



PATENTE DE INVENCION

O. Z. 29 391.

Int. Cl.²: C 01 G

418610

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE SOLU
CIONES ACUOSAS DE CARBONILOS DE COBALTO.

=====

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana., residente en
6700 Ludwigshafen., República Federal Alemana.

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento mejorado para la obtención continua de soluciones acuosas de carbonilos de cobalto mediante tratamiento de soluciones acuosas que contienen sales de cobalto con monóxidos de carbono e

5. hidrógeno;

418610



- Por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.071.683 se conoce un procedimiento en el cual las soluciones acuosas de sales de cobalto se tratan en presencia de alcanales o alcanoles con monóxido de carbono e hidrógeno. El procedimiento tiene sin embargo la decisiva desventaja de que, por ejemplo, después de un tratamiento de seis horas, solo una parte de los iones de cobalto-II presentes en la solución acuosa se han transformado en carbonilo de cobalto hidrogenado. Para un servicio industrial continuo este procedimiento resulta inadecuado ya que exige demasiado tiempo o, por otra parte, se han de emplear dispositivos grandes muy costosos. Por la publicación de la solicitud de la patente alemana 1.767.277 se conoce que el carbonilo de cobalto hidrogenado se obtiene por tratamiento de soluciones acuosas de acetato de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de aldehidos no totalmente miscibles con agua. Aquí se obtiene una solución de carbonilo de cobalto hidrogenado en el aldehido empleado simultáneamente, conduciéndose la solución acuosa en circuito. Este modo de trabajo no ha podido encontrar aceptación en la industria ya que, asimismo, exige un tiempo de reacción considerable de aproximadamente una hora para lograrse un enriquecimiento suficiente de carbonilo de cobalto hidrogenado en el aldehido.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Se imponía por lo tanto el cometido técnico de preparar soluciones acuosas de carbonilos de cobalto bajo un tratamiento lo más corto posible de soluciones acuosas de sales de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno.

25.

Se ha descubierto que en forma continua se obtienen más ventajosamente soluciones acuosas de carbonilo de cobalto hidrogenado mediante tratamiento de soluciones acuosas que contienen sales de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno

30.



- a temperaturas de 50 a 200°C y bajo presiones de 50 a 500 atmósferas en presencia de disolventes orgánicos de difícil miscibilidad o no miscibles con agua, inertes, conteniendo oxígeno, que tienen un contenido de carbonilos de cobalto, si los
5. productos de partida se conducen en corriente en igual sentido a través de una zona en la que se mantiene una corriente turbulenta.
- El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que precisa de unos tiempos de reacción solamente extraordinariamente cortos y por lo tanto se pueden emplear dispositivos pequeños poco costosos.
10. Bajo carbonilos de cobalto se han de entender en relación con esto el anhídrido de carbonilo de cobalto y los carbonilos de cobalto neutros, tales como octacarbonilo de dicobalto.
15. Por regla general se emplean soluciones acuosas de sulfato cloruro o nitrato de cobalto, además, las sales ácidas grasas del cobalto que son solubles en agua. Una especial importancia industrial las tienen las sales de cobalto de los ácidos grasos con 1 a 4 átomos de carbono. Sales de cobalto adecuadas son, por ejemplo, el cloruro de cobalto, el nitrato de cobalto, el formiato de cobalto, el acetato de cobalto o el butirato de cobalto.
20. Convenientemente se parte de soluciones acuosas que contienen un 0,1 a 3% en peso de cobalto en forma de las sales mencionadas. Independientemente de esas se pueden emplear también soluciones de mayor concentración. Una especial importancia técnica la tienen las soluciones acuosas de sales de cobalto tal y como se obtienen en el tratamiento de mezclas de la oxoreacción que contienen cobalto con ácido acético acuoso y -
- 25.
- 30.



gases que contienen oxígeno. Soluciones típicas contienen, por ejemplo, un 0,2 a 2,5 % en peso de formiato de cobalto, un 0,3 a 6 % en peso de acetato de cobalto y un 0,4 a 10 % en peso de butirato de cobalto.

