

AÑO 1958

Expediente **248247**



# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCIÓN**

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de

**CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE**, de nacionalidad  
G.m.b.H.  
alemana domiciliado en Zielstattstrasse 20,

calle de Minich, Alemania. ~~XXXXX~~

por:

**PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE COMBINACIONES DE  
CARBONILCO**

Nº 8921

Agente Sr. ELZABURU

1 DIC. 1958

9.942.



243247

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E      D E      I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CONSORTIUM FUR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE G.m.b.H.,  
entidad alemana, establecida en Zielstattstrasse 20, Munich, Ale  
mania, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE COMBINACIONES DE CARBONI-  
LO".-

---

El presente invento se refiere a un procedimiento para  
la elaboración de combinaciones de carbonilo por oxidación de  
hidrocarburos olefinicamente insaturados.

En particular se trata de un procedimiento para la ela-  
boración de acetaldehído a partir de etileno, así como de ceto-  
5 nas y aldehídos superiores a partir de hidrocarburos con uno o  
varios enlaces dobles, sin que por ello se modifique el número  
de los átomos de carbono existentes en la molécula de hidrocar-  
buro.

10 Además, el invento se refiere a una solución acuosa de  
catalizador con la que, a temperatura relativamente baja, se pue



243247

den oxidar olefinas.

En las solicitudes número 238.268 del 25 de Octubre de 1957 y número 242.703 del 27 de Junio de 1958 se describen unos procedimientos en los que se oxidan olefinas en presencia de agua y de oxidantes, utilizando combinaciones de efecto catalítico de los metales del grupo del platino.

Como oxidantes se emplean, p.ej. oxígeno y sales de metales con varios grados de valencia, como las del cobre y del hierro.

Una forma de ejecución de este procedimiento consiste en hacer que a temperaturas desde más de 0°C hasta unos 200°C, las mezclas de oxígeno-olefina tengan un intenso contacto con soluciones acuosas que contienen combinaciones de los metales del platino y sales de metales polivalentes. Las combinaciones de metales del platino se emplean en pequeñas cantidades, de preferencia 2 - 20 g/l, en tanto que las sales de metales polivalentes se usan en grandes cantidades o en altas concentraciones. Entonces se dan relaciones de metal del platino a otros metales de 1 : 100, y más todavía.

La reacción tiene lugar en solución ácida hasta neutra, preferentemente a un pH de 0 - 2. El hecho de emplear combinaciones de metal del platino y sales de metales polivalentes, parcial o totalmente en forma de halogenuros, es sumamente ventajoso para un desarrollo óptimo de la reacción.

El presente invento se refiere, en definitiva, más especialmente, a mantener una adecuada concentración de halogenuro en la solución acuosa de catalizador.

Se ha descubierto que se obtienen los mejores resultados cuando la suma de los halógenos existentes en la solución es menor que el valor que resultaría si todas las sales metáli-



243247

cas existiesen como halogenuros en su máxima fase de oxidación estable.

5 Cuando se emplean combinaciones de paladio y sales del cobre o hierro, dicho valor se obtiene, p.ej., cuando por mol de paladio se calculan dos moles de halogeniones, por mol Cu igualmente 2 moles de halogeniones y, por cada mol de hierro, 3 moles de halogeniones. Se da preferencia a una cantidad de un 60 - 90% aproximadamente, referida a dicho valor. Las relaciones óptimas de concentración se pueden averiguar en cada caso experimentalmente con facilidad. Como halogenuros se utilizan los cloruros.

10 El procedimiento según el invento se puede realizar con buen rendimiento a temperaturas sobre 0°C hasta unos 200°C, si bien se da preferencia a un margen de 50 - 150°C. Por encima de 200°C se producen desfavorables reacciones secundarias, tales como, p.ej., el que continúen oxidándose las combinaciones de carbonilo formadas. Dentro del margen preferido, la elección de la temperatura óptima de reacción depende de la composición de la solución de catalizador y de la clase de las olefinas empleadas.

