

P.- 23.433

P. 2190 Sp.

281308



18 OCT. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

3er. CERTIFICADO DE ADICION

e n

E S P A Ñ A

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,  
entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan,  
La Haya, Holanda, por:

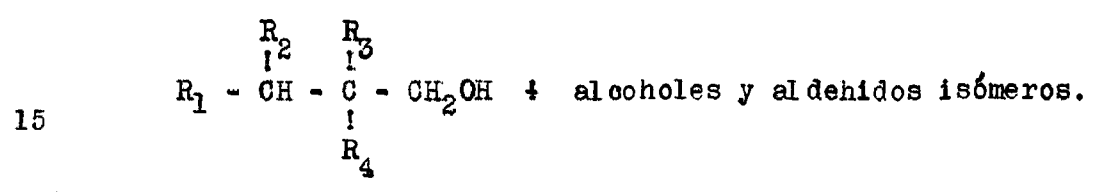
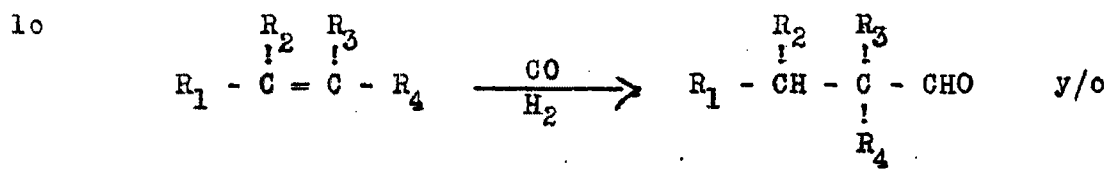
“ MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL ”  
Nº 269.264, expedida el 27 de enero de 1962, por: “Un pro-  
cedimiento para la preparación de aldehidos y/o alcoholes”

La presente invención se refiere a un procedimiento per-  
feccionado para la preparación de aldehidos y/o alcoholes por  
hidroformilación catalítica de compuestos que tienen enlace  
olefínico, con monóxido de carbono y con hidrógeno, utilizan-  
do como catalizadores ciertos complejos de un metal y un li-  
gando bifilico, que se describirán más adelante.

La hidroformilación es un proceso ya conocido en la  
técnica, y comprende la conversión de un compuesto olefínico  
en el alcohol o aldehido correspondiente, siendo el grupo de  
aldehido o de alcohol introducido por sustitución en relación



con uno de los átomos de carbono que antes intervenían en el enlace olefínico. La isomerización del doble enlace original puede conducir a olefinas distintas, y en este caso el producto de hidroformilación varía de modo correspondiente. El enlace olefínico se satura simultáneamente con la adición de hidrógeno y monóxido de carbono, formando el aldehído o el alcohol como producto. Así, la hidroformilación puede indicarse en el caso general por medio del siguiente esquema de reacción:



En el esquema anterior, cada R representa un radical orgánico o un átomo adecuado, tal como un átomo de hidrógeno o de un halógeno. La reacción que antecede es aplicable a enlaces olefínicos alifáticos, tanto acíclicos como alicíclicos. En este último caso R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se unen en un radical divalente, tal como tetrametileno.

En el pasado se ha empleado profusamente el dicobalto-octacarbonilo, también en varias formas modificadas, como catalizador para la hidroformilación de olefinas. Este catalizador, que puede prepararse a base de muchas formas de cobalto, se descompone por lo general rápidamente a menos que se mantengan altas presiones (por ejemplo, de 68 a 305 atmósferas efectivas) de monóxido de carbono. También se necesitan presiones de hidrógeno correspondientemente elevadas, para la reacción deseada.



En la patente española nº 269.264 se han descrito ya catalizadores de hidroformilación perfeccionados, que comprenden ciertos complejos metálicos de transición con ligandos bifilicos. Son ejemplos de estos últimos los complejos de cobalto con monóxido de carbono y tributilfosfina o trifenilfosfina. Aun cuando tales materiales catalíticos tienen considerables ventajas sobre el dicobalto-octacarbonilo anterior, particularmente con respecto a su mayor estabilidad de modo que la reacción de hidroformilación se desarrollará a presiones mucho menores, se ha descubierto que en ciertas condiciones de fabricación y en particular en aquellos casos en que el producto se obtiene como cabeza de destilación a temperaturas muy superiores a su punto de ebullición, se produce cierta descomposición del complejo metálico. Como estos catalizadores son relativamente costosos, es importante recuperar esta pérdida, por pequeña que sea. Aun cuando el mecanismo de la descomposición del catalizador no se comprende del todo, presenta no obstante un problema técnico que hasta ahora no ha sido resuelto.

