

373652

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>C-07</u>
SUBCLASE	<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 OBERHAU-
SEN-HOLTEN, (ALEMANIA), Bruchstr. 219, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA
FABRICACION DE ALCOHOLES."

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la reacción de olefinas con monóxido carbónico e hidró-
geno en presencia de catalizadores de cobalto (oxo-reacción) son for-
mados además de aldehidos y alcoholes siempre también esteres de áci-
do formico y productos de mayor grado de ebullición. (comparese por -
ejemplo patente US. 2.779.794, columna 3) como componente del alco-
5 hol contienen los estéres de ácido fórmico en la mayoría el alcohol
que es producido de la olefina entrada y contiene un catomo más que
tenga dicha olefina. En menor grado se forman además estéres de áci-
do formico de alcoholes de mayor molecularidad.-

10 Estéres de ácido formico y combinaciones de mayor grado de
ebullición son productos secundarios indeseables de las reacciones -
de la hidroformilación, ya que los mismos unen una parte de los alco-
holes y aldehidos y hacen además difícil la obtención de los alcoho-
les en estado puro. Así una separación por destilación de los alcoho-
15 les y de sus estéres de ácido fórmico es apenas practicamente debido
a la reducida diferencia de ebullición y la formación de mezclas aceo

373652

18



- 2 -

tropicas entre si. Puesto que la destilación representa sin embargo el
único método de preparación técnicamente útil para estos productos -
de reacción, estos estéres deben ser separados antes de la destila--
20 ción de los alcoholes para obtenerlos en estado puro.-

Son conocidos ya procedimientos cuyo fin es la preparación
de los estéres de ácido fórmico de sus mezclas con alcoholes. Seg. la
patente alemana 1.108.196 deben tratarse alcoholes obtenidos por oxo
25 síntesis con ácidos minerales o una sal de reacción ácida de un 'áci-
do mineral para mejorar la calidad de dichos alcoholes. En lugar de -
ácidos minerales se han empleado además ácidos lewisicos, como tricloro
ruro de aluminio o trifluoruro de boro (comparese patente alemana nº
1.148.221, columna 8). Estos procedimientos conducen sin embargo a --
una reducción del volumen de producción de alcohol y plantean además
30 problemas de corrosión especiales.-

Correspondiente al método operativo descrito en la patente
alemana 1.085.573 se trata alcoholes de la oxo-síntesis con lejías -
alcoholicas con el fin de eliminar los estéres y otra impureza y pa-
ra mejorar su calidad. Desfavorable resulta sin embargo aqui que de-
35 be emplearse alcali en cantidad estequiometrica, no debiendo contener
los alcoholes ningunas partes considerables de aldehidos, ya que es-
tos reaccionan en presencia de alcali y se hecha a perder como pro--
ductos de valor.

Además es conocido separar los estéres de ácido fórmico de
40 sus mezclas con alcoholes mediante tratamiento térmico con una solu-
ción acuosa de sales alcalinas de un ácido orgánico a 200 hasta 260º
C (vease patente alemana 1.258.855).-

Dicho procedimiento exige sin embargo la aplicación de ele
vada presión con el fin de evitar el que vaporicen agua de la solu--
45 ción de sal alcalina y las partes de bajo punto de ebullición del --
producto que contiene el ester. La capacidad parcial de mezcla de --
los alcoholes con agua exige además medidas costosas para mantener -
constante la concentración de la solución acuosa de sal alcalina.-

En conocido a-demás un procedimiento para la fabricación -
50 de aldehidos mediante adición de óxido carbónico e hidrógeno a olefi-
nas, en especial a propileno, que está caracterizado por el hecho de

que los residuos de la destilación que quedan del producto de la oxo-
sintesis después de la separación por destilación de los aldehidos --
formados en la síntesis, son descompuestos termica o cataliticamente
55 En dicho procedimiento "cracking" o descomposición termica se obtie-
ne practicamente aldehidos exclusivamente que pueden ser separados -
nuevamente por destilación y unidos con los aldehidos separados por -
destilación procedentes del propio proceso oxoico. (vease patente --
alemana 921.937), en el residuo de esta segunda destilación quedan en
60 tonces todavia los estéres y acetales formados primariamente en la -
oxo-síntesis y no descompuestos termicamente y de los que puede obte-
nerse los correspondientes alcoholes en reducidas cantidades. El tra-
tamiento correspondiente de los estéres y acetales exige varias fases
de procedimiento ya que los estéres que se presentan despues de la -
65 hidrogenación procedentes deben ser saponificados con solución alca-
lina, siendo separada a continuación la lejia de saponificación alca-
lina y aislados por destilación los alcoholes obtenidos del proceso+
de saponificación.-

