

7 MAR 1963

P - 23.929

P 2209 Sp



284360

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 21 de enero de 1963; con el nº 284.360

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHA-
PPIJ NV., entidad holandesa, establecida en 30, Carel
van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA PREPARACION DE
ALDEHIDOS Y/O ALCOHOLES".

La invención se refiere a un procedimiento me-
jorado para la preparación de aldehídos y/o alcoholes
mediante hidroformilación catalítica de compuestos
que tienen enlace olefínico, con monóxidos de carbo-
no e hidrógeno, utilizando un catalizador que com-
prende un complejo de un metal de transición que uti-
liza como catalizadores ciertos complejos de un metal
y un ligando bifílico que se describen en lo que sigue.
En particular, la invención se refiere al uso de un sis-
tema de catalizador y disolvente de alto punto de ebulli-

- 1 MAR



ción, recuperación del catalizador y su recicló al proceso.

Las múltiples aplicaciones de los catalizadores homogéneos para la síntesis orgánica son conocidos en la técnica y se han propuesto diversos esquemas para la recuperación de estos catalizadores con el fin de permitir la reutilización del catalizador no gastado como recicló al reactor. Además, se conocen también extensamente como catalizadores los metales de transición y sus compuestos, siendo su recuperación de una ventaja considerable, tanto técnica como económicamente. Por ejemplo, en el conocido proceso oxo se han utilizado extensamente para la hidroformilación de olefinas, catalizadores de cobalto, a saber dicobalto octacarbonilo y cobalto hidrocarbonilo. Anteriormente, utilizando catalizador soluble se ha puesto énfasis en la operación de suprimir el cobalto, con lo cual se ha descompuesto deliberadamente el complejo de cobalto con monóxido de carbono para obtener cobalto elemental, que se elimina del sistema en forma de sólido. Esto precede por lo general a la hidrogenación de los aldehídos que se forman, en los correspondientes alcoholes, utilizando catalizador de níquel activo.

Recientemente, se han sugerido como catalizadores de hidroformilación para la producción de alcoholes y/o aldehídos a partir de compuestos olefínicos, los complejos de metales de transición con ligandos distintos del monóxido de carbono solo. Estos catalizadores mejorados de hidroformilación han sido descritos en la patente 269.264. Aunque tienen considerables ventajas sobre el octacarbonilo de dicobalto primitivo y sus modificaciones,



especialmente en lo que se refiere a su estabilidad aumentada de manera que la reacción de hidroformilación proceda a presiones mucho más bajas, se ha encontrado que en algunas condiciones de operación de la instalación, particularmente en aquellos casos en los que el producto se destila como cabeza a temperaturas bien por encima de su punto de ebullición, tiene lugar cierta descomposición del complejo metálico. Como estos catalizadores son relativamente costosos, es importante recuperar incluso esta pequeña pérdida. Aunque el mecanismo de la descomposición del catalizador no está completamente entendido, presenta sin embargo un problema técnico que hasta ahora no ha sido resuelto.

De acuerdo con la presente invención, se evitan las dificultades indicadas arriba, utilizando una dispersión del catalizador en un disolvente que contiene oxígeno y de alto punto de ebullición de una mezcla del mismo, durante la reacción de hidroformilación y durante la subsiguiente separación del producto, efectuándose esta última por destilación. Sorprendentemente, esta simple medida es suficiente para disminuir notablemente la descomposición del catalizador durante la separación del producto y para reducirlo a un grado insignificante.

Así, de acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento mejorado para la preparación de aldehidos y/o alcoholes, que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene enlace olefínico con monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de un catalizador que comprende un complejo de un metal de transición que tiene un número atómico de 23 a 85, con por lo menos una molécula que contiene un átomo trivalente del grupo V A de la Tabla Periódica

284360



con un número atómico de 7 a 51, dispersado en un medio
que comprende un disolvente oxigenado de alto punto de
ebullición (como se define en lo que sigue), y destila,
subsiguientemente, la mezcla de reacción para separar el
5. producto o productos de reacción deseados del disolvente
y del catalizador.

El término "complejo" como se utiliza aquí indica
un compuesto de coordinación que es una combinación de un
átomo de metal de transición con una o más moléculas ricas
10 en electrones y capaces de una existencia independiente.
Tales moléculas, cuyo número es ordinariamente igual al nú-
mero de coordinación del metal implicado, se indican aquí
con frecuencia por el término "ligando bifílico", definido
por R.G.Pearson c.s. en J.Am.Chem.Soc. 82, 787 (1960). La
15 molécula de monóxido de carbono es un ejemplo de un ligan-
do bifílico pudiendo servir como tal en los complejos uti-
lizados como catalizadores en el procedimiento de la inven-
ción. Sin embargo, estos catalizadores deben contener también
un ligando que contiene un átomo trivalente como se ha men-
20 cionado arriba, que se expondrá en lo que sigue con mayor de-
talle. El término "alto punto de ebullición" significa que
el disolvente tiene un punto de ebullición de por lo menos
50°C más elevado que el del producto deseado y, si se pro-
duce un aldehído y un alcohol, por lo menos 50°C más eleva-
25 do que el punto de ebullición más alto de estos productos.

Naturalmente, este punto de ebullición debe permane-
cer constante durante todo el proceso, que usualmente es
continuo. Por consiguiente, para todos los fines prácticos
el disolvente debe ser no reactivo en el proceso, aunque
30 mejora la reacción a la vez que tiene por sí mismo una



estabilidad térmica suficiente y proporciona suficiente
estabilidad térmica al catalizador para permitir la elimi-
nación por vaporización del producto, de la alimentación
que no ha reaccionado y de los productos secundarios de
5. reacción contaminantes, dejando a la vez el catalizador
dispersado en el disolvente de alto punto de ebullición
como fracción de colas. Después de la eliminación, esta
fracción es reciclada convenientemente a la zona de reac-
ción para ser utilizada de nuevo allí. Los disolventes
10. seleccionados no solamente mejoran la recuperación del ca-
talizador en las colas de destilación mientras mantienen
su actividad, sino que también moderan el catalizador com-
plejo metálico de tal manera que aumenta su utilidad como
catalizador de hidroformilación. Utilizando los disolventes,
15. que tienen también una gran afinidad con el catalizador co-
mo se ha indicado, es posible realizar la reacción y la se-
paración de sustancias reaccionantes que no han reacciona-
do y de productos de reacción en la misma zona, por desti-
lación continua del producto para separarlo del cataliza-
20. dor y del disolvente en la zona de reacción. Este método
proporciona un medio para eliminar el exceso de calor de
reacción de la zona de reacción, por medio del calor de
vaporización del producto. Se puede obtener más control
de temperatura, suministrando la sustancia reaccionante
25. olefínica en forma líquida.

Aunque se pueden emplear como disolventes en el pro-
cedimiento de la invención diversos compuestos oxigenados
de punto de ebullición suficientemente elevado, por ejem-
plo alcoholes tales como 1,2,6-hexanotriol y alcohol tride-
30. cíclico, cetonas tales como etildecilcetona e isobutil



isooeptil cetona, y compuestos heterocíclicos tales como
sulfolano (1,1-dioxitolano) y sus derivados metílicos,
se obtienen resultados especialmente buenos si el disolven
te comprende un éter. Asi, son especialmente adecuados un
5 éter dibutílico de un glicol, por ejemplo de etileno o
dietileno-glicol, o sus mezclas. Son especialmente útiles
éteres que contienen por lo menos un anillo aromático, por
ejemplo alcoxibencenos, tales como metoxi- y etoxibenceno,
éter metil-fenoxi-etoxi-etílico, éter fenil fenoxi-etílico y
10 1,4-difenoxibenceno. Como es natural, se pueden utilizar,
si se desea, mezclas de éteres adecuados con compuestos
no oxigenados de alto punto de ebullición, por ejemplo biari
los. Así, son extremadamente adecuadas mezclas de éter di-
fenílico y de bifenilo en diversas proporciones. Ejemplos
15 de los disolventes más preferidos para fines generales, in-
cluyen éter dibencílico y una mezcla de pesos iguales de
éter difenílico y bifenilo.

Los catalizadores de hidroformilación utilizados en
el procedimiento de la invención, son los mismos expuestos
20 en la solicitud de patente anteriormente mencionada. Los
números atómicos y los grupos mencionados en la presente
descripción, se refieren a la Tabla Periódica, tal como
se muestra en el Handbook of Chemistry and Phisics, 40th
Ed., pp. 448-449 (Chem. Rubber Publ. Co.). Se prefiere que
25 el metal de transición sea uno del grupo VIII, siendo un
metal especialmente preferido el cobalto.

Como se ha mencionado antes, el catalizador que ha de
utilizarse en el procedimiento de la presente invención de-
be contener por lo menos un ligando bifílico que tiene un
30 átomo trivalente, tal como, por ejemplo, arsénico o fósforo.

284360

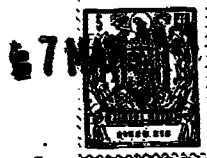


En particular, se ha encontrado especialmente adecuada una fosfina tal como la tri-n-butil- o tri-fenilfosfina. Otros ejemplos y descripciones de ligandos bifílicos posibles se encontrarán en la solicitud de patente mencionada arriba.

Se considera dentro del alcance de la invención, el sintetizar el catalizador in situ, mediante reacción de un compuesto adecuado del metal seleccionado con el ligando deseado.

El procedimiento de la invención es aplicable, generalmente, a la hidroformilación de cualquier compuesto alifático o cicloalifático que tenga por lo menos un enlace etilénico. Así, pueden ser hidroformilados enlaces etilénicos en sustancias no hidrocarbonadas. La invención se utiliza con especial ventaja en la hidroformilación de enlaces etilénicamente no saturados en hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos 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 especialmente aquellos de 2 a 8 átomos de carbono, tales como eteno y butenos, siendo el propeno el más preferido. Los hidrocarburos pueden incluir hidrocarburos ramificados y de cadena recta, que tengan 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. También son adecuados como alimentación del proceso de hidroformilación de la invención, compuestos cíclicos hidrocarbonados, tales como ciclohexeno, ciclohexadieno, ciclohexadieno, ciclohexadieno, cicloocteno y 1,5-ciclooctadieno.

Los siguientes ejemplos se dan para fines de exposición y para permitir mejor la práctica de la invención.



Debe apreciarse que no limitan la invención a los detalles exactos contenidos en ella, ya que la variación de ciertos factores será bien comprendida por los expertos en la técnica.

EJEMPLO I

Se cargó un reactor discontinuo con 25 g. de octoato de cobalto y 15 g de tributilfosfina, disueltos en 100 g de mezcla de pesos iguales de éter difenílico y bifenilo. Seguidamente, se cargó el reactor con propeno hasta una presión de 8,8 kg/cm², monóxido de carbono hasta una presión de 8,8 kg/cm² e hidrógeno hasta una presión de 17,6 kg/cm². La reacción se realizó a 170°C y a 35 kg/cm². El butanol producido fué separado de la mezcla de catalizador complejo y disolvente mediante destilación. Esta mezcla se volvió a cargar al reactor.

EJEMPLO II

Se realizó una reacción continua utilizando como disolvente etil decil cetona, que contenía 1% en peso de cobalto soluble y 1 mol de tributil fosfina por cada mol de cobalto. La circulación continúa de esta mezcla a través de un tanque de reacción bien agitado en el que se añadieron 4 moles/hora de propeno, 4,5 moles/hora de monóxido de carbono y 9,0 moles/hora de hidrógeno, a una temperatura de 160°C y 35 kg/cm² de presión, con un tiempo de permanencia de 90 minutos, proporcionó una conversión total de propeno de 95% molar. La mezcla de producto disolvente fué continuamente alimentada a una columna de relleno, donde se eliminó el butanol como cabeza, mientras que la mezcla de etil decil cetona y catalizador se recogió en la cola y se recicló al reactor.

284350



EJEMPLO III

Se realizó una reacción continua con un 1% en peso de cobalto procedente del octoato de cobalto, 1 mol de tributil fosfina/mol de Co disueltos en una mezcla de pesos iguales de éter difenílico y bifenilo. A esta mezcla se añadió, en un tanque de reacción agitado continuamente, 4 moles/hora de 1-penteno, 4,5 moles/hora de monóxido de carbono y 9,0 moles/hora de hidrógeno. El reactor fué hecho funcionar a 170°C y a 35 kg/cm². de presión total, con un tiempo de permanencia de 120 minutos. La conversión del penteno fué de 93% molar. El producto fué retirado continuamente del reactor y se alimentó a una columna de destilación con relleno, en la que se eliminó el hexanol como cabeza, reciclándose al reactor la mezcla de catalizador y disolvente procedente de las colas.

EJEMPLO IV

Se repitió el experimento descrito en el Ejemplo II, con la excepción de que la etil cetona fué sustituida por 1,2,6-hexanotriol como disolvente. Se obtuvo sustancialmente el mismo resultado.

EJEMPLO V

Se repitió el experimento descrito en el Ejemplo III, con el mismo resultado sustancialmente excepto que se utilizó éter dibutílico de etilénglicol en lugar de la mezcla difenilica de éter difenílico como disolvente.

EJEMPLO VI

Se realizó una reacción continua como se describe en el Ejemplo III, con la excepción de que se utilizaron 4,0 moles/hora de heptenos mezclados, procedentes de gasolina sometida a craquing catalítico. La temperatura de reacción

1360



fue de 190°C y la presión fue de 52,5 kg/cm². El disolvente fue éter dibencílico. El alcohol isoocílico formado fue eliminado como cabeza en la columna de destilación continua, y la mezcla de éter dibencílico y catalizador se retiró como colas y se recicló al reactor.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 23 de enero de 1962, bajo el nº 168.231, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad industrial.

NOTA

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:

1.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de aldehidos y/o alcoholes, que comprende hacer reaccionar un compuesto que tiene enlace olefínico con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador que comprende un complejo de un metal de transición con un número atómico de 23 a 85 con al menos una molécula que contiene un átomo trivalente del grupo V A de la Tabla Periódica que tiene un número atómico de 7 a 51, dispersado en un medio que comprende un disolvente oxigenado de elevado punto de ebullición (como se define en la Memoria) y destilar luego la mezcla de reacción para separar el producto o productos de reacción deseados del disolvente y el catalizador.

2.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual el disolvente comprende un éter.

284360



3.- Un procedimiento según el punto 2, en el cual el disolvente es un éter dibutílico de un glicol.

4.- Un procedimiento según el punto 2, en el cual la molécula del éter contiene por lo menos un anillo aromático.

5.- Un procedimiento según el punto 4, en el cual el disolvente es una mezcla de éter difenílico y bifenilo.

6.- Un procedimiento según el punto 4, en el cual el disolvente es éter dibencílico.

7.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6 en el cual el metal de transición es cobalto.

8.- Un procedimiento según el punto 7, en el cual el catalizador es un complejo de cobalto, monóxido de carbono y tri-n-butilfosfina.

9.- Un procedimiento según el punto 7, en el cual el catalizador es un complejo de cobalto, monóxido de carbono y trifenilfosfina.

10.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 9 en el cual el compuesto olefínico es un alqueno con 2 a 8 átomos de carbono.

11.- Un procedimiento según el punto 10 en el cual el alqueno es propeno.

12.- Un procedimiento perfeccionado para la preparación de aldehidos y/o alcoholes.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede



de, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid

7 MAR. 1963

Alfonso de Eizabáiz
Por Eizabáiz

284360

RGV

- 12 -