15 De efecto catalítico son las combinaciones de los metales del platino, sobre todo las del paladio y del rodio. La clase de los componentes no metálicos es de importancia secundaria, siempre y cuando que no se trate de formadores de complejos extraordinariamente potentes, tales como iones de cianuro o agentes precipitantes, tales como iones de sulfuro. Son útiles, p.ej., los halogenuros, sulfatos, fosfatos y los complejos correspondientes.

20 En el procedimiento según el invento se trata de una reacción entre fases solamente miscibles dentro de límites muy estrechos. Por eso son necesarias todas las medidas que aseguren un intenso contacto de las fases o que incrementen la miscibilidad. El contacto intensivo se consigue por medios mecánicos, tales como remoción, agitación, riego o aplicación de vibraciones y medios



C 1859

243247

químicos que favorezcan la constitución de superficies grandes. Para aumentar la miscibilidad pueden agregarse solubilizantes inertes, como p.ej. ácido acético o dioxano. La solubilidad de los agentes gaseosos que participan en la reacción puede incrementarse activamente mediante la aplicación de sobrepresión. El procedimiento puede llevarse a cabo con cualquier presión deseada, prefiriéndose un margen de 1 - 50 atmósferas.

El tiempo durante el cual las olefinas y las combinaciones carbonílicas formadas están en contacto con la solución acuosa puede durar desde algunos segundos hasta varias horas, y es dependiente de la capacidad de reacción de las olefinas, de la composición de la solución de catalizador, de la presión y de la temperatura, así como de la clase de los oxidantes. Las olefinas inferiores reaccionan relativamente deprisa, mientras que con olefinas superiores se requieren tiempos de reacción más prolongados. Las combinaciones de paladio actúan en forma rápida y, las de los demás metales del platino, son de una reacción mucho más lenta. El aumento de la presión y de la temperatura acelera la reacción. Para las combinaciones de carbonilo fácilmente oxidables y sensibles a los ácidos existe un límite superior para el tiempo de contacto, sobre todo a altas temperaturas y utilizando oxidantes fuertes. Los valores admisibles se pueden calcular con facilidad por determinación del rendimiento en cada caso aislado.

Los hidrocarburos olefínicamente no saturados están indicados normalmente como productos de partida. Únicamente cesa la reacción con las combinaciones muy impedidas estéricamente, tales como, p.ej., tetrafeniletileno.

La pureza de los hidrocarburos no tiene que responder a ningún requisito especial. Tan sólo el acetileno, ácido sulfhí-

243247



drico y sus derivados merman la actividad de la solución de catalizador y perjudican la transformación.

El procedimiento según el invento se puede ejecutar en todos los aparatos apropiados para la reacción de gases, líquidos o sustancias sólidas con una solución acuosa, por ej., torres de riego, columnas de cuerpos de relleno o calderas de remoción. Por supuesto, las partes del aparato que entran en contacto con la solución ácida sumamente oxidante, tienen que ser de material muy resistente a la corrosión. Materiales muy resistentes a la corrosión utilizables son, p.ej., el esmalte, vidrio, porcelana, loza, plásticos, goma, titanio, tantalio y Hastelloy.

Quando la reacción se desarrolla en torres de riego o columnas de cuerpos de relleno, puede ser ventajoso complementar el contenido de oxígeno de los gases de la reacción -disminuido durante la transformación- mediante el suministro de más oxígeno nuevo en los distintos lugares de la torre de reacción. De esta manera se pueden alcanzar elevados rendimientos sin que sea necesario rebasar en ningún lugar de la torre de reacción el contenido máximo de oxígeno de los gases estipulado por los límites para prevenir cualquier explosión.

La elaboración de combinaciones de carbonilo puede hacerse por diversos medios. Las combinaciones fácilmente volátiles, siempre que no salgan con la corriente gaseosa no transformada, pueden separarse por condensación o lavado. Las combinaciones que quedan en la solución de catalizador pueden ser separadas por destilación. Las combinaciones difícilmente volátiles pueden obtenerse por extracción líquido-líquido, por separación o por filtraje. Productos secundarios, tales como ácidos orgánicos, sólo se obtienen en pequeñas cantidades y se pueden separar con facilidad. El rendimiento en combinaciones de carbonilo



243247

es, por término medio, del 90% y más todavía.