70 El conocido método, operatorio no se adapta para una fabri-
cación de alcoholes de estéres que se presentan mezclados con alcoho-
les, caso de que, contrario a los conocidos procesos, se desea, no la
obtención de aldehidos, sino la obtención de alcoholes. Aqui inter--
viene la invención.-

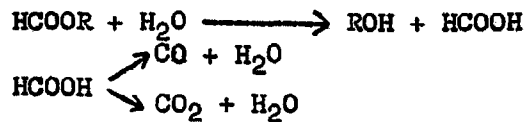
La misma parte de un procedimiento para la fabricación de
75 alcoholes de estéres que se presentan en mezcla con alcoholes, en es-
pecial estéres de ácido fórmico, asi como productos de las reacciones
de aldehidos con alcoholes, en especial acétales y está caracteriza-
do por el hecho de que se tratan estas mezclas con agua a temperatur-
ras de 250 hasta 350°C, preferentemente, 280 hasta 320°C destilando-
80 las a continuación. En el proceso según invención se trata de un pro-
ceso hidrolítico. El mismo puede ser acelerado por la presencia de -
sustancias de superficie intensa, como por ejemplo carbón activo u -
óxido aluminico. Según invención se consigue mediante el tratamiento
con agua en presencia de óxido aluminico de la manera más sencilla -
85 la hidrolisis de estéres presentes, en especial de estéres de ácido
fórmico, en que se forma inmediatamente alcoholes, siendo necesario

3736524 -

18 NOV 1909

para la obtención del alcohol del producto tratado solo una única --
destilación.--

90 En el modo operatorio de la invención son transformados es
térés de ácido fórmico correspondientes a las ecuaciones



95 inmediatamente el alcohol así como ácido fórmico. El ácido fórmico se
disgrega a las condiciones de reacción espontáneamente en $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ o
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. Si se presentan en el producto que se ha de tratar simulta
neamente además productos de condensación de aldehidos y alcoholes,-
entonces estos son hidrolizados además en parte por el modo operato
rio de la invención.--

100 Mediante aplicación del procedimiento según invención a la
transformación de derivados que se presentan en la hidroformulación
de olefinas, es por lo tanto posible aumentar considerablemente el -
volumen de producción de alcohol de una cantidad existente de olefi
na.--

105 Los excelentes resultados que se consiguen correspondiente
al modo operatorio de la invención mediante el empleo de óxido alumi
nico como sustancia con superficie intensa no eran de prever en abso
luto, ya que es conocido el que el óxido aluminico tiene en sus dis
tintas modificaciones efecto deshidratante, catalizando por ejemplo
110 la transformación de alcoholes en olefinas. Por lo tanto se debía es
perar el que con las temperaturas a aplicar según la invención los
alcoholes se transformasen al menos parcialmente en olefinas.--

115 Una condición decisiva para la obtención de un buen volu
men de producción de alcoholes conforme el modo operatorio de la in
vención es la presencia de agua. De este modo es evitada la formación
no deseada de olefinas y esterés de los alcoholes presentes en la m
mezcla tan ampliamente que no se produce ningún perjuicio en el volu
men de producción del producto de valor. Además de ello favorece la
adición de agua además la separación hidrolítica de las combinaciones
120 de mayor grados de ebullición con respecto a alcoholes de baja mole
cularidad. Ha dado buenos resultados el que se mida la cantidad de -



125 agua de tal manera que la misma hace el 2 hasta el 20% del peso del
peso del producto a tratar. Mayores cantidades de agua no influyen
en la reacción, pero puede perjudicar por otro lado debido a mayor
energía necesaria la rentabilidad del procedimiento.-

130 Como sustancias con intensa superficie pueden emplearse -
además de carbón activo las más distintas alúminas activas, que se
distinguen en el contenido de CaO , Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 y con ello en
sus valores pH. Además no existen límites estrechos para los óxidos
alumínicos utilizables tanto referido a su estructura como el conte
nido de agua. Un Al_2O_3 aplicado para el modo operativo según inven
ción teni-a por ejemplo la siguiente composición:

135 Al_2O_3 94% Na_2O 0,5%, SiO_2 0,5%
Resto: pérdida al rojo
 CaO 0,2% Fe_2O_3 0,05% SO_3 0,3%.

Los óxidos alumínicos no deben presentarse en forma pura,
sino los mismos pueden contener además de impurezas, incluso aglutin
antes y otras adiciones.-

140 La temperatura a observar según invención, de 250 hasta -
350°C preferentemente, 280 hasta 320°C resultan de la mengua de la -
reacción a tenor de temperatura descendente y de la deshidratación -
en aumento de los alcoholes en olefinas y esterés a tenor de tempe
ratura ascendente.-

145 No es necesario el que las mezclas a tratar entran en for
ma de vapor en contacto con la sustancia de intensa superficie. Las
mismas pueden llevar en contacto con ella además en estado líquido,
originándose la vaporización en los primeros estratos, efectuándose
la transformación en los estratos siguientes. Una vaporización com
pleta no es indispensable, más bien pueden pasar por el reactor ade
150 más partes del producto a tratar de alto grado de ebullición inclu
so en estado no vaporizado en forma líquida.-

155 El calentamiento del producto a tratar hasta la temperatu
ra necesaria se efectúa antes de la propia zona de reacción median
te vaporizadores y recalentador acoplado detrás, si procede incluso
adicionalmente mediante el reactor caliente.-

373652 - 6 -

18



Como producto a tratar en el procedimiento según invención se adaptan todas las mezclas, en que se presentan estéres de ácido fórmico, preferentemente en mezcla con alcoholes y/o productos de condensación de mayor grado de ebullición de aldehidos y alcoholes.

160 De manera optima ha resultado el nuevo modo operatorio en la aplicación de mezclas de estéres de ácido fórmico con alcoholes y productos de mayor grado de ebullición que quedan como residuo de la destilación despues de la separación por destilación de los aldehidos en bruto formados en la oxo-sintesis. Resultados especialmente favora-

165 bles se consiguen con un producto que procede de la hidroformilación de propileno y que queda despues de la separación por destilación de los butiraldehidos isomeros formados en dicho proceso, la siguiente preparación de la mezcla tratada según invención se efectúa para la obtención de alcoholes de C_4 de alta calidad convenientemente despues de la hidrogenación precedente mediante destilación fraccionada

170 Para la hidrogenación pueden aplicarse tanto todo el producto como determinadas fracciones. La hidrogenación puede efectuarse conforme a unos métodos operatorios ya conocidos en fase gaseosa o de pozo con aplicación de los corrientes catalizadores para la hidrogenación. La

175 destilación del producto de hidrogenación para la obtención de alcoholes puros se efectúa igualmente de manera conocida en varias etapas, siendo separadas en la primera etapa mediante cabezas en la destilación las impurezas de bajo grado de ebullición que se presentan además de los alcoholes puros.-

180 Como se ha dicho ya al principio la obtención destilativa en estado puro de alcoholes producidos por la oxo-sintesis es posible solo despues de la separación/previa de los estéres de ácido fórmico. En comparación son conocidos procedimientos resulta el modo operatorio según invención superior en varios sentidos. Asi el mismo exige

185 como procedimiento sin presión solo reducidos inversiones y se distingue por reducidos gastos para materiales, ya que las sustancias aplicadas con intensa superficie son baratas y sus pérdidas reducidas. Finalmente asegura el procedimiento además un elevado volumen de producción de productos de valor.-

190 Una forma de realización sencilla para un trabajado conti-



nuo seg. la invención reproduce el plano anexo. Desde un depósito 1
 es introducido a través de una bomba 2 el producto a tratar que con-
 tiene ester de ácido fórmico y combinaciones de mayor grado de ebu-
 llición y a través de una bomba 4 agua en una cantidad de 10%, refe-
 195 rido al producto a tratar, en un vaporizador 3 calentado hasta 300°C.
 Los vapores que salen del vaporizador son calentados en un pre-calen-
 tador 5 hasta 300°C y conducidos desde arriba en un horno tubular 6,
 lleno de un óxido aluminico y está mantenido igualmente por un medio
 térmico a una temperatura de 300°C. La parte del producto que no va
 200 poriza puede ser evacuado por abajo del vaporizador. Los vapores que
 salen del horno tubular son condensados en un refrigerador 7 y sepa-
 rados del agua que está separándose en un separador en fase 8. La fa-
 se orgánica es conducida para su siguiente elaboración a la destila-
 ción, mientras que la fase acuosa es retornada al vaporizador 3. Con
 205 el fin de alcanzar un consumo de energía lo más reducido posible, es
 naturalmente posible aprovechar mediante uso de cambiadores térmicos
 la cantidad de calor admitida durante la vaporización y reacción en
 la siguiente condensación para el calentamiento de los productos a -
 tratar.-

210 Como reactor para la reacción puede emplearse en lugar de -
 un horno tubular un horno de cuba lleno de óxido aluminico.-

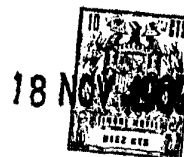
Ejemplo 1^a.-

1 litro de un producto de reacción procedente de la hidroformilación
 de propileno de la siguiente composición:

215	9,1% de	formiato de i-butyl
	18,9% de	formiato de n-butyl
	10,9% de	i-butanol
	19,8% de	n-butanol
220	42,0% de	productos de condensación de mayor punto de ebullición

220 el que se había obtenido mediante separación por destilación de i- y
 n-butiraldehído del oxo-producto en bruto, fué vaporizado cada hora
 junto con 100 ml de agua en un vaporizador calentado hasta 300°C. Los
 vapores fueron introducidos desde arriba en un tubo (diámetro 30 mm,
 225 longitud: 1,4 m) calentable y lleno de óxido aluminico. El tubo fué

373652 - 8 -



mantenido mediante un elemento calefactor a una temperatura de 300° C. El producto de la hidrolisis que salieron por abajo fué condensado y enfriado hasta 20°C. El producto liquido resultante (aproximadamente 1 l/h) tenia la siguiente composición:-

230	4,8% de i-butiraldehido
	10,2% de n-butiraldehido
	1,5% de formiato butilico
	1,1% de dibutyleter
	17,8% de i-butanol
235	36,4% de n-butanol
	21,2% de producto de condensación de mayor punto de ebullición
	7,0% de agua

Ejemplo 2º.-

240 En el tren de aparatos descrito en el ejemplo 1º y alimentado con -
 Al₂O₃ como sustancia de gran intensidad de superficie fueron pasa--
 dos cada hora junto con 150 ml de agua 1 litro de un producto que -
 procede de la hidroformilación de isobutenos y queda despues de la
 separación por destilación de los C₅-aldehidos formados en ello. La
 245 temperatura en el tubo reactor era de 310°C. De la siguiente confron-
 tación de la composición de producto a tratar y de la hidrolisis se
 deduce 1-a muy considerable formación de alcoholes de los estéres -
 y de las partes componentes de mayor punto de ebullición:

Composición en % en peso

250	producto a tratar	producto de la hidrolisis
i-buteno	0,1	1,0
C ₅ -aldehido	0,4	7,0
C ₅ -ester de ácido fórmico	22,3	0,9
255 C ₅ -alcoholes	39,5	59,8
aceite espesado	37,7	31,3

Ejemplo 3º.-

Del producto de reacción obtenido en la hidroformilación de disobu-
 tileno y descobaltado, constituido por C₈-hidrocarburo, C₉-aldehidos,
 260 C₉ -alcoholes, estéres de ácido fórmico de los C₉ - alcoholes y de



productos de condensación de mayor punto de ebullición de los C_9 -aldehidos y C_9 -alcoholes fueron separados los C_8 -hidrocarburos y los C_9 -aldehidos por destilación, resultando un producto de pozo de la siguiente composición:

- 265 45% de C_9 -alcoholes
 15% de estères de ácido fórmico de los C_9 -alcoholes
 40% de productos de condensación de mayor punto de ebullición.-

270 1 kilo de esta mezcla fué conducido en el tren de aparatos descrito en el ejemplo 1º con 10% de agua a 300°C desde arriba hacia abajo por el tubo lleno de óxido aluminico. El producto que resultaba despues de la separación constaba de:

- 65% de C_9 -alcohol
 2% de ester de ácido fórmico de los C_9 -alcoholes
275 33% de productos de condensación de mayor punto de ebullición y fué hidrogenado sobre un catalizador de Ni en fase líquida a 140º y 100 atmosferas y destilado a continuación en fracciones.-

280 En ello se obtuvo el 65% de la mezcla introducida en la hidrolisis en forma de C_9 -alcoholes puros.-

 Sin previo tratamiento correspondiente a la invención se podrian obtener del producto de pozo arriba mencionado despues de la hidrogenación y destilación solo el 55% de la mezcla introducida en el procedimiento en forma de C_9 -alcoholes.-

285 Ejemplo 4º.-

 1 litro de un producto de reacción procedente de la hidroformulación de propileno y de la siguiente composición:

- 7,7% de formiato de i-butilo
 15,5% de formiato de n-butilo
290 9,0% de i-butanol
 17,3% de n-butanol
 50,5% de productos de condensación de mayor punto de ebullición fué pasado en el tren de aparatos descrito en el ejemplo 1º desde arriba hasta abajo por un tubo aquílleno de carbón activo granulado. La adición de agua era de 10% y la temperatura de 300°C.-
295

-10373652



El producto de reacción resultante despues del tratamiento tenia la siguiente composición:

- 300 3,4% de i-butiraldehido
 10,2% de n-butiraldehido
 2,3% de formiato butilico
 1,3% de dibutyleter
 13,3% de i-butanol
 41,3% de n-butanol
305 21,1% de productos de reacción de mayor punto de ebullición
 7,1% de agua.-

310 Describa 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.-

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

315 REIVINDICACIONES

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

320 1ª.- Procedimiento para la fabricación de alcoholes, de estéres presentes en mezcla con alcoholes, en especial, estéres de ácido fórmico, asi como de productos de las reacciones de aldehidos de alcoholes, por ejemplo, acetales, caracterizado porque se tratan estas mezclas a temperaturas de 250 hasta 350°C, preferentemente, 280 hasta 320°C con agua, preferentemente en presencia de sustancias de superficie intensa.-

325 2ª.- Procedimiento para la fabricación de alcoholes, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se aplica óxido aluminico como sustancia de superficie intensa.-

330 3ª.- Procedimiento para la fabricación de alcoholes, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea carbón activo como sustancia de superficie intensa.-



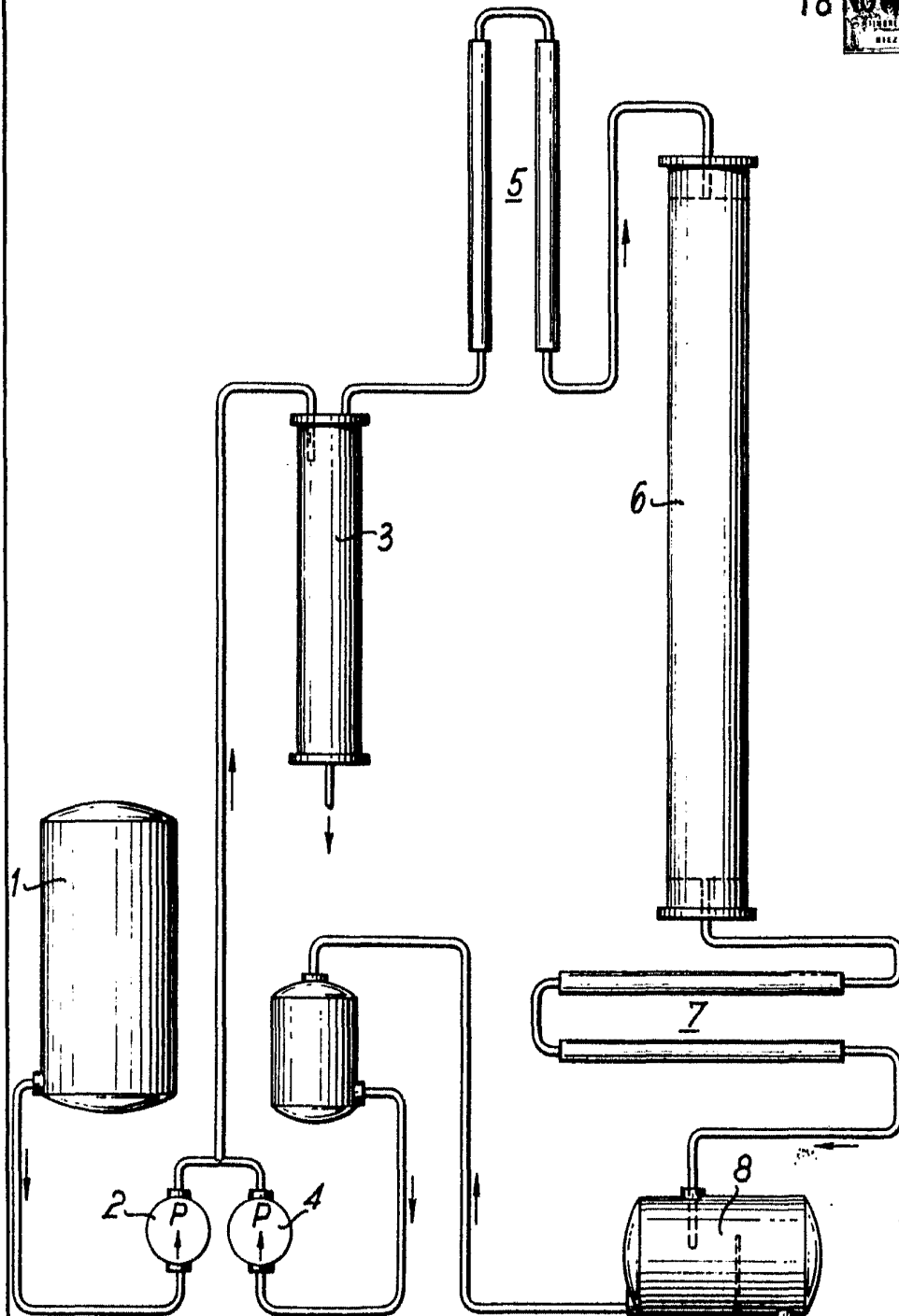
- 4ª.- Procedimiento para la fabricación de alcoholes, según reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque se aplica como producto inicial una mezcla de alcoholes, estéres de ácido formico y combinaciones de mayor grado de ebullición, la que se obtiene del oxo-producto en bruto de la hidroformilación de olefinas despues de la separación por destilación de los aldehidos presente en el producto bruto.-
- 335
- 5ª.- Procedimiento para la fabricación de alcoholes, según reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado porque se aplica como producto inicial el residuo de la destilación que se obtiene despues de la separación por destilación de los butiraldehidos isomeros del oxo-producto en bruto que resulta durante la hidroformilación de propileno.
- 340
- 6ª.- Procedimiento para la fabricación de alcoholes, según reivindicaciones 1ª hasta 5ª, caracterizado porque la adición de agua utilizada en la reacción es de 2 hasta 20% en peso del producto a tratar.
- 345
- 7ª.- " PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE ALCOHOLES."

Consta la presente memoria descriptiva de once hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara alas que se les acompaña un plano para la mejor comprensión.-

Madrid; 18 NOV. 1969

Procedimiento de la Empresa
M. J. Hidalgo

373652



18 NOV 1909

Rodolfo de la Cruz

ESCALA VARIABLE