

P. 42.845.-
U.S. 774.452 and
814.493

372308

Memoria descriptiva

8 OCT
SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C01
SUBCLASE G
OCT. 1969



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA OBTENER COMPUESTOS COMPLEJOS DE COBALTO CARBONILO" (Clase Internacional C01g)

26.9.69



La oxonación de olefinas es una técnica utilizada comercialmente para la producción de compuestos orgánicos oxigenados, tales como aldehidos, alcoholes, ésteres y análogos. En general, el procedimiento consiste en hacer reaccionar materiales olefínicos con monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas en presencia de un catalizador de cobalto carbonilo. Materiales particularmente útiles como catalizadores son cobalto hidrocarbonilo ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) y dicobalto-octacarbonilo ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$).

Un problema asociado con el oxo-procedimiento es la recuperación, regeneración subsiguiente y recirculación del catalizador de cobalto carbonilo a la zona de reacción de oxonación. Se han ideado numerosas técnicas por los especialistas de la técnica anterior para hacer frente a las dificultades encontradas en la recuperación y regeneración del catalizador empoeado en el oxo-procedimiento. Una técnica implica poner en contacto la mezcla cruda de oxo-reacción (que contiene el catalizador de cobalto carbonilo) con una mezcla acuosa de carbonato sódico a fin de formar compuestos de sodio-cobalto carbonilo, los cuales se recuperan seguidamente, se regeneran y se hacen volver al reactor. Debido a la naturaleza volátil del catalizador de cobalto carbonilo, el contacto entre la solución acuosa de carbonato sódico y el producto crudo de la oxo-reacción exige el empleo en gran escala de equipo costoso de alta presión. La técnica arriba indicada se describe con mayor detalle en la Patente de los Estados Unidos núm. 3188.351.

Otra técnica para la regeneración del catalizador oxo se describe en la Patente de los Estados Unidos número 2.816.999. De acuerdo con dicho procedimiento, el producto



crudo de la oxo-reacción, que contiene el catalizador de cobalto carbonilo, se pone primero en contacto con soluciones acuosas diluídas de un ácido orgánico para formar sales de cobalto solubles en agua. Seguidamente, estas sales de cobalto se ponen en contacto con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de agua y una mezcla cruda de alcohol a fin de llegar a un producto de cobalto hidrocarbonilo en la fase orgánica. Esta operación no es enteramente satisfactoria desde un punto de vista comercial, debido a la velocidad de reacción relativamente lenta de la reacción de formación del hidrocarbonilo y al hecho de que se presentan problemas para convertir completamente las sales de cobalto en el compuesto de carbonilo deseado. Otra variante de la técnica arriba indicada se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.236.597.

Es un objeto de esta invención el proporcionar un nuevo procedimiento para la producción de compuestos complejos de cobalto carbonilo con altos niveles de conversión. Otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de compuestos complejos de cobalto carbonilo de alta pureza a partir de compuestos cobaltosos en un sistema fundamentalmente acuoso. Todavía un objeto más es proporcionar una técnica para la formación de compuestos de cobalto carbonilo que pueden integrarse en un procedimiento de oxonación de olefinas, proporcionando así un método para la recuperación, regeneración y recirculación de los catalizadores de cobalto carbonilo a la zona de oxo-reacción.

Ahora, de acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que se pueden producir compuestos complejos

26.9.69

- 3 - 372308



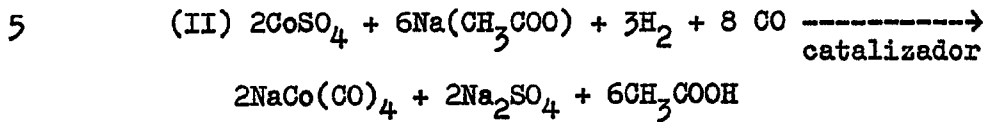
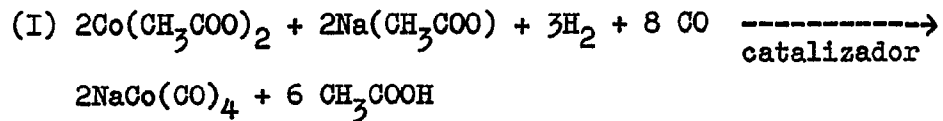
de cobalto carbonilo que contienen un anión cobalto tetracarbonilo ($\text{Co}(\text{CO})_4^-$), con altos niveles de conversión, poniendo en contacto, en un medio acuoso de reacción, un material de cobalto, preferiblemente un compuesto de cobalto prácticamente soluble en agua, con monóxido de carbono en presencia de hidrógeno, un catalizador de metal noble y un compuesto promotor de la formación de sal. La reacción se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas. La porción catiónica del compuesto complejo de cobalto que se forma con la síntesis presente es la porción formadora de sal o catión del compuesto promotor. Para garantizar las altas conversiones deseadas en el compuesto complejo de cobalto carbonilo, es necesario utilizar ciertos tipos de materiales promotores. Cuando se emplean sales como promotor, la porción aniónica de la sal debe ser el anión de un ácido débil, es decir, un ácido que tenga una constante de disociación menor de 1×10^{-2} aproximadamente. El presente procedimiento, cuando se integra en un procedimiento convencional de oxonación, permite la transformación de compuestos de cobalto, generalmente sales de cobalto, procedentes de la etapa de desmetalización del procedimiento de oxonación, en compuestos complejos de cobalto carbonilo en los cuales el cobalto está presente en el compuesto únicamente como un anión de cobalto tetracarbonilo. Los compuestos complejos de cobalto carbonilo se pueden convertir seguidamente, por contacto con un ácido mineral, en los productos cobalto hidrocarbonilo y dicobalto octacarbonilo, que son catalizadores de oxonación activos.

Ejemplos representativos de reacciones consideradas por la presente invención transcurren de acuerdo con las

372308



ecuaciones siguientes:



10 Las ecuaciones I y II ilustran la reacción de sales de cobalto, en estos casos acetato de cobalto y sulfato de cobalto, con monóxido de carbono en presencia de hidrógeno y un compuesto promotor de acetato sódico. Los productos de reacción consisten en el compuesto complejo deseado de cobalto carbonilo, a saber, sodio-cobalto carbonilo, y, como subproductos, ácido acético y sulfato sódico. Como se indica en la Ecuación III, el compuesto complejo de cobalto carbonilo, a saber, sodio-cobalto carbonilo, cuando se pone en contacto con un ácido mineral tal como el ácido sulfúrico, se convierte en cobalto hidrocarbonilo.

15 Este material es un catalizador de oxonación muy activo.

20

Diversos tipos de materiales de cobalto son adecuados como materias primas en la síntesis de compuestos complejos de cobalto carbonilo. Preferiblemente, los materiales de cobalto serán compuestos cobaltosos prácticamente solubles en agua. Típicamente, se emplean las sales solubles en agua de ácidos orgánicos e inorgánicos; no obstante, se pueden emplear también materiales prácticamente insolubles en agua, tales como cobalto metálico, óxido de cobalto e hidróxido de cobalto. El anión del ácido orgánico de las sales orgánicas de cobalto puede contener de 1

25

30



a 8, preferiblemente de 1 a 6, átomos de carbono por molé-
cula. Ejemplos representativos, pero no limitativos, de
materiales útiles de cobalto incluyen sulfato cobaltoso,
bromuro cobaltoso, acetato cobaltoso, cloruro cobaltoso,
5 yoduro cobaltoso, propionato cobaltoso, hidróxido cobalto-
so, etc.

El tipo de compuesto promotor empleado en la opera-
ción de síntesis es una característica crítica de la pre-
sente invención. El material promotor debe ser sustancial-
10 mente soluble en agua o ser capaz de formar sales prácti-
camente solubles en agua con el anión $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, y, por
otra parte, no debe formar por sí mismo (ni ninguna de sus
partes constituyentes) compuestos de carbonilo simples. El
compuesto tiene que reaccionar o complejarse con el anión
15 cobalto tetracarbonilo para formar el material final com-
plejo de cobalto carbonilo. Típicamente, el promotor es
una sal, un óxido o un hidróxido de un metal, solubles en
agua, o un compuesto amínico que pueda formar sales solu-
bles en agua por contacto con el anión cobalto tetracarbo-
20 nilo. Materiales promotores útiles incluyen sales e hidró-
xidos de metales alcalinos, sales e hidróxidos de metales
alcalinotérreos, sales e hidróxidos de amonio, sales e hi-
dróxidos de amonio, sales e hidróxidos de amonio cuaterna-
rio, sales de mercurio, y compuestos amínicos aromáticos
25 y alifáticos solubles en agua o prácticamente solubles en
agua. Son compuestos amínicos particularmente preferidos
los materiales de aminas alifáticas inferiores, más parti-
cularmente las alcohol-aminas y alcánol-aminas inferiores
primarias, secundarias y terciarias. Los compuestos de so-
30 dio y amonio son los compuestos promotores preferidos. Ti-



80
picamente, el alcohol-constituyente de un compuesto de alcohol amina contendrá de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 2, átomos de carbono por molécula. Los materiales amínicos tienden a reaccionar con el anión ácido de cobalto tetracarbonilo para formar sales solubles en agua.

5
10
15
El presente procedimiento para la formación de los compuestos complejos de cobalto carbonilo es críticamente sensible a la presencia de ácidos fuertes. Por ello, para mantener la formación de ácido en un nivel mínimo durante el curso de la reacción, es necesario que cuando se emplean sales orgánicas o inorgánicas como promotores de la reacción, el anión de la sal sea un anión de un ácido débil, esto es, de un ácido que tenga una constante de disociación menor de aproximadamente 1×10^{-2} . Los ácidos que tienen una constante de disociación mayor de 1×10^{-2} aproximadamente, comprenden materiales tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, etc.

20
25
Ejemplos representativos de materiales promotores útiles incluyen acetato sódico, benzoato sódico, citrato sódico, hidróxido sódico, acetato potásico, hidróxido potásico, clorato potásico, acetato mercurioso, acetato amónico, hidróxido amónico, acetato de estroncio, acetato de rubidio, hidróxido de tetraetilamonio, clorato mercurioso, anilina, n-butilamina, dietilamina, etilamina, isopropilamina, N-metilbutilamina, trietilamina, etc.

30
En la formación de los compuestos complejos de cobalto carbonilo, el material de cobalto y el promotor se ponen en contacto con una mezcla de gas de síntesis compuesta de hidrógeno y monóxido de carbono. La relación molar



de hidrógeno a CO puede variar desde 0,5:1 a 2:1. El hidrógeno y el monóxido de carbono se introducen normalmente en la zona de reacción en forma de mezcla; no obstante, pueden introducirse también como corrientes gaseosas individuales.

5 Típicamente, se utiliza un exceso molar de monóxido de carbono. Las corrientes gaseosas empleadas deben purificarse antes de su empleo para evitar la presencia de materias que puedan inhibir el curso de la reacción, tales como ácidos fuertes o venenos del catalizador.

10 La presente reacción se lleva a cabo en fase líquida, preferiblemente en un medio de reacción acuoso. Por la expresión "medio de reacción acuoso" se debe entender un sistema líquido compuesto de 80% en volumen de agua como mínimo aproximadamente, basado en los líquidos totales (agua
15 y materias orgánicas) Preferiblemente, el "medio de reacción acuoso" se compone como mínimo, de aproximadamente 90 a 95% en volumen de agua. Más preferiblemente, la reacción se lleva a cabo prácticamente en ausencia de diluyentes o contaminantes orgánicos; esto es, que el medio de reac-
20 ción acuoso contiene menos de aproximadamente 2 a 3% en volumen de diluyentes o contaminantes orgánicos. El agua empleada debe estar exenta de materias ácidas fuertes y de venenos del catalizador. La presencia de sustituyentes orgánicos tales como aldehidos, olefinas, etc., no interfiere con el curso de la reacción. Sin embargo, su presencia
25 da lugar a complicaciones de procedimiento por aumentar los problemas de manipulación de materiales. La cantidad de agua empleada como diluyente en el procedimiento puede variar entre amplios límites. Para minimizar los problemas
30 de manipulación de materiales, se emplean cantidades sufi-



cientes de agua a fin de solubilizar o dispersar los compuestos de cobalto y el promotor; no obstante, debe tenerse presente que se pueden utilizar volúmenes mayores.

5 Las temperaturas y presiones a las que se conduce la reacción son variables importantes del procedimiento. Deben emplearse presiones y/o temperaturas elevadas. Típicamente, deberá emplearse una presión de gas de síntesis de, como mínimo, aproximadamente 14 kg/cm^2 ; no obstante, se pueden emplear presiones del gas de síntesis comprendidas
10 entre 14 y aproximadamente 316 kg/cm^2 , preferiblemente entre 35 y 211 kg/cm^2 , y lo más preferible entre 105 y 211 kg/cm^2 . Si no se desea utilizar presiones de reacción elevadas, es necesario que se utilicen temperaturas altas comprendidas entre 49° y 177°C , preferiblemente entre 66°
15 y 121°C , afin de asegurar altos niveles de conversión del compuesto de cobalto en el compuesto complejo de cobalto carbonilo deseado. La dureación del periodo de reacción depende principalmente de la elección de los reactivos que intervienen y de las temperaturas y presiones empleadas.
20 Los tiempos de reacción óptimos pueden variar en el intervalo comprendido entre aproximadamente varios minutos y varias horas. Ordinariamente, la reacción de formación del compuesto complejo de cobalto carbonilo transcurre con relativa rapidez. En la mayor parte de los casos, se consigue
25 un alto nivel de formación del compuesto de carbonilo al cabo de aproximadamente 2 a 90 minutos, más generalmente entre 5 y 30 minutos.

La reacción de formación de los compuestos de cobalto carbonilo es promovida por un catalizador de metal noble,
30 en particular por un catalizador seleccionado de entre los



metales de los Grupos IB y VIII de la Tabla Periódica

(véase Mack y otros, Textbook of Chemistry, 2ª Edición, Ginn and Company (1956), pág. 313). Ejemplos representativos de materiales catalíticos útiles incluyen oro, platino y paladio. El paladio es el metal preferido como catalizador. Los materiales catalíticos pueden emplearse como tales, en forma de suspensión o de un sistema de lecho fijo. Preferiblemente, los materiales catalíticos activos se impregnan en un soporte sólido tal como carbono, cok o alúmina. Típicamente, cuando se utiliza un sistema de catalizador soportado, el metal catalítico activo representa aproximadamente un 0,1 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,2 a 2,0% en peso, de la estructura total del catalizador soportado. Cuando se utiliza un sistema de suspensión (en oposición al empleo de un lecho fijo de catalizador), el metal catalítico está presente en la zona de reacción en cantidades que varían entre 5 y 50% en peso basado en el compuesto de cobalto, expresado como cobalto elemental.

La invención se puede comprender mejor con referencia a la Figura 1, que ilustra un diagrama de flujo del procedimiento integrado en un esquema de oxo-tratamiento para la formación de aldehídos a partir de alimentaciones olefínicas. Haciendo referencia ahora a la Figura 1, una mezcla de gas de síntesis compuesta de hidrógeno y monóxido de carbono, una alimentación olefínica y una solución orgánica de catalizador de cobalto carbonilo se hacen pasar, después de precalentamiento (no representado), por las líneas de alimentación 1, 2 y 3, respectivamente, al reactor de oxonación 4. El oxo-reactor es un recipiente o una serie de recipientes que pueden estar, si se desea, rellenos de



anillos Raschig, pómez, etcétera, en una o más zonas discretas.

La solución orgánica de catalizador de cobalto carbonilo se prepara de una manera que se describe con mayor detalle más adelante en esta Memoria. La concentración de cobalto carbonilo en la alimentación que se introduce en el oxo-reactor es normalmente equivalente a aproximadamente 0,1 a 0,5% en peso de cobalto basado en la alimentación de olefina. Tipicamente, la corriente gaseosa olefínica en una olefina simple o una mezcla de olefinas que tiene de 3 a 13 átomos de carbono por molécula. La mezcla de gas de síntesis puede corresponder a cualquier relación en volumen de hidrógeno a monóxido de carbono, pero los materiales se introducen preferiblemente en volúmenes aproximadamente iguales. Convencionalmente, el reactor 4 se opera a presiones comprendidas aproximadamente entre 105 y 316 kg/cm² manométricos y a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 66° y 232°C, dependiendo de la naturaleza de la alimentación de olefina y de otras variables de la reacción.

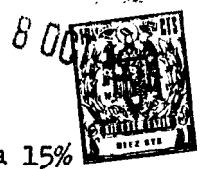
El producto que sale del oxo-reactor es un material oxigenado líquido compuesto principalmente de materiales aldehídicos que tienen un átomo de carbono más que la alimentación de olefina inicial. El producto aldehídico contiene el catalizador de cobalto carbonilo en solución. El producto de reacción, junto con las olefinas y el gas de síntesis que no han reaccionado, se sacan del reactor 4 por la parte alta por la tubería 5, y se pasan por el cambiador de calor 6 al separador de alta presión 7. En el separador, el material gaseoso que no ha reaccionado se

372308



separa del producto aldehídico líquido, y el material gaseoso se desprende en la parte alta por la tubería 8 y, o bien se expulsa a la atmósfera por la tubería 9 ó se hace volver al reactor por medio de la tubería de recirculación 10.

El producto de reacción primario, que contiene el catalizador de cobalto carbonilo disuelto y otras formas de cobalto, se retira del separador por la tubería 20, se pasa por la válvula reductora de presión 21, y por las tuberías 22 y 23 al mezclador 24. El mezclador 24 es de cualquier diseño convencional y está adaptado para poder mezclar a fondo una fase acuosa y una fase orgánica líquida. El catalizador de cobalto y otros residuos de cobalto contenidos en el producto de reacción se separan del producto aldehídico poniendo en contacto el producto de reacción en el mezclador 24 con una solución acuosa de un ácido cuyas sales de cobalto son muy solubles en agua. La solución de ácido se inyecta en el mezclador 24 a través de las tuberías 25 y 23. Pueden emplearse diversos tipos de ácidos, tanto orgánicos como inorgánicos, para conseguir la separación del cobalto. Ácidos orgánicos de bajo peso molecular, en particular ácido acético, son los materiales preferidos debido a que sus sales de cobalto son muy solubles en agua, requiriendo así menos agua para su completa recuperación. Las necesidades de ácido están comprendidas en el campo que va desde aproximadamente 50 a 150% de la cantidad requerida teóricamente para convertir los materiales de cobalto en la sal de cobalto soluble en agua del ácido. Aproximadamente 10 a 20% en volumen (basado en el producto aldehídico) de una solución del



ácido inorgánico u orgánico, preferiblemente de 10 a 15% en volumen, es suficiente para recuperar el catalizador de cobalto a partir de la fase orgánica eficazmente. Típicamente, el mezclador 24 se hace trabajar a una presión de aproximadamente 0 a 14 kg/cm² manométricos y a temperaturas comprendidas entre 82º y 121ºC, preferiblemente entre 104º y 116ºC.

El ácido inorgánico u orgánico utilizado para recuperar el cobalto de la fase orgánica puede sustituirse o suplementarse con sales de cobalto, en particular con sales de cobalto de ácidos orgánicos débiles tales como acetato de cobalto o formiato de cobalto. La adición de estos materiales al mezclador 24 sirve para convertir los cobaltos carbonilos insolubles en agua presentes en la fase orgánica en sales de cobalto solubles en agua. Además, el nuevo cobalto añadido servirá para compensar las posibles pérdidas de cobalto que se produzcan durante la reacción y/o los procedimientos de purificación subsiguientes. El cobalto se introduce en tales cantidades que se mantenga como mínimo del 100 al 150% del equivalente estequiométrico de ión cobaltoso con respecto al $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ presente en el aldehído en el mezclador 24. Cuando se utilizan sales de cobalto solas o en combinación con ácidos orgánicos, se emplean temperaturas y presiones similares a las empleadas cuando se utiliza solamente un ácido. Normalmente, un tiempo de residencia comprendido entre 15 y 120 minutos en el mezclador 24 es adecuado para la conversión de los cobalto carbonilos en sales de cobalto solubles en agua.

A su salida del mezclador 24, la mezcla orgánico/acuosa se bombea por la tubería 26 al sedimentador 27, en el

26.9.69



que se deja que se estratifiquen las capas acuosa y aldehídica. Prácticamente la totalidad de los materiales de cobalto están contenidos en la capa acuosa inferior. La capa orgánica de aldehído se hace pasar luego al equipo de lavado con agua 29 por la tubería 28. En el lavador 29, el producto aldehídico crudo se pone en contacto con agua caliente a una temperatura que varía desde aproximadamente 71° y 82°C para eliminar por lavado las últimas trazas de cobalto del aldehído. El agua caliente se introduce en la torre de lavado 29 por las tuberías 30. Generalmente se utiliza alrededor de 10% en volumen de agua de lavado, referido al aldehído. El agua de lavado, después de la decantación, se extrae por la tubería 31 y puede desecharse o, como se representa en la Figura 1, reciclarse al mezclador 24 por la tubería 25. Como se ha indicado anteriormente, la tubería 25 se utiliza para introducir una solución acuosa concentrada de un ácido orgánico o inorgánico, una sal de cobalto, o una combinación de ambos al mezclador 24. El producto aldehídico acabado se separa en la parte superior de la torre de lavado por la tubería 32. El producto aldehídico puede emplearse como tal o puede tratarse posteriormente, por ejemplo, por hidrogenación del mismo a alcoholes.

Volviendo ahora al sedimentador 27, la capa acuosa inferior que contiene material de cobalto disuelto se retira por la tubería 40 y se envía al preformador 50. Puede añadirse cobalto de complemento a la corriente 40 introduciendo el mismo en la forma de una solución acuosa de un compuesto soluble en agua, preferiblemente una sal orgánica o inorgánica tal como acetato de cobalto, sulfato

372308



800

de cobalto, y análogos, por la tubería 41. El compuesto promotor se introduce en forma de solución acuosa en la tubería 40 a través de la tubería 42. Tipicamente, se emplea como promotor una sal de metal alcalino o alcalino-térreo de un ácido débil. Los materiales preferidos incluyen acetato sódico e hidróxido sódico, acetato amónico e hidróxido amónico.

5
10
15
20
25
30

Con objeto de lograr una carbonilación prácticamente completa (aproximadamente 100%) de los iones cobaltosos presentes en la corriente 40, la relación molar de promotor a ión cobaltoso debe ajustarse adecuadamente, dependiendo del tipo de material de cobalto utilizado. Si el material de cobalto presente en la tubería 40 es una sal de un ácido que tiene una constante de disociación mayor de 1×10^{-2} , tiene que estar presente en el preformador 50 una cantidad suficiente de promotor para impedir la aculación de ácido libre en el preformador reaccionando con el mismo o complejándolo en forma de un compuesto del propio compuesto promotor. Por tanto, si están presentes en la zona de preformación iones sulfato, nitrato, cloruro, etc., tiene que estar presente una cantidad de promotor suficiente para reaccionar con dichos iones y también para formar el producto de cobalto complejo. Generalmente, se requiere como mínimo una relación molar de 3:1 de compuesto promotor a ión cobaltoso si el material de cobalto utilizado es una sal de un ácido fuerte. Si el material de cobalto no es una sal de un ácido fuerte (un material que tenga una constante de disociación mayor de 1×10^{-2}), es suficiente una relación molar 1:1 de compuesto promotor a material cobaltoso. Debe tenerse presente que se pueden emplear canti-

372308

26.9.69

8 OCT.



dades menores de promotor si no se necesita una carbonilación completa del cobalto presente en la corriente.

La corriente 40, que contiene los iones cobaltosos y la cantidad adecuada de compuestos promotores en solución acuosa o en forma de suspensión, se hace pasar al reactor de preformación 50 junto con gas de síntesis contenido en la tubería 43. Preferiblemente, el preformador 50 contiene un lecho fijo de un catalizador de preformación granular o en pastillas. Como se ha indicado anteriormente, el catalizador es preferiblemente un material de metal noble, preferiblemente paladio, soportado por un material poroso inerte tal como carbono. El preformador 50 se hace trabajar a presiones comprendidas entre aproximadamente 14 y 316 kg/cm² manométricos, y a temperaturas que varían entre aproximadamente 49° y 177°C.

El producto que sale del preformador 50 se compone de una solución acuosa de una sal soluble en agua de cobalto hidrocarbonilo ($M \text{ [Co(CO)}_4\text{]}_x$), donde M es el resto formador de sal o de complejo del promotor y x es la valencia de M. Además del producto principal, se retiran también del reactor gas de síntesis que no ha reaccionado y los subproductos de reacción inorgánicos. El efluente total del reactor se hace pasar por la tubería 51, a través de un cambiador de calor 52, hasta el separador 53. En el separador, se desprenden por la parte superior los gases que no han reaccionado, por la tubería 54. Estos gases pueden enviarse a la atmósfera o recircularse (no representado) al preformador 50 o al reactor de oxonación 4. El producto de la fase líquida del separador 53, que se compone de una sal o complejo soluble en agua de cobalto carbonilo y



de otros subproductos de la reacción, se retira del separador por la tubería 55, se pasa a través de la válvula de expansión 56 y se mezcla luego con una solución acuosa de un ácido mineral fuerte. El ácido se introduce en la tubería 55 por la tubería 57. Se pueden emplear adecuadamente ácidos minerales fuertes que tienen constantes de disociación mayor de 1×10^{-2} , tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, y análogos. La función del ácido es convertir el material complejo de cobalto carbonilo en cobalto hidrocarbonilo. Para conseguir la conversión completa, se requiere como mínimo una relación molar de 1:1 de ácido a anión de cobalto carbonilo ($\text{Co}(\text{CO})_4^-$) en el producto del preformador. Alternativamente, la sal compleja se puede introducir directamente en el reactor de oxonación sin ponerse en contacto con ácido.

La mezcla acidificada se envía a la parte superior del lavador 60 por la tubería 55. El lavador 60 es preferiblemente un recipiente relleno de un material inerte tal como anillos Raschig o similar. Una corriente de gas inerte se introduce en la base del lavador 60 por la tubería 61 y se hace pasar en contracorriente con el flujo descendente del producto del preformador acidificado. El gas inerte, en su paso hacia arriba, sirve para separar el cobalto hidrocarbonilo ($\text{HCo}(\text{CO})_4$), muy volátil y prácticamente insoluble en agua, de la solución acuosa. El lavador se hace trabajar convencionalmente a presiones comprendidas entre aproximadamente 0 y 35 kg/Cm^2 manométricos y a temperaturas que van desde -1° a 66°C . En general, puede utilizarse para la operación de lavado cualquier gas inerte tal como mezclas de gas de síntesis (hidrógeno y monóxido



de carbono), monóxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, etc. Sin embargo, se prefieren corrientes gaseosas que contengan monóxido de carbono porque tienen tendencia a estabilizar el material de cobalto hidrocarbonilo e impiden así su descomposición en el lavador. La solución acuosa de la cual se ha eliminado por lavado el cobalto hidrocarbonilo, se saca por la tubería 62 y puede desecharse o tratarse para recuperar los subproductos del preformador y de la acidificación.

El gas de lavado que contiene el cobalto hidrocarbonilo volatilizado se retira por la parte superior del lavador por medio de la tubería 63 y se inyecta en el fondo del absorbedor 70. El recipiente de absorción puede ser de diseño similar al lavador 60. Un disolvente orgánico se introduce por la tubería 71 en el extremo superior del absorbedor y se hace pasar a través del recipiente en dirección descendente, en contracorriente con el flujo ascendente del gas procedente del lavador 60. El cobalto hidrocarbonilo, que es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, es absorbido de la corriente de gas.

Deseablemente, el absorbedor se hace pasar a presiones comprendidas entre aproximadamente 0 y 35 kg/cm² manom. y a temperaturas que van desde -12 a 32°C. Entre los disolventes útiles están comprendidos materiales tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos saturados e insaturados, alcoholes, aldehidos, y otros productos derivados de la oxo-síntesis. La olefina que se emplea como alimentación al oxo-reactor puede emplearse como absorbente si la olefina es líquida en las condiciones de absorción. El gas inerte que se desprende en cabeza del absorbedor 70 se



5 hace pasar por la tubería 72 y puede enviarse a la atmósfera por la tubería 73 ó recircularse a la tubería de entrada de gas inerte 61 mediante la tubería 74. El disolvente orgánico que contiene compuesto de cobalto carbonilo disuelto se saca por la tubería 75 y se lleva a la tubería 3 que va a parar al oxo-reactor 4.

10 El presente procedimiento, como se ha indicado anteriormente, permite la utilización máxima de los materiales de cobalto recuperados de la reacción de oxonación. Con el presente sistema, del 90 a prácticamente el 100% del cobalto que se lleva al preformador se convierte en cobalto carbonilo, catalíticamente activo. Si se llevase a cabo el procedimiento en ausencia del promotor, el producto recuperado sería predominantemente bis(tetracarbonil cobalto)cobalto(II), $(Co[Co(CO)_4]_2)$. Solamente el 67% del cobalto de este compuesto está en la forma catalíticamente activa.

20 Los compuestos complejos de cobalto carbonilo producidos con la presente invención tienen muchos usos diversos. Como se ha indicado anteriormente, los compuestos complejos de cobalto carbonilo puede utilizarse directamente como catalizadores de oxonación o pueden ponerse en contacto con un ácido fuerte y emplearse el producto resultante como catalizador de hidroformilación altamente efectivo.

25 Los carbonilos complejos y sus productos de reacción, en particular el dicobalto octacarbonilo, pueden emplearse para el tratamiento de productos de madera que se utilicen posteriormente en la fabricación de papel.

30 Se hará más comprensible la invención con referencia a los siguientes ejemplos.

372308

26.9.69



EJEMPLO 1.

Se llevaron a cabo una serie de ensayos para demostrar el procedimiento para la obtención de compuestos complejos de cobalto carbonilo utilizando la técnica de la presente invención. Todos los ensayos se hicieron en una bomba oscilante de acero al cromo-vanadio, con camisa de vidrio, de 300 cm³. En una serie de experimentos se utilizó como alimentación una solución acuosa recuperada de un ensayo de desmetalización oxo con ácido acético--acetato de cobalto, pero en todos los restantes estudios la solución de alimentación se preparó en un laboratorio a partir de productos químicos de calidad de reactivos. En todos los ensayos se utilizó como catalizador de preformación un catalizador constituido por 2% en peso de paladio sobre carbono granular de granulometría comprendida entre 4,76 y 2,38 mm.

En todos y cada uno de los ensayos, la bomba y su cámara de vidrio se purgaron con nitrógeno antes de cargar la misma con cantidades pesadas de la solución de alimentación y del catalizador. A continuación se cerró herméticamente la bomba y se llevó a cabo la reacción de preformación a las temperaturas y presiones seleccionadas para el ensayo. Una vez que se completó la reacción, lo que se observó por el cese de la absorción de gas de síntesis, se enfrió la bomba y se expulsaron los gases a la atmósfera. La camisa de vidrio, que contenía el producto acuoso y el catalizador, se retiró en atmósfera de nitrógeno y se analizó su contenido. En la primera serie de ensayos, se empleó acetato de cobalto como material de partida y acetato sódico como compuesto promotor. La operación de preforma-



ción se llevó a cabo a una temperatura de 90°C y a una presión de 210 kg/cm² aproximadamente. El gas de síntesis empleado estaba constituido por una mezcla de hidrógeno/monóxido de carbono, con reacción molar 1:1. El catalizador se utilizó a una concentración de 5% en peso de paladio
5 basada en el cobalto presente en la zona de reacción. Los resultados de los ensayos se indican en la Tabla I.

372308

TABLA I

Operación	1	2	3	4
Análisis de la Alimentación:				
Co ⁺⁺ (% en peso, basado en solución acuosa de alimentación)	1,01	0,99	1,03	0,95
NaAc:Co(Ac) ₂ (relación molar)	0,00	0,50	1,00	1,50
Análisis del Producto:				
Co total (% en peso, basado en el producto total)	0,93	0,94	0,97	0,89
Co como Co ⁺⁺ (% en peso)	0,33	0,16	0,00	0,00
Co como Co(CO) ₄ ⁻ (% en peso)	0,60	0,78	0,97	0,89
Rendimiento en carbonilo				
$\left[\frac{\text{Co como Co(CO)}_4^{\text{-}} \text{ en el producto}}{\text{Co total en el producto}} \right] \times 100$	64,5	83,0	100	100
% de recuperación del Co cargado	97,0	98,6	95,9	96,4

372308





Como puede verse por referencia a los datos de la Tabla I, la presencia de cantidades variables de promotor de acetato sódico tiene un efecto pronunciado sobre el grado de carbonilación del acetato de cobalto al compuesto deseado sodio-cobalto carbonilo ($\text{NaCo}(\text{CO})_4$). A 90°C y a una presión de 210 kg/cm^2 manométricos, se obtuvo solamente un rendimiento de carbonilo de 64,5% en ausencia del promotor. La conversión se mejoró a 83% de cobalto como iones cobalto tetracarbonilo cuando el promotor se añadió en una relación molar de 0,5:1,0 de $\text{Na}^+/\text{Co}^{++}$. La conversión completa del cobalto en el compuesto que contiene los aniones cobalto tetracarbonilo deseados se obtuvo cuando el promotor se empleó con relaciones molares de 1:1 y 1,5:1.

15 EJEMPLO 2

Se llevó a cabo una segunda serie de ensayos prácticamente idénticos a los experimentos del Ejemplo 1 con la excepción de que se empleó sulfato de cobalto como reactivo de partida en lugar del acetato de cobalto. Se empleó de nuevo acetato sódico como promotor, y las variables de temperatura, presión, composición del gas de síntesis y concentración del catalizador fueron idénticas a las empleadas en el Ejemplo 1. Los resultados de los ensayos se indican a continuación en la Tabla II

372308

TABLA II

Operación	1	2	3	4
Análisis de la Alimentación:				
Co ⁺⁺ (% en peso)	0,98	0,98	0,99	0,98
NaAc:CoSO ₄ (relación molar)	0,00	1,00	2,00	3,00
Análisis del producto:				
Co total (% en peso)	0,95	0,96	0,95	0,97
Co como Co ⁺⁺ (% en peso)	0,95	0,54	0,19	0,00
Co como Co(CO) ₄ ⁻ (% en peso)	0,00	0,42	0,76	0,97
Rendimiento en carbonilo				
$\left[\frac{\text{Co como Co(CO)}_4^-}{\text{Co total en el producto}} \right] \times 100$	0,00	43,6	80,0	100
% de recuperación del cobalto cargado	98,8	97,2	98,1	96,9

372308





5 Como en el Ejemplo 1, la presencia o ausencia de compuesto promotor tiene un efecto pronunciado sobre el grado en que el compuesto de cobalto se convierte en el compuesto complejo de cobalto carbonilo deseado (determinada su presencia por la existencia del anión cobalto tetracarbonilo). Los datos demuestran, además, la necesidad de utilizar una relación molar de 3:1 de promotor a compuesto de cobalto a fin de conseguir un 100% de conversión del compuesto de cobalto en compuestos que contienen el anión cobalto tetracarbonilo deseado. Esto demuestra la necesidad de añadir una cantidad suficiente de promotor para combinarse completamente, tanto con el $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ como con el subproducto ácido sulfúrico a medida que se forma.

EJEMPLO 3

15 Para demostrar el efecto de temperatura y presión sobre la reacción para la conversión de compuestos cobaltosos en tetracarbonilos complejos de sodio y cobalto, se realizó una serie de ensayos a temperaturas y presiones diversas, en los cuales el acetato de cobalto y el acetato
20 sódico se hicieron reaccionar durante dos horas en fase acuosa con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de paladio sobre carbono. La solución acuosa de alimentación contenía 1,0% en peso de cobalto, y en los ensayos se emplearon desde 1:1 a 1,5:1 moles
25 de acetato sódico por mol de acetato de cobalto. La concentración del catalizador se mantuvo a un nivel de aproximadamente 5% en peso de paladio basado en el cobalto presente en la zona de reacción. La mezcla de gas de síntesis se componía de volúmenes iguales de monóxido de carbono e

372308

8 OCT. 1969



hidrógeno. Los resultados de los ensayos se indican con detalle en la Figura 2.

5 Como puede verse con referencia a la Figura 2, el grado de conversión del cobalto de alimentación en el compuesto complejo de metal carbonilo deseado varía directamente con la temperatura y la presión. Pueden conseguirse conversiones máximas utilizando temperaturas elevadas (129°C) o altas presiones (por encima de 175 kg/cm² manom. aproximadamente). Adicionalmente, se pueden conseguir conversiones del 100% utilizando una combinación de temperaturas moderadas y presiones también moderadas, como por ejemplo, a 90°C y a una presión de gas de síntesis de 70 kg/cm² manom.

10 EJEMPLO 4

15 Se llevó a cabo una serie ulterior de reacciones de carbonilación para comprobar la aptitud de hidróxido sódico y acetato amónico como promotores para la preformación de acetato de cobalto en compuestos complejos de cobalto carbonilo. En todos y cada uno de los ensayos, se mezcló una solución acuosa de 1% en peso de Co⁺⁺ en forma de acetato de cobalto con cantidades suficientes de hidróxido sódico o acetato amónico para conseguir una relación molar de 1:1 de promotor a acetato de cobalto. Este material, junto con 0,5% en peso de un catalizador de paladio sobre carbono, se introdujo en una bomba de acero inoxidable de 20 300 c.c. La concentración de catalizador en la bomba era de 5,0% en peso de paladio basada en el ión cobaltoso presente. Todos los ensayos se llevaron a cabo a 90°C con una presión inicial de gas de síntesis (volúmenes iguales de 25

372308



monóxido de carbono e hidrógeno) de 210 kg/cm² manom. Durante el curso de 3 horas aproximadamente, se controló la presión en la zona de reacción para determinar la velocidad a que se consumía el monóxido de carbono en el sistema. Las representaciones gráficas de la pérdida de presión en función del tiempo para los ensayos en los que se utilizaron hidróxido sódico y acetato amónico como promotores de la reacción fueron prácticamente idénticas a las representaciones obtenidas cuando se empleó como promotor acetato sódico (Ejemplos 1, 2 y 3).

En la reacción en la que se empleó hidróxido sódico como promotor de la misma, se formó hidróxido cobaltoso prácticamente insoluble en agua al poner en contacto el acetato de cobalto con el promotor. Sin embargo, los ensayos de pérdida de presión indicaron que la carbonilación del cobalto tenía lugar a pesar de que el hidróxido de cobalto era insoluble en el medio acuoso.

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América el 8 de Noviembre de 1968, bajo el número 774.452 reivindicaciones 1 a 11 y 13 a 15, 10 de Marzo de 1969, bajo el número 814.493 reivindicación 12, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

26.9.69

- 27 - 372308



de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un método para obtener compuestos complejos de cobalto carbonilo que contienen un anión de cobalto tetracarbonilo, que comprende hacer reaccionar, en un medio de reacción acuoso, un material de cobalto con monóxido de carbono en presencia de hidrógeno, un promotor de reacción y un catalizador de metal noble a temperaturas y presiones elevadas durante un tiempo suficiente para asegurar
10 la obtención de dicho compuesto complejo de cobalto carbonilo, siendo dicho promotor incapaz de formar compuestos de carbonilo simples pero capaz de reaccionar con un anión cobalto tetracarbonilo para formar dicho compuesto complejo de cobalto carbonilo.

15 2º.- El método de la reivindicación 1, en el que dicho promotor es un compuesto seleccionado de grupo constituido por sales e hidróxidos de metales alcalinos, sales e hidróxidos de metales alcalino-térreos, sales e hidróxidos de amonio, sales e hidróxidos de mercurio, sales
20 e hidróxidos de amonio cuaternario, aminas alifáticas inferiores y mezclas de los mismos.

 3º.- El método de la reivindicación 1, en el que dicho promotor es un compuesto soluble en agua de un metal seleccionado del grupo constituido por metales alcalinos y metales alcalino-térreos.
25

 4º.- El método de la reivindicación 2, en el que dicho promotor se selecciona del grupo constituido por sales de metales alcalinos, sales de metales alcalino-térreos, sales de mercurio, sales de amonio, y sales de
30 amonio cuaternario solubles en agua, siendo el anión de dicha

27 SEP. 1971



sal un anión de un ácido que tenga una constante de disociación menor de aproximadamente 1×10^{-2} .

5 5º.- El método de la reivindicación 2, en el que dicho compuesto promotor se selecciona del grupo constituido por sales e hidróxidos de metales alcalinos y sales e hidróxidos de metales alcalino-térreos solubles en agua.

6º.- El método de la reivindicación 2, en el que dicho compuesto promotor es un compuesto de sodio.

10 7º.- El método de la reivindicación 2, en el que dicho compuesto promotor es un compuesto de amonio.

8º.- El método de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 49º y 177º C y a una presión comprendida entre 14 y 316 kg/cm² manom.

15 9º.- El método según la reivindicación 8, que comprende llevar a cabo la reacción a una temperatura comprendida entre 66º y 121º C y a una presión que varía entre 35 y 210 kg/cm².

20 10º.- El método de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de metal noble es un metal seleccionado del grupo constituido por los metales de los Grupos IB y VIII de la Tabla Periódica.

25 11º.- El método de la reivindicación 10, en el que dicho catalizador de metal noble es paladio contenido en un soporte de carbono.

30 12º.- El método de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho material de cobalto se selecciona del grupo constituido por cobalto metálico, óxido de cobalto, sales de cobalto orgánicas e inorgánicas, hidróxidos de

23.9.71

- 29 -

372308



cobalto y mezclas de los mismos.

5 13º.- El método de la reivindicación 9, en el que la relación molar de compuesto promotor a material de cobalto en la zona de reacción se mantiene a un nivel de aproximadamente 1:1 como mínimo cuando dicho material de cobalto no es una sal de un ácido que tenga una constante de disociación mayor de 1×10^{-2} aproximadamente, y la relación molar de compuesto promotor a material de cobalto en la zona de reacción se mantiene a un nivel de 10 aproximadamente 3:1 como mínimo cuando el material de cobalto está presente en la zona de reacción en forma de una sal de un ácido que tiene una constante de disociación mayor de 1×10^{-2} aproximadamente.

15 14º.- El método de la reivindicación 13, en el que dicho material de cobalto es una sal soluble en agua de un ácido que tiene una constante de disociación menor de 1×10^{-2} aproximadamente.

20 15º.- Un método para obtener compuestos complejos de cobalto carbonilo, en el que el material que contiene cobalto se obtiene a partir de la etapa de descobaltación de un procedimiento de hidroformilación y, después de tratamiento según las reivindicaciones 1 a 14 para formar un compuesto complejo de cobalto carbonilo que contiene un anión cobalto tetracarbonilo, se trata con 25 un ácido mineral fuerte y se recupera un catalizador de cobalto carbonilo, que se recircula a la etapa de hidroformilación como catalizador.

16º.- Un método para obtener compuestos complejos de cobalto carbonilo.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los



fines que se han especificado.

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

27 SEP. 1971

Madrid,

P.A.

[Handwritten signature]
"Berio de la..."
"or Poder"

372308

372308

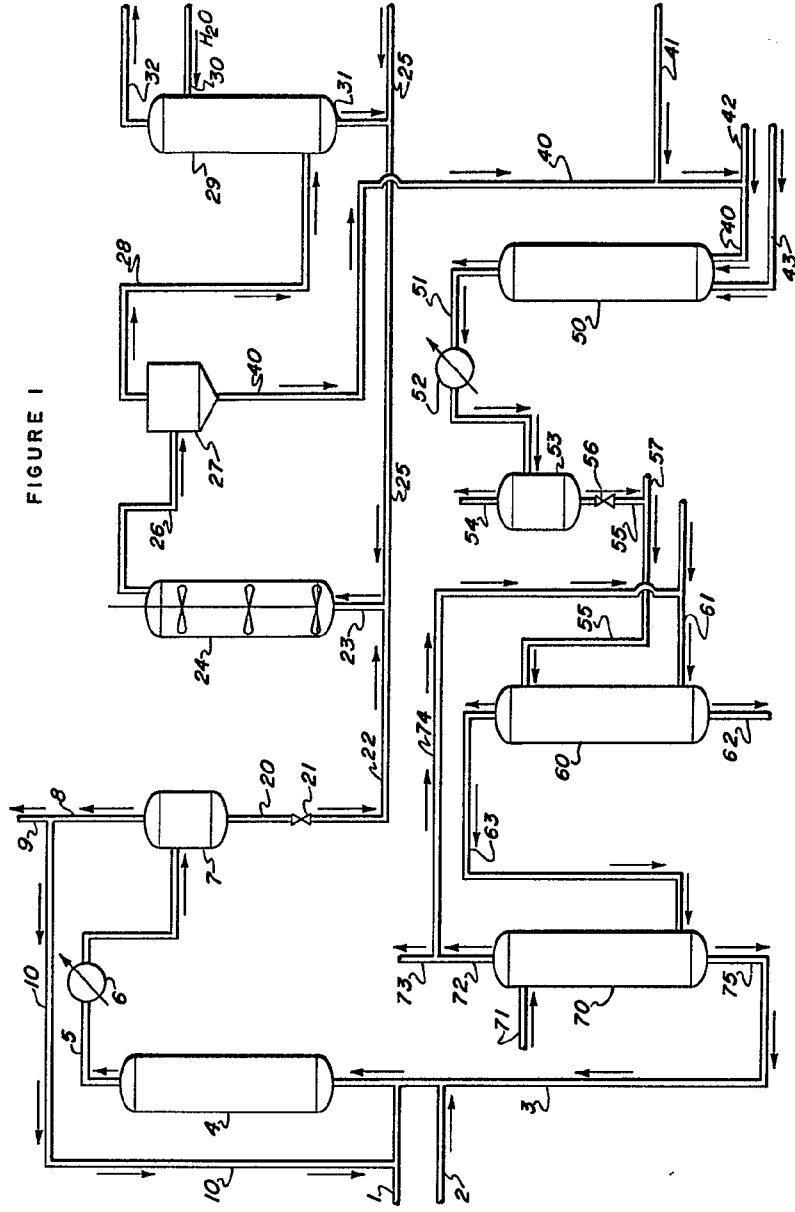
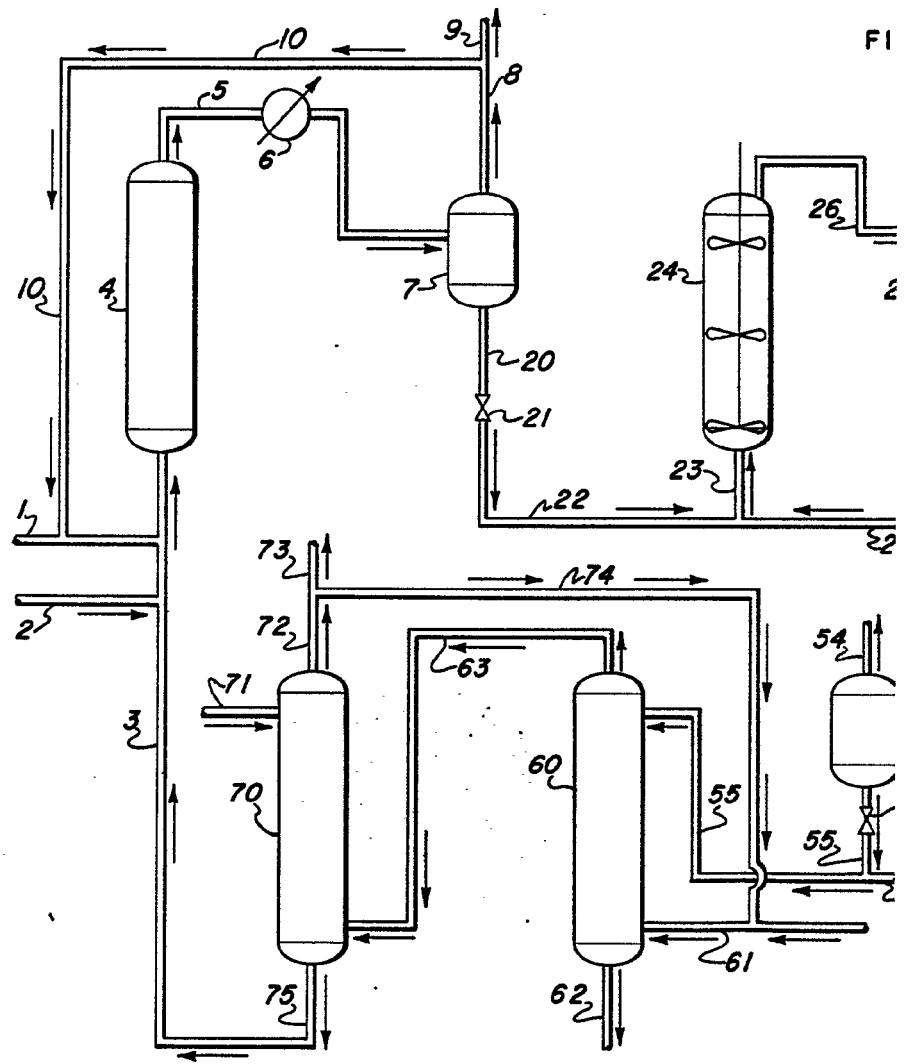


FIGURE 1

Handwritten signature or initials.

666

372308



Unit

372308

8001

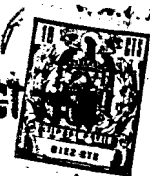
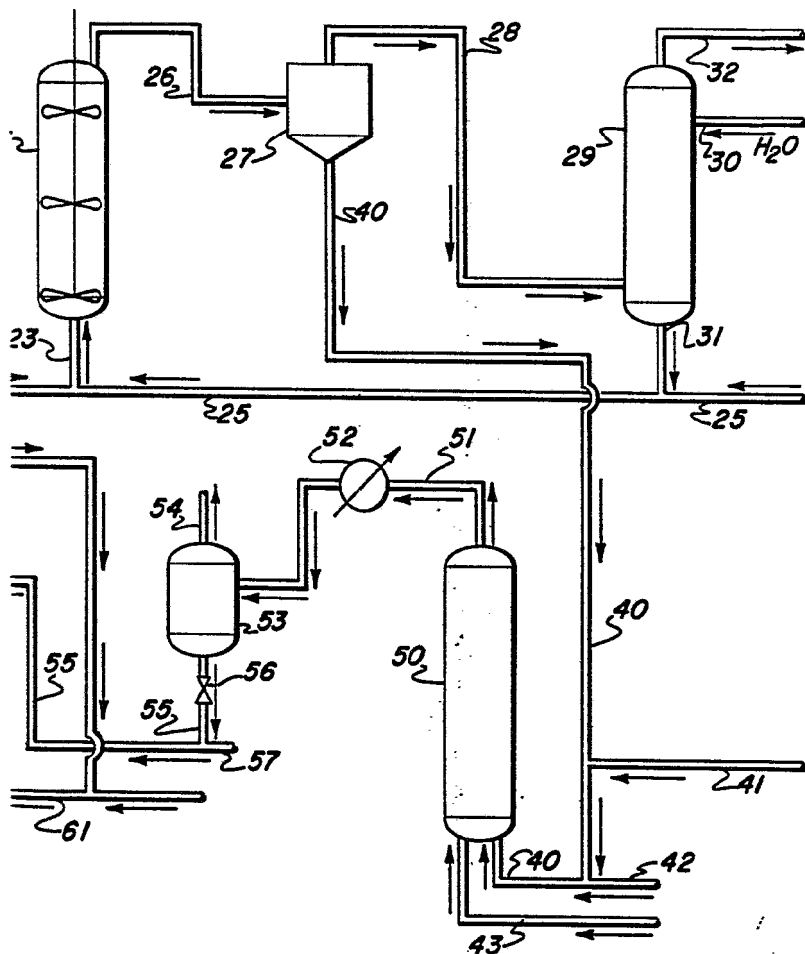


FIGURE 1

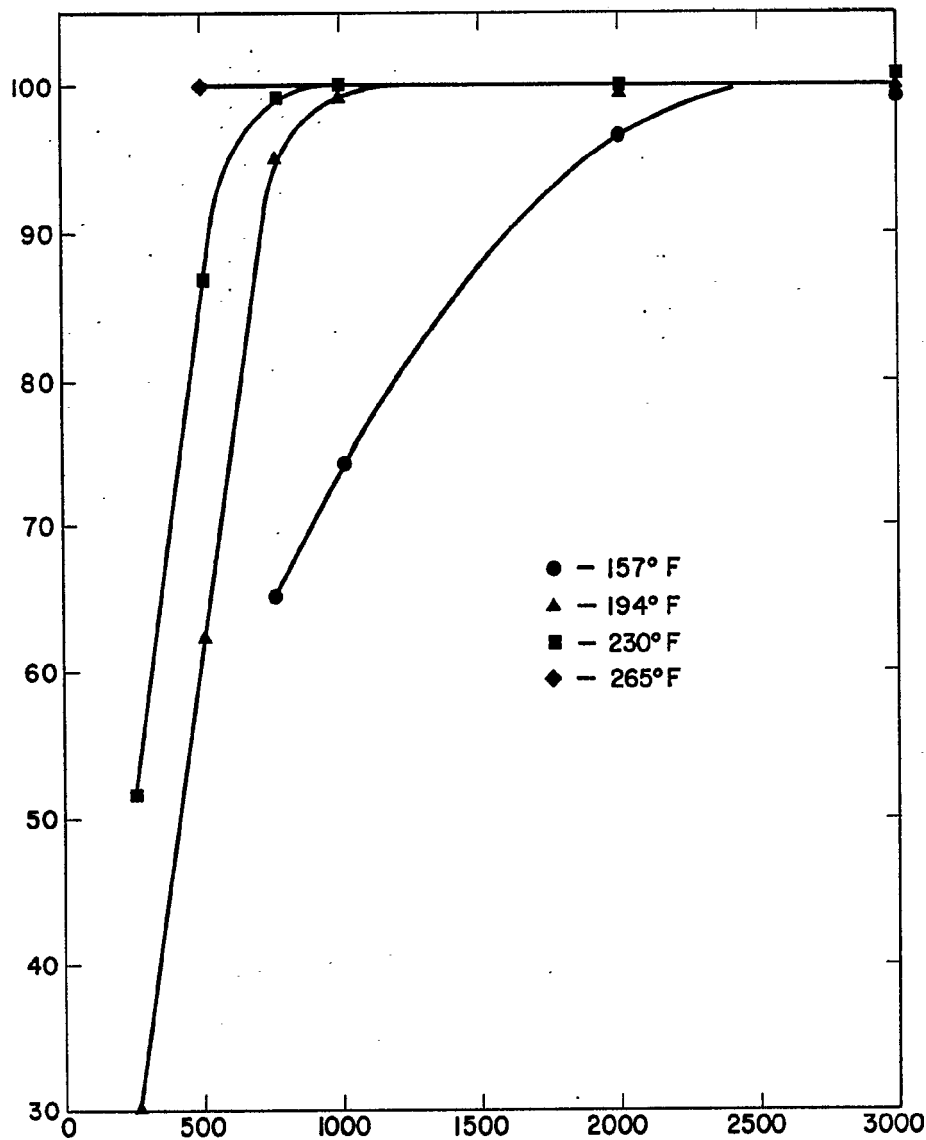


Alberto Elizabury
Por Poder.

372308



FIGURE 2



Alberto de Elzaburu
Por Poder