

410183



410183

410183

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COBALTO EN FORMA DE HIDRURO DE COBALTOCARBONILO", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliado en Postfach 1180 - 4370 MARL (ALEMANIA)

Int. Cl.: B01J, C07C

F.e. 25-2-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto del invento es un procedimiento para la recuperación de hidruro cobaltocarbonilo a partir de la solución acuosa carboxílica que se obtiene en la descobaltización de oxoalcoholes.

Compuestos cobaltocarbonílicos se utilizan como catalizadores en la oxo-reacción. De los productos obtenidos en la oxo-reacción hay que eliminar el catalizador (esta proceso se denomina también "descobaltización"), puesto que los compuestos de cobalto son molestos en el tratamiento ulterior. En la descobaltización por los procedimientos usuales, se obtiene a este particular una solución acuosa carboxílica de una sal de cobalto. Para la economía de la

5.

10.



410183

oxo-reacción es de gran importancia el recuperar de dicha solución el cobalto en la forma catalíticamente activa, y devolverlo al oxo-procedimiento.

5. La recuperación tiene lugar de modo que la solución de sal de cobalto es tratada con monóxido de carbono e hidrógeno (casi siempre gas de agua) a presión elevada y temperatura elevada, en presencia de un disolvente.

10. Así, por ejemplo, se describe en la memoria de la patente estadounidense nº 2.767.048 un procedimiento, en el que una solución acuosa carboxílica de sal de cobalto es tratada en presencia de alcoholes alifáticos primarios o aldehidos con al menos 4 átomos de carbono por cada molécula, isooctaldehido o respectivamente isooctanol en el ejemplo, con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada. El hidruro de cobaltocarbonilo producido con ello forma en la fase acuosa, con el exceso de 15. iones de cobalto, la sal cobáltica del hidruro de cobaltocarbonilo.

Ahora bien, una solución acuosa de sal de cobalto de este tipo, adolece del inconveniente de ser maleamente apropiada para la hidroformilación de olefinas superiores (de más de C₆), debido a 20. la poca miscibilidad con la mezcla de la reacción existente en el oxo-reactor.

Por ello se ha pasado a emplear el catalizador en un disolvente soluble en la mezcla de la oxo-reacción. En este procedimiento se transforma el cobalto en dicobaltooctacarbonilo en la fase 25. orgánica.

Como disolventes para el dicobaltooctacarbonilo son conocidos, por ejemplo, por la memoria de la patente británica nº 702.221: Hidrocarburos aromáticos, olefinas líquidas, cicloparafinas, ésteres, alcoholes como el octanol, así como productos secundarios, de alto 30. punto de ebullición, de la oxo-reacción. Para el mismo fin se des-



1972

410183

criben en la DT-AS nº 1.767.277 aldehidos con 4 a 8 átomos de carbono.

Ahora bien, estos procedimientos adolecen de ciertos inconvenientes. Tal como es en general conocido, se producen en la oxo-reacción toda una serie de subproductos. En las condiciones de la reacción pueden participar además en las reacciones muchas de las sustancias empleadas como disolventes para el catalizador. Con objeto de no permitir que aumente todavía más el número de los diversos subproductos de alto punto de ebullición, se elige por ello como disolvente para el catalizador frecuentemente el alcohol que de por sí se produce como producto en la oxo-reacción, de modo que se excluye una impurificación por una sustancia extraña.

Si en el oxo-procedimiento se empleen olefinas superiores, con longitudes de cadena de aproximadamente 10 a 15 átomos de carbono, entonces se comprueba que disminuye fuertemente la solubilidad del catalizador de cobalto en el correspondiente producto de la reacción, o respectivamente en el correspondiente alcohol más elevado producido.

Si, por el contrario, el alcohol es empleado, por ejemplo, en octanol, entonces se presenta el difícil problema de tener que separar el alcohol nuevamente de la mezcla de la reacción. Esto resulta casi imposible, tanto más, cuando se utilizan olefinas con índices de carbono distintos.

También el empleo del catalizador disuelto en aldehidos adolece de inconvenientes, pudiendo presentarse, por ejemplo, aldoles, acetales y productos de condensación, que asimismo son difíciles de separar del producto de la reacción. Aparte de todo esto se consume de este modo el disolvente, formando subproductos inservibles.

El invento se ha propuesto hallar un procedimiento para la re-

410183



5. recuperación de hidruro de cobaltocarbilo desde la solución acuosa carboxílica que se obtiene en la descobaltización de oxo-alcoholes, procedimiento que como disolvente emplea una sustancia barata, inerte en las condiciones de la reacción, fácilmente separable de la mezcla de la oxo-reacción, siendo bien soluble en la mezcla de la oxo-reacción, y en la que también el catalizador es bien soluble.

