y se mantiene, preferentemente, una velocidad lineal de 15 a 35 m/H y una carga de 0,5 a 1,4 kg de aldehidos por kg de catalizador. La mezcla de reacción que sale de la zona de hidrogenación se separa en sus fases, siendo ventajoso reciclar el hidrógeno excedente y purificar los productos crudos hidrogenados en forma usual, por ejemplo, mediante destilación fraccionada.

Los alcoholes obtenidos según el procedimiento conforme a la invención son disolventes, materias primas para detergentes o se prestan para la producción de plastificantes.

Los ejemplos siguientes ilustrarán el procedimiento conforme a la invención.

En los ejemplos siguientes, las indicadas partes en vo



lumen son a partes en peso como kg a 1.

Ejemplo 1

5. A 1000 partes en volumen de silicato sódico de la densidad de 1,18, con un 13 % en peso de dióxido silícico se agregan, durante 90 minutos, 760 partes en volumen de ácido sulfúrico al 17 %. Después de filtrar y lavar, se seca la pasta obtenida hasta a un 10 % de pérdida por recocado, se moldea de manera conocida a filamentos extruidos de un diámetro de 6 mm y una longitud de 20 a 30 mm. Los filamentos

10. extruidos se secan durante 24 horas a 250°C y, a continuación se calcinan durante 5 horas a 1000°C. El soporte tiene una capacidad de absorción de agua de 0,6 cm³/g. La superficie interior asciende a 50 m²/g y el radio de poro, a 200 Å.

15. En un recipiente agitador se introducen primero 1300 partes en volumen de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco, se agregan 390 partes en peso de carbonato de níquel y 300 partes en peso de trióxido de molibdeno, y se introduce amoniaco gaseoso, hasta que se forme una solución clara.

20. Los filamentos extraídos arriba descritos se impregnan completamente con la solución de las sales metálicas, se separan de la solución excedente, se secan durante 15 horas a 100°C y se calcinan durante 10 horas a 300°C. Este producto intermedio se analiza y se trata otra vez con una cantidad

25. de la solución de impregnación tal que el catalizador terminado contenga un 7,75 % en níquel y un 11,8 % en trióxido de molibdeno. A continuación, se seca y se calcina otra vez en la forma arriba descrita.

Ejemplo 2

30. A 1000 partes en volumen de silicato sódico de la den-



5. sidad de 1,18, con un 13 % en peso de dióxido de silicio se agregan primero 150 partes en volumen de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco y luego se introducen en un plazo de 90 minutos, 760 partes en volumen de ácido sulfúrico al 17 % en peso. Después de filtrar y lavar, se seca la pasta obtenida hasta a un 10 % de pérdida por recocado, y se moldea de manera conocida a filamentos extruidos de un diámetro de 6 mm y una longitud de 20 a 30 mm. Los filamentos se secan durante 24 horas a 250°C y luego se calcinan durante 3 horas a 1100 °C.

10. En un recipiente agitador se preparan 1300 partes en volumen de una solución acuosa al 25 % en peso de amoniaco, se agregan 390 partes en peso de carbonato de níquel y 350 partes en peso de trióxido de molibdeno, y se introduce amoniaco gaseoso hasta que se forme una solución clara.

15. Los filamentos arriba descritos se impregnan completamente con la solución de las sales metálicas, se separan de la solución excedente, se secan durante 15 horas a 100°C y se calcinan durante 15 horas a 300°C. Este producto intermedio se analiza y se trata otra vez con una cantidad de la solución de impregnación ta que el catalizador terminado contenga un 7,75 % en níquel y 13,75 % en trióxido de molibdeno = 9,0 % de Mo. A continuación, se seca y se calcina otra vez en la forma arriba descrita.

20. Ejemplo 3

25. En un tubo de alta presión de una capacidad de 1 litro, se introducen a 190°C y bajo 270 atmósferas de sobre-presión de hidrógeno, desde arriba 400 ml/h de una mezcla compuesta de 2,0 % en peso de butil-acetales, 5,4 % en peso de butiraldehidos, 9,5 % en peso de butilformiatos, 55,6 % en pe-

30.



5. so de butanoles y 27,5 % en peso de un residuo de elevado punto de ebullición y se dejan descender en forma de lluvia fina a través de un relleno de 8 litros del catalizador obtenido según el método del ejemplo 1. El producto de hidrogenación contiene un 83,0 % en peso de butanoles. El residuo de elevado punto de ebullición se reduce a un 16,6 % en peso.

Ejemplo 4

10. Bajo las condiciones descritas en el ejemplo 3, se introducen 800 ml/h de la misma mezcla. El producto descargado contiene un 81,2 % en peso de butanoles. El residuo de elevado punto de ebullición se reduce a un 18,4 % en peso.

