

307205



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 07</u>
GRUPO <u>C</u>

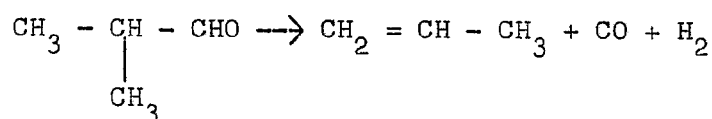
PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España, se solicita a favor de la firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN-HOLTEN (ALEMANIA), calle Bruchstr. 219, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA DISOCIACION TERMICA DE ISOBUTIRALDEHIDO."

MEMORIA DESCRIPTIVA

La oxo-reacción o hidroformilación, o sea la reacción catalítica de combinaciones con dobles ligaciones olefinicas con oxido carbonico e hidrogeno excepto en caso de aplicación de combinaciones olefinicas simétricas no isomerizables por emigración de ligazon  
5 doble no conduce siempre a la formación de mezclas de 'aldehido isome  
ro (compárese J Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1.967, pagina 7). Asi se originan por ejemplo procedente de propileno n-butiraldehido e isobutiraldehido  
juntos aproximadamente en la proporción de 3 : 1. Mientras que n-bu-  
10 tiraldehido representa un producto en bruto valioso para numerosas reacciones ejercidas tecnicamente, no se logró hasta el presente conducir las iso-combinaciones a un correspondiente empleo economico.

En consecuencia era objeto desarrollar un procedimiento que permite re-disociar isobutiraldehido en inversión de la ecuación  
15 según:



en propileno, oxido carbonico e hidrogeno. Mediante nueva aplicaci3n  
de la mezcla de gas en la sistesis ser3a posible entonces aumentar  
20 considerablemente el volumen de producci3n en n-butiraldehido de una  
determinada cantidad de propileno, disminuyendose el isobutiraldehi-  
do que forzosamente se presenta.

Adem3s es ya conocido en la literatura separar aldehidos  
alif3ticos mediante tratamiento termico en productos de baja molecu-  
25 laridad. Seg3n una obra de S.K.Ho. Roy Soc. A 276 (1963), 278-292 se  
obtiene en ella como producto de disociaci3n preferentemente propano  
y monoxido carbonico, adem3s de poco propileno e hidrogeno. En re-  
laci3n con ello es interesante el que se ha averiguado que propileno  
y otras olefinas contienen la disociaci3n.

30 Adem3s est3 descrita la descarbonilaci3n fotoquimica de  
aldehido (comp3recese por ejemplo F.E. Blacet R. A.Crane J.Am.Soc.76  
(1954) (5337). Aparte del hecho de que tal procedimiento es demasia-  
do costoso debido a la aplicaci3n de elevada energ3a necesaria para  
ello para tener m3s que importancia solo para objetos de laboratorio,  
35 el mismo tiene inherente adem3s el inconveniente decisivo de que se  
originansolo en segundo grado olefinas y que la mezcla de gas origi-  
nada como tal no puede ser transformada en la oxo-sintesis en aldehi-  
dos.

Seg3n una publicaci3n de R.A. Prince K.A. Raspin en Chem.  
40 Com, 1966,156 es adem3s posible disociar isobutiraldehido mediante  
reacci3n con combinaciones de rutenio complejas, formandose propile-  
no. Esta reacci3n presupone una aplicaci3n esteuim3trica de aldehi-  
do y de combinaci3n de rutenio, y ya por dicha raz3n es inadecuada  
para una aplicaci3n t3cnica.

45 Finalmente pluede obtenerse propileno adem3s por descompo-  
sici3n catalitica de isobutiraldehido (comp3recese H.J.Hagemeyer G.C.  
De croes. The Chemistry of Isobuttyraldehido, Tennessee, Eastmann  
Company 1954, pagina 55). Como catalizadores entran en consideraci3n  
paladio o cobre. Un inconveniente esencial de este procedimiento  
50 consiste en que la siguiente hidrogenaci3n del propileno originado



al principio en propano indeseable no puede ser excluida, por lo que son consumidos tanto propileno como hidrogeno que se pierden para la transformación en la reacción oxida perdiendo los catalizadores ya dentro de poco tiempo su actividad.

55 Los inconvenientes de los conocidos procedimientos son vencidos por el método operatorio según la invención.

Se ha encontrado que por disociación térmica de isobutiraldehido en que se forman mezclas de gas constituidas preferentemente por propileno, oxido carbonico e hidrogeno, puede trabajarse con exito de tal manera que isobutiraldehido es calentado en presencia de vapor de agua, eventualmente con empleo de presiones superatmosféricas hasta temperaturas de 500 - 800°.

60 Debe considerarse sorprendente el que se consiga transformar de manera puramente térmica, es decir, sin empleo de catalizadores, isobutiraldehido de elevado volumen de producción en tales productos que presentan valiosas sustancias iniciales para números síntesis.

65 Según una forma de realización preferida del procedimiento según invención la disociación es efectuada entre las temperaturas de 650 y 680°. A temperaturas de menos de 600° la transformación es incompleta, de manera que el isobutiraldehido es recuperado en parte de una forma invariable. Por encima de aproximadamente 700° se reduce el volumen de producción en propileno, originandose en un grado que va en aumento, metano y etileno. A partir de 800° aproximadamente pasa a primer termino la formación de estos productos de modo que será efectuada una disociación a estas condiciones de temperatura ante todo en casos excepcionales.

70 Con el fin de excluir con seguridad una separación de cok, es forzosamente necesario efectuar la disociación del disobutiraldehido en presencia de vapor de agua. La cantidad de vapor que se ha de emplear, depende en primer lugar de la temperatura de la reacción. Asi basta a una temperatura operatoria de 650° completamente una adición de 70 partes en peso de vapor por 100 partes en peso de isobutiraldehido, con el fin de excluir una separación de cok, 75  
80 Mediante aumento de la cantidad de vapor es posible aumentar el volumen de producción de propileno y mejorar al mismo tiempo la pro-



porción entre propileno y propano en el gas disociador. Por ejemplo es aumentado mediante aumento de la proporción agua/isobutiraldehido de 0,9 : 1 a 3,0 : 1 a una temperatura de 650° el volumen de producción de propileno por 11% y sumantar al mismo tiempo la proporción de propileno/propano de 2,6 : 1 a 5,6 : 1. Sin embargo hay que tener en cuenta que, mientras que vaya diluyendose el isobutiraldehido, se reduce la transformación con igual tiempo de permanencia. Por lo tanto se aplican en especial convenientemente isobutiraldehido y vapor de agua en una proporción de peso de 1 : 1,5 hasta 1 : 5,0, preferentemente, 1 : 1,5 hasta 1 : 2,0.

Digno de atención es que la disociación del isobutiraldehido es según el procedimiento de la invención con respecto a la composición de los productos de reacción a por lo demas constantes condiciones dentro de amplios limites independiente del tiempo de permanencia de las sustancias iniciales en el reactor. Por lo tanto es posible transformar mediante la elección de una velocidad de carga correspondiente cuantitativamente, el isobutiraldehido en una fase operatoria, sin que se originaran perdidas de productos de valor. Si, al mantenerse temperaturas de reacción reducidas o reducidos periodos de permanencia, se obtienen eventualmente solo transformaciones parciales, el isobutiraldehido no disociado puede ser retornado al proceso sin previa purificación. El metilacroleina, que se forma en caso de disociación incompleta en cantidades hasta el 5%, referido al isobutiraldehido recuperado, no estorba a la transformación, sino es desintegrado igualmente a las condiciones de reacción.

Una ventaja especial del procedimiento de la invención consta en que no es necesario purificar el isobutiraldehido que se ha de aplicar previa a la disociación. Asi pues no perjudican la transformación por ejemplo combinaciones sulfuricas y productos de oxidación del isobutiraldehido.

La realización operatoria del procedimiento según invención se desarrolla de una manera extremadamente sencilla. La transformación puede efectuarse por ejemplo en reactores tubulares de tipo de construcción corriente los cuales estan equipados con un dispositivo de caldeo y contienen eventualmente cuerpos de relleno



125 inertes. Con el fin de garantizar unas perfectas condiciones de temperatura es ventajoso calentar el isobutiraldehido junto con el vapor de agua en un precalentador hasta 400 - 500°. La mezcla de reacción que abandona el reactor es conducida primero a través de un cambiador termico y liberada seguidamente en un separador del agua separado por condensación. La mezcla de gas que consta en esencial de propileno, monoxido carbonico y hidrogeno puede ser aplicada inmediatamente en la hidroformilación, Solo en caso de mayor participación de etileno puede ser conveniente, separar el etileno del gas separador en una fase de procedimiento adicional.

130 Ejemplos: Los ensayos reunidos en la siguiente tabla fueron efectuados en un aparato constituido por un pre-calentador, un reactor, un refrigerador, separador y dispositivo analizador de la siguiente manera:

140 Isobutiraldehido y agua fueron vaporizados juntos en el pre-calentador hasta 400 - 450° y conducidos a continuación al reactor, un tubo V2A dotado de calefacción y de 54 cm de longitud y 32 mm de diámetro interior. La disociación se realizaba a presión ambiente en las temperaturas de reacción indicadas en la tabla. Para la separación de agua, eventualmente de butilaldehido no descompuesto y del metilacroleins que se presenta como producto secundario el gas separador fué refrigerado en un refrigerador de actividad intensa hasta 145 0 hasta 2ª aproximadamente. La fase organica constituida por isobutiraldehido y metilacroleina fué retornada igual como la fase acuosa, que puede contener pocos porcientos de isobutiraldehido, nuevamente al reactor después de previa vaporización y calentamiento hasta 400 - 450°.

150 Para la separación de ultimas sustancias de condensado posiblemente existentes el gas separador fué conducido a través de una red de refrigeración refrigerada hasta -30°. A continuación fué determinada gasocromatograficamente la composición del gas asi como conforme el método Orsat.

T A B L A

Disociación térmica de isobutiraldehído en presencia  
de vapor de agua

Ensayo nº	Carga de isobutiraldeído	Proporciónen peso Agua : Aldehído	Volumen de disociación	Temperatura de reacción	Composición del gas de separación en moléculas, referido a 100 mol de Isobutiraldehído aplicado	Etano	CO <sub>2</sub>	Me-	tano	relación molecular propano:Propano			
1	48	2,4:1	39	650	CO 102,6	H <sub>2</sub> 79,1	propileno 71,9	6,6	12,2	-	18,5	10,9	10,8
2	72	0,93:1	36	653	108,4	68,4	55,6	21,4	11,5	2,5	17,7	14,9	2,6
3	72	3,7:1	26	650	94,3	69,0	72,0	11,5	12,3	1,7	9,3	17,7	6,2
4	72	1,8:1	35	650	91,7	75,5	66,7	15,7	12,0	2,0	10,7	13,3	4,2
5	72	1,88:1	93	738	126,0	65,9	57,0	5,3	19,2	1,6	9,1	35,1	10,8
6	180	3,3:1	19	650	102,5	77,5	72,2	10,3	12,1	1,2	14,3	13,1	7,0





155                    Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, se hace constar que en la misma podrán ser variables los materiales, dimensiones y en general aquellos otros detalles accesorios o secundarios que no alteren, cambine ni modifiquen la esencialidad propuesta.

160                    Los términos en que queda redactada esta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiendose tomar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.

#### REIVINDICACIONES

165                    Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de:

170                    1ª.- Procedimiento para la disociación térmica de isobutiraldehido, en que se forman mezclas de gas constituidas por propileno, oxido carbonico e hidrógeno, caracterizado porque el isobutiraldehido es calentado en presencia de vapor de agua, eventualmente con aplicación de presión superatmosferica a temperaturas de 500 hasta 800º.

2ª.- Procedimiento para la disociación térmica de isobutiraldehido, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la disociación es realizada entre las temperaturas de 650 y 680º.

175                    3ª.- Procedimiento para la disociación térmica de isobutiraldehido, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por aplicarse isobutiraldehido y vapor de agua en una proporción de peso de 1 : 0,5 hasta 1,0 : 5,0 preferentemente 1 : 1,5 hasta 1 : 1,2.

4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA DISOCIACION TERMICA DE ISOBUTIRALDEHIDO."

Consta la presente memoria descriptiva de siete hojas numeradas y mecanografiadas.

MADRID, 9 DE ENERO DE 1.969.

RODOLFO DE LA TORRE  
P. P.



José Pérez Gutiérrez