

SEGUNDA TECNICA
CLASIFICACION N. C.
CLASE C. 01
SUBCLASE e

PATENTE DE INVENCIÓN

C. S. 26.299.

382159



Memoria Descriptiva

24 JUL 1970

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS Y ALCOHOLES

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento perfeccionado para la obtención de aldehídos y alcoholes según el procedimiento oxo, mediante reacción de compuestos olefinicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de com-

5.



puestos de carbonilo de cobalto, introduciéndose los participantes en la reacción a gran velocidad, en forma de un chorro, en la zona de reacción.

- La reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno para dar aldehidos y alcoholes según la síntesis oxo es exotérmica. Para la realización continua de esta reacción en escala industrial se han de tomar medidas para distribuir el calor de reacción en la mezcla de reacción y evitar temperaturas punta locales que pueden conducir a reacciones secundarias y por tanto indeseables. Además se ha de garantizar que los productos de partida, por una parte líquidos y por otra parte gaseosos, se mezclen íntimamente para que la reacción se desarrolle en proporción estequiométrica.
5. Se conoce la realización de la reacción en estado de gran dilución. En este caso se trabaja en aparatos de circulación y la olefina de partida, el monóxido de carbono y el hidrógeno, así como por regla general también el catalizador, se introducen en el producto de reacción previamente formado, donde los mencionados reactivos se reparten encontrándose entonces en concentración reducida. Se menciona, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente alemana 1.135.879, un reactor que contiene en el interior un tubo de circulación independiente que permite una corriente de circulación por convección. En el procedimiento según la publicación de solicitud de patente alemana 1.085.144 no se logra la circulación de los productos de reacción líquidos por convección térmica sino
 10. por una elevada carga de gas, es decir, según el prin-
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



cipio de la bomba "mammut".

Según el ejemplo en la publicación de patente mencionada, la temperatura en el interior del reactor es constante en un margen de 200. Puesto que la gran cantidad de gas, que se necesita para la generación de la circulación del líquido, no se puede tomar simplemente como gas de escape o de salida, se ha de llevar el gas en exceso en circulación, Para ello se precisan cog-
5. tosas bombas de circulación de gas. Además no se aprovecha bien el recinto de reacción ya que una considerable parte del mismo está lleno de burbujas de gas. Existe además el peligro de que por sedimentaciones de
10. cobalto, por descomposición del carbonilo de cobalto arrastrado, se presenten atascos. Este inconveniente se reduce en el procedimiento según la publicación de solicitud de patente alemana 1.003.708. En este caso
20. solamente se emplee el exceso en gas de síntesis que se disuelve en la mezcla de reacción y la circulación del líquido se produce por una bomba de líquido conectada en el circuito. El bombeo de grandes cantidades de producto de reacción va ligado sin embargo, a un
25. considerable consumo de energía y a un gran gasto técnico. Finalmente es conocido también, por la publicación de solicitud de patente alemana 1.205.514, lograr una circulación del líquido dentro de la zona
30. de reacción por aprovechamiento de la energía aportada por los participantes líquidos en la reacción. El procedimiento tiene el inconveniente de que siempre se pre-



382159

- sentan oscilaciones considerablemente grandes de la temperatura de reacción dentro de la zona de reacción. Además no es posible emplear soluciones acuosas relativamente diluidas de sales de cobalto como productos de partida para los catalizadores. Todos los procedimientos hasta ahora conocidos tienen el inconveniente de que, al emplear zonas de reacción en escala industrial no es posible emplear, por litro de recinto de reacción y hora, más de 0,3 kg de olefina,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Tan pronto como se intenta efectuar una carga mayor en olefina por litro de recinto de reacción y hora, no es posible mezclar los productos de partida alimentados, especialmente los productos de partida gaseosos alimentados, con la suficiente rapidez entre sí y con el contenido de la zona de reacción. La consecuencia es que se extraen en grandes cantidades los productos de partida no reaccionados fuera de la zona de reacción. Esto implica, no solo un retorno o reciclado de productos de partida sin reaccionar costoso, sino que reduce al mismo tiempo el rendimiento por unidad de olefina empleada.
- Existía pues la necesidad técnica de poder utilizar una carga mayor de olefina por litro de recinto de reacción y hora de la que hasta ahora era posible, manteniéndose simultáneamente un elevado rendimiento y una estrecha distribución de la temperatura dentro de la zona de reacción.

382159

24 JUL



- Se ha descubierto ahora que los aldehidos y los alcoholes se obtienen más ventajosamente que hasta ahora según el procedimiento oxo, mediante reacción de compuestos olefinicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de compuestos de carbonilo de cobalto a temperatura elevada y a presión elevada, por introducción de los participantes en la reacción a elevadas velocidades en la zona de reacción, si los participantes en la reacción se introducen en una zona de mezcla que se encuentra en la zona de reacción, y se extiende en la dirección de entrada de los participantes en la reacción, teniendo la zona de mezcla de 2 a 50 veces el diámetro medio del chorro de los participantes de la reacción alimentados y siendo la longitud de la zona de mezcla de 3 a 30 veces su diámetro hidráulico.
- 5.
- 10.
- 15.

- El nuevo procedimiento tiene la ventaja de permitir el uso de cargas mayores de olefinas por litro de recinto de reacción y hora de lo que hasta ahora era posible. Además es posible emplear soluciones acuosas de cobalto más diluidas que hasta ahora. El nuevo procedimiento garantiza además una buena mezcla de los productos de partida dentro de la zona de reacción así como una buena disipación del calor de reacción formado, manteniéndose dentro de la zona de reacción una distribución homogénea de la temperatura. Una ventaja esencial del nuevo procedimiento es la de que, a pesar de la elevada carga en olefinas, se logra un rendimiento muy bueno. Según el nuevo procedimiento se logra también reducir la formación de residuos de alto punto de ebullición y que son indeseables.
- 20.
- 25.
- 30.



- Preferentemente se emplean compuestos olefinicamente insaturados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 20 átomos de carbono, especialmente con hasta 16 átomos de carbono. Los compuestos olefinicamente insaturados preferentes pueden tener varios enlaces dobles, por ejemplo, dos enlaces dobles no conjugados, o sustituyentes inertes bajo las condiciones de reacción, tales como grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carboxilo o grupos carbalcoxi con 2 a 9 átomos de carbono. Con especial preferencia se emplean como productos de partida los compuestos olefinicamente insaturados del mencionado número de carbonos que tienen estructura de hidrocarburo. Especial importancia técnica tienen las olefinas con 2 a 20, especialmente con 2 a 16 átomos de carbono, muy especialmente aquellas con enlace doble en la posición final. Compuestos olefinicamente insaturados adecuados son por ejemplo el etileno, propileno, hexeno-(1), octeno-(1), deceno-(1), ciclohexeno, estireno, alcohol alílico, alilmetiléter crotonato de metilo, mezclas de olefinas, tal y como se obtienen en la oligomerización de propeno y buteno, por ejemplo, propileno trimero o el llamado codibutileno.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

El monóxido de carbono y el hidrógeno se emplean por lo general en una proporción volumétrica de 1:0,8 a 3, especialmente 1:0,8 a 2. Ventajosamente se emplea la mezcla gaseosa mencionada en exceso.

25.

La reacción se realiza ventajosamente a temperaturas de 120 a 220°C, especialmente entre 140 y 200°C. Se obtienen buenos resultados si la reacción

30.



382159

se efectúa a presiones comprendidas entre 20 y 400 atm, especialmente a presiones de 60 a 350 atm. Técnicamente han demostrado ser especialmente favorables las presiones de 80 a 320 atm.

5. Ventajosamente se efectúa la reacción en presencia de disolventes, tales como hidrocarburos, por ejemplo, ciclohexano o xileno, además de alcoholes, tales como butanol o de aldehidos, tales como butir-
aldehido. En la técnica se emplean convenientemente como disolventes las sustancias que se obtienen como productos de reacción.

10. La reacción se efectúa en presencia de compuestos de carbonilo de cobalto. Ventajosamente se emplean los compuestos de carbonilo de cobalto en cantidades de 0,5 hasta un 5 % en peso, calculado como cobalto y referido a los compuestos olefinicamente insaturados empleados. Se logran resultados especialmente buenos si se emplea de un 1 hasta un 3 % en peso de cobalto. Es posible preparar los catalizadores antes de la reacción o "in situ" durante la reacción, de los distintos componentes, por ejemplo sales de ácidos grasos, especialmente sales con ácidos grasos inferiores del cobalto.

15. Ventajosamente se emplean soluciones acuosas de sales de cobalto que tienen un contenido en cobalto, calculado como metal, de un 0,1 hasta un 3% en peso, especialmente un 0,5 hasta un 2% en peso. Además, también es posible agregar agentes modificadores para los compuestos de carbonilo de cobalto, tales como fos-
finas terciarias.

382159



- Los participantes en la reacción, es decir, la olefina de partida, los productos de partida gaseosos y la solución del catalizador, así como, en caso dado, el producto de reacción llevado en circuito, que en el
5. sentido de la invención se denomina como participante en la reacción, se introducen a elevada velocidad, ventajosamente entre 10 y 100 m/seg. especialmente entre 10 y 60 m/seg, a través de una tobera en la zona de reacción. El sentido de la invención no queda menos-
10. cabado si solamente una parte, por ejemplo un 80 hasta un 90% de los participantes en la reacción, se introducen en la zona de reacción en la forma mencionada. Los participantes en la reacción así introducidos se conducen a una zona de mezcla que se encuentra en la zona
15. de reacción y que se extiende en la dirección de entrada de los participantes en la reacción. La zona de mezcla tiene un diámetro medio comprendido entre 2 y 50 veces, preferentemente entre 2 y 10 veces el diámetro medio del chorro de entrada de los participantes en la
20. reacción. Por diámetro medio del chorro se entiende el diámetro de un círculo que tiene la misma superficie que la sección correspondiente de una tobera o bien de cualquier otra abertura de entrada con otra forma, por ejemplo, una tobera de ranura o anular. La
25. zona de mezcla puede tener una sección constante o variable en la dirección de la corriente. La zona de mezcla puede estar desarrollada en distintas formas adaptándose esta forma convenientemente a la forma de tobera empleada. Por lo general se emplean tubos
30. cilíndricos o segmentos cónicos. Siempre que la zona

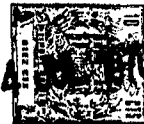


- de mezcla esté desarrollada como tubo cilíndrico su longitud deberá estar comprendida entre 3 y 30 veces su diámetro. Siempre que la zona de mezcla no tenga una sección circular o una sección constante a través de toda su longitud, su longitud deberá estar comprendida entre 3 y 30 veces el diámetro hidráulico. Por diámetro hidráulico se entiende el diámetro de un tubo cilíndrico que, con cantidades de paso iguales e igual longitud, muestra la misma pérdida de presión que la zona de mezcla en cuestión.
5. En lugar de una sola tobera para los productos de partida alimentados y una zona de mezcla correspondiente, se puede emplear también un haz de toberas y un haz de zonas de mezcla correspondientes, empleándose convenientemente toberas de igual tamaño. También es posible reunir varias toberas con una zona de mezcla.
- 10.
- 15.

- Ventajosamente se conectan detras de la zona de mezcla una o varias, por ejemplo una o dos zonas de mezcla ulterior en forma de cascada. En el caso más sencillo se compone la zona de mezcla ulterior de un tubo cilíndrico que tiene un diámetro de 1,1 a 10, preferentemente de 1,3 a 3 veces, mayor que la zona de mezcla anterior y la zona de mezcla ulterior siguiente nuevamente un diámetro de 1,1 a 10 veces mayor que la zona anterior.
- 20.
- 25.

- También se ha comprobado que es conveniente refrigerar la zona de reacción con sustancias orgánicas hirviendo, por ejemplo, alcanoles inferiores o sus mezclas con agua, especialmente metanol o su mezcla con agua como líquido de refrigeración. Apli-
- 30.

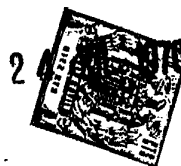
**POOR
QUALITY**



cando presión se actúa sobre el punto de ebullición de la mezcla de manera que se logre un punto de ebullición de 50 a 180°C, especialmente de 70 a 110°C. La zona de refrigeración se alimenta con el líquido de refrigeración mencionado necesario para que sus superficies de intercambio de calor estén siempre humectadas con líquido. Ventajosamente se selecciona el punto de ebullición de manera que se mantenga una diferencia de temperatura entre el punto de ebullición y la temperatura de la zona de reacción de 20 a 100°C.

El procedimiento según la invención se realiza por ejemplo, alimentando los compuestos olefinicamente insaturados, el monóxido de carbono y el hidrógeno, así como la solución del catalizador como se muestra en la figura 1 a un tubo 1 de alta presión dispuesto perpendicularmente, dotado de una zona de mezcla 2, de las dimensiones indicadas y una zona de mezcla ulterior 3 dispuesta a continuación, a través de una tobera 4 y a las velocidades mencionadas. En la técnica se realiza la reacción generalmente en zonas de reacción de 0,2 a 100 m³, especialmente de 5 a 60 m³, ventajosamente manteniendo una proporción entre longitud y diámetro de la zona de reacción de 1 hasta 20 : 1.

La reacción se efectúa en las condiciones de presión y temperatura indicadas. Ventajosamente se recicla una parte del contenido del reactor para regular la velocidad del chorro introducido de los participantes en la reacción a través del circuito



5. 5 y la bomba 6 a través de la tobera de entrada 4 de nuevo al recinto de reacción. La mezcla de reacción se evacua a través de la tubería 7 del tubo de presión. Después se libera la mezcla de reacción del catalizador según métodos conocidos y se descompone en los distintos componentes.

10. Los aldehidos y los alcoholes preparados según el procedimiento de la invención son adecuados para la preparación de disolventes y reblandecedores para polímeros.

EJEMPLO

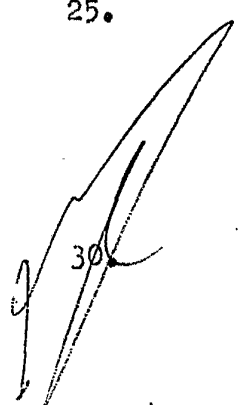
15. En un tubo de alta presión dispuesto perpendicularmente con una capacidad de 11,6 m³, 18 m de longitud y 1 m de diámetro, en el que, a 60 cm sobre el fondo se encuentra una zona de mezcla de 16 cm de diámetro y 110 cm de longitud, y encima una zona de mezcla ulterior de 27 cm de diámetro y 134 cm de longitud, se introducen desde abajo, a través de una tobera para varios materiales de 5,8 cm de diámetro y a una velocidad de 60 m/seg. por hora 6900 kg de propileno, 9400 m³N de monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción de 1:1,180 y 1300 litros de solución acuosa de acetato de cobalto que tiene un contenido en cobalto de 1 % en peso, así como por 20. hora 100 m³ de producto de reacción conducido en 25. circuito a una velocidad de 25 m/seg. Antes de la dosificación de los productos de partida se llena el tubo de alta presión con el producto de reacción que se trata de obtener. El sistema de refrigeración se 30. alimenta con metanol manteniéndose como temperatura

382159



5. de entrada 80°C y como temperatura de salida 108°. La presión en el sistema de refrigeración es de 2,1 atmósferas de sobrepresión. El vapor metanólico se condensa y se alimenta de nuevo al sistema de refrigeración. Dentro del tubo de alta presión se mantiene una presión de 290 atmósferas y una temperatura de 152°C \pm 3°C. Se obtienen 11.700 kg por hora de una mezcla de reacción oxo en bruto que contiene un 68 % en peso de n-butiraldehído, 17 % en peso de i-butiraldehído, 7 % en peso de n-butanol, 4 % en peso de i-butanol y 4 % en peso de partes de punto de ebullición elevado. La proporción en compuestos de cadena recta es de un 78 %.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania nº P 19 38 102.3 de 26 de julio de 1969, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la obtención de aldehídos y alcoholes; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Procedimiento para la obtención de aldehídos y alcoholes, según el procedimiento oxo mediante reacción de compuestos olefinicamente insaturados
25. 

3821594



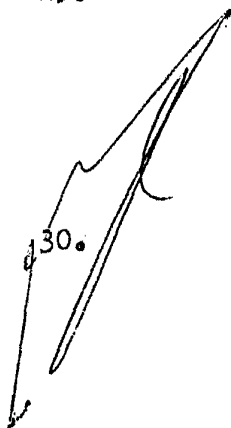
5. con monóxidos de carbono e hidrógeno en presencia de compuestos de carbonilo de cobalto a temperatura elevada y a presión elevada, por introducción de los participantes en la reacción a velocidad elevada en la zona de reacción, caracterizado porque los participantes en la reacción se introducen en una zona de mezcla que se encuentra en la zona de reacción y se extiende en la dirección de entrada de los participantes en la reacción, teniendo la zona de mezcla de 2 a 50 veces el diámetro medio del chorro de los participantes en la reacción alimentados y estando comprendida la longitud de la zona de mezcla entre 3 y 30 veces su diámetro hidráulico.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de partida son olefinas con 2 a 20 átomos de carbono.

15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de 120 a 220°C.

20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 3 caracterizado porque los participantes en la reacción se introducen en la zona de reacción a una velocidad de 10 a 100 metros por segundo a través de una tobera:

25. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los participantes en la reacción se introducen en una zona de mezcla que se encuentra en la zona de reacción y se extiende en la dirección de entrada de los participantes en la reacción, teniendo la zona de mezcla de 2 a 10 veces el di-



382159

24



metro medio del chorro de los participantes en la reacción alimentados.

5. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 5, caracterizado porque a continuación de la zona de mezcla se conecta una o dos zonas de mezcla ulteriores que tienen respectivamente de 1,1 a 10 veces el diámetro de la zona de mezcla anterior.

10. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la velocidad de reacción de los participantes en la reacción alimentados a la zona de reacción se regula mediante productos de reacción conducidos en circuito.

15. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la zona de reacción se refrigera con alcanoles inferiores o sus mezclas con agua.

20. 9.- Procedimiento para la obtención de aldehidos y alcoholes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK

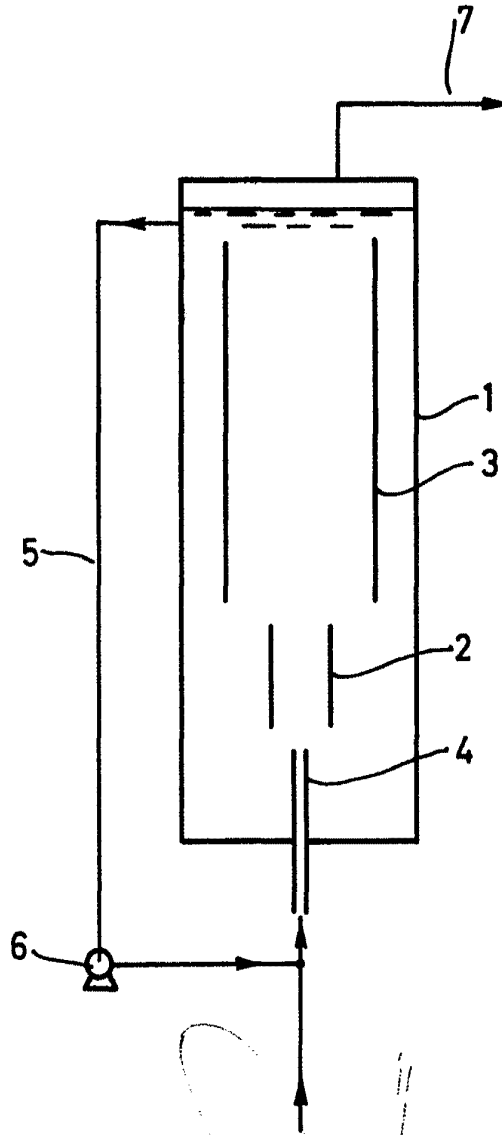
24 JUL. 1970

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

382159



BRUNNEN



[Handwritten signature and scribbles]