10. De acuerdo con el invento, este problema ha sido resuelto mediante un procedimiento para la recuperación de hidruro de cobaltocarbonilo desde la solución carboxílica de una sal de cobalto obtenida en la descobaltización de oxo-alcoholes, con preferencia después de emplear olefinas superiores, para lo cual se trata dicha solución con monóxido de carbono e hidrógeno a presión elevada y temperatura elevada, en presencia de un disolvente orgánico, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que el tratamiento de la solución acuosa carboxílica con monóxido de carbono e hidrógeno tiene lugar en presencia de butanol, siendo la relación entre butanol y solución de 1 : 2 hasta 1 : 5, a temperaturas de 140°C hasta 200°C, y a presiones de 100 hasta 300 atmósferas, en una fase homogénea, después de lo cual se enfría la solución hasta 0° C a 110°C, y se separa de la fase acuosa formada, la fase butanólica obtenida, que contiene el hidruro de cobaltocarbonilo formado.

15. La recuperación del hidruro de cobaltocarbonilo tiene lugar de modo que la solución acuosa carboxílica obtenida en la descobaltización es tratada, en presencia de butanol a temperaturas de 140°C hasta 200°C y a presiones de 100 atmósferas hasta 300 atmósferas, con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, que es variable en las relaciones volumétricas usuales de 2 : 1 hasta 1 : 2. Como butanoles son apropiados el n-butanol, el iso-butanol y el n-buta-

20

25

30

410183



1972

nol-(2).

Como ácidos carboxílicos pueden ser considerados, por ejemplo, el ácido fórmico, el acético, el propiónico, el oxálico, etcétera. Estos ácidos se encuentran en la solución obtenida en la descobaltización en concentraciones de 1% hasta 20%. A pesar de que el butanol (entendiéndose como butano los butanoles citados más arriba, así como mezclas de dichos butanoles) es miscible totalmente con agua a temperaturas de por encima de 130°C, tiene lugar sorprendentemente una reacción, y en contraposición a la opinión preponderante en la bibliografía, el hidruro de cobaltocarbonilo se encuentra en la fase butanólica después de enfriadas y separadas las fases.

La temperatura a la que se puede proceder a dividir la solución homogénea en la fase acuosa que contiene el cobalto sin reaccionar, y en la fase butanólica que contiene el hidruro de cobaltocarbonilo, está limitada hacia abajo por el punto de congelación de la fase acuosa producida, es decir, aproximadamente 0°. Hacia arriba está la temperatura limitada por el punto de separación, es decir, aproximadamente 135°C. Ahora bien, al ascender la temperatura aumenta también el contenido de agua de la fase butanólica. Como un mayor contenido de agua influye en la velocidad de la reacción de la hidroformilación, debieran emplearse temperaturas superiores a 110°C. La más favorable ha demostrado ser una gama de temperaturas comprendidas entre 20° C y 80° C.

Después de separadas las fases, se retira de la fase acuosa la fase butanólica, que contiene el hidruro de cobaltocarbonilo, y se vuelve a utilizar como solución de catalizador en la oxo-reacción. La fase acuosa que, además de las sales de cobalto sin reaccionar, contiene también el exceso de ácido carboxílico, puede ser utilizada de nuevo directamente para la descobaltización.

410183



1972

- Las ventajas conseguibles con el invento consisten, sobre todo, en que el butanol agregado en la oxo-reacción no entra en ninguna reacción secundaria. Puede ser separado fácilmente en todos los productos de la reacción, incluso de los subproductos, y ser
5. utilizado de nuevo. Tampoco son impurificados por el butanol los subproductos, tales como, por ejemplo, la para fina producida o respectivamente presente en la reacción, de modo que esta parafina puede ser utilizada nuevamente, sin previa purificación, para la obtención de olefinas. Esto representa una ventaja, sobre todo
 10. cuando se pretende someter olefinas superiores a la oxo-reacción puesto que los disolventes conocidos hasta ahora para el hidruro de cobaltocarbonilo pueden, o bien ser modificados químicamente en la oxo-reacción, o bien ser separados tan solo de manera extremadamente difícil de los productos de la reacción. Otra ventaja
 15. estriba en que a temperaturas comprendidas entre 140°C y 200°C , a las que se lleva a cabo el tratamiento de la solución de sal de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de butanol, éste forma con el agua una solución homogénea. Gracias a ello es posible prescindir de costosos dispositivos mezcladores, con
 20. los que en otro caso habría que cuidar de mezclar íntimamente la fase acuosa con la fase orgánica.

El procedimiento conforme al invento puede ser puesto en práctica de manera discontinua. En la técnica se trabaja no obstante ventajosamente de manera continua.