Ejemplo 5

15. Bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 3 se dejan pasar 400 ml/h de la misma mezcla a través de un catalizador obtenido según el ejemplo 2. El producto descargado contiene un 86,1 % en peso de butanoles. El residuo de elevado punto de ebullición se reduce a un 14,5 % en peso.

Ejemplo 6

20. En 2 reactores de alta presión, conectados en serie con, en total, 9 m³ de capacidad, se dejan pasar desde arriba en forma de lluvia fina a una temperatura de 205°C, 12,5 m³/h de una mezcla compuesta de 36,2 % en peso de butiraldehidos, 6,0 % en peso de butilformiatos, 37,1 % en peso de butanoles y 20,2 % en peso de un residuo de elevado punto de ebullición, primero, a través de 4 m³ de un catalizador preparado según el ejemplo 1 y luego a través de 4 m³ de un catalizador preparado según el ejemplo 2, bajo una presión de hidrógeno de 270 atmósferas de sobrepresión. El producto descargado contiene un 86,9 % en peso de butanoles. El residuo
- 25.
- 30.



de elevado punto de ebullición se reduce a un 12,6 % en peso.

5. Bajo una condición de producción muy severa, se someten los catalizadores durante algun tiempo a una temperatura de aproximadamente 450°C. Al emplearlos nuevamente bajo condiciones normales (205°C), el producto descargado contiene un 86,5 % en peso de butanoles y 13,0 % en peso de residuo. El número de carbonilos, típico del contenido residual en aldehidos, solo asciende de 0,7 mg KOH/g a 1,0 mg KOH/g.
10. Los catalizadores hasta ahora empleados no son utilizables después de someterlos a una condición de producción tan severa y se han de reemplazar.

Ejemplo 7

15. En los mismos reactores de alta presión y bajo las condiciones descritas en el ejemplo 6, se hidrogenan 10,5 m³/h de una mezcla compuesta de un 82,8 % en peso de butiraldehidos, 1,2 % en peso de butilformiatos, 7,4 % en peso de butanoles y 8,2 % en peso de un residuo de elevado punto de ebullición. El producto de hidrogenación contiene un 95,6 % en peso de butanoles y 4,3 % en peso de residuo.

20. - N O T A -

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 24 de noviembre de 1.972, bajo el número P 22 57 673.4, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
30. siendo lo que constituye la esencia del referido inven-



to y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHOLES ALIFATICOS SATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de alcoholes alifáticos saturados, mediante hidrogenación de aldehidos alifáticos saturados, a temperaturas de 140 a 230°C y bajo presiones de 50 a 350 atmósferas, en presencia de catalizadores soporte de ácido silícico conteniendo un 5 a un 15 % en peso de níquel y un 5 a un 20 % en peso de molibdeno, caracterizado
10. porque se emplean catalizadores obtenidos mediante calentamiento de soportes de ácido silícico a temperaturas de 700 a 1200 °C, impregnando, a continuación, los soportes de ácido silícico así obtenidos con sales de níquel y molibdeno, secando, y en caso dado, calentándolos nuevamente a temperaturas de 200
15. a 500°C y tratándolos ulteriormente con hidrógeno a temperatura elevada.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como sustancias de partida se emplean alcanales con 2 a 20 átomos de carbono.
20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como sustancias de partida se emplean mezclas de oxo-reacción que contienen junto con butiraldehidos, acetales, ésteres y éteres.
25. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 3, caracterizado porque se emplean temperaturas de 150 a 220°C.
- 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean presiones de 100 a 300 atmósferas.
30. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 5, caracterizado porque se emplean soportes de ácido silícico ob



tenidos por precipitación de ácido silícico a partir de una solución de silicato sódico molar de 1 a 5, mediante adición de un ácido mineral fuerte al 10 a 30 % en peso, hasta alcanzar un valor pH de 6 a 7, bajo la condición de que durante la precipitación se mantenga un valor pH alcalino, y enjuagando los soportes a continuación.

5. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se emplean soportes de ácido silícico que se han calentado a 1000 a 1100°C.

10. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 7, caracterizado porque se emplean soportes de ácido silícico que tienen una capacidad de absorción de agua de 0,5 a 1 cm³/g.

15. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los soportes de ácido silícico se impregnan varias veces con sales de níquel y molibdeno.

10ª.- Procedimiento para la obtención de alcoholes alifáticos saturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 24 NOV. 1973

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. MUÑOZ AGUDO Y MUÑOZ
Firmado: L. Muñoz Agudo y Muñoz