

288030

PATENTE DE INTRODUCCION

Ref. O.Z. 20152



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para llevar a cabo reacciones
químico-orgánicas que son catalíticamente
aceleradas por compuestos complejos de hidrógeno-
hierrocarbonilo"

Solicitante:

BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en
Ludwigshafen Am Rhein, Alemania.

Es sabido que el hierropentacarbonilo
en presencia de agua, reacciona con una serie de
aminas con formación de derivados de hidruros com-
plejos de hierrocarbonilo. Estos compuestos se con-
sideran como sales de un hidruro de hierrocarbonilo

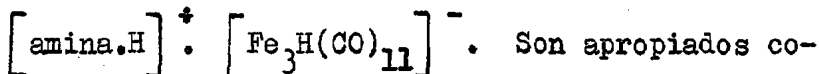
5.

288030



-2-

trímero de la constitución aproximada de



mo catalizadores para una serie de reacciones químicas, así por ejemplo para la obtención de alcoholes a partir de olefinas, óxido de carbono y agua, así como de aminas alquiladas a partir de olefinas, monóxido de carbono, agua y aminas, que por lo menos contienen un átomo libre de hidrógeno sobre el nitrógeno. La cadena carbonada de la olefina se alarga en este caso cada vez en 1 átomo de carbono por la absorción de 1 molécula de monóxido de carbono. Por ejemplo el etileno se deja transformar en propanol, el propileno en butanol; el amoníaco se alquila por etileno preferentemente a tripropilamina. Aminas primarias y secundarias pasan a aminas de alquilación superior; por ejemplo a partir de la anilina y etileno se producen mono- y dipropilanilina.

- 5.
- 10.
- 15.

En estas reacciones, la velocidad de reacción de las olefinas a alcoholes o aminas se vá aumentando con el contenido creciente de las mezclas de reacción en hidruros complejos de hierro-carbonilo.

- 20.
- 25.
- 30.

288030

14 MAY



-3-

nóxido de carbono. En este caso, se forma a partir del hierrocarbonilo, más o menos completamente, el hidruro hierrocarbonilo catalíticamente activo.

5. En este caso resulta, sin embargo, la dificultad de que el compuesto complejo de hierrocarbonilo se descompone en parte con formación de compuestos de hierro bivalentes ionógenos, que con el anhídrido carbónico, que se forma en la reacción, se reúnen a carbonato de hierro sólido.
10. Se ha encontrado ahora que, en reacciones químico-orgánicas, que por compuestos complejos de hidruro de hierrocarbonilo son catalíticamente aceleradas y en las que el componente catalíticamente activo, durante la reacción, se halla en equilibrio con hierropentacarbonilo y una amina orgánica, preferentemente con una amina terciaria, se obtienen resultados óptimos cuando 12 hasta 40% en peso, particularmente 15 hasta 30% en peso, de la cantidad total de los compuestos de hierrocarbonilo se presentan en la mezcla de reacción como hierropentacarbonilo, y la presión parcial del monóxido de carbono es de 2,0 hasta 7,0 atms., preferentemente 2,8 hasta 6,5 atms.
15. Para una cantidad dada de hierropentacarbonilo y de una amina orgánica, el equilibrio puede ajustarse al intervalo deseado eligiendo condiciones adecuadas de temperatura y de presión, así como de la presión parcial correspondiente del monóxido de carbono. El contenido en hierropentacarbonilo puede determinarse por ejemplo por vía cro-
- 20.
- 25.
- 30.



matográfica.

Se trabaja a temperatura elevada, ventajosamente a los 90 hasta 120°C., particularmente a los 95 hasta 110°C., y a presión elevada.

5. La altura de la presión total de la mezcla de gases, que, además del óxido de carbono, contiene una olefina, anhídrido carbónico, hidrógeno y gases inertes, así como vapores de los participantes líquidos en la reacción, es sin influencia directa en la formación de complejos y con ello en la velocidad de la reacción. La presión total conviene mantenerla al llevar a cabo la reacción esencialmente más elevada, por ejemplo dos hasta diez veces mayor que la presión parcial del monóxido de carbono, de manera que los otros gases se presentan en una concentración lo más elevada posible, con lo cual resultan ventajas en la eliminación de los mismos de la mezcla de reacción.
- 10.
- 15.