25. Los ejemplos siguientes servirán para explicar el procedimiento:

Ejemplo 1

30. Por el fondo de un reactor de presión de 2,5,1 de capacidad se introduce gas de síntesis (55% de H_2 , 45% de CO) bajo una presión de 280 atmósferas. Al mismo tiempo, y agitando a efectos de

410183



- conseguir una mezcla íntima del gas con el líquido, se introducen a la hora 400 a 500 ml de isobutanol y 900 a 1.000 ml de una solución de formiato de cobalto con un contenido de 0,83% de cobalto (calculado como metal) y 10% de ácido fórmico. La temperatura en
5. este reactor se mantiene a 180°C. El tiempo de permanencia en dicho reactor asciende a 1,5 hasta 2 horas. Desde este reactor pasa la solución homogénea, enfriada hasta 70°C, a un segundo recipiente de presión, que sirve como botella separadora, y del que se extraen separadas la fase acuosa y la butanólica.
10. Al mismo tiempo se deja escapar a través de una válvula existente en la tapa de este recipiente de presión una cantidad de gas de salida de 1 m³/hora (condiciones normales), que es devuelta al oxo-reactor.
- La fase orgánica contiene el hidruro de cobaltocarbonilo formado.
15. La fase acuosa contiene todavía 0,33 a 0,31% de cobalto, es decir, que 60% de la sal de cobalto existente originalmente pudieron ser separados en forma de cobaltocarbonilo.
- Ejemplo 2 (ejemplo de comparación)
- El ensayo fué realizado de la misma manera que ha sido descrita en el ejemplo 1. En lugar del isobutanol se empleó un oxo-alcohol (C₁₃-C₁₄). Por las pruebas extraídas se pudo apreciar ya, que la reacción deseada no había tenido lugar: La fase orgánica había adquirido un color gris débil como consecuencia del metal precipitado, y la fase acuosa era de un color rojo oscuro. El contenido de cobalto en la fase acuosa no había variado prácticamente.
20. Ejemplo 3
- A 2.580 g de una mezcla a base de 28,5% de olefina y 71,5% de parafina consistente en 75% de compuestos de C₁₂ y 25% de compuestos C₁₃, y 510 g de la solución butanólica del hidruro de cobaltocarbonilo obtenida en el ejemplo 1, con un contenido de cobalto de
25. 30.

410183



0.5%, se agregó a una temperatura de 170°C gas de síntesis (55% de H₂ y 45% de CO) bajo una presión de 280 hasta 300 atmósferas.

Al cabo de 3 horas de reacción, se enfrió el autoclave y se descobalizó el producto de la reacción. A continuación se posthidrogenó el producto bruto obtenido. El producto de la hidrogenación tenía los índices siguientes:

Índice de ácido 0,56

Índice de éster 0,84

Índice de hidróxilo 74,0

Índice de carbonilo 0,11.

10.

De este producto de hidrogenación se separaron 2.643 g por vía de destilación, a efectos de obtener los oxo-alcoholes. Después de las cabezas de destilación, consistentes en butanol y agua, se obtuvo la parafina en una cantidad de 1.764 g. El contenido de oxígeno de la parafina fué inferior a 0,05%, es decir, que la parafina estaba exenta de alcoholes. Como producto principal de la destilación se habían producido 560 g de oxo-alcoholes, mientras que en el alambique quedaron 88 g de sustancias de un punto de ebullición más alto. En el análisis cromatográfico

15.

de gases de los oxo-alcoholes se comprobó que los oxoalcoholes C₁₃ y C₁₄ producidos tenían una pureza de 99,8% .

20.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 21 65 515.2, depositada el 30 de Diciembre de 1971, y se declara como nuevo y de propia invención lo seguidamente reivindicado:

25.

410183



- 1.- Procedimiento para recuperar cobalto en forma de hidruro de cobaltocarbonilo a partir de la solución acuosa carboxílica que se obtiene en la descobaltización de oxoalcoholes, con preferencia después de emplear olefinas superiores, mediante el tratamiento de esta solución con monóxido de carbono e hidrógeno a presión elevada y a temperatura elevada, en presencia de un disolvente orgánico, c a r a c t e r i z a d o porque el tratamiento de la solución acuosa carboxílica se efectúa en presencia de butanol, en una relación entre el butanol y la solución de 1 : 2 hasta 1 : 5, a temperaturas de 140°C hasta 200°C y presiones de 100 a 300 atmósferas, en una fase homogénea, después de lo cual se enfría la solución hasta 0°C a 110°C, separándose la fase butanólica formada, que contiene el hidruro de cobaltocarbonilo, de la fase acuosa formada.
- 5.
- 10.
15. 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o porque la solución se enfría hasta 20°C a 80°C.
- 3.- Procedimiento para la recuperación de cobalto en forma de hidruro de cobaltocarbonilo.

20. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 29 de Diciembre de 1972

CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO