



PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.:	c07c

O.S. 127 708

406577

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE MEZCLAS DE
HIDROFORMILACION.-

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

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la elaboración por destilación de mezclas de hidroformilación, que se han obtenido por reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura y presión elevadas en presencia de complejos carbonilos de

5.

406577

- 2 -

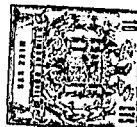


metales del grupo VIII del sistema periódico.

- De las mezclas de hidroformilación, que se obtienen en la hidroformilación de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de complejos carbonilo-metal, se obtienen los aldehidos y alcoholes, así producidos, generalmente por destilación. Como los complejos carbonilos contenidos en la mezcla de hidroformilación, sin embargo, son inestables en las condiciones de temperatura y de presión empleada, se deben eliminar estos antes en forma costosa. Sin embargo, si los complejos carbonilo-metal llegan a la destilación, estos se descomponen con separación de los correspondientes metales, lo que finalmente conduce a averías en el servicio. También al emplear complejos carbonilo-metal que han sido modificados con fosfinas se presentan las mismas dificultades, si bien los complejos carbonilo-metal modificados con fosfina son más estables. Además, al emplear los complejos carbonilo-metal mencionados en último lugar se presenta una dificultad adicional en la separación de los metales, antes de la destilación, debido a la presencia de las fosfinas empleadas simultáneamente. Según un procedimiento descrito en la patente US 3 278 612 se logra un aumento de la estabilidad de los complejos carbonilo-metal en la oxo-síntesis mediante la adición de compuestos alcalinos. Este modo de trabajo tiene, sin embargo, la desventaja de que, especialmente el emplear olefinas, inferiores, los aldehidos producidos incurren en una reacción aldol. Además, el alcalí se enriquece en forma continua cuando el residuo de destilación contenido en el catalizador se vuelve a emplear como solución de catalizador para la hidroformilación. Según otro procedimiento descrito en la publicación de la solicitud de patente alemana 1 212 953 es conocido que los comple-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

406577

- 3 -



5. jos de cobaltocarbonilo, modificados con fosfina, mediante la adición de ácidos carboxílicos en la oxo-síntesis tienen una mayor estabilidad. Esta estabilización no es sin embargo suficiente para evitar, en la elaboración de las mezclas de hidroformilación obtenidas por destilación, las segregaciones de metal en los dispositivos de destilación.
10. Se imponía por lo tanto el cometido técnico en la elaboración por destilación de las mezclas de hidroformilación, que contienen complejos carbonilo-metal modificados con fosfina, la realización de ésta de manera que no se presenten segregaciones de metal en los dispositivos de destilación y los residuos de destilación que contienen el metal catalizador se pueda reciclar de nuevo a la hidroformilación. Se ha descubierto que las mezclas de hidroformilación
15. que se han obtenido por reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura y a presión más elevadas en presencia de complejos de carbonilo de metales del grupo VIII del sistema periódico, que han sido modificadas con fosfinas orgánicas, se pueden elaborar por destilación
20. en forma más ventajosa que hasta ahora si las mezclas de hidroformilación se destilan en presencia de ácidos carboxílicos.
25. El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que las mezclas de hidroformilación se pueden elaborar sin eliminar previamente los complejos carbonilo-metal allí contenidos y sin que se presente ninguna sedimentación de los metales en los dispositivos de destilación. Además, el nuevo procedimiento tiene la ventaja de que los residuos de destilación, que contienen el metal catalizador, se pueden volver a emplear de nuevo como solución de catalizador para la hidrofor-
- 30.

406577 - 4 -



milación sin necesidad de un tratamiento previo ulterior.

5. Se parte de mezclas de hidroformilación que se han obtenido por reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura y a presión elevadas en presencia de complejos carbonilos de metales del VIII grupo del sistema periódico, que han sido modificados con fosfinas orgánicas. Por lo general se parte de olefinas con 3 a 20 átomos de carbono, especialmente aquellas con 7 a 16 átomos de carbono. Las Δ -olefinas de cadena recta con 7 a 16 átomos de carbono han alcanzado especial importancia industrial. Olefinas adecuadas son, por ejemplo, propileno, mezclas de hepteno, octeno, deceno-olefinas, tal y como se obtienen en el fraccionamiento de ceras o en la polimerización de etileno.
- 10.

15. El monóxido de carbono y el hidrógeno se emplean por lo general en una proporción en volumen de 1:4 o 4:1, aplicándose la mencionada mezcla de gases como mínimo en cantidades estequiométricas, referido a las olefinas, pero sin embargo preferentemente en exceso, por ejemplo, hasta 3 veces la cantidad estequiométrica.