20. La altura de la presión parcial del monóxido de carbono depende de la temperatura de reacción. Con las ventajosas temperaturas de reacción arriba mencionadas, la presión parcial necesaria del monóxido de carbono es de 2,0 hasta 7,0 atms., particularmente por ejemplo a unos 95°C., de aprox. 2,4 hasta 3,5 atms., a unos 100°C. de aprox. 2,8 hasta 4,5 atms., y a unos 110°C de aprox. 3,8 hasta 6,5 atms.
- 25.

30. Al llevar a cabo el procedimiento según la invención y al emplear la máxima velocidad de reacción posible, que es una función de la

288030



-5-

concentración de los compuestos de hidrógeno-hierro carbonilo, se reprime en gran manera la formación de carbonato de hierro.

EJEMPLO 1 -

5. En una caldera, provista de agitador, de 30 litros de cabida se hace reaccionar una mezcla constituida por unos 25% de butanol, 20% de agua, 25% de N-butilpirrolidona y 30% de hierrocarbonilo, con una corriente gaseosa que, según el estado estacionario en la circulación de los gases, contiene las sustancias de partida monóxido de carbono y propileno, el producto de reacción anhídrido carbónico, así como los subproductos hidrógeno y propano que se forman en cantidades pequeñas.
- 10.
15. El gas se lleva en círculo repetidamente mediante una bomba de circulación para gases a través de la cámara de reacción mantenida a 95 hasta 110°C. En este caso se satura con los vapores de los componentes de la solución de reacción. De la corriente gaseosa, que deja el recipiente de reacción, se separan las porciones condensables mediante enfriamiento. El condensado forma dos capas. La capa superior rica en butanol del condensado se extrae a medida que se forme el butanol y se lleva a la
20. destilación pura. La capa inferior, preferentemente hierropentacarbonilo, se devuelve a la caldera de agitación. Agua, N-butilpirrolidina y hierropentacarbonilo se van renovando en forma tal que se conserven las concentraciones indicadas en la solución de reacción. Los gases propileno y monóxido de
- 25.
- 30.

288030 MAY



-6-

carbono necesarios para la reacción se llevan al gas circulante como gas fresco. Los subproductos de la reacción, CO_2 y H_2 , se separan de una corriente de derivación en una instalación de lavado de gases.

5.

Temperatura, presión y contenido en monóxido de carbono del gas circulante se varían de acuerdo con las indicaciones de la siguiente tabla. De esta recopilación pueden verse las cantidades de butanol cada vez producidas, la formación del carbonato de hierro, así como el contenido de la solución de reacción en hierropentacarbonilo, calculado sobre el contenido total en carbonilo.

10.

15.

T A B L A

	Presión atms.	Contenido en CD %	PCO atms	Destilado litros por hora	Formación de FeCO_3 gramos ³ por hora	Proporción de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ del contenido to- tal de la so- lución de reac- ción %
95°C. {	16,0	45	6,8	0,2	0,2	80
	12,5	32	3,7	0,4	2,3	40
	9,0	32	2,6	0,7	13	25
100°C. {	16,0	45	6,5	0,3	0,5	75
	13,5	28	3,1	0,7	13	30
	11,0	20	1,9	1,0	50	
110°C. {	13	30	3,3	1,0	28	20
	9	35	2,5	1,4	55	12
	9	30	2,1	1,5	75	10

288030¹⁴ MA



-7-

EJEMPLO 2 -

- En una caldera de reacción de 20 m³ de cabida se hacen reaccionar por el procedimiento continuo propileno, monóxido de carbono y agua para formar butanol. En la caldera se hallan 3700 kg de butanol, 4500 kg de N-n-butilpirrolidina, 2800 kg de agua y 2900 kg de hierrocarbonilo. Al calentar a 105°C. en presencia de óxido de carbono y propileno a presión elevada se forma a partir de estos participantes en la reacción una solución de hidrógeno-hierro carbonilo complejo. Poco después inicia la formación de butanol. Los participantes en la reacción consumados en la reacción se completan continuamente de acuerdo con las concentraciones indicadas, y el butanol formado se elimina en forma de vapor mediante una corriente gaseosa circulante de 1000 m³/hora, medida a la presión de reacción y a la temperatura de reacción. Esta corriente gaseosa circulante se lleva al fondo de una columna con platos de campana, en la que se retiene la butilpirrolidina arrastrada y, en combinación con porciones de los otros participantes en la reacción, se vuelve a llevar desde el sumidero de líquido de la columna a la caldera de reacción. El gas circulante, desde la cabeza de la columna a través de refrigerantes y bombas de circulación para gases, retorna a la caldera. Los vapores precipitados en los refrigerantes del gas circulante forman un condensado de tres capas que, en un recipiente de separación, a unos 15°C, se separa en las capas aisladas. La capa inferior (hierro-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

