

382160
2

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>204</u>
SUBCLASE <u>C</u>

PATENTE DE INVENCION
O.Z. 26 291.

382160

Memoria Descriptiva

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 invención es un procedimiento mejorado para la obtención de aldehidos y alcoholes según el procedimiento oxe, mediante reacción de compuestos olefinicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de compuestos de cobalto

**POOR
QUALITY**



carbonilo, enfriándose la zona de reacción con un líquido orgánico.

5. La reacción de compuestos olefinicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno a aldehídos y alcoholes según la síntesis oxo se desarrolla exotermicamente. En la realización continua de esta reacción en escala industrial se han de tomar por lo tanto medidas para evacuar el calor de reacción. Ya se conoce el evacuar el calor de reacción mediante gases de reacción en exceso que se conducen en circuito y de
10. esta manera se enfrían. Este modo de trabajo tiene la desventaja de que, por una parte, el volumen de reacción no está, debido al exceso en gases, completamente a disposición para la reacción y, por otra parte, que
15. por sedimentaciones de cobalto por el cobalto-carbonilo arrastrado al sistema de refrigeración, se presentan considerables dificultades. Además, de este modo de trabajo es muy costoso. Por las patentes británicas 467.363 y 815.566 así como por la patente USA 2.557.701 ya se co-
20. noce que el calor de reacción se puede evacuar extrayendo una parte del medio de reacción de la zona de reacción, enfriéndole y alimentándolo de nuevo a la zona de reacción. Este modo de trabajo tiene la desventaja de que industrialmente es muy costoso y además se presentan asimismo dificultades por sedimentaciones de co-
25. balto del cobalto-carbonilo arrastrado. También se ha intentado evacuar el calor mediante el empleo de zonas de reacción en forma de tubo con una gran proporción entre longitud y diámetro. Tales dispositivos son sin
30. embargo muy costosos y hasta ahora no se han impuesto



- en la industria para este procedimiento. También es conocido evacuar el calor de reacción mediante sistemas de refrigeración internos en el reactor. Para evacuar todo el calor de reacción que se presenta se necesitan, sin embargo, superficies de intercambio de calor muy grandes, con lo cual el recinto o espacio de reacción disponible se reduce y se evita una mezcla íntima del material a reaccionar. El rendimiento posible depende de la superficie de refrigeración que se puede alojar en el reactor. Como líquido de refrigeración para sistemas de refrigeración internos se han mencionado hasta ahora agua o agua hirviendo u otros agentes de refrigeración que hierven a temperatura adecuada, tales como hidrocarburos o hidrocarburos clorados (véase las patentes alemanas 933.338 y 828.388). Como líquido de refrigeración adecuado solo ha encontrado aplicación en la industria para esta finalidad el agua.
- 5.
- 10.
- 15.

Se imponía el cometido técnico de enfriar en la reacción oxo, en reactores con sistemas de refrigeración internos, la zona de reacción de manera que con un rendimiento dado bastase una superficie de intercambio de calor más reducida, o con una superficie de intercambio de calor dada lograr un mayor rendimiento.

20.

Se ha descubierto ahora que los aldehídos y los alcoholes, según el procedimiento oxo, se obtienen por reacción de compuestos olefinicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de compuestos de cobalto-carbonilo a temperatura más ele-

25.



vada y bajo presión mas alta y enfriamiento de la zona de reacción con líquidos orgánicos, en forma mas ventajosa, si la zona de reacción se enfría con alcoholes con 1 hasta 4 átomos de carbono o sus mezclas con agua.

5. El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que con un rendimiento dado se necesita una superficie intercambiadora de calor mas reducida, con lo cual simultaneamente se logra una mejor mezcla de la mezcla de reacción. La mejor evacuación del calor se puede aprovechar para, con una superficie intercambiadora de calor mantenida igual, aumentar el rendimiento o reducir la temperatura de reacción.

10. Preferentemente, se emplean compuestos olefinicamente insaturados alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, especialmente con hasta 20 átomos de carbono, especialmente con hasta 16 átomos de carbono. Los compuestos olefinicamente insaturados preferentes pueden contener varios enlaces dobles, por ejemplo, dos enlaces dobles no conjugados o sustituyentes, inertes
15. bajo las condiciones de reacción, tales como grupos alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, grupos carboxilo o grupos carbalcoxi con 2 hasta 9 átomos de carbono. Como productos de partida se da especial preferencia a los compuestos olefinicamente insaturados
20. que tienen estructuras de hidrocarburos.

25. Una importancia técnica especial la tienen las olefinas con 2 a 20, especialmente 2 a 16 átomos de carbono, muy especialmente aquellas con enlace doble en la posición final. Se han acreditado en el presente procedimiento, al emplear olefinas inferiores,
- 30.



5. especialmente aquellas con 2 a 5 átomos de carbono. Compuestos olefinicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, el etileno, propileno, butileno, hexeno-(1), octeno-(1), deceno-(1), ciclohexeno, estireno, alcohol alílico, metiléter alílico, crotonato de metilo, mezclas de olefinas, tales como se obtienen en la oligomerización de propeno y buteno, por ejemplo, el así llamado codibutileno o trimerpropileno.

10. El monóxido de carbono y el hidrógeno se emplean generalmente en una proporción volumétrica de 1:0,3 hasta 3, especialmente de 1:0,2 hasta 2. Ventajosamente se emplea la mezcla de gas en un exceso de un 10 hasta 100 mol-%, referido a los compuestos olefinicamente insaturados.

15. La reacción se efectúa ventajosamente a temperaturas de 120 a 220°C, especialmente a temperaturas de 140 a 400°C. Buenos resultados se obtienen si la reacción se efectúa a presiones de 20 hasta 400 atmósferas, especialmente a presiones de 60 hasta 350 atmósferas. Industrialmente han demostrado ser especialmente favorables las presiones entre 80 y 320 atmósferas.

20. Ventajosamente se efectúa la reacción en presencia de disolventes, tales como hidrocarburos, por ejemplo, ciclohexano o xileno, además, alcoholes, tales como el butanol, o aldehidos, tales como el aldehído butírico. En la industria se emplean convenientemente como disolventes las sustancias que se obtienen como productos de reacción.

25. La reacción se efectúa en presencia de compuestos de cobalto-carbonilo. Ventajosamente se emplean

30.



- los compuestos de cobalto-carbonilo en cantidades de 0,1 hasta 3 % en peso, calculado como metal de cobalto y referido a los compuestos olefinicamente insaturados empleados. Resultados especialmente buenos se obtienen si se emplea un 0,5 hasta un 2% en peso de cobalto. Es posible preparar los catalizadores antes de la reacción. En la industria se ha acreditado sin embargo producir los catalizadores in situ durante la reacción de los distintos componentes, por ejemplo, sales de ácidos grasos especialmente sales con ácidos grasos inferiores o nftenatos de cobalto. Además es posible agregar agentes de modificación para los compuestos de cobalto-carbonilo tales como fósfinas terciarias o aminas.
- 5.
- 10.

- La zona de reacción se enfría con alcanoles con 1 hasta 4 átomos de carbono o sus mezclas con agua, como líquido de refrigeración. Se han acreditado especialmente en metanol o sus mezclas con agua, especialmente el metanol sin la edición de agua.
- 15.

- Mediante el empleo de depresión se influencia el punto de ebullición del líquido de refrigeración de manera que se logre un punto de ebullición de 70 hasta 180°C, especialmente de 80 a 130°C. Ventajosamente se selecciona el punto de ebullición de manera que entre el medio de reacción y el líquido de refrigeración se mantenga una diferencia de temperatura de 20 hasta 100°C, especialmente de 30 hasta 80°C. Convenientemente se alimenta la zona de refrigeración, bajo las condiciones mencionadas, con tanto líquido de refrigeración mencionado de manera que solo una parte del líquido de refrigeración se evapore y de esta manera las superfi-
- 20.
- 25.
- 30.



cies intercambisadoras de calor estén siempre humectadas. La mezcla de medio de refrigeración líquido y medio de refrigeración gaseoso que sale del sistema de refrigeración se enfría y se recicla.

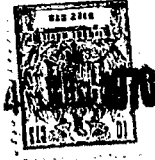
5. El procedimiento de la presente invención se realiza, por ejemplo, alimentando en un reactor de alta presión dispuesto perpendicularmente, que preferentemente estará dotado de elementos montados en su interior para la mejor mezcla, los participantes en la reacción a través de una tobera. En la industria se efectúa la reacción, por ejemplo, en zonas de reacción de 0,2 hasta 100 m³, especialmente en zonas de reacción de 10 hasta 60 m³ bajo mantenimiento de una proporción entre longitud y diámetro de 1 hasta 20 : 1. La reacción se efectúa bajo las condiciones de presión y temperatura indicadas. La mezcla de reacción se libera después de la destensión, según procedimiento conocido, del cobalto y se descompone en los distintos componentes individuales.
- 10.
- 15.

20. Los aldehidos y alcoholes obtenidos según el procedimiento de la presente invención son adecuados como disolventes y para la obtención de plastificantes para polímeros.

EJEMPLO 1

25. En un reactor de alta presión, vertical, de 16,7 m³ de capacidad, 18 m de longitud y 1,2 m de diámetro, que para la mejor mezcla contiene un tubo de circulación, se introducen desde abajo, a través de una tobera de materiales múltiples, por hora 8600 kg de propileno, 11000 m³N de monóxido de carbono e hidrógeno, en una proporción de 1:1,180 y 1500 l de solución acuosa de
- 30.

382160



5. acetato de cobalto que tiene un contenido en cobalto de un 1,0 % en peso. A través del sistema de refrigeración del reactor con una superficie promedio de refrigeración de 190 m^2 se conducen por hora 120 m^3 de metanol, evaporándose una parte del metanol. El metanol entrante tiene una temperatura de 80°C y la mezcla de líquido-vapor que sale de los tubos de refrigeración una temperatura de 108°C . La temperatura de salida se gradua manteniendo una presión de 3,4 atmósferas de sobrepresión.
10. La mezcla de líquido-vapor se enfría a 80°C y se recicla al sistema de refrigeración del reactor. Al enfriar se condensa el vapor de metanol. Dentro del reactor de alta presión se mantiene una presión de 270 atmósferas y una temperatura de 157°C . Se obtienen por hora 14200 kg de una mezcla de reacción (calculado anhidro) que contienen
15. 63 % en peso de n-butiraldehído, 18 % en peso de isobutiraldehído, 10 % en peso de n-butanol, 5 % en peso de isobutanol y 4 % en peso de residuo.

EJEMPLO 2

20. En un reactor vertical de alta presión de $16,7 \text{ m}^3$ de capacidad, 18 m de longitud y 1,2 m de diámetro, que para la mejor mezcla íntima contiene un tubo de circulación, se alimentan desde abajo, a través de una tobera de materiales múltiples, por hora 5800 kg de
25. propileno, $7400 \text{ m}^3\text{N}$ de monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción de 1:1,180 y 790 litros de solución acuosa de acetato de cobalto que tiene un contenido en cobalto de un 1,0 % en peso. A través del sistema de refrigeración del reactor, con una superficie de refrigeración promedio de 190 m^2 , se conducen por hora 120 m^3
- 30.

382160₂₄



- 9 -

- de metanol, con lo que una parte del metanol se evapora. El metanol entrante tiene una temperatura de 99°C y la mezcla de líquido-vapor que sale de los tubos de refrigeración una temperatura de 122°C. La temperatura de salida se gradua mediante mantenimiento de una presión de 5,3 atmósferas sobrepresión. La mezcla de líquido-vapor, que sale, se enfría a 99° y se recicla al sistema de refrigeración del reactor. Al enfriar se condensa el vapor de metanol. Dentro del reactor de alta presión se mantiene una presión de 270 atmósferas y una temperatura de 152°C. Se obtienen por hora 9600 kg de una mezcla de reacción líquida (calculado anhidro) que contiene 65 % en peso de m-butiro-aldehído, 18 % en peso de isobutircaldehído, 3% en peso de n-butanol, 4 % en peso de isobutanol y 5% en peso de residuo.

Ejemplo comparativo.

- En un reactor de alta presión descrito en el ejemplo 1 se introducen desde abajo, a través de una tobera para materiales múltiples, por hora 4800 kg de propileno, 6200 m³N de monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción de 1:1,180 y 570 litros de solución acuosa de acetato de cobalto que tiene un contenido en cobalto de un 1,0 % en peso. A través del sistema de refrigeración del reactor, con una superficie de refrigeración promedio de 190 m², se conducen por hora 120 m³ de agua con lo que una parte del agua se evapora. El agua que se alimenta tiene una temperatura de 99°C y la mezcla de líquido-vapor que sale de los tubos de refrigeración una temperatura de 122°C. La temperatura de salida se gradua manteniendo una presión de 1,1 atmósferas de sobrepresión. La mezcla de líquido-vapor que sale se

**POOR
QUALITY**

382160



- 10 -

enfria a 99°C y se recicla al sistema de refrigeración del reactor. Al enfriar se condensa el vapor de agua.

5. Dentro del reactor de alta presión se mantiene una presión de 270 atmósferas y una temperatura de 152°C. Se obtienen por hora 7900 kg de una mezcla de reacción líquida (calculada anhidro) que contienen un 62 % en peso de n-butiroaldehído, un 17 % en peso de isobutiroaldehído, un 9 % en peso de n-butanol un 5 % en peso de iso-butanol y un 7 % en peso de residuo.
- 10.

N O T A

15. Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 corresponde a una solicitud presentada en Alemania con el número P 19 38 104.5 de 26 julio 1.969 , acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre:
- 20.

25. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS Y ALCOHOLES; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la obtención de aldehídos y alcoholes, según el procedimiento oxo, por reacción de compuestos olefinicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de compuestos de cobalto-carbonilo, a temperaturas elevadas y a



presión elevada, y refrigeración de la zona de reacción con líquidos orgánicos, caracterizado porque la zona de reacción se enfría con alcanoles con 1 a 4 átomos de carbono o sus mezclas con agua.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como productos de partida se emplean olefinas con 2 a 5 átomos de carbono.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la zona de reacción se enfría con metanol en mezcla con agua.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la zona de reacción se enfría con metanol.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por la presión se influye el punto de ebullición del líquido de manera que se mantenga un punto de ebullición de 80 a 130°C.

20. 6.- Procedimiento para la obtención de aldehídos y alcoholes; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Este Memoria conste de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 JUL. 1970

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AG. LEINZWEIHERN G. M. B. H.

A. GOMEZ ACEBO Y MOLINA
Por el Firmador F. Hernández Ruiz