



10

Cl. Int. Cl.	C07C

429922

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PAR-A LA DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES ALIFATICOS Y CICLO-ALIFATICOS PARA LA OBTENCION DE COMBINACIONES DE CARBONILO."

MEMORIA DESCRIPTIVA

Ya se tiene conocimiento de como deshidrogenar los alcoholes alifáticos primarios o bien secundarios, con el empleo de unos catalizadores de cobre, con el fin de obtener los correspondientes aldehidos y cetonas, respectivamente. Con objeto de conseguir una amplia transformación, por lo general se trabaja a temperaturas que oscilan entre los 200 y 500°C y a una presión normal. Un ejemplo para este modo de trabajo lo representa la transformación del ciclohexanol en ciclohexanona.-

De acuerdo con el procedimiento que viene descrito en la memoria de Patente BR Nº. 739.263, la deshidrogenación del isopropanol es efectuada a una temperatura de aproximadamente 450°C, y con un catalizador de cobre, zinc y aluminio, obteniéndose acetona, con un volumen de producción de 90%. El butanol (2) es transformado en las respectivas cetonas con un volumen de producción -



15 de 98%, mientras que el ciclohexanol es transformado en cetona con un volumen de producción de 98,5%. Sin embargo, se ha podido observar que ya después de muy pocas semanas, se redujeron considerablemente tanto la actividad como asimismo la selectividad del catalizador. En la Patente DT-AS nº.1.147.933 ha sido descrita la deshidrogenación del butanol (2) a temperaturas entre 240 y 300°C, con un catalizador soporte de cobre de alcali o tierra alcalina respectivamente, catalizador éste que puede comprender, en su caso, también níquel. Se obtiene una transformación del 88 hasta el 90%. El tiempo de utilización para el catalizador es de diez semanas; una vez transcurrido este tiempo, hace falta efectuar una reactivación debido a la reducida actividad y selectividad del mismo.-

20 La Patente DT-AS nº.1.245.352 se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación de los alcoholes primarios con 6 hasta 16 átomos de carbono, en presencia de un catalizador de cobre, magnesio y aluminio, y a unas temperaturas que oscilan entre los 220 y los 350°C. Según los correspondientes ejemplos, se emplea una mezcla de aproximadamente el 10% volumétrico de alcohol a deshidrogenar se trata en este caso tan sólo de unos alcoholes aromáticos con aproximadamente el 90% volumétrico del CO₂ o bien de H₂O. Los volúmenes de producción obtenidos oscilan entre el 50 y el 70%.

30 La Patente Estadounidense nº.2.634.295 tiene por objeto la deshidrogenación de isopropanol para la obtención de acetona, empleándose unos catalizadores que se componen de óxido de cobre, de óxido de cromo, de óxido de bario así como de óxido de aluminio. Durante el proceso de la deshidrogenación, se puede añadir al respectivo alcohol vapor de agua y/o aire. Por cada mol de alcohol se emplean 0,1 hasta 0,5 mol de oxígeno en forma de aire así como 1, hasta 5 moles de vapor. Con el empleo de alcohol isopropílico, se obtiene una transformación de solamente el 40%, siendo la selectividad del catalizador de aproximadamente el 90%.-

45 Por lo general, tanto la transformación de las sustancias de partida, el volumen de producción de los productos finales co-



50 mo asimismo los tiempos de utilización de los catalizadores no son satisfactorios. Asimismo resulta con frecuencia que la selectividad de los catalizadores es insuficiente, dado que se presenta toda una serie de productos secundarios como son, por ejemplo, los hidrocarburos en forma de gas o líquidos, unas combinaciones orgánicas con un
55 punto de ebullición más elevado etc. etc. Además, la reducción de, la actividad así como de la selectividad exige en muchos casos una reactivación del respectivo catalizador en unos intervalos de tiempo relativamente cortos.-

