

282979



282979

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS, CETONAS Y ACIDOS CORRESPONDIENTES A LOS ALDEHIDOS PARTIENDO DE OLEFINAS INDUSTRIALES EN BRUTO".

-----  
Memoria descriptiva

Es sabido que pueden obtenerse de manera sencilla y continua aldehidos, cetonas y ácidos correspondientes a los aldehidos si se ponen en contacto olefinas en medio neutro o ácido, en presencia de agua, con catalizadores que contienen sales de metales nobles, los cuales forman con las olefinas compuestos de adición y respectivamente complejos, y se vuelve a regenerar el catalizador con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno elemental. Como sales de metales nobles que forman con las olefinas compuestos de adición y respectivamente complejos, son de considerar por ejemplo las sales, es



282979

10 pecialmente las sales inorgánicas, del paladio, platino, rodio, iri  
dio y rutenio. Estos compuestos son disueltos en soluciones acuosas  
de otras sales metálicas, que pueden actuar a modo de sistemas re-  
dox. Se emplean, como tales, sales de metales que, en las condicio  
nes de reacción, pueden presentarse en varios grados de oxidación,  
15 por ejemplo, sales de Cu, Hg, Fe, V, Sb, Pb, Mn, Cr, Ti, Os, y pre  
cisamente, en primer lugar, los halogenuros.

Si se hacen actuar olefinas en condiciones moderadas, por ejem  
plo a temperaturas alrededor de 100° y a presiones cualesquiera, so  
bre el catalizador, los compuestos de carbonilo deseados se forman  
20 con excelentes rendimientos y con un elevado porcentaje de transfor  
mación de la olefina.

En general, los productos de oxidación pueden ser separados fá  
cilmente del líquido catalizador mediante medidas adecuadas, por  
ejemplo por destilación. Una parte de los aldehidos que se han for  
25 mado, y en condiciones especiales incluso el entero rendimiento, pue  
den ser oxidados sin más ulteriormente hasta los ácidos correspondien  
tes.

En el caso especial del empleo de etileno como olefina para es-  
te procedimiento, no se obtiene como producto sino acetaldehido, y  
30 eventualmente ácido acético. En el caso de las olefinas superiores,  
se forman simultáneamente cetonas y aldehidos, pudiéndose modificar,  
dentro de ciertos límites, la proporción cuantitativa recíproca de  
los dos compuestos de carbonilo mediante la elección de las condi-  
ciones del procedimiento, por ejemplo la composición del cataliza-  
35 dor, la temperatura y la presión. Sin embargo, las cetonas consti-  
tuyen los productos generalmente preferidos. Partiendo de los alde  
hidos, pueden obtenerse por ulterior oxidación los ácidos correspon  
dientes.

Es sabido que en estos procedimientos pueden emplearse sin da



282979

40 ño olefinas que contienen como impurezas hidrocarburos parafínicos. Las parafinas, como el etano, propano, butano, etc., pasan por el líquido catalizador sin experimentar modificación alguna. Constituye un problema de la economía de cada caso especial la conveniencia de emplear para la oxidación olefinas puras u olefinas mezcladas con parafinas.

45 Por el contrario, la contaminación por acetilenos de las olefinas no es sin más admisible para estos procedimientos. También los dienos, y particularmente los que tienen dobles enlaces acumulados, como por ejemplo el propadieno, o los que tienen dobles enlaces conjugados, como por ejemplo el butadieno-1,3, pueden ser indeseables o incluso perjudiciales, en el procedimiento descrito, como elementos de olefinas industriales.

55 Los hidrocarburos de acetileno forman con las sales metálicas contenidas en el líquido catalizador unos compuestos difícilmente solubles y que, en muchos casos, son explosivos, por ejemplo el acetiluro de cobre. Además, la precipitación de los metales provoca un empobrecimiento del catalizador, y por tanto un descenso de la velocidad de reacción.

60 Además, es sabido del propadieno (aleno) que se transpone con gran facilidad de metilacetileno (propina), que con las sales de metales pesados da también lugar a precipitaciones.

65 Además, los dienos, como tales, pueden reaccionar con el catalizador; los productos que así se forman dificultan luego la obtención y la purificación de los productos principales de la reacción. Así, por ejemplo, en la oxidación de un propileno que contiene propina y propadieno, se forma, además de acetona y de propionaldehído, también acroleína. La separación total de la acroleína, necesaria para la obtención de una acetona conforme a la especificación, dificulta la preparación y la purificación y encarece el procedimiento.



282979

76

En el tratamiento de olefinas que contienen dienos en las condiciones de la reacción, se manifiesta una ulterior y grave complicación constituida por el hecho de que el líquido catalizador tiende en gran medida a la formación de espuma. La cámara de la reacción se llena en corto tiempo de espuma que por fin, al ser alimentadas  
75  
ulteriores cantidades de gas, rebosa y es arrastrada con los gases residuales y vapores, de modo que resulta imposible todo trabajo ordenado.

80

Las dificultades de procedimiento descritas no se manifiestan, como se ha dicho, siempre que se emplean para la reacción olefinas o mezclas de olefina y parafina exentas de contaminaciones por acetilenos o dienos. Sin embargo, en la industria, no se dispone a menudo, en primer lugar, sino de mezclas de olefinas procedentes de procesos térmicos o catalíticos de disociación y de deshidratación y que contienen siempre ciertas concentraciones de acetilenos y de  
85  
dienes. Una avanzada o total eliminación de estas impurezas de las olefinas, aunque posible, eleva sin embargo en medida muy considerable el precio de las olefinas.

90

Ahora bien, se ha comprobado, que, con empleo de olefinas industriales en bruto, pueden obtenerse aldehidos, cetonas o ácidos correspondientes a los aldehidos por transformación de olefinas con agentes oxidantes, en medio neutro o ácido y en presencia de agua, de compuestos de metales nobles y de sistemas redox, hidrogenando selectivamente los acetilenos y/o dienos contenidos en ellas como impurezas, y obteniéndose así olefinas y parafinas.

95

La hidrogenación selectiva de los acetilenos y dienos contenidos en las olefinas en bruto se verifica convenientemente con catalizadores en capa sólida que contienen metales nobles, por ejemplo los que contienen paladio o platino en forma de fina distribución sobre un soporte de gran volumen de poros, como por ejemplo gel si



282979

100 lícico, cuarzo o carbón activo. De la misma manera, son también ade-  
cuados los catalizadores de níquel. La hidrogenación puede realizar-  
se directamente antes de la entrada de la mezcla de gas en la reac-  
ción de oxidación, trabajando en condiciones de temperatura y de pre-  
sión iguales o similares a las de la oxidación subsiguiente, para  
105 evitar un nuevo enfriamiento y nuevo calentamiento, o una expansión  
y compresión, del gas. Así, por ejemplo, en la elaboración de propi-  
leno son recomendables, en las dos fases, una presión de aprox. 10  
atmósferas relativas y una temperatura de 100 - 120° C.

El volumen de catalizador necesario para la hidrogenación osci-  
110 la según la concentración y la cantidad de los compuestos para hidro-  
genar y depende además de la actividad del catalizador. Sin embargo,  
como, en general, los acetilenos y dienos para hidrogenar no están  
presentes en la olefina en bruto sino en porcentajes mínimos, por  
ejemplo en un 1 a 2%, son suficientes pequeñas cantidades de catali-  
115 zador. Así, por ejemplo, en la hidrogenación de 60 kg/h de un propi-  
leno en bruto con un 0,6% de propadieno y un 0,8% de acetileno metí-  
lico, se ha revelado suficiente un volumen de catalizador de 8 l.

Cuando, para la oxidación en compuestos de carbonilo se emplean  
cargas de olefinas así hidrogenadas, se ha comprobado que un conteni-  
120 do de hidrógeno sin utilizar, tal como puede todavía estar presente  
después de la hidrogenación, no estorba la oxidación subsiguiente.  
Por lo tanto, se puede dosificar el hidrógeno para la hidrogenación  
en un exceso de por ejemplo 50 - 100% molar, referido a los acetile-  
nos y dienos para hidrogenar, para tener la seguridad de que las im-  
125 purezas serán eliminadas por completo, o cuando menos hasta restos  
inofensivos, sin tener que temer ulteriores dificultades en la reac-  
ción de oxidación.