20. Ventajosamente se efectúa la hidroformilación a temperaturas de 140 a 220°; especialmente a temperaturas de 170 a 200°C. Por lo general se emplean aquí presiones de 30 a 300 atmósferas de sobrepresión. Resultados especialmente buenos se logran aplicando presiones de 40 a 120 atmósferas de sobrepresión.
- 25.

30. Por lo general se efectúa la hidroformilación sin el empleo adicional de disolventes. Las olefinas empleadas, o bien los productos de hidroformilación que se obtienen como productos de reacción sirven en este caso como disolventes.

- Preferentemente se efectúa la hidroformilación en



- presencia de complejos de cobalto, rodio, rutenio o iridio, especialmente de cobalto- o rodicarbonilo. Por lo general se emplean los complejos de carbonilo en cantidades de un 0,01 a 2 % en peso, calculado como metal, referido a las olefinas empleadas. Agentes de modificación preferentes son las fosfinas orgánicas terciarias que como sustituyentes tienen restos alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, restos cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono, restos de aralquilo con 7 a 10 átomos de carbono o restos de arilo con 6 a 10 átomos de carbono. Los restos pueden contener también grupos funcionales estables bajo las condiciones de reacción, tales como grupos carbonilo, carboxilo o hidroxilo. Fosfinas adecuadas son, por ejemplo, la tributilfosfina, trioctilfosfina, tridodecilfosfina, dimetileicosilfosfina, dimetilfenilfosfina, tribencilfosfina, metilodioctilfosfina, dibutilciclohexilfosfina, dimetil-(ω)-carboxidecilfosfina. Preferentemente se emplean tanto de las fosfinas mencionadas de manera que se mantenga la proporción atómica entre metal y fósforo de 1:2 a 4.
- Una mezcla típica de hidroformilación así obtenida contiene un 60 a 70 % en peso de aldehídos y alcoholes que contienen un átomo de carbono más que las olefinas empleadas, un 15 a 30 % en peso de acetales y ésteres de los aldehídos y alcoholes producidos, así como un 2 a 6 % en peso de complejos carbonilo-metal y fosfina libre.
- Convenientemente se enfría, después de la hidroformilación, la mezcla de hidroformilación a 20 a 100°C, se descomprime hasta presiones de 1 a 10 atmósferas y se separa la mezcla en exceso de monóxido de carbono e hidrógeno. A continuación se descomprime ventajosamente totalmente la mez-



cla de hidroformilación.

La mezcla de hidroformilación así obtenida se elabora por destilación, separándose por destilación a través de la cabeza los hidrocarburos y los productos valiosos cuales son los aldehídos y los alcoholes, mientras las partes de mayor punto de ebullición, que sirven simultáneamente como disolvente para el catalizador, estos son especialmente los acetales y los ésteres así como los complejos de metal empleados como catalizadores, se quedan en el residuo de destilación. La destilación se efectúa en presencia de ácidos carboxílicos. Preferentemente se emplean ácidos grasos con 2 a 18 átomos de carbono, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caprónico, ácido 2-etilhexánico o ácido palmítico. Además son adecuados los ácidos carboxílicos aromáticos con 7 a 9 átomos de carbono, preferentemente el ácido benzoico o el ácido toluílico.

Asimismo son adecuados los ácidos carboxílicos polibásicos de la serie alifática y aromática, tales como el ácido glutárico, ácido adípico o ácido tereftálico. Se da especial preferencia a los ácidos grasos con 3 a 10 átomos de carbono. Por lo general se agregan la mezcla de hidroformilación 0,1 a 3 moles, especialmente 0,3 a 1 mol de ácido carboxílico por mol de metal catalizador allí contenido. Ventajosamente se selecciona el punto de ebullición del ácido carboxílico empleado de manera que se destilen junto con el producto durante la destilación y se puedan separar fácilmente de los productos. Esto se puede comprobar sin dificultad mediante un simple ensayo.

La destilación se efectúa generalmente a presión normal, preferentemente sin embargo en vacío. Para la desti-

406577

- 7 -



lación son adecuados, por ejemplo, los evaporadores Sambay o los evaporadores de caída de película.

5. Ha demostrado ser especialmente ventajoso si los mencionados ácidos carboxílicos se agregan a la mezcla de hidroformilación después de la hidroformilación y separación de la mezcla en exceso de monóxido de carbono e hidrógeno y antes de la destilación.

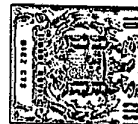
10. Los residuos que se obtienen en la destilación, que contienen también el metal catalizador empleado en la hidroformilación, se retornan ventajosamente de nuevo como solución de catalizador a la hidroformilación. Ventajosamente se separa del residuo de la destilación una parte por ejemplo, un 2 a 10 % en peso, y se elabora por separado y a la parte principal se le agregan las cantidades de sales metálicas que
15. bajo las condiciones de reacción forman complejos carbonilo, tales como sales de ácidos grasos, así como fosfinas, que correspondan a la cantidad de catalizador extraído. El nivel de esta proporción extraída se determina por la necesidad de mantener en el sistema un contenido constante de fosfina activa.
20.

Los aldehídos y alcoholes obtenidos según el procedimiento de la invención son adecuados para la fabricación de disolventes y plastificantes para polímeros, así como para detergentes.

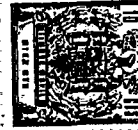
25. El procedimiento se explica en los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

30. En un tubo vertical de alta presión de 22 litros de capacidad se dosifican desde abajo, por hora, 4 litros de una mezcla de C₈-C₁₀-olefinas y 1,5 litros de residuo de



- destilación, que esencialmente se compone de acetales y ésteres de los correspondientes productos de hidroformilación, así como cobalto como complejo de cobaltocarbonilfosfina. La presión se ajusta mediante adición de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción volumétrica de 1:2 a 80 atmósferas de sobrepresión y se mantiene una temperatura de 190°C. La concentración de cobalto asciende en el tubo de presión inicialmente a un 0,15 % en peso, calculado como metal. La proporción atómica entre cobalto y fósforo es de 1:3.
5. El catalizador está modificado con trioctilfosfina. El tiempo medio de residencia en el reactor de alta presión asciende a 4 horas. La mezcla de hidroformilación obtenida se enfría a 30°C y después de descomprimir a 3 atmósferas se
10. separa la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en exceso. A la mezcla de hidroformilación, que esencialmente se compone de alcoholes y aldehidos en C₉ a C₁₁ sus ésteres y acetales así como carbonilo de cobalto, que está modificado con trioctilfosfina, se dosifican 14 g de ácido 2-etilhexánico
15. por hora y la mezcla ahora obtenida se destila en un evaporador Sambay a 125°C y bajo una presión de 5 mm Hg. Del residuo de destilación obtenido, que esencialmente se compone de ésteres y acetales de aldehidos y alcoholes en C₉ a C₁₁, del catalizador de carbonilo de cobalto así como sales de cobalto
20. de ácidos grasos, se separan un 6 % y el resto se retorna al tubo de alta presión. Simultáneamente se adiciona una cantidad correspondiente al cobalto y fosfina extraídos de catalizador fresco, esto es cobalto-2-etilhexanoato y trioctilfosfina disueltos en la mezcla de olefinas empleada. Tampoco
25. después de 36 reciclos del catalizador se observa una pérdida
- 30.



de cobalto. El ácido 2-etilhexánico adicionado se encuentra en más de un 80 % en el destilado. No se observa ningún enriquecimiento de ésteres de difícil volatilidad del ácido 2-etilhexánico en el residuo de destilación que contiene el catalizador.

5. Ejemplo 2

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero el ácido 2-etilhexánico se sustituye por 7 g de ácido propiónico por hora. Después de 20 reciclos del catalizador no se observa ninguna pérdida de cobalto.

10. Ejemplo comparativo

Se procedé como se ha descrito en el ejemplo 1, pero el ácido con las necesidades de completación de catalizador se adiciona en el reactor y del residuo de destilación obtenido se separa un 10 % y se sustituye el catalizador en forma correspondiente. Ya después de 3 reciclos del catalizador comienza a decaer la concentración de cobalto y a pesar del 10 % de sustitución asciende después de 15 reciclos solo a un 0,12 %.

20. NOTA

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 fecha 11 de septiembre de 1971, bajo el número P 21 45 532.3; 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



23

que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE MEZCLAS DE HIDROFORMILACION; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la elaboración de mezclas de hidroformilación, que se han modificado por reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura y presión elevadas, en presencia de complejos carbonilos de metales del grupo VIII del sistema periódico, que se han modificado con fosfinas orgánicas, por destilación, caracterizado porque las mezclas de hidroformilación se destilan en presencia de ácidos carboxílicos.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean ácidos grasos con 2 a 18 átomos de carbono o ácidos carboxílicos aromáticos con 7 a 9 átomos de carbono.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 con 2, caracterizado porque se emplean ácidos grasos con 3 a 10 átomos de carbono.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 3, caracterizado porque por átomo gramo de metal catalizador se emplean 0,1 a 3 moles de ácido carboxílico.
25. 5.- Procedimiento para la elaboración de mezclas de hidroformilación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 NOV. 1972

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.-J. GOMEZ ACEBO Y MOUET
c. s. Filmesos L. Gato Fernández

Pg