

378221



378221

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

PATENTE DE INVENCION

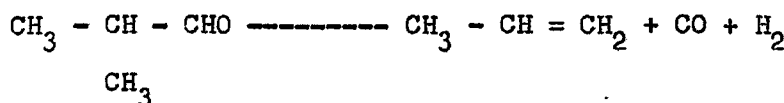
que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma ---
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAU-
SEN-HOLTEN, (ALEMANIA), Bruchstr. 219, por: " PROCEDIMIENTO PARA LA -
DISOCIACION CATALITICA DE ISOBUTIRALDEHIDO."

MEMORIA DESCRIPTIVA

La oxo-síntesis o hidroformilación, o sea la reacción cata-
lítica de combinaciones con enlaces dobles olefinicos con óxido carbó-
nico e hidrógeno conduce, excepto en la aplicación de combinaciones --
olefinicas que no son isomerizable mediante migración de enlace doble
5 siempre a la formación de mezclas de aldehido isómero (comparece J.-
Falbe Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer Verlag Berlin - Heidelberg
- New York (1967) página 7 y siguientes). Asi se producen por ejemplo
de propileno simultaneamente n-butiraldehido e isobutiraldehido aprox.
en la proporción de 4 : 1. Dicha proporción no puede ser aumentada esen-
10 cialmente, aún mediante variación de las condiciones de reacción. Mien-
tras que n-butiraldehido representa un valioso material inicial para
númerosas reacciones realizadas técnicas, no se conseguia hasta el --
presente llevar la iso-combinación a una aplicación industrial corres-
pondiente.-

15 En consecuencia se presentaba el problema de transformar --
isobutiraldehido en tales combinaciones que eran aprovechables técnica-
mente, en consideración de puntas de vista industriales. Como especial-
mente ventajoso aparecia aquí la disociación del isobutiraldehido en
inversión de la ecuación de formación.-

- 2 - 378221



20 en propileno, monóxido carbónico e hidrógeno. Mediante nueva aplicación de la mezcla de gas originada en este proceso en la oxo-síntesis sería entonces posible aumentar el volumen de producción de n-butiraldehído de una cantidad determinada de propileno, reduciéndose el isobutiraldehído que se produce forzosamente.-

25 La disociación catalítica de isobutiraldehído con formación de propileno ya es conocida (H.J. Hagemeyer y G.C. De Croes "The Chemistry of Isobutyraldehyde", Tennessee Eastman Comp: 1954, página 55). Como catalizadores encuentran empleo paladio y cobre. Mientras que el cobre presenta sólo muy poca actividad, tiene lugar en presencia de paladio en grado elevado una re-hidrogenación del propileno originalmente producido en propano. De esta manera se consume tanto propileno como hidrógeno, siendo de los que es privada así su aplicación en la oxo-síntesis.

35 Incluso la decarbonilación de aldehídos se desarrolla en presencia de catalizadores de paladio (J. Tsuji y K. Ohno, J. Amer. Chem. Soc. 90, 94 (1.968)), Aldehídos de mayor molecularidad con puntos de ebullición de más de 200°C son transformados en dicho proceso en la fase líquida de aldehídos de menor grado de ebullición en la fase gaseosa. Como productos de disociación se originan preferentemente combinaciones saturadas y monóxidos de carbono, teniendo lugar la formación de combinaciones olefínicas sólo en grado secundario.-

45 Según las investigaciones de J.R. Hemidy y F.G. Gault (Bull. Soc. Chim. France 1.965, páginas 1710 - 14) el butiraldehído es disgregado sobre una película de paladio en una mezcla de propileno, monóxido propano, carbónico e hidrógeno. En el consiguiente desarrollo de la reacción sin embargo reacciona propileno e hidrógeno formándose propano.-

50 También la reacción de isobutiraldehído con compuestos de ruténio complejos da por resultado como producto de la reacción el propileno (R.H. Prince y K.A. Raspin, Chem. Comm. 1966, página 156). La reacción exige un empleo estequiométrico de aldehído y compuestos de ruténio y ya por dicha razón la misma es inadecuada para una aplicación técnica.

Finalmente es además posible disociar aldehídos sobre canti



55 dades catalíticas de clorotri-(trifenilfosfina)-rodio (K.Ohno y J.Tsu
ji. J Amer Chem. Soc 90, 99 - 107 [1968]). También en este sistema se -
forma preferentemente hidrocarburos saturados, mientras que las combi-
naciones olefínicas se presentan sólo en volúmenes de producción redu-
cidos.- +Se ha encontrado que para la disociación catalítica de iso-
60 butiraldehído en que se forma mezclas de gas constituidas preferente-
mente por propileno, monóxido carbonico e hidrógeno se trabaja con bue-
nos resultados de tal manera que el isobutiraldehído es reaccionado -
en la fase gaseosa a temperaturas de 200 hasta 400°C y a presiones de 0,
1 - 20 atmósferas sobre catalizadores que contienen rodio y/o platino.

65 Aún cuando a las temperaturas que se han de aplicar según -
invención el equilibrio propano-propileno se encuentra completamente
en el lado del hidrocarburo saturado, siendo tanto el rodio como el -
platino catalizadores de hidrogenación, se suprime sorprendentemente -
la formación de propano ampliamente, obteniéndose propileno en volúme-
70 nes de producción excelentes.-

Según el sistema de la invención son aplicados el rodio y/o
platino en forma de catalizadores portadores, pudiendo encontrar empleo
los corrientes materiales portadores, como óxido aluminico, ácido silici-
co, eventualmente incluso en mezcla. Resultados óptimos han dado los ca-
75 talizadores impregnantes, en los que los metales nobles catalíticamente
activos están enriquecidos en la superficie del portador. Tales cata-
lizadores son preparados de modo generalmente conocido mediante trata-
miento de portadores prefabricados, como pellets, bolas o ramales, con
una solución acuosa de la sal metálica, por ejemplo, del nitrato, seca-
80 dos, calcinados y reducidos con hidrógeno u otros reductores. Los cata-
lizadores deben contener 0,01 hasta 2 en especial 0,2 hasta 0,5% de -
metal en peso activo, referido al peso total del catalizador.-

Según una forma de realización preferida del nuevo procedi-
miento para la disociación de isobutiraldehído se trabaja a temperaturas
85 entre 280 y 330°C. Por debajo de 250°C la reacción es incompleta, de modo
que el isobutiraldehído es recuperado en parte en estado invariado. Por
encima de 400°C pueden producirse debido a reacciones secundarias resi-
duos de carbono y con ello una reducción de la actividad del catalizador.
La selectividad de la disociación es en el ambiente de 200 y 400°C. -

- 4 - 578221



90 ampliamente independiente de la temperatura de reacción aplicada. Un -
aumento de la selectividad y del volumen de producción de productos -
de valor pueden conseguirse de tal manera que la reacción del isobuti-
raldehído tiene lugar en presencia de vapor de agua. La cantidad de va-
por de agua añadida al isobutiraldehído depende de la presión de diso-
95 ciación aplicada. La presión parcial de los gases de disociación secos
no debería rebasar convenientemente 3,0 atmósferas, cuando debe conse-
guirse una selectividad óptima. Resultados muy favorables son obtenidos
cuando con aplicación de presión de cada vez 0,3 hasta 1 atmósfera se
emplea una cantidad de agua entre 0,3 hasta 1,0 mol. por cada mol. de
100 isobutiraldehído.-

En el empleo de 10 atmósferas son añadidos, por ejemplo, 5 --
hasta 25 mol. de vapor de agua por cada mol. de isobutiraldehído.-

La gran actividad de los catalizadores que se han de emplear
según el procedimiento de la invención asegura el que el isobutiralde-
105 hído sea reaccionado ampliamente, aún a alta carga en volumen-tiempo.-
Así, por ejemplo, la disociación es en el ambiente de temperaturas prefe-
rido de 280 hasta 330°C y a presiones de reacción de 0,1 hasta 3,0 at-
mósferas y con una carga de 2 volúmenes de isobutiraldehído líquido
por volumen de catalizador (correspondiente a aprox. 500 volúmenes de
110 aldehído en forma de vapor por volumen de catalizador) de más del 90%
En el empleo de presiones de reacción de 10 hasta 20 atmósferas y adi-
ción y adición de un exceso de vapor de agua de 20 mol. de vapor por -
cada mol. de isobutiraldehído el catalizador puede ser cargado inclu-
so con 3 hasta 4 volúmenes de isobutiraldehído líquido por volumen de
115 catalizador con una reacción al 90%. Conviene evitar una carga demasia-
do reducida del catalizador, ya que, debido al efecto hidrogenante, el -
catalizador puede hacer reaccionar propileno formado primariamente --
con hidrógeno, formándose propano.-

Los catalizadores de metal noble empleados según invención
120 para la disociación de isobutiraldehído poseen una actividad permanen-
te suficiente. Reducciones en la actividad que eventualmente pudieran
originarse pueden ser compensadas por un reducido aumento de la tempe-
ratura de reacción. Catalizadores gastados pueden ser regenerados me-
diante el tratamiento con gases que contienen oxígeno, por ejemplo, aire
125 a temperaturas de 350 hasta 500°C y una reducción a continuación.- --



La disociación de isobutiraldehido en propileno, monóxido carbonico e hidrógeno puede efectuarse sin presión, pero además a presión aumentada o reducida, habiendo sido eficaces en especial de 0,1 hasta - 20 atmósferas.-

130 Como preparado se utiliza isobutiraldehido que se produce en especial en la hidroformilación de propileno que no contiene impurezas que perjudiquen los catalizadores y que puede ser disociado sin tratamiento previo. Naturalmente se adapta además isobutiraldehido de otra -
135 procedencia, pero hay que tener en cuenta el que el material aplicado - contenga lo menos posible de azufre. Eventualmente se ha de desulfatar el aldehido según procedimientos ya conocidos. La realización del procedimiento de la invención puede desarrollarse en reactores tubulares de tipo de construcción corriente. En este proceso el isobutiraldehido es vaporizado calentado primero en un precalentador y conducido a con-
140 tinuación eventualmente junto con vapor de agua sobre un catalizador.- La separación de la mezcla de gas que se origina durante la disociación en una fracción de propileno-propano y en una fracción de CO/H₂ - puede realizarse conforme conocidos procedimientos, por ejemplo mediante separación a presión o lavado.-

145 Preferidos los productos de disociación son introducidos nuevamente en la oxo-síntesis de la que procedía el isobutiraldehido empleado para la disociación. Mediante el retorno de la fracción propileno propano a la olefina aplicada y de la fracción de CO/H₂ al gas de síntesis de la hidroformilación de propileno se consigue, referido a la preparación de n-butiraldehido, una economización considerable de propileno y gas de síntesis. Puesto que toda la cantidad de isobutiraldehido -
150 producido puede ser conducida, después de la disociación, correspondiente al sistema según invención nuevamente a la reacción por hidroformilación, este procedimiento abre un camino para transformar propileno a --
155 través de la oxo-síntesis en la práctica exclusivamente en n-butiraldehido o respectivamente n-butanol.-

Ejemplo 1º

A continuación se describe la preparación de un catalizador que contiene ródio con un contenido de 0,5% en peso de Rh, referido al catalizador formado y que se adapta para la disociación de isobutiraldehido. La
160



preparación de catalizadores de Pt, Pt/Rh y de catalizadores con otra concentración metálica se realiza correspondientemente.-

99,5 gr de un óxido de γ aluminio preconformado son suspendidos en una solución de 1,32 gr de $RhCl_3 \cdot 3 H_2O$ en 100 ml de agua y dejados en reposo a 80°C hasta que la solución quede completamente descolorada. Después del decantado y lavado con agua el catalizador primero es secado durante 10 Horas a 130 hasta 140°C al aire, a continuación calcinado a 500°C durante 15 horas y seguidamente reducido con hidrógeno a 300°C.

La disociación del isobutiraldehido se realizaba en un tubo de cuarzo calentado exteriormente (diámetro interior; 23 mm) a 330°C y a una presión de 1 atmósfera. En un precalentador se vaporizaban cada hora 225 ml de isobutiraldehido, recalentando hasta 350°C. conduciendo, desde arriba hacia abajo sobre 100 ml de contacto. El gas de escisión constituido por propeno, CO e hidrógeno era enfriado a continuación con ayuda de un refrigerador intenso hasta 0°C, condensándose isobutiraldehido no reaccionado y agua separado en el aldehido inicial. Isobutiraldehido eventualmente arrastrado era separado en una trampa de condensación refrigerada hasta 0,20°C y llenada con lana de vidrio. La cantidad del gas de escisión producida era medida mediante un contador de gas, siendo determinado gascromatograficamente su composición. El volumen de producción era de 98%. Composición del gas de escisión:

	<u>% en vol</u>	<u>moleculas/100 moleculas de volumen de producción de isobutiraldehido</u>
Propeno	31,1	85,8
monóxido carbonico	35,8	98,8
hidrógeno	28,2	78,0
propano	4,8	13,3
dioxido carbonico	0,1	0,3

Además eran hidrogenados 0,9% del aldehido aplicado en isobutanol.-

Ejemplo 2º

Correspondiente a las indicaciones del ejemplo 1º fué preparado un catalizador de rodio sobre portador de γ -aluminio con un contenido de 0,1% en peso de Rh. El isobutiraldehido fué disociado según el procedimiento indicado en el ejemplo 1º a 300°C y una carga del catalizador de 0,9 V/V.h (referido al aldehido líquido). El volumen de producción -



190 era de 69%, obteniéndose un gas de escisión de la siguiente composición

	<u>% en volumen</u>	<u>moleculas/100 moleculas de volumen de producción de isobutiraldehido.</u>
propeno	32,7	94,1
monóxido carbonico	34,8	100,0
195 hidrógeno	30,7	88,3
propano	0,8	2,4
dioxido carbonico	1,0	3,0

1,5% del isobutiraldehido aplicado fueron transformados por hidrogenación en isobutanol:

200 Ejemplo 3º

Una mezcla de vapor de agua de isobutiraldehido fué conducido correspondiente a ejemplo 1º sobre un catalizador de rodio con un contenido metálico de 0,5% en peso de Rh. En adición a ello fueron vaporizados -- por hora 90 ml = 82 gr de isobutiraldehido y 12 gr de agua en común y 205 recalentados hasta 300°C. La disociación se efectuaba conforme el sistema descrito en el ejemplo 1º a una temperatura de 300°C y una carga del catalizador de 0,9 V/V.h, referido al isobutiraldehido líquido. Con un volumen de producción de 92% se obtenia un gas de escisión de la -- siguiente composición:

	<u>% en volumen</u>	<u>moléculas/100 moléculas de volumen de producción de isobutiraldehido.</u>
Propeno	32,5	91,8
monóxido carbonico	35,4	100,1
hidrógeno	29,3	82,8
215 propano	1,8	5,1
dióxido carbonico	1,0	2,8

Además se producian 1.3% de isobutanol, referido al isobutiraldehido -- reacionado.-

Ejemplo 4º

220 Conforme las indicaciones en ejemplo 1º se preparaba un catalizador de platino sobre un portador de óxido de γ -aluminio con un contenido de 0,1% en peso de P.t. Análogamente al procedimiento descrito en el ejemplo 1º se disociaba isobutiraldehido a 300°C y una carga del catalizador de 0,9 V/V.h (referido al aldehido líquido).-

225 El volumen de producción era del 53%. El gas de escisión tenia



la siguiente composición:

	<u>% en volumen</u>	<u>moléculas/100 mol.de volumen de producción de isobutiraldehido</u>
propeno	29,2	79,8
230 monoxido carbonico	37,0	101,2
hidrógeno	28,8	78,8
propano	4,9	13,4
dióxido carbónico	0,1	0,3

235 Del isobutiraldehido reaccionado fué transformados por hidrogenación el 4,6% en isobutanol.-

Ejemplo 5º

Correspondiente a las indicaciones en ejemplo 1º fué preparado un catalizador de rodio sobre portador de óxido de γ -aluminio con un contenido de metal de 0,5% en peso de Rh. En un prevaporizador fueron vaporizados por hora 1680 ml de isobutiraldehido, recalentados hasta 350°C y conducidos a través de un tubo de acero especial calentable exteriormente, a cuyo tubo se suministraban 700 ml de contacto de $Rh-\gamma-Al_2O_3$. Con ayuda de una válvula de retención de presión la reacción disociada fué realizada a una presión de 5 atmósferas. La temperatura de reacción era de 290°C. Una vez expandido hasta 1 atmosfera fueron recogidos y analizados los productos originados en la disociación e isobutiraldehido no reaccionado, como descrito en el ejemplo 1º. Con un volumen de producción de 80% se obtenia un gas de escisión de la siguiente composición.-

	<u>% en volumen</u>	<u>mol.éculas/100 mol.de volumen de producción de isobutiraldehido.-</u>
propeno	27,8	72,0
monóxido carbónico	37,6	97,0
hidrógeno	24,5	63,2
255 propano	9,0	23,2
dióxido carbonico	1,1	2,8

3,9% del isobutiraldehido reaccionado fueron transformados por hidrogenación en isobutanol.-

Ejemplo 6º

260 Isobutiraldehido fué disociado correspondiente a las indicaciones en ejemplo 5º, pero en presencia de 1 mol.de vapor de agua/mol de isobu-



265 tiraldehido sobre un catalizador de rodio con un contenido de metal -
de 0,5% en peso de rodio a una presión de 5 atmósferas y a una tempe-
ratura de 300°C. La carga del catalizador era de 2,4 M V/V.h, referido
al isobutiraldehido líquido. con un volumen de producción de 51% se -
obtenia un gas de escisión de la siguiente composición:

	<u>% en volumen</u>	<u>moléculas/100 mol.de volumen de producción de isobutiraldehido.-</u>
propeno	29,5	81,4
monóxido carbónico	36,2	99,6
270 hidrógeno	28,4	78,0
propano	5,6,	15,4
dióxido carbonico	0,3	0,8

2,5% del isobutiraldehido fueron transformados por hidrogenación en -
isobutanol.-

275 Ejemplo 7º

Isobutiraldehido fué disociado a depresión sobre un catalizador prepa-
rado según ejemplo 1º sobre portador de óxido de γ -aluminio con un -
contenido de metal de 0,5% en peso de Rh. La presión absoluta era de -
200 torr, la temperatura de 300°C y la carga del catalizador de 0,9 --
280 V/V.h (referido al aldehido líquido).-

Con un volumen de producción de 82% el gas de escisión tenía
la siguiente composición:

	<u>% en volumen</u>	<u>moléculas/100 mol.de volumen de producción de isobutiraldehido.-</u>
285 propeno	31,0	89,0
monóxido carbónico	34,7	100,0
hidrógeno	31,0	89,0
propano	3,3	9,6
dióxido carbónico	0,1	0,3

290 Además el 1,0% del isobutiraldehido reaccionado fué transformado por -
hidrogenación en isobutanol.-

Ejemplo 8º

Correspondiente a las indicaciones en ejemplo 1º fueron preparados 400
ml de un catalizador de rodio sobre portador de óxido de γ -aluminio -
295 con un contenido de metal de 0,24% en peso de rodio. En un pre-vaporiza-
dor 1200 ml de isobutiraldehido y 4800 ml de agua fueron vaporizados -
por hora, calentados hasta 350°C y conducidos a través de un tubo de -



300 acero calentado exteriormente con el contenido de catalizador,. Con ayuda de una válvula de retención de presión la reacción de disociación -
 fué realizada a una presión de 10 atmosferas.La temperatura de reacción
 era de 290°C.Una vez expandido hasta 1 atmósfera los productos de disociación
 originados y la solución del condensado que contenia isobutiraldehido
 fueron recogidos y analizados.Con un volumen de producción -
 de 80% se obtenia un gas de escisión de la siguiente composición:

305	% en volumen	moléculas/100 mol.de volumen de producción de isobutiraldehido
	propileno 29,5	87,4
	monóxido carbónico 29,8	88,4
	hidrógeno 32,8	97,2
310	propano 2,8	8,3
	dióxido carbónico 5,1	15,0

2,4% del isobutiraldehido reaccionado fué transformado por hidrogenación en isobutanol.-

315 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 esencia lidad propuesta.-

320 Los términos 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.-

REIVINDICACIONES

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

325 1ª.- Procedimiento para la disociación catalitica de isobutiraldehido, -
 formándose mezclas gaseasas constituidos preferentemente por propileno
 monóxido carbónico e hidrógeno, caracterizado porque se reacciona isobutiraldehido en la fase gaseosa a temperaturas de 200 hasta 400°C y a presiones de 0,1 hasta 20 atmósferas sobre catalizadores que contienen
 330 rodio y/o platino, .

2ª.- Procedimiento para la disociación catalitica de isobutiraldehido, -
 según reiv. 1ª, caracterizado porque los catalizadores contienen 0,01 hasta 2 en particular 0,2 hasta 0,5% en peso de metal activo, referido al,

- 11378221 -



- peso total del catalizador.-
- 335 3ª.- Procedimiento para la disociación catalítica de isobutiraldehido, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se aplican como catalizadores de impregnación.-
- 4ª.- Procedimiento para la disociación catalítica de isobutiraldehido, según reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque la disocia-
- 340 ción es efectuada en un ambiente de temperaturas de 280 hasta 330°C.-
- 5ª.- Procedimiento para la disociación catalítica de isobutiraldehido, según reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado porque la disociación es efectuada en presencia de 0,3 hasta 20 mbl. de vapor de agua por mol. de isobutiraldehido.-
- 345 6ª.- Procedimiento para la disociación catalítica de isobutiraldehido, según reivindicaciones 1ª - 5ª, caracterizado porque se aplica para la disociación con aplicación de presión de cada vez 0,3 hasta 1 atmósfera de la presión a emplear una cantidad de agua entre 0,3 y 1 mol por mol. de isobutiraldehido.-
- 350 7ª.- Procedimiento para la disociación catalítica de isobutiraldehido, según reivindicaciones 1ª hasta 6ª, caracterizado porque es disociado el isobutiraldehido procedente de la hidroformilación de propileno.-
- 8ª.- Procedimiento para la disociación catalítica de isobutiraldehido, según reivindicaciones 1ª hasta 7ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa procedente de la disociación es empleada inmediatamente en la hidroformilación de propileno.-
- 355 9ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA DISOCIACION CATALITICA DE ISOBUTIRALDEHIDO."

Consta la presente memoria descriptiva de once hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara a las que se le acompañan nada.-

Madrid, 3 ABR. 1970

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.


José Pérez Collado