

432075

3. COPIA

PATENTE DE INVENCION

O. Z. 30.214
M. N. B. O. I. C. O. F. C. O. F. B.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN CATALIZADOR PARA LA ETINILACION.

=====

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

=====

Para la síntesis de butindioles a partir de formaldehído y acetilenos, conocida como etinilación de Reppe, se han descrito diferentes tipos de catalizadores, desde la publicación de la memoria descriptiva de patente alemana 725.326. -

Han demostrado ser catalizadores apropiados los compuestos acetilénicos de metales pesados del 1º y 2º grupo del sistema periódico, en especial del cobre, obtenibles a partir de acetileno y compuestos de metal pesado apropiados. A los mismos compuestos de metal pesado se les denomina, en un sentido más amplio, también "catalizadores", partiendo del supuesto que el verdadero catalizador, es decir el acetiluro del metal pesado, se forma sin dificultades al introducir acetileno en una mezcla de reacción apropiada que contiene el compuesto de metal pesado como "precursores del catalizador", por lo que la producción del catalizador se limita en general a la producción de un compuesto de metal pesado apropiado. Así pues, se considera aquí como invento propiamente dicho el empleo de tal compuesto de metal pesado determinado.

Es conocido el que los compuestos del cobre son compuestos de metal pesado particularmente apropiados; entre ellos figuran, por ejemplo, el fosfato de cobre, el formiato de cobre, el acetato de cobre, el cloruro cúprico y el cloruro cuproso, el sulfato de cobre amoniacal, el silicato de cobre y el óxido de cobre. Estos compuestos pueden emplearse sin soporte o después de aplicados sobre materiales soporte, en presencia de aditivos fijadores de ácido.

Con el objeto de suprimir la formación de ciertos productos secundarios (cupreno) en la síntesis de butindioles, se opera con aditivos tales como óxido de bismuto, oxyoduro de bismuto, óxido de mercurio, yoduro de mercurio, sulfuro de selenio, yoduro de potasio, yoduro de cobre, yoduro de plata, yoduro de plomo, óxido de cerio y bióxido de selenio (véase las memorias descriptivas de patente alemana 740.514 y de patente estadounidense número 2.300.969). La adición de activadores (descritos por ejemplo en la publicación de patente británica número 802.792 y número 968.928 así como en la publicación de patente alemana DAS 1.191.304), tales como bromuros o - -

bien yoduros de álcali o bien alcalinotérreos y silicato de magnesio, ocasiona tan sólo un aumento relativamente reducido de la conversión del formaldehído.

5 Los catalizadores a base de los compuestos arriba mencionados están lo suficientemente eficaces sólo a presión elevada y a una temperatura de 90 ° C como mínimo, condiciones bajo las cuales se forman productos secundarios, tales como alcohol propargílico y metanol, en general en cantidades superiores al 3 %, referido a la cantidad de formaldehído llevada a reacción.

10 Dichos catalizadores tienen aún otros inconvenientes: en especial, tienden a descomponerse en el curso del servicio -- dando lugar paulatinamente a la formación de posos muy finos y esto independientemente de que se trata de catalizadores originalmente destinados para disponerse en un lecho fijo o de catalizadores ya suspendidos. Estos productos de descomposición causan a veces perturbaciones en las instalaciones respectivas y hacen necesario el regenerar el catalizador con frecuencia.

15 En la publicación de patente alemana DAS 1.804.696 se propuso convertir un compuesto de cobre bivalente en forma de partículas, preferentemente carbonato de cobre básico, en forma de una suspensión en un medio acuoso esencialmente neutro, a temperatura de entre 50 y 120 ° C, haciendo actuar simultáneamente formaldehído y acetileno a una presión parcial de no más de 2,0 bar, en un complejo de acetiluro cuproso particularmente activo para la síntesis del butindiol. Este catalizador posee ciertas ventajas, sobre todo su actividad relativamente elevada. Pero todavía le falta a este catalizador la estabilidad y actividad suficientes, en especial para procesos con tecnología sencilla.

20 Así, es una finalidad de la presente invención indicar un catalizador nuevo para la etinilación a base de un producto de -

conversión del acetileno con un carbonato básico conteniendo cobre, do-
tado de una actividad elevada en combinación con una estabilidad mecá-
nica elevada.

5 Se ha encontrado que este problema se puede re-
solver con un catalizador a base de una manaseita de cobre y magne-
sio conteniendo cobre, magnesio y aluminio, hierro trivalente o cromo
trivalente, de la composición general $Cu_m Mg_{6-m} Me(III)_2 - (OH)_{16} -$
 CO_3 como precursor del catalizador. El precursor del catalizador po-
drá contener 4 moles de agua, referido a dicha fórmula.

10 El catalizador conforme a la presente invención -
ha sido ideado para emplearse de preferencia como catalizador en sus
pensión.

15 En la fórmula arriba indicada de la manaseita, -
m significa cualquier valor positivo diferente de cero, inferior a 4,5
aproximadamente, especialmente un valor cualquiera entre 2 y 4,5. --
Como metal trivalente (Me III) entran en consideración el aluminio, hie-
rro o cromo, entre los que se prefiere el aluminio.

20 El catalizador conforme a la presente invención -
presenta por regla general una superficie interna muy elevada, del or-
den de $100 m^2/g$ y tiene la estructura de la manaseita natural Mg_6
 $Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4 H_2O$, estructura que se conoce de la bibliografía co-
rrespondiente y que se puede determinar mediante radiocristalografía.
Posee una selectividad elevada también cuando no está impurificado por
otros metales pesados ajenos, es fácil de filtrar y muestra poca tenden-
25 cia a formar posos.

30 Se ha obtenido ya diferentes compuestos de la es-
trutura de la manaseita por vía artificial, según se desprende, por -
ejemplo, de la memoria descriptiva de patente francesa número - -
7.118.145, por lo que no se solicita aquí protección para la produc- -
ción de los compuestos ni para los compuestos mismos en cuanto en -

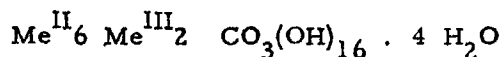
5 tren en consideración como precursores del catalizador para el procedimiento de la presente invención; a dicha memoria descriptiva de patente remitimos expresamente en lo referente a métodos de producción especiales y la caracterización de los compuestos. En el ejemplo 8 de dicha memoria de patente se describe un (precursor de) catalizador apropiado para la presente invención.

 Un catalizador conforme a la presente invención, a base de una manaseita conteniendo cobre, magnesio y aluminio, se lo obtiene, por ejemplo, como sigue:

10 Se precipita a un valor pH de 7 a 10 sales de cobre, magnesio y aluminio solubles en agua, por ejemplo los nitratos, en solución acuosa intermitente o continuamente con una solución de -- carbonato o bicarbonato alcalino o bien una mezcla de tal solución con lejía de sosa o bien de potasa. Se realiza esta precipitación de preferencia en dos etapas. Es conveniente operar con una concentración total en sales en la primera solución, acuosa, mencionada no superior a 15 250 g/l.

20 Las relaciones cuantitativas en la solución de sales se escogen de modo que exista una relación atómica de los metales bivalentes (Cu y Mg) al metal trivalente (Al o Fe o bien Cr) igual a 3 : 1; dicho de otro modo y teniendo en cuenta la relación de Cu a Mg, ha de elegirse la relación de las sales disueltas como sigue: Cu Mg : Me (III) igual a m : (6 - m) : 2.

25 Se obtiene entonces en el más general de los casos, un compuesto comprobable por vía radiográfica, de la fórmula



el cual, según las condiciones de ensayo aplicadas, podrá estar impurificado con pequeñas cantidades de carbonato de cobre básico del tipo malaquita. El metal bivalente Me(II) será en este caso una mezcla - -

apropiada de cobre y magnesio, el metal trivalente, aluminio preferentemente.

Se puede escoger las condiciones de precipitación de modo que ya no se pueda comprobar el contenido en malaquita. En este caso conviene mantener la temperatura entre 70 y 90 ° C y realizar la precipitación en forma continua en dos etapas, haciendo reaccionar en un recipiente primero la mezcla disuelta de las sales metálicas con una solución de carbonato alcalino e hidróxido alcalino. El valor pH estará comprendido entre 8 y 10, preferentemente entre 8,2 y 9.

Es conveniente emplear la solución de carbonato en una cantidad que corresponda a 1,1 hasta 1,3 veces la cantidad teóricamente necesaria, y dosificar la cantidad de hidróxido alcalino según el valor pH requerido. Se da preferencia a la sosa y al NaOH.

En un segundo recipiente se añade el material rebosado del primero ácido nítrico diluido para completar la precipitación. Es esencial para la obtención de una proporción elevada de manaseita el operar con un tiempo de residencia en el recipiente primero lo más corto posible. Por ejemplo, es conveniente operar con un tiempo de residencia no superior a 20 hasta 25 minutos, calculado partiendo de la relación del volumen de solución total llevado a reacción al volumen efectivo del recinto de precipitación. Después de terminado el segundo proceso de precipitación es preciso dejar el precipitado en reposo por 4 horas como mínimo, antes de filtrarlo. La duración de reposo será preferentemente de 5 a 10 horas. Huelga decir que un tiempo de reposo más prolongado no lleva inconvenientes, en vista de la obtención de una estructura cristalina apropiada, pero resulta poco económico. Se obtiene un precipitado de color turquí, de la estructura radiográficamente comprobable, de la manaseita en la que por vía radiográfica ya no se puede comprobar un contenido en malaquita. El

precipitado se filtra, se lava y seca.

5 Como los (precursores de) catalizadores así obtenidos han demostrado ser capaces de ceder aún cantidades considerables de agua sin perder entonces sus buenas propiedades específicas, se ha comprobado que es conveniente someter el precipitado secado a un tratamiento posterior en un armario de desecación, por ejemplo a temperaturas superiores a los 100 ° C, que pueden ascender hasta a los 350 ° C, para luego molerlo a un tamaño de grano inferior a 100 μ .

10 Un catalizador sometido a tal tratamiento posterior térmico (templado) no tiene ya completamente la estructura de la manaseita, pero subsisten algunas líneas características del diagrama de estructura de rayos X original. Los diagramas de rayos X (cámara de Guinier, CuK_{α}) de la manaseita y del producto templado se encuentran adjuntados a la presente memoria descriptiva de patente como figura 1 y 2, respectivamente; a título comparativo se indica la estructura de un carbonato básico de cobre del tipo malaquita (3).

20 La transformación del (precursor del) catalizador al catalizador propiamente dicho, es decir, al compuesto de acetiluro, se lleva a cabo convenientemente según la prescripción general que sigue:

25 El precursor desmenuzado a un tamaño granular comprendido por ejemplo entre 50 y 150 μ , después de separar por tamizado partículas mayores y en caso dado darles una forma adecuada mediante otra operación de desmenuzamiento, se suspende en una solución de formaldehído, preferentemente acuosa. La concentración en formaldehído puede tener prácticamente cualquier valor deseado y estar comprendida, por ejemplo, entre el 1 y 40 por ciento en peso; el sistema catalítico de la presente invención es, por ejemplo, bien apropiado para transformar contenidos residuales de formaldehído subsisten

30

tes en mezclas de reacción ya casi terminadas de reaccionar.

5 La suspensión así obtenida se introduce en el reactor. Pero existe también la posibilidad de prepararla en el mismo reactor sin el menor riesgo de perturbaciones, y realizar la conversión en éste.

10 Las partes del reactor previstas para entrar en contacto con acetileno, se barren primero con nitrógeno y luego se lleva al reactor con la suspensión a una temperatura comprendida entre, por ejemplo, 50 y 80 ° C. Conviene evitar temperaturas demasiado altas debido al riesgo de formarse productos secundarios. Ya durante el tiempo de calentamiento es posible sustituir el nitrógeno por acetileno. El catalizador se transforma entonces, a las temperaturas indicadas, en el acetiluro y comienza la reacción al butindiol. Entonces es conveniente efectuar un control cuidadoso del valor pH de la solución
15 y procurar ajustarlo entre 5 y 9, convenientemente entre 6,5 y 8.

En cuanto a la realización de la etinilación con la ayuda del catalizador conforme a la presente invención, hay que tener en cuenta lo que sigue:

20 El catalizador es particularmente apropiado para procedimientos en los que el catalizador está suspendido en la mezcla de reacción. Gracias a su estructura excelente que no tiende a formar posos, este catalizador permite operar con construcciones particularmente sencillas, por ejemplo, ha demostrado ser especialmente ventajoso el emplear un reactor tubular sencillo provisto de una o varias placas perforadas. Con tal dispositivo se logra sacar la mezcla de reacción de la cámara de reacción con la ayuda de una bujía filtrante sin
25 que este elemento filtrante forme una torta de filtración durante un funcionamiento prolongado.

30 Gracias a la actividad elevada del catalizador, que permite pasar sin la aplicación de una sobrepresión, resulta un

dispositivo de notable simplicidad.

La cantidad del catalizador en la suspensión depende de condiciones y hechos técnico-operatorios y asciende, por regla general, a un 1 hasta 15 por ciento en peso, convenientemente al 5 hasta 12 por ciento en peso, referido a la cantidad total de mezcla de reacción. La temperatura de reacción está comprendida entre 60 y 110 ° C, convenientemente entre aproximadamente 65 y 90 ° C. Como presión de reacción basta en general la presión global que corresponde a la presión de vapor de la solución; normalmente, éste no es superior a 1,5 bar, y asciende preferentemente a 1 hasta 1,2 bar.