Ejemplo 1.

0,86 g de paladio se disuelven en 10 ml de agua regia, se evaporan a sequedad 2 a 3 veces con 10 ml de ácido clorhídrico conc. El residuo se recoge con 32 ml de ácido clorhídrico Zn y se completa con agua hasta 80 ml. A esta solución de cloruro de paladio se agregan todavía 6,4 g  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y 5,4 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . En una torre provista de anillos Raschig se hace pasar a 95°C por la solución una mezcla gaseosa, la cual contiene 70% en volumen de etileno y 30% en volumen de oxígeno, con una velocidad de 4 litros por hora. El acetaldehído formado se separa por lavado con agua a partir de la mezcla gaseosa no transformada.

En una sola pasada se transforma como un 9% del etileno. Los gases no transformados vuelven a llevarse con las cantidades necesarias de etileno y oxígeno a la composición original, y se hacen reaccionar nuevamente con la solución.

Ejemplo 2.

La solución de cloruro de paladio descrita en el Ejemplo 1 se mezcla con 12,8 g  $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ , 8,2 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 2,6 g  $\text{FeCl}_3$  subl. y 1,5 ml de ácido sulfúrico conc. La reacción tiene lugar como queda indicado en el Ejemplo 1. Con una sola pasada se transforma como un 18% del etileno.

Ejemplo 3.

El ensayo descrito en el Ejemplo 2 se repite con las siguientes variaciones: 13,6 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  en lugar de 8,2 g y mezcla gaseosa 84% en volumen etileno en lugar del 70%. Con una sola pasada, la transformación es como del 9%.

Ejemplo 4.

En una torre de contacto de 7,5 cm de diámetro interior



243247

y 4 m de alta, provista de anillos Raschig, se hace reaccionar a 9 atm., y a 90°C una solución acuosa que por litro contiene 4,45 g PdCl<sub>2</sub>, 127,5 g CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O y 90 g Cu (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O con una mezcla gaseosa compuesta de 80 partes en volumen de etileno, 5 16 partes en volumen de oxígeno y 4 partes en volumen de etano. La velocidad de riego es de 250 l por hora, y el consumo de gas, 10 m<sup>3</sup> por hora. La solución de catalizador y los gases de reacción se conducen en corriente unidireccional. Los productos de reacción arrastrados con los gases no transformados de la reacción se separan por lavado con agua. La mayor parte, que queda 10 en el catalizador, se recupera por destilación. Se obtienen entonces por hora unos 2,5 kg de acetaldehído con un rendimiento del 90% aproximadamente.

Ejemplo 5.

15 Una solución acuosa que contenga por litro 2,67 g PdCl<sub>2</sub>, 157 g CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O y 15 g Cu (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O se hace reaccionar, como se indica en el Ejemplo 4, con una mezcla de etileno-oxígeno. Cada hora se forman unos 1,2 kg de acetaldehído con un rendimiento del 90%.

20 Ejemplo 6.

En una torre de vidrio llena de anillos Raschig se hace pasar por 150 ml de una solución que en cada litro contiene 4,45 g PdCl<sub>2</sub>, 119 g CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, 60 g Cu (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O y 7,3 g de cloruro de hidrógeno, a 95°C una corriente gaseosa compuesta de 25 80 partes en volumen de propileno, 18,5 partes en volumen de oxígeno y 1,5 partes en volumen de nitrógeno, con una velocidad de 5,3 l por hora. Las combinaciones de carbonilo resultantes, las cuales se componen principalmente de acetona, se sacan con los gases residuales transformados y se separan por lavado con agua. 30 Después de una sola pasada, la transformación es como de un 17%.



243247

Ejemplo 7.

Un litro de solución de catalizador contiene 4,45 grs. de  $\text{PdCl}_2$ , 132 grs. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 25 grs. de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y 3,65 grs. de  $\text{HCl}$ .

5            200 mls. de esta solución se tratan a  $95^\circ\text{C}$  por hora, en una torre de reacción llena de anillos de Raschig, con 3,18 lts. de una mezcla gaseosa consistente en 84 volúmenes % de butileno normal y 16 volúmenes % de oxígeno. Con una sola pasada, se transforma 6,4% del butileno. El rendimiento en metil-etilcetona asciende a 89% aproximadamente referido al butileno consumido.

10           Resultados casi idénticos se obtienen si la combinación cobre-II-cloruro-acetato de cobre se sustituye por una mezcla cobre-II-cloruro-cobre-I-cloruro, sin tener que modificar en conjunto la concentración en cobre y en iones cloro.

15           Si el acetato de cobre de la solución de catalizador se sustituye por una cantidad equimolar de sulfato de cobre, la transformación, en condiciones por lo demás iguales, asciende a 4% aproximadamente.

Ejemplo 8.

20           Se repitió el ensayo del Ejemplo 7 con una solución de catalizador que contenía por litro 4,45 grs. de  $\text{PdCl}_2$ , 119 grs. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 29,7 grs. de  $\text{CuCl}$ , 4,9 grs. de  $\text{FeCl}_3$  y 2,2 grs. de  $\text{HCl}$ . La transformación para formar etil-metilcetona ascendió a 5,4% en una sola pasada.

25           Ejemplo 9.

30           En una torre de riego engomada por dentro y rellena con anillos de Raschig de material cerámico, que tenía 4 metros de altura y un diámetro interior de 7,5 cms. se hizo reaccionar una mezcla gaseosa que contenía 16 partes en volumen de  $\text{O}_2$ , 68 partes en volumen de  $\text{C}_2\text{H}_4$  y 16 partes en volumen de etano y  $\text{N}_2$  con una



243247

solución de catalizador que contenía por litro 4,45 grs. de  $\text{PdCl}_2$ , 145 grs. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  y 30 grs. de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La presión ascendió a 9,5 atmósferas absolutas, la temperatura a 90-95°C. La solución de catalizador y la mezcla gaseosa se condujeron en corrientes de igual sentido. La velocidad del riego ascendió a 200 litros por hora y el paso o carga del gas a  $10 \text{ m}^3$  por hora.

La mezcla gaseosa que no reaccionó se condujo de nuevo en ciclo a la reacción, después de completar los componentes  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{O}_2$  que se habían consumido. La solución de catalizador, que contenía todo el aldehído formado, se expandió en una columna de destilación. La destilación tuvo lugar sin ulterior aportación de calor y aprovechando el calor de la reacción. Se obtuvo entonces una solución acuosa de aldehído al 50%. Con una estructuración apropiada de la columna, el contenido en aldehído puede ser aumentado hasta más del 90%. Destilando otra vez el producto bruto se obtiene el aldehído puro. De esta manera se forman por hora 2 kgs. de acetaldehído.

#### Ejemplo 10.

Una torre rellena de anillos de Raschig, con un contenido de dos litros, se carga con un litro de una solución acuosa que contiene 5,3 grs. de  $\text{PdBr}_2$ , 200 grs. de  $\text{CuBr}_2$ , 20 grs. de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y 4 grs. de  $\text{HBr}$ . a 95° se hace pasar una mezcla gaseosa que contiene 80 partes en volumen de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 17 partes en volumen de  $\text{O}_2$  y 3 partes en volumen de  $\text{C}_2\text{H}_6$ , con una velocidad de 50 litros por hora. El acetaldehído formado es extraído con la mezcla gaseosa que no ha reaccionado, la cual, después de completar los componentes  $\text{C}_2\text{H}_4$  y  $\text{O}_2$  consumidos, se conduce de nuevo a la reacción; el acetaldehído formado y extraído se retira por lavado con agua.

Se obtienen entonces por hora 2,2 grs. de acetaldehído con un rendimiento superior al 90%.



243247

Ejemplo 11.

Un litro de una solución de catalizador que contiene 5,3 grs. de  $\text{PdBr}_2$ , 135 grs. de  $\text{CuBr}_2$ , 80 grs. de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y 4 grs. de  $\text{HBr}$  se hace reaccionar en la forma indicada en el Ejemplo 10, con la misma mezcla de etileno y  $\text{O}_2$ . Se forman por hora unos 4,8 grs. de acetaldehído con un rendimiento superior al 90%.

Ejemplo 12.