Por tal motivo se nos había planteado el problema de eliminar los defectos e inconvenientes antes indicados así como de desarrollar un procedimiento para la transformación de los alcoholes primarios y secundarios en combinaciones de carbonilo; procedimiento éste que ha de estar caracterizado por unos prolongados tiempos de utilización para los catalizadores, por una mejorada selectividad así como por un alto rendimiento de transformación. De acuerdo, con la presente invención, este problema ha sido resuelto por un procedimiento para la deshidrogenación de los alcoholes alifáticos y cicloalifáticos para la obtención de combinaciones de carbonilo, en presencia de unos catalizadores de cobre así como a unas temperaturas que oscilan entre los 200 y los 450°C, efectuándose la transformación en presencia de 2 hasta el 27% volumétrico de agua, con referencia a los alcoholes líquidos, así como en presencia de cantidades más pequeñas de un gas inerte o bien de una mezcla de gas inerte.
70 Como sustancia de partida para el procedimiento objeto de la presente invención, se utilizan los alcoholes alifáticos con 2 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, pero con preferencia de 3 hasta 15 átomos, así como los alcoholes cicloalifáticos con 6, hasta 10 átomos de carbono. Los alcoholes alifáticos primarios o bien secundarios pueden ser de una cadena recta o bien bifurcada, pudiéndose emplear asimismo las mezclas de estos dos tipos. Según la presente invención, se emplean de una forma muy ventajosa los alcoholes secundarios. Este nuevo procedimiento se ha acreditado de una manera especial para la deshidrogenación del ciclohexanol para
80



85 la obtención de ciclohexanona.

La deshidrogenación se puede llevar a efecto a unas temperaturas que oscilan entre los 200 y los 450°C, convenientemente entre 250 y 370°C, a baja presión, presión normal o bien a una sobrepresión, entre 0,2 hasta 3 atmósferas, de una forma conveniente, sin embargo entre 0,5 y 1,5 atmósfera.-

Las cantidades de gas inerte han de oscilar entre aproximadamente 0,1 y 2 Nm³, pero con preferencia entre 0,2 y 1 Nm³, por kilo de materia del proceso. Estas cantidades se entienden tanto para el servicio con una sola aplicación de gas como asimismo si se prefiere realizar este procedimiento con una circulación de gas. -

95 Existe la posibilidad de que con el tiempo se produzcan dentro del gas inerte unos productos secundarios indeseables como son por ejemplo, los hidrocarburos con más de 5 átomos de carbono, así como, los ácidos con hasta 5 átomos de carbono. En tal caso, se recomienda

100 extraer una parte del gas inerte de un modo continuo o bien intermitente, reemplazándolo con gas inerte fresco. La parte de los componentes indeseables dentro del gas inerte no debe sobrepasar en ningún caso el 10% volumétrico, siendo conveniente que esta cantidad se encuentre por debajo del 5% volumétrico.-

105 Por lo general, se añade a los alcoholes objeto de la deshidrogenación, en relación con el volumen de los mismos, agua en un 2 hasta un 27% volumétrico, pero preferentemente en un 3 hasta un 15% volumétrico. Con una suficiente solubilidad física, la cantidad de agua que es necesaria, puede ser desuelta de una forma directa en la sustancia de partida. En el caso de que las combinaciones a deshidrogenar no asimilen el agua o bien lo asimilan tan sólo en

110 unas cantidades insuficientes, debido a que la solubilidad física de las mismas es demasiado reducida, el agua puede ser añadida por separado en forma líquida o bien en forma de vapor. Existe, además la

115 posibilidad de evaporar los alcoholes y el agua juntos o bien por separado en unos dispositivos correspondientes y de hacer pasar los productos en forma de vapor sobre el catalizador, en conjunto o bien por separado. Un modo de trabajo muy ventajoso consiste en el hecho de que el agua, que se produce en una preparación por destila



120 ción, de los productos de la reacción o bien, en su caso, una correspondiente fracción con la necesaria cantidad de agua, es llevada en circulación o bien es añadida de nuevo al producto de partida a deshidrogenar:-

125 El procedimiento objeto de la presente invención es llevado a efecto en la presencia de unos catalizadores de cobre. Se pueden emplear unos catalizadores de impregnación, de descomposición así como catalizadores de precipitación, no obstante, también pueden ser empleados los catalizadores de otros tipo como, por ejemplo, aquellos que son elaborados por la deformación de polvos. Las sustancias portadoras como el Al_2O_3 , el SiO_2 o bien las respectivas mezclas según las circunstancias de la técnica, ejercen muchas veces una influencia favorable sobre el rendimiento de los catalizadores para la transformación, mientras que la presencia de unos activadores como, por ejemplo, el óxido de cromo, el alcali y las tierras alcalinas, puede resultar muy ventajosa. Según el alcance del procedimiento objeto de la presente invención, los catalizadores de precipitación han demostrado un resultado especialmente bueno. En muchas ocasiones resulta ser favorable prever una gran parte de cobre, como por ejemplo más del 25% del peso total, ante todo más del 50% del peso, en relación con la composición del catalizador, mientras que los catalizadores con un contenido en cobre de más del 75% no aportan ya ventaja alguna en comparación con aquellos que tienen un contenido en cobre más reducido.-

155 La elaboración de los catalizadores que se emplean, corresponde al actual estado de la técnica del ramo, y la misma no constituye el objeto de la presente solicitud de patente.

160 Por lo general, se efectúa la aplicación de los catalizadores de cobre de una forma no reducida. En algunas ocasiones puede ser de ventaja, sin embargo, que se realice una reducción previa, pero unas condiciones conservantes. En estos casos, por ejemplo, pueden resultar mejoradas un poco tanto la selectividad como asimismo la actividad del catalizador.-

De acuerdo con el procedimiento de trabajo, objeto de la presente invención, la duración de los catalizadores de cobre, que se



165 emplean, es especialmente larga. Con frecuencia y sin dificultad alguna se puede alcanzar unos tiempos de utilización de 6 hasta 12 meses, algunas veces hasta se han conseguido unos tiempos de servicio considerablemente más largos. En el curso de unos tiempos de servicio tan largos, desde luego, han de ser aumentadas las temperaturas de reacción. Con unas temperaturas iniciales de alrededor de, 170 los 250°C, las temperaturas se elevan al final, por lo general, a -- aproximadamente 320 hasta 330°C, en algunos casos aislados, estas -- temperaturas han sido aún mayores. Una reactivación del catalizador la cual se efectúa después y bajo las condiciones ya conocidas, con 175 duce prácticamente a un completo restablecimiento del primitivo -- rendimiento del catalizador. Existe la posibilidad de repetir esta medida varias veces. --

EJEMPLO 1.

180 150 cm³ de un catalizador que ha sido elaborado de una forma ya conocida a través de la precipitación, el lavado, el secado y el granulado, el cual contenía aproximadamente el 60% de su peso en cobre, -- unas partes reducidas de óxido de cromo y de óxido de magnesio así como aproximadamente un 12% de una materia portadora, que principalmente está compuesta por ácido silícico han sido reducidos du-- 185 rante una hora y a una temperatura de 115°C dentro de un tubo de vidrio, que ha sido calentado eléctricamente, así como durante otra hora y a una temperatura de 160°C con hidrógeno. --

A continuación se ha dejado pasar a una temperatura de -- 260°C la cantidad de 75 cm³ de isopropanol por hora (medida en su 190 forma líquida) por encima de este catalizador. El producto de la -- reacción contenía un 76% de acetona, un 6% de isopropanol así como un 18% de algunas sustancias de un punto de ebullición más alto, -- que con preferencia se componían de cetonas de metilo isobutílicas.

195 Por la adición del 5% volumétrico de agua y de 20 ml de, nítró geno al producto de partida, el contenido de acetona subió a, un 90% mientras que la cantidad de las combinaciones con un punto, de ebullición más alto bajó a un 4%, quedando la cantidad del iso-- propanol invariada con su 6%. --



200 Cuando se habia elevado la cantidad de nitrógeno a 50 litros por hora, la parte de la acetona se elevaba al 92%, mientras que el contenido de las sustancias con un punto de ebullición más alto, se reducía ahora a un 2%.-

205 Por el aumento del líquido en la sustancia de partida a 113 cm^3 por hora, con una reducción simultánea de la cantidad de nitrógeno a 20 litros por hora, se producía un leve retroceso en la transformación, a aproximadamente el 85%. Se obtiene entonces el 2%, de combinaciones con un más alto punto de ebullición, mientras que el 13% del isopropanol quedaba sin ser transformado.-

210 Después de un servicio de tres pasadas, así como una vez efectuada durante este tiempo un aumento de la temperatura a 270° , el contenido de agua fué aumentado en un 10% volumétrico. El contenido en combinaciones con un punto de ebullición más alto se redujo a aproximadamente el 0,5% de peso. El contenido de acetona se elevó, a aproximadamente el 84%, mientras que el resto consistía en isopropanol.

215 Este ensayo puede ser llevado a cabo las condiciones antes citadas durante varios meses sin alteración alguna y con unos resultados constantemente buenos. Por el empleo del mismo catalizador, pero ahora de una forma no reducida, se obtuvieron unos resultados idénticos.-

Ejemplo 2.

215 Por encima de 150 cm^3 de un catalizador, con una composición parecida a la de la figura 1, pero sin el óxido de cromo ni partes de óxido de magnesio, catalizador éste que ha sido calentado a 260°C , se ha dejado pasar la cantidad de 75 cm^3 de isopropanol por ahora (medida en forma líquida). El producto de la reacción contenía aproximadamente el 20% de combinaciones con un punto de ebullición más alto, un 72% de acetona así como el 8% de isopropanol. Después de efectuarse la adición de 20 nl de nitrógeno por hora, el contenido de combinaciones con un punto de ebullición más alto se redujo al 12%, la parte de la acetona se elevó al 83%, mientras que la parte del isopropanol se redujo al 5%.-

220 Si al isopropanol se le añadía un 5% volumétrico de agua,



225 el contenido en combinaciones con un punto de ebullición más alto se redujo al 3,5%, mientras que con una adición de agua del 10% volumétrico, se presentaba una reducción al 2,5%. Por el aumento de la cantidad de nitrógeno a 50 litros así como a consecuencia de elevar la temperatura a 270°C, el contenido en combinaciones con un más alto punto de ebullición se redujo a aproximadamente el 2%. Durante estas condiciones, el tiempo de utilización se extendió por 230 varios meses.-

Ejemplo 3

235 Por encima de 150 cm³ del catalizador del ejemplo 1, el cual había, sido calentado dentro de un tubo de vidrio a una temperatura de 260°, se dejaron pasar a 75 cm³ de butanol (2) por hora (medido en forma líquida). El producto que se presentó, se componía de aproximadamente el 90% de metiletilcetona, de aproximadamente un 5% de butanol secundario así como de un 5% de sustancias con un punto de ebullición más alto.-

240 Cuando de una forma adicional se dejaban pasar por encima del catalizador 20 nl de nitrógeno por hora, el contenido de la, metiletilcetona se elevaba al 91,5%. La cantidad de combinaciones con un punto de ebullición más alto se redujo ahora por la cantidad correspondiente.-

245 Cuando se añadía, además, a la sustancia de la partida, un 10% volumétrico de agua, el producto de la reacción contenía aproximadamente un 95% de metiletilcetona, aproximadamente el 4,8% de butanol-2 y prácticamente ninguna combinación con un punto de ebullición más alto. En estas condiciones de servicio, la duración del catalizador se extendió durante más de seis meses.- 250

Si la cantidad del butanol secundario era aumentada a 112 cm³ por hora, el contenido de metiletilcetona se redujo a aproximadamente un 93%, de una manera correspondiente, se aumentó la parte del butanol-2 no transformado. No pudieron ser encontradas 255 combinaciones con un punto de ebullición más alto. El aumento de la cantidad de partida a 150 cm³ de alcohol por hora condujo a un contenido de la metiletilcetona de un 90%, mientras que el resto se componía casi exclusivamente de un alcohol no transformado. El tiempo de utilización para el catalizador fue de aproximadamente seis 260 meses.



Ejemplo 4.