Cuando el catalizador de hidrogenación pierde eficacia, puede  
ser reactivado mediante una prudente regeneración con gases oxigena-  
130 dos.



130

Ejemplo 1

282979

a) (Ensayo comparativo)

El reactor y el oxidador de un equipo de dos fases están consti-  
 tuídos cada uno por un tubo de titanio de una longitud de 10 m.  
 y de una anchura interior de 10 mm, dispuesto en forma de mean-  
 dro. Se carga el sistema en circuito cerrado, cada hora, con  
 aprox. 65 l. de una solución acuosa de catalizador que contiene  
 por cada litro 2,5 g. de cloruro de paladio, 106 g de cloruro cú-  
 prico, 20 g de cloruro cuproso y 20 g de ácido acético. Se ali-  
 mentan al reactor, cada hora, 150 l. de una mezcla constituida  
 por el 90% de propileno puro (al 99,9%) y por un 10% de nitróge-  
 no. La reacción se desarrolla sin dificultades durante 48 horas  
 y suministra acetona y un poco de propionaldehído.

135

140

b) (Ensayo comparativo)

Un propileno industrial en bruto, sometido al examen cromatográ-  
 fico de sus gases, reveló el análisis siguiente:

145

Elemento componente	%
Hidrógeno	0
Aire	0,01
Etano	0,31
150 Propano	5,65
Propileno	92,77
n-butano	0,01
n-buteno-1	0,01
i-buteno	indicios
155 n-buteno-2	0,01
(cis- y trans-)	
Butadieno	0,10
Propadieno	0,41
Propina	0,72
160 Suma	100



282979

Se alimentaron al reactor del equipo de oxidación descrito bajo (a) 140 Nl/h de este propileno en bruto. A los 15 minutos se manifestó una fuerte espumación del catalizador, que, después de otros 20 minutos, obligó a parar el equipo.

165 c) (Procedimiento según la invención). Se hizo pasar el propileno en bruto definido bajo (b), a una presión de 15 atm. y una temperatura de 120º C., en una cantidad de 60 kg/h, sobre 8 l. de un contacto en capa sólida constituido por paladio metálico finamente distribuido sobre tierra de infusorios como material de soporte. 170 Antes de la entrada en el tubo de hidrogenación, se le añadió al gas un 2,3% de hidrógeno. Después de la hidrogenación, el gas tenía la siguiente composición (análisis cromatográfico del gas).

	Elemento componente	%
	Hidrógeno	0,14
175	Aire	0,01
	Etano	0,31
	Propano	6,02
	Propileno	94,41
	n-butano	0,05
180	n-buteno-1	0,05
	1-buteno	indicios
	n-buteno-2	0,01
	(cis- y trans-)	
	Butadieno	no demostrable
185	Propadieno	" "
	Propina	" "
	Suma	100

Se alimentaron al reactor del equipo descrito 140 Nl/h de este gas hidrogenado. La reacción de oxidación del propileno se desarrolló sin dificultades, y especialmente sin espumación, durante 30 horas. 190



282979

Ejemplo 2

Se cargó a una presión de 10 atm. y a una temperatura de 130°C. etileno con un 0,1% de acetileno, en cantidades de 100 Nm<sup>3</sup>/h, sobre 6,5 l. de un catalizador en capa sólida que contenía paladio finamente distribuido sobre gel silícico. Antes de la hidrogenación, se añadió un 0,5% de hidrógeno. Después la hidrogenación, no pudo demostrarse ya acetileno alguno ni por el análisis cromatográfico del gas ni tampoco por reacción colorimétrica con reactivo de Ilogvay. Las pérdidas de etileno por hidrogenación en etano eran de 0,3-0,5%.

Se inyectó el etileno preliminarmente hidrogenado, en una instalación de una sola fase, juntamente con un 8% de oxígeno y una cantidad quintupla de gas de circuito (80% de etano y de etileno, 10% de CO<sub>2</sub>, 10% de N<sub>2</sub>) a una presión de 3 atm., en un catalizador acuoso de 115°C, que contenía 1,0 g/l de paladio en forma de cloruro y 170 g/l de CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O y que había sido regulado sobre un valor pH de 2,0. Conduciendo en circuito el etileno no transformado, se obtuvieron descomposiciones del 95% y rendimiento de acetaldehído del 92,3% en un periodo de funcionamiento de varias semanas. Las impurezas sólidas entonces contenidas en suspensión en el catalizador no contenían acetiluros; las mismas resultaron ser esencialmente oxalatos metálicos que se habían formado por reacciones secundarias.

Ejemplo 3

Se cargó por un tubo de hidrogenación, en una cantidad de 50 Nl/h, juntamente con 6 Nl/h de hidrógeno, un corte de C<sub>4</sub> del análisis siguiente:

Gases inertes	0,50%
Propano	0,33%
Propileno	0,01%
Propina	indicios



282579

	n-butano	0,30%
	i-butano	0,05%
	n-buteno-1	0,07%
	i-buteno	0,02%
225	cis-buteno-2	52,50%
	trans-buteno-2	38,27%
	Butadieno-1,3	3,30%
	Butadieno-1,2	0,05%
	Butadiina	0,60%
230	Vinilacetileno	0,50%
	Etilacetileno	1,10%
	Hidrocarburos C <sub>5</sub> y superiores	2,40%
	<hr/>	
	Suma	100%

235 y a continuación se hizo pasar por un aparato de laboratorio para la oxidación de la olefina. El tubo de hidrogenación contenía 100 cm<sup>3</sup> del catalizador que contenía Pd mencionado en el Ejemplo 2, que se mantuvo a 130º C. La reacción se desarrolló a una presión relativa de aproximadamente 0,5 atmósferas. Después de la hidrogenación, no podía ya demostrarse en el gas la presencia de butadieno ni de acetilenos.

240

El gas hidrogenado fue puesto en contacto, en un aparato de oxidación, con la misma cantidad de aire y un catalizador de 80º C. (solución acuosa de 2 g de PdCl<sub>2</sub>, 170 g de CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O por litro). El aparato estaba constituido por un tubo de vidrio de una longitud de 3 m. y de un diámetro de 3 cm., en el extremo inferior del cual estaba fundida una frita de distribución del gas. Se mantuvo caliente el catalizador mediante una camisa de agua con calentamiento por vapor. La mezcla de gas, alimentada inferiormente, pasó después de su salida de la cámara de reacción un refrigerador de agua y una trampa de refrigeración, donde la metiletilcetona que se había for-

245

250



282979

282079

mado fue congelada al propio tiempo que agua y muy poco butiraldehido. Se mantuvo en funcionamiento el aparato durante 120 horas. La cantidad de butilenos oxidados fue del 15%. No pudo demostrarse en el producto la presencia de diacetilo o de metilvinilcetona. El catalizador no mostró precipitaciones.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 5 de Diciembre de 1961, bajo el número F 35 470 IVb/12o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de compuestos de carbonilo partiendo de una mezcla de gases que contiene monoclefinas y, como impurezas, cantidades mínimas de acetilenos y/o de diolefinas, por oxidación mediante oxígeno o gases que lo contienen, con ayuda de un catalizador de oxidación de olefinas que contiene agua, una sal de un metal de platino y un sistema redox, caracterizado por hacerse primero pasar la mezcla de gases, juntamente con el hidrógeno en exceso, sobre un catalizador de hidrogenación en capa sólida, y luego ponerse en contacto con el catalizador de oxidación de las olefinas.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por hacerse pasar la mezcla de gases, en las mismas condiciones de presión y de temperatura, sobre el catalizador de hidrogenación, y ponerse en contacto con el catalizador de oxidación de olefinas.

3). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS, CETONAS Y ACIDOS CORRESPONDIENTES A LOS ALDEHIDOS PARTIENDO DE OLEFINAS INDUSTRIALES EN BRUTO.

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 21 de Noviembre de 1962