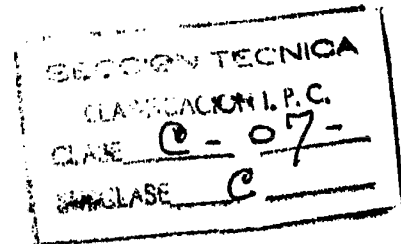


364187



PATENTE DE INVENCION

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

La reacción de combinaciones que contienen enlaces dobles olefinicos con oxido carbonico e hidrogeno y que tiene tecnicamente gran importancia bajo el nombre de reacción oxoica o hidroformilación, conduce, excepto en caso de aplicación de combinaciones olefinicas simétricas, pero no izomerizables por emigración de enlaces dobles, siempre a la formación de mezclas de aldehido - isomeras (comparece J. Falbe, Synthesen mit Kohlenoxyd, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967, pagina 7). Asi se originan por ejemplo de propileno n-butiraldehido e isobutiraldehido juntos aproximadamente en la proporción de 3 : 1. Mientras que n-butiraldehido representa una valiosa sustancia inicial para numerosas reacciones ejercidas tecnicamente, no se conseguía hasta el presente aplicar la iso-combinación a una utilización economica correspondiente.

15

Por lo tanto existía el problema de desarrollar un pro-



cedimiento para la transformación de isobutiraldehído en tales combinaciones que son accesibles a una aplicación técnica en condiciones económicamente soportables. Como favorable en particular aparecía en relación con ello la disociación catalítica de
20 isobutiraldehído en condiciones oxidantes en una mezcla de óxido carbónico e hidrógeno que puede ser aplicada nuevamente en la síntesis oxoica por ejemplo después de la adición de una olefina.

La disociación térmica de aldehídos alifáticos en productos de baja molecularidad es conocida ya en la literatura. Según una obra de S.K. Ho. Roy Soc. A 276 (1963) 278 - 292 se obtiene en ello como producto de la disociación preferentemente -
25 propano y monóxido carbónico, además de ello poco propileno, que, igual como otras olefinas, inhibe la disociación, e hidrógeno.

Además está descrita en la literatura la disgregación catalítica de isobutiraldehído bajo formación de propileno (compara
30 parece H.J. Hagemeyer G.C.D Groes, The Chemistry of Isobutyraldehyde, Tennessee Eastman Company 1954 pag 55). Como catalizadores entran en cuestión paladio o cobre. Un inconveniente esencial de este procedimiento consiste en que no puede ser excluida la
35 hidrogenación consiguiente del propileno originado al principio en propano menos valioso y que los catalizadores pierden su actividad al cabo de poco tiempo.

Según la patente británica 916.216 pueden transformarse hidrocarburos de un determinado grado de ebullición que están
40 ampliamente libres de combinaciones no saturadas olefínica acetilénicamente, mediante vapor en presencia de un catalizador de níquel en hidrógeno u óxido carbónico. Se trata aquí pues de la aplicación de combinaciones libres de oxígeno que, debido a su estructura son relativamente estables químicamente y por lo tanto
45 a las condiciones de reacción dadas no entran en reacciones secundarias.

Se ha encontrado que para la disociación catalítica de isobutiraldehído en que se forman mezclas de gas constituidas -
preferentemente por óxido carbónico e hidrógeno, puede trabajarse
50 con éxito de tal manera que isobutiraldehído es reaccionado en cata-



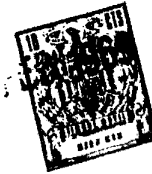
lizadores que contienen níquel a temperaturas, entre 600 y 900°C sin presión o a presión elevada en presencia de al menos 3 moléculas de vapor de agua por g-átomo de aldehído - carbono, eventualmente con adición de hidrógeno o de gases que contienen hidrógeno.

55 Sorprendentemente es posible según el procedimiento de la invención traspasar el isobutiraldehído muy selectivamente a la mezcla de gas compuesta esencialmente por monóxido carbónico e hidrógeno. En ello hay que tener en cuenta en particular que
60 a pesar de la elevada reactividad del aldehído a las elegidas condiciones de reacción no se originan productos derivados algunos que eventualmente perjudiquen el catalizador.

Una condición previa decisiva para el logro de la disociación de isobutiraldehído dentro del ambiente de las temperaturas necesarias de 600 y 900°C es la presencia de vapor de agua.
65 De este modo se inhibe la separación de carbono sobre la superficie del catalizador y asegura una actividad constante del catalizador, aun durante largos periodos de tiempo, de manera que resulta posible una realización continua del procedimiento. Se ha
70 demostrado que en la aplicación de al menos 3 moléculas de vapor de agua por g-átomo de aldehído - carbono se suprime completamente la separación de carbono. Si se trabaja en este límite inferior de la cantidad de vapor referida al isobutiraldehído introducido, se obtienen gases ricos en óxido carbónico que pueden encontrar
75 empleo por ejemplo en la síntesis oxoica. Si se aumenta la adición de vapor, se obtiene como producto de reacción un gas que tiene un mayor contenido de hidrógeno. Según una forma de realización preferida del procedimiento según invención se efectúa la reacción del isobutiraldehído en presencia de 3 hasta 4 moléculas
80 de vapor de agua por g-átomo de aldehído-carbono.

