

382061

382061



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>e07</u>
SUBCLASE <u>e</u>

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning y RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residentes en Frankfurt/Main y Oberhausen, (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR EL CATALIZADOR DE LA HIDROFORMILACION EN EL PROCEDIMIENTO OXO"

Memoria descriptiva

En el conocido procedimiento oxo se hacen reaccionar olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidroformilación a 100º - 200º C y presiones de hasta 350 atmósferas, para obtener aldehidos.

5

Las olefinas precisas para el procedimiento oxo, el gas de agua o gas sintético, se someten antes de la reacción de la hidroformilación a procedimientos de purificación conocidos, para liberarlas de las impurezas que estorban la reacción.

10

**382061**

Como catalizadores se emplean metal cobalto o com-
puestos cobálticos, que son transformados en el reactor de
la hidroformilación en los compuestos carbonílicos de cobal-
to activos propiamente dichos, que son disueltos en el pro-
15 ducto de la hidroformilación.

Para sacar estos compuestos carbonílicos de cobal-
to del producto de la hidroformilación, se conocen diversos
métodos, por ejemplo, la descomposición térmica, la trans-
formación química o la separación por destilación o extrac-
20 ción. Si los compuestos carbonílicos de cobalto que se en-
cuentran disueltos en el producto de la hidroformilación a
su salida del reactor de la hidroformilación son destrui-
dos al mismo tiempo como tales, entonces el cobalto se ob-
tiene como metal, óxido, hidróxido y/o en forma de sales or-
25 gánicas o inórganicas, o bien como soluciones de tales sales.
Especialmente para el caso de que la precipitación del cobal-
to o de los compuestos cobálticos tiene lugar total o par-
cialmente como sólido en un recipiente desmetalizador, se
suelen presentar frecuentemente dificultades en cuanto a la
30 técnica del procedimiento, como consecuencia de la fase he-
terogénea que se produce en el sistema y que origina incrus-
taciones y obstrucciones en las correspondientes partes de
la instalación.

Uno de los métodos puestos más frecuentemente en
35 práctica para la separación del catalizador de la hidrofor-



milación, la descomposición con vapor de agua, era hasta
ahora posible tan sólo de manera insatisfactoria técnica-
mente, y llevaba inherentes inconvenientes considerables.
Al actuar vapor de agua sobre el producto de la hidrofor-
40 milación, la mayor parte del cobalto disuelto se obtiene
normalmente en forma de lodo de metal de cobalto; incrus-
taciones y obturaciones son la consecuencia de ello, y has-
ta ahora no podían evitarse trabajos costosos de limpieza.

Ha sido descubierto ahora un procedimiento para
45 la obtención de aldehidos y alcoholes según la síntesis oxo,
mediante la reacción de olefinas con óxido de carbono e hi-
drógeno a temperatura elevada y presión elevada, en presen-
cia de compuestos carbonílicos de cobalto como catalizador
de la hidroformilación, teniendo lugar la separación del ca-
50 talizador de la hidroformilación con ayuda de vapor de agua,
procedimiento que está caracterizado por el hecho de que las
olefinas y el gas de agua se purifican de la manera en sí
conocida, antes de penetrar en el reactor de la hidroformi-
lación, extrayendo de ellos el azufre y los compuestos de
55 azufre hasta tal punto, que el producto que abandona el reac-
tor de la hidroformilación presenta un contenido de azufre
de como máximo 10 mg/kg, preferentemente hasta 2 mg/kg de
producto de la hidroformilación.

El procedimiento conforme al invento puede llevar
60 se a cabo de manera óptima en una ausencia total de azufre.



Las dificultades mencionadas más arriba, tales como, por ejemplo, las obturaciones de la instalación resultantes de una precipitación de metal de cobalto, pueden dominarse no obstante sin mayores dificultades incluso todavía en contenidos de azufre de hasta 10 mg/kg de producto de la hidrofornilación. Tratándose de contenidos de azufre más altos, ya no se pueden evitar los mencionados trabajos de limpieza en intervalos de tiempo más cortos.

A pesar de que el procedimiento oxo para la obtención de aldehidos o alcoholes se viene poniendo en práctica desde hace muchos años a gran escala técnica, no era posible hasta ahora evitar las incrustaciones y obturaciones que se forman como consecuencia de la precipitación del lodo de metal de cobalto en la eliminación con vapor de agua del catalizador de la hidrofornilación contenido en el producto de la hidrofornilación.

Debe considerarse por ello como muy sorprendente el que mediante una sencilla medida adoptada en el procedimiento, es decir, mediante la eliminación del azufre y/o de los compuestos de azufre contenidos en los productos de partida hasta un valor de menor de 10 mg/kg de producto de la hidrofornilación, se haya conseguido en la separación del catalizador con vapor de agua evitar la precipitación del metal de cobalto totalmente o hasta tal punto, que ya no se produzcan incrustaciones u obturaciones en los aparatos. Con



ello se evita la costosa limpieza y se prolonga considerablemente el tiempo de funcionamiento de la instalación.

90 Como las instalaciones técnicas de gas de agua de hasta ahora estaban equipadas asimismo con lavaderos usuales para azufre, y debido a que la hidroformilación transcurría de manera satisfactoria, no era natural buscar la causa para la formación del lodo de metal de cobalto y, con ello, para las incrustaciones y obturaciones, en un contenido demasiado alto de azufre y/o compuestos de azufre en
95 los productos de partida.

Otra ventaja del procedimiento conforme al invento estriba en que en la separación del producto de la hidroformilación libre de catalizador, de la solución acuosa de sal de cobalto producida, no hay que separar sólidos.

100 La masa producida de dos fases, a saber, producto de la hidroformilación y solución acuosa de sal de cobalto, se separa en una centrífuga sencilla o mediante decantación. En el procedimiento de hasta ahora, era necesaria a este particular una costosa separación de tres fases.

105 La solución acuosa de sal de cobalto, en la que el cobalto se encuentra en forma de formiato de cobalto, se precipita como hidróxido de cobalto, de la manera conocida, por ejemplo mediante la adición de lejía sódica, en valor pH de 8 - 10. El hidróxido de cobalto, una vez secado, se suspende en aceite espeso, y después de seco, se emplea de nue
110



vo en el reactor de la hidroformilación. Ahora bien, la solución acuosa de sal de cobalto puede ser empleada también directamente de nuevo como catalizador en el reactor de la hidroformilación.

115 La eliminación del molesto azufre y/o de los compuestos de azufre, entre los que figuran en primer término el sulfuro de hidrógeno y el oxisulfuro de carbono, tiene lugar en el procedimiento conforme al invento por los métodos de purificación conocidos para ello.

120 Especialmente apropiada es la combinación de un lavado físico o físico-químico, con una adsorción del residuo en un adsorbedor de lecho sólido, montado a continuación.

125 Con lavados, por ejemplo, por el procedimiento de rectisol o sulfinol, se consigue un contenido total de azufre de menos de 5 ppm. La eliminación del azufre restante se realiza por adsorción en una capa tamizadora molar o en un filtro de carbón activo, por ejemplo, por el procedimiento desorex o catasorbón.

130 La hidroformilación se lleva a cabo, de la manera conocida, a 120 - 180° C y presiones de 200-350 atmósferas manométricas. La relación entre el óxido de carbono y el hidrógeno asciende preferentemente a entre 0,8 hasta 1,2 : 1. Con relación a la cantidad empleada de olefinas, se utilizan 0,3 - 1,2% en peso de cobalto como catalizador.

135 Las temperaturas a las que el producto de la hi-



droformilación es tratado con vapor de agua, oscilan entre 50 y 180º C, preferentemente entre 80 - 160º C, y las presiones entre 5 - 30 atmósferas manométricas, con preferencia entre 10 - 20 atmósferas manométricas.

140 La desmetalización del producto de la hidroformilación puede llevarse a cabo en el recipiente desmetalizador con o sin alimentación adicional de gases para influir en la presión parcial del óxido de carbono o del hidrógeno.

145 La cantidad de agua empleada como vapor depende de la temperatura de descomposición elegida y, en especial, de la forma del recipiente desmetalizador. Ascende a 5 - 100%, con preferencia a 10 - 60% del volumen del producto de la hidroformilación que se desea tratar. El procedimiento puede realizarse de manera continua o discontinua. Lo
150 esencial es una mezcla suficiente y un tiempo de permanencia lo bastante largo del vapor de agua con el producto de la hidroformilación en el recipiente desmetalizador que, en este caso, asciende a 5 - 100 minutos, preferentemente a 30 - 60 minutos.

155 Ejemplo 1: (Ejemplo de comparación)

160 1 kg de un producto de hidroformilación de una instalación oxo técnica que, al abandonar el reactor de la hidroformilación, contiene 2,4 g de cobalto disuelto y 30 mg de azufre ligado, se vierte en un autoclave de agitación consistente en acero V₄A y libre de aire. Después de agregar

382061



250 ml de agua destilada, se cierra el autoclave, y se inyecta nitrógeno hasta alcanzar una presión de 15 atmósferas manométricas.

165 Mientras se agita, se calienta el contenido del autoclave durante 1 hora a 150^o C, manteniéndose la presión entre 15 y 20 atmósferas manométricas.

170 Después de enfriar y de distender, se vacía el autoclave. La cantidad de cobalto disuelto empleada con el producto de la hidroformilación, se ha dividido de la manera siguiente:

74,5% del cobalto como lodo metálico

24,5% del cobalto disuelto como sal de cobalto en agua

0,4% del cobalto disuelto en el producto de la hidroformilación desmetalizado.

175 Ejemplo 2:

180 1 kg de un producto de hidroformilación de una instalación oxo técnica que, al abandonar el reactor de la hidroformilación, contiene 2,4 g de cobalto disuelto y nada de compuestos de azufre, se sigue tratando de la manera descrita en el ejemplo 1.

185 Después de enfriar y distender, la cantidad de cobalto empleada con el producto de la hidroformilación se ha disuelto prácticamente en su totalidad en la fase acuosa. El reparto de la cantidad de cobalto empleada resultó el siguiente:

382061²²



0 % del cobalto como lodo metálico
98,9 % del cobalto disuelto como sal de cobalto en
agua
0,6 % del cobalto disuelto en el producto de la hi-
droformilación desmetalizado.

190

Ejemplo 3:

1 kg de un producto de hidroformilación de una
instalación óxo técnica que, al abandonar el reactor de la
hidroformilación, contiene 2,4 g de cobalto disuelto y 5 mg
de azufre ligado, se sigue tratando de la manera descrita
en el ejemplo 1.

195

Después de enfriar y distender, la cantidad de co-
balto empleada con el producto de la hidroformilación está
distribuida de la manera siguiente:

11,6 % del cobalto como lodo metálico
87,4 % del cobalto disuelto como sal de cobalto en
agua
0,6 % del cobalto disuelto en el producto de la hi-
droformilación desmetalizado.

200

Esta patente de invención se corresponde a la de-
positada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el nú-
mero P 19 37 662.6 y tiene la prioridad de fecha 24 de julio
de 1.969 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del
vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artícu-
lo 4º del Convenio de la Unión de Paris.

205

210



REIVINDICACIONES
=====

215 1).- Procedimiento para separar el catalizador de la hidroformilación en el procedimiento oxo por la obtención de aldehidos y alcoholes por la síntesis oxo, mediante la reacción de olefinas con óxido de carbono e hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada en presencia de compuestos carbonílicos de cobalto como catalizador de la hidroformilación, efectuándose la separación del catalizador de la hidroformilación con vapor de agua, caracterizado porque las olefinas y el gas de agua se purifican de la manera en sí conocida, antes de penetrar en el reactor de la hidroformilación, extrayendo de ellos el azufre o los compuestos de azufre hasta tal punto, que el producto que abandona el reactor de la hidroformilación presenta un contenido de azufre de como máximo 10 mg/kg de producto de la hidroformilación.

225 2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el producto que abandona el reactor de la hidroformilación presenta un contenido de azufre de hasta 2 mg/kg de producto de la hidroformilación.

230 3).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el producto aldehídico exento de azufre, impurificado por el catalizador de la hidroformilación, es alimentado, junto con 5 - 100% de agua con relación a su volúmen, en forma de vapor de agua, a una cámara de desmetalización, en la que se deja permanecer durante 5 a 100 minutos a 50 hasta 180º C y bajo una presión de

235

h.



240 5 a 30 atmósferas manométricas, preferentemente de 10 a 20 atmósferas manométricas, mezclándose y, eventualmente agitándose, hasta que el catalizador de la hidroformilación ha sido extraído en una etapa del producto aldehídico y transformado totalmente en una solución acuosa de sal de cobalto.

245 4).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el producto aldehídico exento de azufre, impurificado por el catalizador de la hidroformilación, es alimentado, junto con 10 a 60% de agua con relación a su volumen, en forma de vapor de agua, a una cámara de desmetalización, en la que se deja permanecer durante 30 a 60 minutos a 80 hasta 160°C y bajo una presión de 10 a 20 atmósferas manométricas, mezclándose y eventualmente agitándose.

250 5).- "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR EL CATALIZADOR DE LA HIDROFORMILACION EN EL PROCEDIMIENTO OXO"

Esta memoria consta de 11 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 22 de julio de 1.970