El procedimiento se lleva a cabo con ventaja especial en una así llamada columna de platos de borboteo introduciendo la solución de formaldehído y el acetileno desde abajo en un tubo de reacción de construcción adecuada subdividido por una o múltiples placas perforadas en secciones, y dotado en la parte superior de bujías filtrantes por las que se puede sacar la mezcla de reacción convertida. Para operar en servicio continuo, es posible y en algunos casos deseable disponer varias columnas de platos de borboteo del tipo indicado en serie para evitar alturas de construcción excesivas de tales elementos de construcción. Normalmente se procura obtener en el producto final un contenido lo más reducido posible en formaldehído; como el acetileno se disuelve con relativa dificultad en la solución, se ajustará normalmente la alimentación de los reactantes al reactor de modo que el acetileno exista siempre en cierto exceso.

Obtención de un (precursor de) catalizador conforme a la presente invención:

Una cascada de calderas de agitación, compuesta de dos matraces de cristal de 10 litros con un rebosadero que limita el contenido de ambos matraces a 6 litros, y provista de mecanismos de agitación intensa, se carga por el primer matraz con 3 l/h de una

mezcla de 14,7 kg de una solución de nitrato de cobre al 14,9 por ciento, 7,35 kg de una solución de nitrato de Mg conteniendo un 4,9 % y 10,7 kg de una solución de nitrato de Al al 4,16 por ciento. Este primer matraz ha sido llenado anteriormente con 564 g de sosa y 4,80 g de NaHCO_3 en 3,9 litros de agua completamente desalada, y calentado a 80 ° C.

Paralelamente a la solución de nitrato, con una velocidad de unos 19 l/h, entra en el primer matraz una mezcla de 10 litros de solución de sosa 2 molar con 20 litros de solución de NaOH 4 molar. La velocidad se regula de modo que se mantenga en el primer matraz un valor pH de 8,6 (medido con un electrodo de vidrio). Se mantiene a 80 ° C la temperatura de la precipitación. La solución rebosante se ajusta en el segundo matraz también en continuo a 80 ° C a un valor pH de 7,8, mediante la adición de HNO_3 diluido en la relación 1 : 3. La cantidad agregada de HNO_3 asciende a unos 5 litros por hora. La precipitación dura como mínimo 5 horas. La suspensión rebosante del segundo matraz se recoge bajo ligera agitación y se deja en reposo sobre la lejía madre por aproximadamente 4 a 24 horas, antes de la filtración en una prensa filtrante.

La torta de filtración lavada se seca luego por 48 horas a 100 ° C. Tiene entonces la composición siguiente:

36,2 % de Cu, 6,95 % de Mg, 7,05 % de Al, 8,2 % de CO_2 ,
0,07 % de Na_2O

con una pérdida por calcinación del 30,1 % a 900 ° C.

El polvo seco tiene un peso aparente de 556 g/l y una porosidad de 1,08 cm^3/g .

Parte de la torta de filtración secada se calienta por 6 horas a 350 ° C; el polvo así obtenido tiene entonces un peso aparente de 413 g/l y una porosidad de 1,23 cm^3/g .

Ejemplo 1:

5 Para un ensayo a realizar en discontinuo se toma una manaseita obtenida según la descripción anterior, con un 35 % en peso de cobre, por 2 horas a 300 ° C. El (precursor de) catalizador obtenido, que contiene un 45 % en peso de cobre, se muele y se tamiza. Se utiliza aquella parte cuyo diámetro de grano es inferior a 100 μ .

10 De dicha parte se suspende tanta cantidad en una solución acuosa de formaldehído con un 30 % en peso de formaldehído que la suspensión contenga un 7,4 % en peso del precursor del catalizador. A esta suspensión se agrega carbonato de calcio en una cantidad tal que resulte un contenido del 2 % en peso. Este material se introduce ahora en el reactor barrido con nitrógeno. Mientras se lleva éste a la temperatura de 70 ° C, se sustituye el nitrógeno por acetileno. El precursor del catalizador se desarrolla en el transcurso de media hora a 70 ° C al catalizador. La cantidad de acetileno alimentada por el fondo del reactor se dosifica de manera que asciende a 1 cm/seg. la velocidad de flujo, referido al reactor vacío y a las condiciones de servicio incluyendo la presión parcial de la solución de reacción. La presión global sobre la solución de reacción corresponde a la atmosférica. Luego se aumenta la temperatura a 90 ° C, se duplica la cantidad de acetileno llevada a reacción y se observa la conversión al butindiol. Después de un tiempo de reacción de 2 horas, asciende a un 94 % la parte de formaldehído que ha reaccionado.

25 Ensayo comparativo:

Se procede como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que se emplea como precursor del catalizador una malaquita de la misma distribución granulométrica, y en la misma cantidad. Después de 2 horas de reacción, ha reaccionado sólo un 73 % del formaldehído.

30 Ejemplo 2:

Se procede como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que después del desarrollo del precursor al catalizador se observa la conversión del formaldehído al butindiol a 70 ° C. Después de un tiempo de reacción de 2 horas, ha reaccionado un 59 % del formaldehído.

Ejemplo 3:

Se procede como en el ejemplo 1, pero con la diferencia de que la suspensión contiene sólo un 3,8 % en peso del precursor del catalizador y se observa la conversión del formaldehído al butindiol a 80 ° C. Después de un tiempo de reacción de 2 horas, ha reaccionado el 55 % del formaldehído.

Ejemplo 4:

Se utiliza el precursor del catalizador arriba mencionado, del cual se suspende tanta cantidad en una solución acuosa de formaldehído con un 30 % en peso de formaldehído que la suspensión contenga un 9,0 % en peso del precursor del catalizador, y se agrega tanta cantidad de carbonato de calcio que su contenido ascienda al 3 % en peso.

La suspensión así preparada se introduce ahora en el reactor barrido con nitrógeno, previsto para un servicio continuo. Mientras se calienta ahora el reactor a 65 ° C se aumenta la cantidad de acetileno introducida por el fondo del reactor hasta ascender a 4 cm/seg la velocidad del gas, referida al reactor vacío, pero corregida a las condiciones del servicio incluyendo la presión de vapor de la fase líquida. El desarrollo del precursor del catalizador al catalizador coincide con el comienzo de la conversión del formaldehído y acetileno al butindiol.

Entonces se introduce por el fondo del reactor solución de formaldehído con un 30 % en peso de formaldehído en una cantidad tal que ascienda a 8 horas el tiempo de residencia medio en

5 el reactor. El producto de reacción descargado continuamente del reactor contiene todavía un 8,5 % en peso de formaldehído no convertido - así como productos secundarios comprobables mediante gas-cromatografía, tales como alcohol propargílico y metanol, en una cantidad total inferior al 1 % en peso. Con la ayuda de un elemento filtrante, se puede retener el catalizador sin dificultades en el interior del reactor. El ácido fórmico formado del formaldehído en el transcurso de la reacción se neutraliza agregando de vez en cuando solución de bicarbonato de sodio.

10 Ejemplo 5:

15 Se procede como en el ejemplo 4, pero con la diferencia de que después del desarrollo del precursor al catalizador se ajusta una temperatura de reacción de 75 ° C y de que por el fondo del reactor se introduce la solución de formaldehído en una cantidad tal que el tiempo medio de residencia en el reactor ascienda a 3 horas. El producto de reacción descargado continuamente del reactor contiene todavía un 10 % en peso de formaldehído sin convertir así como productos secundarios comprobables por cromatografía con gases, en una cantidad total inferior a un 2 % en peso.

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 se refiere a una Solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana, con fecha 20 de noviembre de 1.973, nº. P 23 57 751.7; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

30

Procedimiento de obtención de un catalizador para la etinilación; caracterizándose por lo siguiente:

5 1. - Procedimiento de obtención de un catalizador para la etinilación, a base de un producto de reacción del acetileno - con un carbonato básico conteniendo cobre, caracterizado porque comprende tratar un compuesto conteniendo cobre, magnesio y aluminio y/o hierro trivalente y/o cromo trivalente, de la estructura de una manaseita de cobre y magnesio de la composición general $Cu_m Mg_{6-m} Me(III)_2 (OH)_{16} CO_3$, significando m un valor cualquiera inferior a aproximadamente 4,5 y representando $Me(III)$ Al, Fe(III) o Cr(III), a una - - temperatura inferior a 350 ° C bajo pérdida de agua; y hacer reaccionar la manaseita así tratada con acetileno en fase acuosa.

15 2. - Procedimiento de obtención de un catalizador para la etinilación tal y como queda sustancialmente descrito en la -- presente Memoria.

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

Madrid, 19 NOV. 1974
BASF AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ AJEDO Y MURIEL
c. de Elmadari la Granja Ferrol



1 

2 

3 

INIA 45

~~valid~~
[Handwritten signature]