En particular se ha adaptado para la transformación de isobutiraldehído en monóxido carbónico e hidrógeno unas temperaturas entre 700 y 800°C.

Según el método operatorio de la invención puede efectuarse la transformación de isobutiraldehído tanto sin presión -
85



como a elevada presión. Resultados favorables en particular se obtienen a presiones entre 15 y 25 atmosferas. En ello, sin embargo, hay que tener en cuenta que, al aplicarse elevada presión, el contenido de hidrocarburos saturados, en particular de metano, en el gas de reacción, se aumenta con respecto al metodo
90 operatorio sin presión. Mientras que en caso de una reacción sin presión se origina en la mezcla de monoxido carbonico-hidrogeno resultante en lo maximo el 1% de hidrocarburo saturado, puede aumentarse el contenido de hidrocarburo en caso de una separación a presión hasta el 3%, de modo que resulta necesaria una
95 separación secundaria.

La velocidad espacial a la que el isobutiraldehido es conducido a través del catalizador dispuesto como lecho solido es ampliamente variable. Independiente de la presión aplicada
100 han resultado excelentes unas velocidades espaciales entre 50 y 200 V/V. Sin embargo es además posible aumentar esencialmente la velocidad espacial por ejemplo hasta 1000 V/V h sin que se originase una disminución de la transformación.

La realización aparatoria del procedimiento según invención se desarrolla de una manera extraordinariamente sencilla.
105 La transformación puede efectuarse por ejemplo en un reactor tubular de tipo de construcción corriente en que está dispuesto el catalizador. Con el fin de garantizar un perfecto desarrollo de la temperatura es conveniente calentar el isobutiraldehido junto con el vapor de agua en un precalentador hasta 500 - 650°C.
110 En dicho proceso puede originarse sin embargo una disgregación del isobutiraldehido en propileno, monoxido carbonico e hidrogeno. Con el fin de evitar que el hidrocarburo no-saturado polimerice y conduzca mediante separación de carbono en especial sobre el catalizador a una influencia perjudicial en el curso de la
115 reacción, se añade según una forma de realización preferida del procedimiento según invención a las sustancias iniciales hidrogeno o gases que contienen hidrogeno, como por ejemplo gas del producto conducido en circuito, con el fin de conseguir una hidrogenación de las olefinas. Convenientemente llega a emplearse
120



hidrogeno en una cantidad de 40 hasta 80 litros por kilo de isobutiraldehido.

125 La disgregación del isobutiraldehido según el procedimiento de la invención se efectua en catalizadores de niquel resistentes al vapor de agua. En ello entran en cuestión ante todo tales catalizadores que contienen 5 hasta 25% de niquel, las corrientes sustancias portadoras, como oxido aluminico, oxido magnesico y además eventualmente activadores y fijadores, por ejemplo, cemento. Buenos resultados se obtienen en particular con catalizadores que tienen un contenido de 5 hasta 20% de niquel.

130 Como producto inicial el isobutiraldehido es independiente de su procedencia. En ello sin embargo hay que tener en cuenta que solo un aldehido libre de azufre, como se origina por ejemplo en la hidroformilación de propileno, puede ser transformado inmediatamente en monoxido carbonico e hidrogeno. Isobutiraldehido impurificado por azufre debe ser desulfurado antes de la reacción disociadora.

135 Ejemplo 1º. En un precalentador fueron vaporizados en comun cada hora 48 gr. de isobutiraldehido y 192 gr de agua (esto correspondia a 4 moleculas de agua sobre un g-atomo de carbono de aldehido) y calentados juntos con 2,5 l. de hidrogeno/hora a una temperatura entre 560 y 570°C. La mezcla fué conducida a presión atmosferica desde arriba hacia abajo a través de un tubo reactor vertical de acero especial (longitud 540 m/m, diametro 32 m/m lleno de catalizador. El catalizador se empleo con un granulado de 6 hasta 10 m/m y poseía en estado formido la siguiente composición:

140 13,5% de niquel
8,3% de magnesio
16,8% de aluminio
150 16,5% de SiO₂
resto: oxido férrico, oxido calcico y alcalis.

El volumen de carga del catalizador fué elegido de tal manera que la mezcla de isobutiraldehido-vapor de agua daba con el catalizador con una temperatura de 630°C, mientras que la temperatura maxima en el catalizador y la temperatura de salida del

155



gas del producto era de 800 hasta 310°C. Tal distribución de la temperatura resultó en el presente caso con una carga de 230 ml de contacto.

160 A continuación los productos de la disociación y vapor
excedente fueron refrigerados en un refrigerador intensamente ac-
tivo hasta 0 - 2°C condensándose el agua. Puesto que la disocia-
ción del isobutiraldehido era completa, el agua separada no con-
tenía sustancias orgánicas algunas. Durante un funcionamiento de
1000 horas no se notaba disminución alguna de la actividad del
165 catalizador y ninguna formación de negro de humo. Con una carga
de 1 kilo de isobutiraldehido se producían por término medio 2,8
Nm³ de hidrógeno, 0,57 Nm³ de CO, 0,66 Nm³ de CO₂ y 0,013 Nm³ de
metano.

Ejemplo 2°. La disociación del isobutiraldehido se efectuaba como
170 en el ejemplo 1°, pero con la variación de que la mezcla gaseosa
entra ya a una temperatura de 470°C en contacto con el catalizador,
de manera que se alcanzaba en el catalizador una temperatura máxi-
ma de 550°C. Después de una duración de la reacción de 10 horas
el catalizador contenía muchas impurezas. El gas del producto te-
175 nía la siguiente composición:

67,2% de hidrógeno

7,1% de CO

22,0% de CO₂

3,75% de metano

180 Ejemplo 3°. El experimento se efectuaba con aplicación de un cata-
lizador cuya composición correspondía a aquella empleada en el
ejemplo 1°. A una presión de 18 atmósferas se vaporizaban por hora
en común 176 gr de isobutiraldehido y 790 hasta 800 gr de agua
(correspondientes a 4,5 mol. de agua sobre un g-átomo de carbono
185 de aldehido), calentando a temperaturas entre 430 y 450°C. La mez-
cla gaseosa fué pasada a continuación desde abajo hacia arriba a
través de un reactor tubular de acero resistente a elevadas tempe-
raturas (longitud 1600 m/m, diámetro 30 m/m), pasando los componen-
tes de la reacción primero por una zona de precalentamiento, caldea-
190 da independientemente, de modo que entraban en contacto con el ca-
talizador con una temperatura de, al menos, 600°C. La temperatura



maxima en el catalizador y la temperatura de salida del gas del producto eran de 800 hasta 805°C. El siguiente tratamiento de los productos de disociación se efectuaba analogo al proceso
195 indicado en el ejemplo 1º.

Con una carga de 342 gr de isobutiraldehido/kilo contacto . hora se obtenian de 1 kilo de isobutiraldehido 2,69 Nm³ de H₂ 0,374 Nm³ de Co, 0,80 Nm³ de CO₂ y 0,075 Nm³ de CH₄.

200 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, cambien ni modifiquen la esencialidad propuesta.

205 Los terminos 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

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

210 1ª.- Procedimiento para la disociación catalitica de isobutiraldehidos, en que se forman mezclas gaseosas procedentes, preferentemente, de oxido de carbono e hidrogeno, caracterizado porque el isobutiraldehido es reaccionado a temperaturas de 600 hasta 900°C sin presión o a presión elevada en presencia de, al menos,
215 3 moleculas de vapor de agua por g-atomo de carbono de aldehido, eventualmente con adición de hidrogeno o gases hidrogenados sobre catalizadores que contienen niquel.

220 2ª.- Procedimiento para la disociación catalitica de isobutiraldehidos, según reivindicación 1ª, caracterizados porque la reacción tiene lugar en presencia de 3 hasta 4 moleculas de vapor de agua por g-atomo de carbono de aldehido.

3ª.- Procedimiento para la disociación catalitica de isobutiraldehidos, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la reacción es efectuada a temperaturas de 700 hasta 800°C.

225 4ª.- Procedimiento para la disociación catalitica de isobutiraldehidos, según reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque la reacción es efectuada a presiones de 15 hasta 25 atmosferas.

27 FEB 1969

- 3 -

230 5ª.- Procedimiento para la disociación catalítica de isobutiral-
dehidos, según reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado por-
que a cada kilo de isobutiraldehido son añadidos 40 hasta 80 l.
de hidrogeno.

235 6ª.- Procedimiento para la disociación catalítica de isobutiral-
dehidos, según reivindicaciones 1ª hasta 5ª, caracterizado por-
que se emplean catalizadores de níquel que contienen 5 hasta 25%
de níquel, en particular 5 hasta 20% de níquel, así como sustan-
cias soporte y además, eventualmente, activadores y sustancias
de enlace.

7ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA DISOCIACION CATALITICA DE ISOBUTIRAL-
DEHIDOS."

Consta la presente memoria descriptiva de ocho hojas
numeradas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 27 FEB. 1969

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.


José Pérez Collado