Por encima de 150 cm^3 de un catalizador que se componia de aproximadamente un 60% de cobre, de algún % de activadores, mientras que el resto consistía en unas sustancias portadoras, catalizador éste que durante unas 24 horas y a una temperatura de 260°C , había sido, previamente reducido de una forma conservante se ha dejado pasar a una temperatura de 240°C , tanto unos 30 hasta 35 cm^3 de ciclohexano por hora (medido en forma líquida), con un contenido de agua de aproximadamente el 10%, como asimismo 50 nl de nitrógeno.-

El producto de la reacción se componia de aproximadamente un 88% de ciclohexanol, de aproximadamente el 0,3 hasta 0,4% de fenol así como de aproximadamente un 0,7% de cabeza de destilación el resto consistía en un ciclohexanol no transformado.-

Este catalizador podía ser empleado durante más de un año, habiendo sido necesarios tan sólo unos leves aumentos de la temperatura, efectuados en unos intervalos de varios meses.-

A continuación se procedió a la reactivación del catalizador, afin de recobrar después casi la primitiva actividad del mismo.

Si este catalizador era empleado de una manera no reducida, se podrían obtener prácticamente los mismos resultados, sin embargo, en este caso era necesario efectuar la reactivación del mismo en unos intervalos más cortos.-

Por un ensayo comparativo sin adición de nitrógeno ni de agua, se obtuvo un contenido de ciclohexanona que era en un 10 hasta un 15% más reducido.-

Ejemplo 5

Por encima de 150 cm^3 de un catalizador de cobre de acuerdo con el ejemplo 1 el cual había sido sometido a un tratamiento conservante con hidrógeno, a una temperatura de 115°C , afin de ser seguidamente, reducido a 160° se han dejado pasar a una temperatura de 250°C , que poco a poco tuvo que ser aumentada a 350° , unos 45 cm^3 por hora de una mezcla de alcoholes C_{13} , que se había obtenido por la oxidación del tetrapropileno. Al producto de partida se le añadieron 10 cm^3 de agua por hora así como 39 nl de nitrógeno por hora. Dentro del -

Handwritten signature or initials.



producto de la reacción se encontraron aproximadamente el 80% de aldehidos asi como algunos % de ácidos, mientras que el resto consistía en aproximadamente un 13% de alcohol sin transformar.

300 Transcurridas unas tres semanas, la transformación a aldehidos se redujo poco a poco. A continuación, el catalizador fué oxidado de una forma escalonada a una temperatura de 270°C y durante — ocho horas con una mezcla de nitrógeno y aire, efectúandose esta — oxidación seguidamente tan sólo con aire y luego durante 24 horas, con hidrógeno. Gracias a este tratamiento, el catalizador recobró su
305 primitiva actividad para la deshidrogenación de los alcoholes C₁₃.

Con unos intervalos de tiempo progresivos entre cada una de las reactivaciones asi como con un rendimiento constantemente — bueno, el catalizador podia ser utilizado durante más de seis meses.

REIVINDICACIONES

310 1ª.- Procedimiento para la deshidrogenación de alcoholes alifáticos y ciclo-alifáticos para la obtención de combinaciones de carbono; en presencia de catalizadores de cobre asi como a unas temperaturas que oscilan entre los 200 y los 450°C, efectúandose la — transformación en presencia del 2 hasta el 27% volumétrico de agua
315 con referencia a los alcoholes líquidos, asi como en presencia de unas cantidades más pequeñas de un gas inerte o bien de una mezcla de gas inerte.-

2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1ª, caracterizado por el, hecho de que la transformación se lleva a efecto en presencia de —
320 un 3 hasta 15% volumétrico de agua.-

3ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado — por el hecho de que la cantidad del gas inerte oscila entre 0,1 y 2,0 nm³, en especial entre 0,2 y 1,0 nm³ por kilo de material de — partida.-

4ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE ALCOHOLES ALIFATICOS Y CICLO-ALIFATICOS PARA LA OBTENCION DE COMBINACIONES DE CARBONILLO."

Consta la presente memoria descrip




- 11 -

tiva de once hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 10 SEP. 1974

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.


Emilio García Artaza