Conforme a la presente invención, las dificultades arriba indicadas se soslayan efectuando la separación del producto respecto del catalizador en presencia de un agente protector del catalizador, a saber un material que pueda hidrogenarse, con mayor facilidad que el complejo. Cuando en la zona de separación del producto se mantiene la presencia de este material en proporciones importantes, basta con esta sencilla medida para que disminuya acentuadamente la descomposición del catalizador durante la separación del producto, y reducirla a un grado insignificante.

Así, conforme a la invención, se habilita un procedi-



miento perfeccionado para la preparación de aldehidos y/o alcoholes, procedimiento que comprende las etapas de: poner en reacción un compuesto que tiene enlace olefinico, con monóxido de carbono e hidrogeno y en presencia de un complejo de un metal de transición, de un número atómico comprendido entre 23 y 85, y del cual al menos una molécula contiene un átomo trivalente del grupo V(A) de la Tabla periodica, de un número atómico comprendido entre 7 y 51; y separar la mezcla resultante mientras se mantiene un medio protector que se puede hidrogenar con más facilidad que el complejo.

Tal como aquí se utiliza, el término "complejo" indica un compuesto de coordinación que es una combinación de un átomo de metal de transición con una o más moléculas electrónicamente ricas, capaces de existencia independiente. Tales moléculas, cuyo número es de ordinario igual al número de coordinación del metal en cuestión, se designan aquí frecuentemente con la expresión de "ligando bifílico", definida por R. G. Pearson c. s. en J. Am. Chem. Soc. vol. 82, pág. 787 (1.960). La molécula de monóxido de carbono es un ejemplo de ligando bifílico, y puede servir como tal en los complejos utilizados como catalizadores en el procedimiento de la invención. Ahora bien, estos catalizadores deben contener asimismo un ligando que contenga átomos trivalentes, como antes se ha dicho, lo cual se estudiará con mayor detalle en lo que sigue.

Si bien pueden emplearse diversos compuestos suficientemente volátiles e hidrogenables, para la protección de catalizadores en el procedimiento de esta invención, se prefieren como medios protectores los alquenos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono. Se ha visto que el propano es particularmente adecuado. Por ejemplo, en la preparación de alcoholes de  $C_8$  a base



de una olefina de  $C_7$ , el propeno inyectado en la zona de separación afecta favorablemente a la separación del producto respecto de cualquier material de cola, incluido el catalizador. Por tanto, no solo se reduce al mínimo la descomposición del catalizador, sino que se efectúa asimismo una más rápida y económica extracción de producto de cabeza, en tanto que puede impedirse con facilidad la formación de subproductos derivados del propeno, mediante un adecuado ajuste de las condiciones de tratamiento.

Los catalizadores de hidroformilación utilizados en el procedimiento de la invención son los mismos indicados en la solicitud de patente antes mencionada. Los números atómicos y los Grupos mencionados en esta Memoria descriptiva corresponden a la Tabla periódica de los elementos tal como aparece en el Handbook of Chemistry and Physics, 40ª edición, págs. 448 - 449 (Chem. Rubber Publ. Co.). Ahora bien, se prefiere que el metal de transición sea del grupo VIII, prefiriéndose en particular el cobalto. Cuando el complejo que sirve de catalizador está en su forma activa, el metal de transición se hallará en estado de valencia reducida. Esta será normalmente cero, y adecuadamente puede ser aún menor, tal como -1.

Como antes se ha dicho, los catalizadores a utilizar en el procedimiento de la presente invención deben contener al menos un ligando bifilico que tenga un átomo trivalente tal como, por ejemplo, de arsenico o fósforo. En particular, se ha visto que resulta especialmente adecuada una fosfina tal como la tri-n-butil- o trifenil-fosfina. Otros ejemplos y descripciones de posibles ligandos bifilicos se encontrarán en la patente antes mencionada. Se considera como comprendida en el ámbito de la invención la síntesis del catalizador "in situ"



por reacción de un compuesto adecuado del metal elegido con el ligando deseado.

Las relaciones o proporciones de catalizador a compuesto olefínico a hidroformilar no son particularmente críticas; pueden variar a fin de lograr un medio de reacción homogéneo. Por consiguiente, no se necesitan disolventes, pero pueden emplearse si así conviene. Entre los disolventes adecuados se incluyen los hidrocarburos saturados, cetonas, alcoholes y otros.

El procedimiento de la invención es aplicable en general a la hidroformilación de cualquier compuesto alifático o cicloalifático dotado de al menos un enlace etilénico. Así, los enlaces etilénicos en compuestos no hidrocarbureados pueden ser hidroformilados. La invención se utiliza con especial ventaja en la hidroformilación de enlaces etilénicamente insaturados en los hidrocarburos, de preferencia en hidrocarburos que tengan de 2 a 12 átomos de carbono. El doble enlace puede ser terminal, como en el 1-penteno, o interno como en el 4-octeno. Se prefieren en particular los alquenos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, tales como el eteno, propeno y los butenos. Entre los hidrocarburos pueden incluirse los de cadena tanto recta como ramificada que tenga uno o más enlaces etilénicos. Estos enlaces pueden ser conjugados, como en el 1,3-butadieno, o no conjugados como en el 1,5-hexadieno. Los compuestos hidrocarbureados cíclicos, como el ciclohexeno, ciclopenteno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, cicloocteno y 1,5-ciclooctadieno, son también adecuados como carga de alimentación en el procedimiento de hidroformilación del presente invento.

Una característica particularmente interesante del in-

281308

vento es la de habilitar un medio protector del sistema total, y la modificación más preferida del presente procedimiento consiste, por consiguiente, en utilizar una cantidad de material olefínico de carga o introducción suficiente para la protección del catalizador. Así, pues, en la preparación del alcohol n-butílico, por ejemplo, se utiliza ventajosamente el propeno como reactivo olefínico y como medio protector, al mismo tiempo.

En la puesta en práctica de la modificación preferida del presente procedimiento, la carga de alimentación que comprende compuesto olefínico, monóxido de carbono e hidrógeno se mezcla con catalizador de devolución y/o nuevo, y se pone en reacción en las condiciones adecuadas, a saber, a una presión comprendida entre 6,8 y 68 atmósferas efectivas (ate), de preferencia entre 20 y 48 ate, y una temperatura comprendida entre 100° y 250°C, de preferencia entre 150° y 180°C. La mezcla resultante es luego fraccionada, como por evaporación instantánea ("flashing") y/o destilación en un separador, en el cual las presiones pueden variar desde 3,75 a 37,5 ate a temperaturas comprendidas entre 130° y 180°C, para separar el producto y los componentes de menor punto de ebullición, principalmente reactivos sin convertir, sacándolos como vapores de cabeza, del catalizador que ha de ser devuelto a la zona de reacción. La separación puede realizarse mediante una reducción de presión con evaporación instantánea de al menos la mayor parte del CO y H<sub>2</sub> que no hayan reaccionado, y al menos una parte del compuesto olefínico sin reaccionar, según el particular compuesto que se utilice, seguida de destilación aparte para separar del catalizador el producto al tiempo que se mantiene en el ambiente una apreciable concen-

281308



13

tración de material orgánico hidrogenable, en estado de vapor en las condiciones de separación. La concentración de este material en el líquido ha de ser mayor que la concentración de hidrogeno en el líquido. Esto se hace inyectando una corriente del material en el separador, y de preferencia al menos una parte por el fondo. Pueden inyectarse cantidades adicionales en diferentes niveles según convenga. El material protector se saca por arriba como cabeza y es separado de los productos oxigenados, de punto de ebullición superior, en un condensador.

10 Al menos una porción del material protector, bien que contenga CO y/o H<sub>2</sub> sin reaccionar o bien separada luego de éstos por sucesivo enfriamiento, es devuelta al separador para servir de ambiente protector controlado para el catalizador. El producto separado es adecuadamente condensado y retirado como

15 líquido, que puede ser de nuevo purificado o tratado según convenga.

Las proporciones exactas de sustancias reactivas llevadas a la zona de reacción puede variar entre límites relativamente amplios; por ejemplo, se pueden hacer reaccionar de 1 a

20 5 moles de compuesto olefinico con una proporción de 1 a 12 moles de hidrógeno y de 1 a 7 moles de monóxido de carbono. Ahora bien, se sobrentiende que pueden admitirse ciertas variaciones en estas proporciones molares indicadas. Por ejemplo, cuando, con arreglo a la forma preferida de realización del

25 invento, se utilice el reactivo olefínico como medio protector, es ventajoso prever una proporción suficiente del mismo en la carga de introducción en la zona de reacción, o alternativamente suministrar luego directamente a la zona de separación un equivalente de esta sustancia como medio adicional, para que

30 haya presente un exceso de material fácilmente hidrogenable

281308



en unión de las sustancias reactivas sin convertir y del catalizador introducido en la zona de separación.

Si bien el procedimiento de la presente invención es aplicable a la producción de una diversidad de aldehidos y/o alcoholes, los ejemplos que siguen que se refieren a la síntesis del alcohol n-butílico a partir del propeno, utilizando como catalizador un complejo de cobalto monóxido de carbono tri-n-butilfosfina, y propeno como medio protector, ilustrarán la modificación preferida, ya mencionada, del procedimiento.