288030

14 MAY 1957



-8-

- pentacarbonilo) se vuelve a llevar a la cámara de reacción, la capa media (agua) y parte de la capa superior (butanol con unos 15% de agua y 25% de $\text{Fe}(\text{CO})_5$), se retornan como líquido de reflujo a la
5. cabeza de la columna. Otra parte de la capa superior, después de calentada a 110°C ., se hace pasar a la cabeza de una segunda columna, a través de la cual fluyen desde abajo el monóxido de carbono fresco y propileno necesitados en la síntesis aproximadamente bajo la presión que reina en la caldera de
10. reacción. Este gas elimina de la solución introducida el hierrocarbonilo y parte del agua, de manera que al pié de la segunda columna se puede extraer butanol con tan sólo unos 8% de agua y trazas de
15. carbonilo y amina. A la segunda columna se le aporta desde el recipiente de separación la cantidad estrictamente necesaria de la capa superior de líquido rica en butanol que al pie se vá saliendo la cantidad de butanol que se ha formado de nuevo en el
20. mismo tiempo. La mezcla gas-vapor fluye desde la segunda columna a un refrigerante. El líquido allí precipitado fluye al recipiente de separación mencionado, el gas enfriado se une con el gas circulante.
- Para eliminar las substancias gaseosas formadas, se hace pasar una corriente parcial
25. del gas circulante a través de una instalación de separación de gases, en la que se separa en gran manera anhídrido carbónico, y en parte hidrógeno y propano. Regulando adecuadamente las cantidades que
30. fluyen a la instalación de separación de los gases

288030

-9-



y las que se extraen de allí, se mantienen las concentraciones de gas indicadas.

La cantidad de carbonato se ha determinado por vía analítica.

5. La siguiente tabla indica los resultados que se obtienen a los 105°C. y a presiones variables, particularmente a presiones parciales diferentes de monóxido de carbono. Los valores representan valores medios obtenidos durante varios días.
10. Con la presión parcial creciente de monóxido de carbono se vá disminuyendo la formación de butanol y de carbonato.

T A B L A

Presión total atms. rel.	Presión parcial en la caldera de reacción &), atms				Formación de butanol kg por hora	Formación de carbonato de hierro	
	CO ₂	CO	C ₃ H ₆	H ₂ +C ₃ H ₈		kgs/hora	kgs por 100kgs de butanol
13,6	4,8	2,0	1,8	4,0	320	17,3	5,4
15,6	5,1	2,9	1,8	4,8	300	10,8	3,6
15,6	5,1	3,9	1,8	3,8	280	8,1	2,9
16,6	5,1	5,2	1,8	3,5	230	5,0	2,2
18,6	4,0	8,6	1,9	3,1	150	1,7	1,1

&) Presión de vapor de la solución de reacción líquida unas 2,0 atms

288030



-10-

N O T A

- 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España:
5. "PROCEDIMIENTO PARA LLEVAR A CABO REACCIONES QUÍMICO-ORGANICAS QUE SON CATALITICAMENTE ACELERADAS POR COMPUUESTOS COMPLEJOS DE HIDRÓGENO-HIERROCARBONILO"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª - Procedimiento para llevar a cabo reacciones químico-orgánicas que son catalíticamente aceleradas por compuestos complejos hidrógeno-hierro carbonilo y en las cuales el componente catalíticamente activo durante la reacción se halla en equilibrio con hierropentacarbonilo y una amina orgánica, preferentemente una amina terciaria, caracterizado por el hecho de que 12 hasta 40 % en peso, preferentemente 15 hasta 30 % en peso, de la cantidad total de los compuestos de hierrocarbonilo en la mezcla de reacción se presentan como hierropentacarbonilo y que la presión parcial de monóxido de carbono es de 2,0 hasta 7,0 atms., preferentemente 2,8 hasta 6,5 atms.
15. 2ª - Procedimiento para llevar a cabo reacciones químico-orgánicas que son catalíticamente aceleradas por compuestos complejos de hi-
- 20.
- 25.
- 30.

288030

-11-



drógeno-hierrocarbonilo, tal y como queda substan-
cialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 MAY. 1963

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI