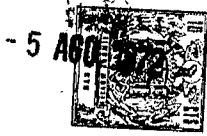


405581



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 27646/27969.

405581

Int. Cl.ª: <u>C07C</u>

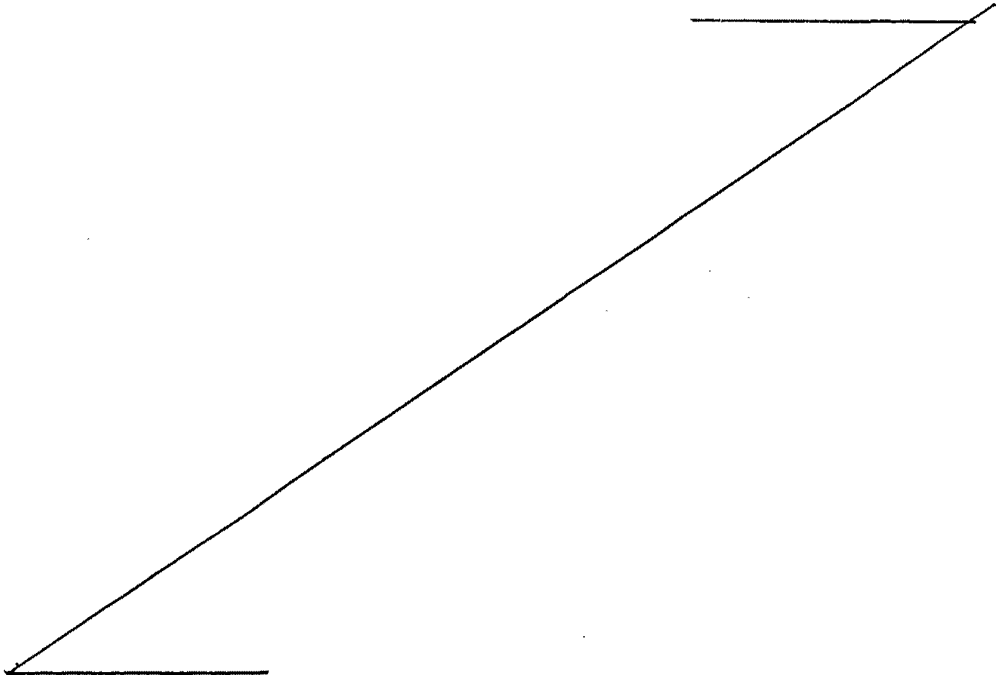
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS

Solicitante

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



M-2

**POOR
QUALITY**

405581

- 2 -



El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de aldehidos, principalmente de cadena recta, por hidroformilación de olefinas.

5. Un procedimiento generalmente introducido en la industria para la obtención de aldehidos consiste en la hidroformilación de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de complejos de cobalto-carbonilo. Normalmente a la oxosíntesis se agrega el metal catalíticamente activo en forma de una de sus sales, por ejemplo, como una solución acuosa de acetato de cobalto. El complejo de cobalto-carbonilo catalíticamente activo se forma entonces durante la oxosíntesis, bajo las condiciones de reacción. En la hidroformilación se forman, sin embargo, cantidades considerables de aldehidos ramificados indeseados. Por esta razón ya se ha intentado dirigir la hidroformilación de olefinas empleando simultáneamente complejos de cobalto-carbonilo que están modificados con fosfinas orgánicas (véase DAS 1.186.455) de manera que se formen principalmente productos de oxo-reacción de cadena recta. Este procedimiento tiene, sin embargo, la desventaja de que las fosfinas a emplear simultáneamente a causa de pequeñas trazas de oxígeno, que son muy difíciles de evitar, se inactivan rápidamente. Además el procedimiento mencionado tiene la desventaja de que los catalizadores modificados con fosfina, sólo se recuperan bajo grandes gastos y con pérdidas. Por esta razón el procedimiento mencionado, aunque se conoce desde hace tiempo, no se ha podido imponer generalmente en la industria.

30. Otro problema que surge en el empleo de soluciones acuosas de sales de cobalto, es el hecho de que en la hidroformilación se presenta un sistema bifásico, con lo cual el hidró-

405581

- 3 -



- geno-cobalto-carbonilo verdaderamente activo no se forma con suficiente rapidez, por lo que se ha de vencer una inhibición. Es conocido (véase la patente alemana 946.621) el evitar las dificultades que resultan de la bifasidad en la hidroformilación de olefinas con soluciones acuosas de sal de cobalto, -
5. trabajando en un tubo de alta presión con cuerpos de relleno, en el que desde arriba se introduce la solución acuosa de sal de cobalto y desde abajo el gas de síntesis y la olefina líquida, a la vez que mediante extracción de la solución acuosa del catalizador por el fondo del reactor, se cuida de que
10. en su extremo inferior no se enriquezca la fase acuosa. El procedimiento tiene la desventaja de exigir temperaturas relativamente altas para producir cantidades suficientes de hidrógeno-cobalto-carbonilo. Otro procedimiento conocido (véase -
15. la patente alemana 948.150) que emplea soluciones acuosas de sal de cobalto, consiste en carbonilar previamente a temperaturas elevadas las soluciones acuosas de sal de cobalto en presencia de una olefina y en hidroformilar a 180° C la olefina obtenida después de separar el carbonilo de la solución
20. acuosa. Independientemente de que para la primera etapa no se eliminan las dificultades arriba indicadas, el procedimiento tiene además la desventaja de que no se enriquece suficiente cobalto-carbonilo en la olefina. Esto tiene como consecuencia que la hidroformilación se ha de realizar a temperaturas más elevadas.
- 25.

Existía por lo tanto el cometido técnico de realizar empleando soluciones acuosas de sales de cobalto, la hidroformilación de manera que bajo mantenimiento de un alto grado de transformación referido a las olefinas, se produjesen principalmente aldehidos de cadena recta.

30.



- Se ha descubierto que se obtienen principalmente aldehidos de cadena recta por hidroformilación de compuestos olefinicamente insaturados, con 2 o 20 átomos de carbono, -- con monóxido de carbono e hidrógeno, a temperatura elevada -- y bajo presión elevada, en presencia de complejos de cobalto-carbonilo que se obtuvieron antes de la hidroformilación, a partir de soluciones acuosas de sal de cobalto, en forma más ventajosa que hasta ahora, si en una primera etapa las soluciones acuosas de sal de cobalto se tratan con monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 50 a 200° C y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas en presencia de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos que están cargados con cobalto-carbonilo, la solución así obtenida de hidrógeno-cobalto-carbonilo y la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno sin expansionar, se extrae en una segunda etapa a temperaturas de 20 a 100° C y bajo presiones de 100 a 400 -- atmósferas con hidrocarburos saturados o los compuestos olefinicamente insaturados solubles, empleados para la hidroformilación, siempre que sean solubles en agua y bajo las condiciones empleadas sean líquidos, o productos de oxo-reacción insolubles en agua o productos de oxo-reacción hidrogenados, la fase acuosa se separa y la fase orgánica que contiene los complejos de cobalto-carbonilo así obtenida y la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno se introduce en una tercera etapa y allí, después de alimentar compuestos olefinicamente insaturados, siempre que estos no sean o sólo parcialmente -- empleados para la extracción en la etapa anterior, se efectúa la hidroformilación a temperaturas de 70 a 170° C y presiones de 100 a 400 atmósferas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que sin



- el empleo simultáneo de complejos de fosfina oxidables y de difícil regeneración, se logran obtener aldehidos principalmente de cadena recta con un elevado rendimiento en olefinas. Además, el nuevo procedimiento tiene la ventaja de que se re
5. prime la formación de alcoholes y casi exclusivamente se obtienen aldehidos. Además, el procedimiento tiene la ventaja de que en la recuperación del cobalto, la solución acuosa de sal de cobalto que se obtiene sin ningún tratamiento previo, por ejemplo, concentración, se puede emplear de nuevo directamente como solución de sal de cobalto para la obtención del catalizador. Finalmente, el nuevo procedimiento tiene la ventaja de que mediante la cantidad de la solución acuosa de --
10. sal de cobalto alimentada se puede regular en forma sencilla la cantidad del hidrógeno-cobalto-carbonilo alimentado a la
15. oxo-reacción sin que forzosamente se hayan de alimentar mayores cantidades de disolvente, tales como agua, a la oxo-reacción. En una primera etapa se tratan las soluciones acuosas de sal de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno, a temperaturas de 50 a 200° C y bajo presiones de 100 a 400 atmós
20. feras, en presencia de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos. Preferentemente, se emplean como sales de cobalto, las sales de ácido graso que son solubles en agua, especialmente los formatos, acetatos, propionatos y butiratos. Se han acreditado especialmente el formato y acetato de cobalto. Convenientemente se parte de soluciones que -
25. contienen 0'5 a 3% en peso de cobalto, calculado como metal, especialmente 1 a 2% en peso de cobalto, en forma de las sales mencionadas. Por lo general, la mezcla de gas mencionada contiene monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción -
30. en volumen de 4 : 1 a 1 : 4, especialmente en una proporción

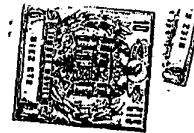
405581

- 6 -



en volumen de 2 : 1 a 1 : 2. Ventajosamente, la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno se emplea en exceso, por ejemplo, en una cantidad de hasta cinco veces la estequiométrica. Es posible emplear toda la cantidad de monóxido de carbono e hidrógeno necesaria para la hidroformilación en la primera etapa o bien una cantidad parcial, por ejemplo, un 50 a 80% de la cantidad necesaria para la hidroformilación.

5. El tratamiento en la primera etapa se efectúa en presencia de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos. Clases de carbón activo adecuadas son, por ejemplo, el carbón de turba, el carbón animal y el carbón de azúcar. Ha demostrado ser especialmente adecuado el carbón de turba. Resinas intercambiadoras de iones básicos adecuadas son aquellas que contienen grupos amino primarios, secundarios o terciarios. Tienen especial importancia las resinas intercambiadoras de iones a base de poliestireno, que contienen grupos amino terciarios o grupos amino cuaternarios en forma de base. Son especialmente adecuados los intercambiadores de iones débil hasta fuertemente básicos, por ejemplo, Amberlit IR 45, Dowex 4. Tienen especial importancia técnica los tipos macrorreticulares, tales como Amberlyst A 21, Lewatit MP 62, Lewatit MP 64, Imac A 20, Cerolite G, Amberlit IRA 93, Amberlyst A 26. El carbón activo las zeolitas o los intercambiadores de iones básicos estarán cargados convenientemente hasta su saturación con cobalto-carbonilo. Esto se logra generalmente conduciendo soluciones acuosas de sales de cobalto, junto con la mencionada mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, bajo las condiciones de reacción mencionadas, sobre el carbón activo, las zeolitas o los intercambiadores de iones básicos, hasta su saturación, es decir, hasta

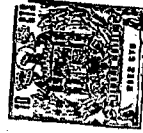


que a la salida se comprueba analíticamente cobalto-carbonilo o hidrógeno-cobalto-carbonilo.

5. En el caso de emplear carbón activo o zeolitas - se han acreditado temperaturas de 100 a 160° C como especialmente favorables. Por otra parte, al emplear intercambiadores de iones básicos se recomienda mantener unas temperaturas de 100 a 120° C. Han demostrado ser especialmente favorables -- las presiones de 200 a 300 atmósferas. Por lo general se efectúa el tratamiento en una llamada zona de tratamiento que --
10. convenientemente tiene una relación de longitud: diámetro de 5 a 50 : 1. Se mantiene preferentemente una carga de 1'5 a - 50 g de metal, en forma de las sales mencionadas, por hora, por cada Kg de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos.
15. La solución acuosa conteniendo las sales de cobalto y el hidrógeno-cobalto-carbonilo así obtenida, y la -- mezcla mencionada de monóxido de carbono e hidrógeno, se conduce sin retirar la presión, a una segunda etapa y allí se -- extrae en contracorriente, a temperaturas de 20 a 100° C, es
20. pecialmente temperaturas de 40 a 80° C y bajo presiones de - 100 a 400 atmósferas, especialmente de 250 a 300 atmósferas, con hidrocarburos saturados o los compuestos olefínicamente insaturados hidrosolubles empleados para la hidroformilación, que son líquidos bajo las condiciones empleadas, o productos de oxoreacción insolubles en agua, o productos de oxo
25. reacción hidrogenados. La extracción se efectúa en forma sencilla en un tubo de presión rellenando con anillos Raschig, efectuándose simultáneamente una separación entre la fase -- orgánica y la fase acuosa. El contenido en cobalto de la fase
30. orgánica, que abandona la segunda fase, asciende por lo -

405581

- 8 -



general a 0'05 a 2% en peso, preferentemente a 0'1 a 0'8% en peso. El cobalto puede estar presente en la fase orgánica como cobalto-carbonilo, hidrógeno-cobalto-carbonilo y cobalto-tetracarbonilo acrílico.

5. Ha demostrado ser especialmente conveniente emplear para la extracción del catalizador, además de la olefina, los iso-componentes menos deseados como productos secundarios de punto de ebullición más alto.

10. Hidrocarburos saturados adecuados para la extracción son, por ejemplo, las parafinas con 3 a 20 átomos de carbono, tales como propano, butanos o fracciones de destilación C₈ a C₁₀, C₁₀ a C₁₂, C₁₆ a C₁₈ además cicloalcanos con 6 a 12 átomos de carbono, especialmente ciclohexano, así como hidrocarburos aromáticos con 6 a 8 átomos de carbono, tales como benceno, tolueno, xilenos o etilbenceno. Productos de oxo-reacción preferentes son los aldehidos hidrosolubles o las mezclas de aldehidos y alcoholes con 4 a 20 átomos de carbono, tal y como se obtienen en la hidroformilación.
15. Productos de oxo-reacción hidrogenados preferentes, son los alcoholes hidrosolubles con 4 a 20 átomos de carbono o sus residuos de destilación, que se obtienen después de la separación por destilación de los alcoholes mencionados. Estos contienen esencialmente los mencionados alcoholes, así como sus acetales y ésteres con ácidos grasos.
- 20.

25. Para la extracción son también adecuados los compuestos olefinicamente insaturados empleados para la hidroformilación descritos a continuación, siempre que sean insolubles en agua y líquidos bajo las condiciones empleadas. En la hidroformilación con olefinas de 3 a 20 átomos de carbono ha demostrado ser especialmente conveniente emplear éstos pa
- 30.



ra la extracción. Para la extracción es posible emplear solo una cantidad parcial de los mismos, por ejemplo, un 20 a 100% de la cantidad empleada para la hidroformilación.

- Preferentemente, se emplean para la hidroformilación, como compuestos de partida, compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, olefinicamente insaturados, con hasta 20 átomos de carbono. Los compuestos olefinicamente insaturados preferentes pueden contener como sustituyentes varios enlaces dobles, por ejemplo dos enlaces dobles no conjugados o sustituyentes inertes bajo las condiciones de reacción, tales como grupos hidroxilo, grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carboxilo o grupos carbalcoxi con 2 a 9 átomos de carbono, además grupos aciloxi que se derivan de ácidos grasos, ácidos cicloalcanocarboxílicos o ácidos aromáticos con hasta 16 átomos de carbono.

- Con especial preferencia se emplean olefinas con 2 a 20 átomos de carbono, especialmente las olefinas de cadena recta con enlace doble en la posición final. Compuestos olefinicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, propileno, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, mezclas de olefinas, tal y como se obtienen al disociar ceras o en la polimerización de etileno, ciclohexeno, estireno, ácido oléico, acrilato de butilo o alilbutiléter, ácido penten-(4)-carboxílico-(1).

- Con especial preferencia se procede separando la solución acuosa que contiene las sales de cobalto y el hidrógeno-cobalto-carbonilo, obtenida en la primera etapa, de la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno y en la segunda etapa se extrae a temperaturas de 20 a 60° C, bajo presión atmosférica o presión más elevada, bajo empleo de monóxido de carbono, con compuestos olefinicamente insaturados, que son lí-

405581

- 10 -



quidos bajo las condiciones de la extracción y que se pre-
sentan en forma insoluble en agua.

Esta última forma de trabajo se realiza de la mane-
ra siguiente:

5. La solución acuosa que contiene las sales de co-
balto e hidrógeno-cobalto-carbonilo, obtenida en la primera -
etapa, se separa de la mezcla de monóxido de carbono e hidró-
geno. Esto se puede efectuar ya en la primera etapa o en la -
forma usual, por ejemplo, en un separado de alta presión. La
10. mezcla mencionada que viene de la primera etapa, de CO, H₂ y
reducidas cantidades de hidrógeno-cobalto-carbonilo, se ali-
menta convenientemente al reactor de hidroformilación (etapa 3).
La solución acuosa mencionada se alimenta sola a una segunda
etapa y allí se extrae a temperaturas de 20 a 60° C bajo pre-
15. sión atmosférica o presión más elevada, por ejemplo, hasta --
100 atmósferas, con compuestos olefínicamente insaturados en
forma insoluble en agua que son líquidos bajo las condiciones
empleadas.
Compuestos olefínicamente insaturados adecuados -
20. son, por ejemplo, las olefinas con 2 a 20 átomos de carbono,
además los ésteres de alquilo C₁ a C₄ de ácidos grasos insa-
turados con 3 a 18 átomos de carbono, además, los ácidos gra-
sos insaturados, o nitrilos, o ésteres de vinilo y ésteres de
alilo de ácidos grasos con 2 a 8 átomos de carbono. Agentes -
25. de extracción adecuados son, por ejemplo, penteno, hexeno, oc-
teno, fracciones de olefina C₈ a C₁₀ o C₁₁ a C₁₄, además, ---
acrilato de etilo, acrilato de butilo, crotonato de etilo, --
propionato de vinilo, acetato de alilo, ácido acrílico y acri-
lonitrilo.
30. También es posible mezclar con los compuestos ole



5. olefinicamente insaturados hasta un 90% de hidrocarburos, tales como parafinas, cicloparafinas o hidrocarburos aromáticos -- que sean líquidos bajo las condiciones de reacción, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano u octano. Este modo de trabajo es indicado cuando los compuestos olefinicamente insaturados empleados son solubles en agua; se transforman -- de esta manera en su forma hidroinsoluble.

10. La extracción se efectúa empleando monóxido de -- carbono o un gas rico en monóxido de carbono que ventajosa-- mente obtenga como mínimo 70 vol-% de monóxido de carbono -- junto con sustancias inertes tales como hidrógeno, nitrógeno o argón. Ventajosamente se emplean, por litro de la solución acuosa que contiene las sales de cobalto o hidrógeno-cobalto carbonilo a extraer, de 2 a 20 litros de monóxido de carbono o de la mezcla de gas mencionada.

15. Es posible efectuar la extracción en todos los -- dispositivos introducidos en la industria para una extracción sin presión o una extracción bajo presión elevada. Son ade-- cuados, por ejemplo, las calderas mezcladoras dotadas de agi-- tación intensa, especialmente ventajosas son las columnas de extracción en contracorriente con cuerpos de relleno, por -- ejemplo, anillos Raschig, anillos Pall o bolas de cristal, o los dispositivos que trabajan según el principio mixer-sett-
20. ler. Al emplear columnas de extracción en contracorriente, se logran los mejores resultados cuando la fase acuosa está pre--
25. sente en la columna como fase continua. Ventajosamente se -- emplean, por litro de solución acuosa que contiene sales de cobalto e hidrógeno-cobalto-carbonilo, de 0'5 a 5 litros de compuestos olefinicamente insaturados, como agente de extrac--
30. ción. El contenido en cobalto de la fase orgánica, que aban-

405581

- 12 -



5. dona la segunda etapa, asciende por lo general a 0'05 hasta 2% en peso. Se entiende que en la extracción se realiza una separación en una fase orgánica y una fase acuosa. Convenientemente se separa aquí también el monóxido de carbono o el gas rico en monóxido de carbono empleado al mismo tiempo.

10. La fase orgánica que contiene los complejos de cobalto-carbonilo así obtenida y la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, o la fase orgánica solo, se trasladan a una tercera etapa y allí, después de alimentar compuestos olefinicamente insaturados, si estos no se emplearon o solo una parte de los mismos para la extracción en la etapa anterior, se hidroformila a temperaturas de 70 a 170° C y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas. Se han acreditado especialmente las temperaturas de 80 a 130° C y las presiones de 200 a 300 atmósferas. Si la cantidad total de monóxido de carbono e hidrógeno necesaria para la hidroformilación no se alimentó ya en la primera etapa, se completan las cantidades aún necesarias en la tercera etapa de manera que por mol de olefina se disponga como mínimo de la cantidad estequiométricamente necesaria de monóxido de carbono e hidrógeno, preferentemente sin embargo de un exceso de hasta 100mol-%. Se entiende que en la ejecución preferente de la etapa de extracción (etapa 2) se ha de introducir toda la cantidad de monóxido de carbono e hidrógeno.

25. La mezcla de hidroformilación que abandona la tercera etapa se expande ventajosamente hasta 1 - 10 atmósferas y se trata, por ejemplo, a temperaturas de 80 a 160° C, preferentemente 105 a 150° C con gases que contengan oxígeno molecular, especialmente aire, como mínimo en cantidades estequiométricas, referido al cobalto, así como una so

30.



5. lución de sal de cobalto acuosa, ligeramente ácida al 0'5 -- 3% en peso. Preferentemente se emplea la fase acuosa que se obtiene en la segunda etapa que aún contiene 0'1 a 0'8% en peso de cobalto en forma de las sales allí mencionadas y ésta se mezcla con solución de sal de cobalto de la descobaltización y de esta manera se obtiene una fase acuosa con un contenido en cobalto de 1 a 3% en peso. Por los ácidos contenidos en la mezcla de hidroformilación, se ajusta automáticamente un pH preferente de 3'5 a 4'5. Ventajosamente, se emplea, por Kg de mezcla de hidroformilación, 3 a 30 l-N de aire o 0'5 a 2l de la mencionada solución acuosa de sal de cobalto.

15. Convenientemente, se conduce en circuito la solución de sal de cobalto para que el contenido en cobalto se enriquezca a 1 a 3% en peso, después se extrae en forma continua la solución enriquecida de acetato de cobalto y se sustituye en esta medida por la fase acuosa de la segunda etapa. La solución de sal de cobalto ahora enriquecida con sales de cobalto extraída, se recicla ventajosamente a la primera etapa y allí se emplea como solución de partida. La duración del tratamiento asciende ventajosamente a 0'5 - 5 minutos. La fase orgánica se elabora después de separar la fase gaseosa, según métodos conocidos, por ejemplo, por destilación -- o se pasa directamente a la etapa de hidrogenación bajo formación de los alcoholes correspondientes.

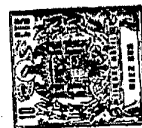
20. Los aldehidos, que se obtienen según el procedimiento de la invención, son adecuados para la obtención de alcoholes, especialmente aquellos destinados para agentes de lavado o reblandecedores, además, para la obtención de --

25. ácidos carboxílicos y de aminas.

30.

405581

- 14 -



El procedimiento se explica a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

5. En un tubo de alta presión de 0'5 litros de capacidad y 30 mm de diámetro, que se ha llenado con 180 g de carbón de turba AKT IV, granulometría 3'4 a 4'5 mm, se dosifican desde abajo, por hora, 20 cc de una solución acuosa de acetato de cobalto conteniendo un 2% en peso de cobalto. Además se introducen 120 litros de una mezcla equimolar de monóxido de carbono e hidrógeno. Se mantiene una temperatura de 140° C y una presión de 280 atmósferas de sobrepresión. La solución que sale por la cabeza contiene un 0'4% en peso de cobalto divalente y un 1'6% en peso de cobalto como hidrógeno-cobalto-carbonilo. Esta solución se conduce junto con la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno que sale, desde arriba en un segundo tubo de alta presión de 0'3 litros de capacidad y 30 mm de diámetro que se ha llenado con anillos Raschig. Desde abajo se conducen, por hora, 80 cc de octano (aprox. 1'3 de octano). La extracción se efectúa a temperatura ambiente y a una presión de 280 atmósferas. El octano que sale por la cabeza de la zona de extracción contiene un 0'46% en peso de cobalto como complejo de cobalto-carbonilo. Este se conduce junto con la fase gaseosa a un tubo de alta presión de 0'25 litros de capacidad y allí se realiza la hidrometilación a 100° C y una presión de 280 atmósferas. El producto de reacción obtenido se trata a 100° C con 1 litro de aire y 120 cc de solución acuosa de acetato de cobalto y ácido acético, conteniendo aproximadamente un 1'8% en peso de cobalto, para retirar el cobalto. Esta solución acuosa de sal de cobalto, se obtiene mezclando la fase acuosa, que proviene
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ne de la extracción (etapa 2) (20 cc), con 100 cc de una solución de acetato de cobalto conteniendo un 2% en peso de cobalto.

5. La fase acuosa que se obtiene de la descobaltización, que ahora contiene de nuevo aproximadamente un 2% en peso de cobalto, se divide; 20 cc se reciclan a la etapa I y unos 100 cc se mezclan, como arriba se ha descrito, con la fase acuosa retenida en la etapa II (extracción) y se vuelve a emplear para la descobaltización.

10. La fase orgánica (73 g por hora, con un índice de refracción de 1'4233) que proviene de la descobaltización se analiza cromatográficamente. Esta contiene 15'5% de octeno, 1'4% de octano, 17'5% de i-nonanal, 55'5% de n-nonanal, 2'2% de nonanoles y 40% de formiatos de nonilo. La proporción en productos de hidroformilación de cadena recta asciende a un 76%.

15. Ejemplo 2

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, en la segunda etapa se mantiene, sin embargo, una temperatura de 50° C. El octeno así obtenido tiene entonces un contenido en cobalto de un 0'50% en peso. Además se mantiene en la etapa III en la hidroformilación una temperatura de 90° C. Después de elaborar en forma análoga se obtiene un producto de hidroformilación con una proporción en compuestos de cadena recta de un 78%.

25. Ejemplo 3

30. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero se emplea, sin embargo, una mezcla de olefinas C₈-C₁₀ industrial, con un contenido de un 78% de olefinas sin ramificar en posición final y un 3% de olefinas sin ramificar en



405581

posición central. La fase orgánica que abandona el extractor contiene un 0'48% de cobalto. En la etapa III se mantiene -- una temperatura de 100° C. Trabajando en forma análoga se ob tiene un producto de hidroformilación con una proporción nor mal de un 71'2% .

5.

Ejemplo 4

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 2, pero se emplea, sin embargo, una mezcla de olefinas C₈ a C₁₀ industrial. la mezcla de olefinas que abandona la etapa de - extracción tiene un contenido en cobalto de un 0'61% en peso. Trabajando por lo demás en forma análoga, se obtiene, según la determinación cromatográfica de gas, un producto de hidro formilación con una proporción normal de un 74'5%.

10.

Ejemplo 5

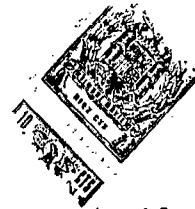
A través del tubo de alta presión descrito en el ejemplo 1, se dosifican, desde abajo, por hora, 70 cc de una solución acuosa de formiato de cobalto conteniendo 1% en pe so de cobalto. Además, se introducen unos 250 l-N de una mez cla equimolar de monóxido de carbono e hidrógeno. Se mantie ne una temperatura de 120° C y una presión de 280 atmósferas. La solución que abandona el reactor se introduce con el gas, desde arriba, en un segundo tubo de alta presión de 0'3 li-- tros de capacidad y 30 mm de diámetro que se ha llenado con anillos Raschig. Desde abajo, se dosifican, por hora, 328 cc (unos 171 g) de propileno líquido. La extracción se efectúa a temperatura ambiente y 280 atmósferas. La olefina cargada de catalizador, que sale por la parte superior, se vuelve a introducir junto con la fase gaseosa en un tubo de alta pre sión de 0'65 litros de capacidad y allí se realiza la hidro formilación a 120° C y a una presión de 280 atmósferas. Se -

15.

20.

25.

30.



5. obtienen, por hora, 230 g de un producto con un contenido en cobalto de un 0'22%. Se trata a 100° C y 6 atmósferas con -- 1'6 l-N de aire y 350 cc de solución de formiato de cobalto conteniendo un 0'85% en peso de cobalto, a un pH de 3'8, para retirar el cobalto de la fase orgánica. Esta solución de formiato de cobalto se obtiene como se ha descrito en el ejemplo 1, mediante mezcla de la solución acuosa que viene de la etapa II, la extracción, conteniendo un 0'29% en peso de cobalto, con 280 cc de una solución al 1'0% en peso de sal de cobalto de la descobaltización. Los restantes 70 cc de solución acuosa de formiato de cobalto de la descobaltización -- con un 1% de cobalto retornan de nuevo a la etapa I.
- 10.

15. El análisis cromatográfico de gas del producto de salida orgánico libre de cobalto dió un 71'2% de aldehido n-butírico, 1'2% de butanoles, 5'7% de formiatos de butilo y 3'9% de componentes de punto de ebullición más elevado. La proporción normal en el aldehido formado asciende por lo tanto a un 78%.

Ejemplo 6

20. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 5. En el tubo de extracción (etapa 2) llenando con anillos Raschig se dosifican además de 3'3 cc de propileno, también 50 cc de aldehido i-butírico.

25. Se obtienen, por hora, 260 g de producto orgánico con un contenido en cobalto de 0'2% en peso. El análisis cromatográfico de gas del producto de hidroformilación dió -- un 60'7% en peso de aldehido n-butírico, 27'7% en peso de aldehido i-butírico, 1'5% en peso de butanoles, 4'9% en peso de formiatos de butilo y un 5'2% en peso de componentes de --
30. punto de ebullición más alto. Después de retirar el aldehido



llevado a la extracción y sin tener en consideración de que también se transforma parcialmente (a alcohol, residuo) se calcula para el aldehído butírico formado de nuevo una proporción normal de un 83'5%. El modo de trabajo preferente para la extracción conforme a la etapa 2 se muestra en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 7

En un matraz se dosifican, por hora, 400 cc de una solución acuosa de acetato de cobalto previamente carbonilada, que contiene 0'33% en peso de cobalto (II), 0'60% en peso de cobalto como hidrógeno-cobalto-carbonilo y 1.200 cc de fracción de olefina C₈-C₁₀, cuidándose de una mezcla intensa. El matraz está dotado de un reboso lateral, de manera que el volumen de la mezcla ascienda a unos 400 cc. Se mantiene una temperatura de 50° C. A través del contenido del matraz se conducen por hora 10 l-N de monóxido de carbono. La mezcla que abandona el matraz se separa en un recipiente de tranquilización en dos fases. La fase orgánica se separa y contiene un 0'24% en peso de cobalto como complejo de cobalto-carbonilo, mientras la fase acuosa contiene un 0'33% en peso de cobalto (II) y 0'09% en peso de cobalto como hidrógeno-cobalto-carbonilo. Se extraen por lo tanto un 85% del cobalto extraíble.

Ejemplo comparativo I

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, a través de la mezcla a extraer se conduce sin embargo una mezcla equimolecular de monóxido de carbono e hidrógeno. Después de separar las fases, la fase orgánica contiene un 0'22% en peso de cobalto como complejo de cobalto-carbonilo, mientras que la fase acuosa contiene un 0'46% en peso de cobal-



to (II) y un 0'02% en peso de cobalto como hidrógeno-cobalto carbonilo. Se aprecia que se presenta una fuerte transferencia de hidrógeno-cobalto-carbonilo en cobalto (II).

Ejemplo comparativo II

5. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero para la extracción se emplea éter de petróleo en lugar de la fracción de olefina. Después de separar la fase orgánica, ésta contiene un 0'08% en peso de cobalto como complejo de cobalto-carbonilo, mientras que la fase acuosa contiene un 0'33% en peso de cobalto (II) y un 0'44% en peso de cobalto como hidrógeno-cobalto-carbonilo. Se extrae solamente un 37% del cobalto extraíble.

Ejemplo 8

15. En el dispositivo descrito en el ejemplo 1, se bombean, por hora, 400 cc de solución acuosa de acetato de cobalto previamente carbonilada, que contiene un 0'30% en peso de cobalto (II) y un 0'65% en peso de cobalto como hidrógeno-cobalto-carbonilo y 750 cc de una mezcla de nueve partes en volumen de benceno y 1 parte en volumen de acrilato de metilo y se mezcla íntimamente. Después de la extracción y separación de las fases, la fase acuosa contiene un 0'31% en peso de cobalto (II) y no se puede demostrar ningún hidrógeno-cobalto-carbonilo, mientras que la fase orgánica contiene un 0'34% en peso de cobalto como complejo de cobalto-carbonilo. El desarrollo de la extracción es prácticamente cuantitativo.