#### Ejemplo I

Se toma una carga de alimentación que comprende 142 l/h de propeno, 156 l/h de CO y 320 l/h de H<sub>2</sub>, y se introduce en una zona de reacción comprendida en un sistema de reacción continuo cargado con 83 m<sup>3</sup> de alcohol n-butílico que contiene 1% en peso de cobalto en forma de complejo de tri-n-butilfosfina. El recipiente o zona de reacción se hace trabajar a 165°C y 34 ate, con una velocidad espacial horaria de líquido de 0,66. El efluente de la zona de reacción se lleva a un separador que se hace trabajar a 33,3 ate y 170°C. Se devuelve gas efluente bastante para separar del efluente de la zona de reacción una cantidad de butanol equivalente al butanol hecho, esto es, el 7% en peso de la corriente de entrada. La mezola restante de butanol y catalizador es retirada y devuelta a la zona de reacción.

La salida de cabeza que comprende vapores de butanol y gases de devolución se lleva a un condensador, en el cual se separan los gases calientes por lavado con butanol y del cual se retiran y devuelven los gases de efluente, en tanto que se obtiene butanol como producto de cola.

281308

130



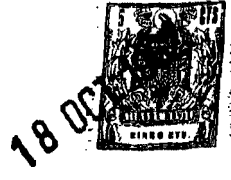
En condiciones de regimen permanente de trabajo, esta operaci3n da lugar a un 95% de conversi3n del propeno, con un rendimiento de 73% de alcohol n-butílico, siendo la p3rdida de catalizador soluble por pasada menor de 0,5% en peso de la cantidad total.

Ejemplo II

De igual manera que en el ejemplo I, se hidroformilaron 3,0 moles de propeno con 4,0 moles de CO y 6,3 moles de H<sub>2</sub> a 160°C y 34 ate, con un catalizador que comprendía 1% en peso de cobalto en forma de complejo de tri-n-butilfosfina, disuelto en butanol. El efluente de la zona de reacci3n se lleva a una columna de fraccionamiento de bandejas de tamiz que trabaja a 3,75 ate y 165°C, acuyo lado inferior se añaden 0,7 litros de gas propeno por cada litro de producto líquido de butanol-catalizador. El butanol se saca como cabeza y el gas propeno se devuelve a la columna, en tanto que el catalizador contenido como producto de cola de esta columna es devuelto a la zona de reacci3n. La actividad del catalizador de devoluci3n no se alteró. La p3rdida de cobalto soluble del catalizador durante una pasada por la columna de recuperaci3n del producto es menor del 0,5% en peso, basado en el contenido total de cobalto.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A., el 6 de Octubre de 1.961, con el número 143.447, se acoge a los beneficios del articulo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

281308



N O T A

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Ser. Certificado de Adición, en España, son los siguientes:

1º.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal, o sea en un procedimiento perfeccionado para la preparación de aldehidos y/o alcoholes, caracterizadas porque dicho procedimiento comprende las etapas de: poner en reacción un compuesto que tiene enlace olefínico, con monóxido de carbono e hidrógeno y en presencia de un complejo de un metal de transición, de un número atómico comprendido entre 23 y 85, y del cual al menos una molécula contiene un átomo trivalente del grupo V(A) de la Tabla periódica, de un número atómico comprendido entre 7 y 51; y separar la mezcla resultante mientras se mantiene un medio protector que se puede hidrogenar con mayor facilidad que el complejo.

2º.- Mejoras conforme a la reivindicación 1, caracterizadas por que se utiliza como medio protector un alqueno que posee de 2 a 8 átomos de carbono.

3º.- Mejoras conforme a la reivindicación 2, caracterizadas porque el alqueno es propeno.

4º.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se utiliza el cobalto como metal de transición.

5º.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque se utiliza el fósforo como átomo

29-3-8



mo trivalente del grupo V(A) de la Tabla periódica.

6<sup>a</sup>.- Mejoras conforme a la reivindicación 5, caracterizadas porque se utiliza la tri-n-butil- o trifenilfosfina como molécula constitutiva del complejo.

5 7<sup>a</sup>.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el compuesto que tiene enlace olefínico es un hidrocarburo que posee de 2 a 12 átomos de carbono.

10 8<sup>a</sup>.- Mejoras conforme a la reivindicación 7, caracterizadas porque el hidrocarburo es un alqueno que posee de 2 a 8 átomos de carbono.

9<sup>a</sup>.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque el reactivo olefínico y el medio protector son el mismo.

15 10<sup>a</sup>.- Mejoras conforme a las reivindicaciones 3 y 9, caracterizadas porque se produce alcohol n-butílico utilizando el propeno como reactivo olefínico y medio protector al mismo tiempo.

20 11<sup>a</sup>.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque la presión durante la reacción está comprendida entre 20 y 48 ate (atmósferas efectivas).

12<sup>a</sup>.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque la temperatura durante la reacción está comprendida entre 150<sup>o</sup> y 180<sup>o</sup> C.

25 13<sup>a</sup>.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal n<sup>o</sup> 269.264.

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

28-398



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

Madrid,

18 OCT. 1962

E. A.  
Alberto de ELZABUR  
Por Pedro

281308