Un litro de una solución de catalizador que contiene 4,45 grs. de  $\text{PdCl}_2$ , 162 grs. de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  y 60 grs. de  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)$  se hace reaccionar con la misma mezcla gaseosa en la forma que se ha descrito en el Ejemplo 10. Se obtienen por hora unos 4 grs. de acetaldehído con rendimiento superior al 90%.

Ejemplo 13.

Un litro de una solución de catalizador que contiene 4,45 grs. de  $\text{PdCl}_2$ , 130 grs. de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  y 70 grs. de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se hace reaccionar, como se ha descrito en el Ejemplo 10 con la misma mezcla de etileno y oxígeno. Se obtienen entonces por hora unos 8 grs. de acetaldehído, con un rendimiento superior al 90%.

Ejemplo 14.

2,35 grs. de alilbenzol y 10 lts. de una solución acuosa que contiene 3,56 grs. de  $\text{PdCl}_2$ , 136 grs. de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 40 grs. de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y 3,6 grs. de  $\text{HCl}$  por litro, se calienta en una caldera provista de agitador, a  $50^\circ\text{C}$ , en atmósfera de oxígeno. Se forman por hora 21 grs. de bencilmetilcetona.

Ejemplo 15.

Un litro de la solución acuosa descrita en el Ejemplo 9 se trata con una mezcla gaseosa que contiene 80 volúmenes % de

10



243247

5 etileno, 16 volúmenes % de oxígeno y 4 volúmenes % de etano, en una torre de titanio llena de anillos de Raschig, a 120<sup>o</sup> C y a una presión de 10 atmósferas. La velocidad del gas ascendió a 200 litros normales por hora; el acetaldehído se obtuvo en una cantidad de unos 30 grs. por hora a partir de los gases expandi-  
dos y mediante lavado con agua.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, con fecha 23 de Julio de 1957, bajo el número C. 15.204, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1<sup>a</sup>. - Procedimiento para la elaboración de combinaciones de carbonilo por oxidación de hidrocarburos olefinicamente no saturados, sin que por ello varíe el número de átomos de carbono existentes en el hidrocarburo, caracterizado porque a los hidrocarburos olefinicamente no saturados y oxígeno se les pone, a temperaturas de hasta 200<sup>o</sup>C, en contacto intensivo con soluciones acuosas, las cuales contienen combinaciones de metales del grupo del platino y sales de metales polivalentes así como halogeniones, siendo la cantidad de halogeniones existente aproximadamente al  
25 60 - 90% del valor que resultaría si todas las sales metálicas existiesen como halogenuros en su máxima fase de oxidación estable.

22. - Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque los halogeniones son iones cloro.

30 3<sup>a</sup>. - Procedimiento según reivindicación 1, caracteriza-



243247

do porque las sales de metales polivalentes se emplean en alta concentración, y las combinaciones de metal del platino sólo, empero, en cantidades de 2-20 g por litro de solución.

5 4<sup>a</sup>. - Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se emplean soluciones ácidas con un pH de 0 - 2.

5<sup>a</sup>. - Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza a presiones de 1 - 50 atmósferas.

10 6<sup>a</sup>. - Procedimiento para la elaboración de combinaciones de carbonilo por oxidación de hidrocarburos olefinicamente no saturados, en donde el número de átomos de carbono existente en el hidrocarburo permanece invariado, caracterizado porque a los hidrocarburos olefinicamente no saturados y al oxígeno se les pone en contacto intenso con soluciones acuosas ácidas que  
15 contienen combinaciones de paladio y sales de cobre o hierro, así como halogeniones, a temperaturas de hasta 200°C y presiones de 1 - 50 atm., representando la cantidad de los halogeniones existente aproximadamente el 60 - 90% del valor que resultaría si todas las sales metálicas existiesen como halogenuros en su má-  
20 xima fase de oxidación estable.

7<sup>a</sup>. - Procedimiento según reivindicación 6, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de 50 - 150°C.

8<sup>a</sup>. - Procedimiento para la elaboración de combinaciones de carbonilo.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.



243247

Esta Memoria consta de doce hojas y la presente, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 1 DIC. 1958

F.A.

Alberto de Vizcarra