Ejemplo 9

20. En un tubo de 80 cm de longitud y un diámetro de 3 cm, que está cargado de bolas de vidrio de 3 mm de diámetro y que a través de un envolvente calefactor se calien

405581

- 20 -



5. ta a 50° C, se introduce desde abajo, por hora, 10 l-N de monóxido de carbono, mientras que desde arriba se bombean, en forma continua, 300 cc de una solución acuosa de acetato de cobalto previamente carbonilado, que contiene un 0'33% en peso de cobalto (II) y un 0'58% en peso de cobalto como hidrógeno-cobalto-carbonilo, y desde abajo 900 cc de octeno-1. El octeno-1 que sale del tubo contiene un 0'26% en peso de cobalto como complejo de cobalto-carbonilo, mientras que la fase acuosa extraída contiene un 0'36% en peso de cobalto (II) y un 0'06% en peso de cobalto como hidrógeno-cobalto-carbonilo. Se extrae un 83% del hidrógeno-cobalto-carbonilo extraíble.

- 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con los números y fechas siguientes: P 21 -
20. 39 630.5 de 7 de agosto de 1.971 y P 22 06 252.8 de 10 de febrero de 1.972. 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 patente de invención por 20 años, sobre: PRO
25. CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS, caracterizándose por lo siguiente:

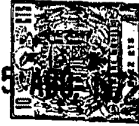
30. 1.- Procedimiento para la obtención de aldehidos, preferentemente de cadena recta, por hidroformilación de compuestos olefínicamente insaturados con 2 a 20 átomos de carbono, con monóxido de carbono e hidrógeno, a temperatura ele



- vada y bajo presión elevada, en presencia de complejos de cobalto-carbonilo, que se obtuvieron, antes de la hidroformilación, a partir de soluciones acuosas de sal de cobalto; caracterizado porque en la primera etapa, las soluciones acuosas de sal de cobalto se tratan con monóxido de carbono e hidrógeno, a temperaturas de 50 a 200° C y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas, en presencia de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos que están cargados con cobalto-carbonilo; la solución acuosa que contiene las sales de cobalto y el hidrógeno-cobalto-carbonilo y la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno sin expansionar, se extrae, en una segunda etapa, a temperaturas de 20 a 100° C y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas, con hidrocarburos saturados o los compuestos olefínicamente insaturados empleados para la hidroformilación, siempre que sean solubles en agua y líquidos bajo las condiciones empleadas, o productos de oxo-reacción insolubles en agua o productos de oxo-reacción hidrogenados; la fase acuosa se separa y la fase orgánica que contiene los complejos de cobalto-carbonilo así obtenida y la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, se introduce, en una tercera etapa, y allí, después de alimentar compuestos olefínicamente insaturados, siempre que estos no sean o solo parcialmente empleados para la extracción en la etapa anterior, se efectúa la hidroformilación a temperaturas de 70 a 170° C y presiones de 100 a 400 atmósferas.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, porque la solución acuosa que contiene las sales de cobalto e hidrógeno-cobalto-carbonilo, obtenida en la primera etapa, se separa de la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno y, en la segunda etapa, se extrae a temperaturas de

M



- 20 a 60° C bajo presión atmosférica o presión más elevada, em-
pleando monóxido de carbono o un gas rico en monóxido de car-
bono, con compuestos olefinicamente insaturados que bajo las
condiciones de extracción son líquidos y se presentan en for-
ma insoluble en agua.
5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y
2, caracterizado porque la mezcla de hidroformilación, que -
sale de la tercera etapa, se trata con una mezcla de la fase
acuosa obtenida en la segunda etapa y una solución de sal de
10. cobalto ácida, conducida en circuito, y con una cantidad co-
mo mínimo estequiométricamente necesaria de oxígeno molecular.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a
3, caracterizado porque la solución acuosa de sal de cobalto
enriquecida con sales de cobalto, obtenida después del trata-
15. miento de la mezcla de hidroformilación, se recicla a la pri-
mera etapa y allí se emplea como solución de partida.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a
4, caracterizado porque para la hidroformilación se emplean -
olefinas con 2 a 20 átomos de carbono.
20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a
5, caracterizado porque las olefinas a emplear para la hidro-
formilación con 2 a 20 átomos de carbono, se emplean total o
parcialmente antes, en la segunda etapa, para la extracción.
- 7.- Procedimiento para la obtención de aldehidos,
25. tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memo-
ria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

- 5 AGO. 1972

Madrid,

30.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGE-
SELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. Goeta Ferrández