5. La reacción se efectúa con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en exceso. Ventajosamente contiene la mencionada mezcla el monóxido de carbono y el hidrógeno en una proporción volumétrica de 2:1 a 1:2. La mezcla de gas se emplea por ejemplo, en un exceso hasta diez veces la cantidad estequiométrica.

10. En la reacción se emplea una temperatura de 50 a 200°C. Se han acreditado especialmente temperaturas de 70 a 170°C. Además, durante la reacción se mantiene una presión de 50 a 500 atmósferas. En especial se han acreditado presiones de 200 a 300 atmósferas.

15. La reacción se efectúa en presencia de disolventes orgánicos de difícil miscibilidad o no miscibles con agua, inertes, conteniendo oxígeno. Como de difícil miscibilidad se han de considerar aquellos disolventes que tienen un hueco de miscibilidad con agua, tal como los butiraldehidos. Los disolventes preferentes son aldehidos, cetonas, alcoholes y ésteres alifáticos líquidos a las temperaturas de reacción, especialmente aquellos con 4 a 15 átomos de carbono que, excepto el grupo aldehído, ceto, OH o éster tienen estructura de hidrocarburo. Tienen especial importancia técnica los alcanales y alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono. Disolventes adecuados son, por ejemplo, el butanol, pentanol, 2-etilhexanol, nonanol. También las mezclas de alcohol que se obtienen en la oxidación industrial, así como las cetonas tales como dibutilcetona, dipropilcetona, además, los ésteres tales como butirato de butilo o nonilfor-
- 20.
- 25.
- 30.

418610



miato, finalmente, los alcanales tales como butiroaldehido, octanal o nonanal.

5. Los disolventes orgánicos inertes, conteniendo oxígeno, empleados al mismo tiempo, tienen un contenido de carbonilos de cobalto. Por regla general asciende éste a un 0,05 a 12 % en peso (lo que corresponde a un contenido en cobalto de aproximadamente un 0,02 a 4 % en peso).

10. Ventajosamente se emplean por cada parte en volumen de solución acuosa de sal de cobalto 0,5 a 5 partes en volumen de los disolventes orgánicos conteniendo oxígeno mencionados.

15. La característica esencial de la inversión es que los productos de partida, es decir, la solución acuosa de cobalto, el monóxido de carbono y el hidrógeno, así como los disolventes orgánicos de difícil miscibilidad o no miscibles con agua, inertes, conteniendo oxígeno, que tienen un contenido en carbonilos de cobalto, se conducen en corriente en igual sentido a través de una zona en la que se mantiene una corriente turbulenta. Ventajosamente se efectúa la reacción en así llamado tubo de turbulencia es decir, en una zona con una proporción entre longitud y diámetro de 100 a 10.000: 1. que está dotada de dispositivos para mantener una corriente turbulenta, tales como cuerpos de relleno, diafragmas o toberas. Preferentemente se mantiene en esta zona un tiempo de residencia de 10 a 300 segundos, especialmente de 20 a 120 segundos. Por regla general

20. se separa en sus fases la mezcla de reacción así obtenida a continuación, es decir, en una fase gaseosa que se compone esencialmente de monóxido de carbono e hidrógeno, así como carbonilos de cobalto arrastrados, además de una fase acuosa que contiene el cobalto como carbonilo de cobalto según la concentración de la solución acuosa de sal de cobalto empleada y de una

25.

30.

418610



5. fase orgánica, esto es del disolvente orgánico de difícil miscibilidad o no miscible con agua, inerte, conteniendo oxígeno, empleado simultáneamente, y que tiene un contenido en carbonilos de cobalto. Esta fase orgánica se recicla convenientemente de nuevo a la reacción con lo que finalmente se presenta un contenido constante de carbonilos de cobalto en el disolvente orgánico.

10. La solución cuosa de carbonilos de cobalto obtenida según el procedimiento de la presente invención se emplea directamente como solución de catalizador para la oxosíntesis o junto con la mezcla de gas de monóxido de carbono o hidrógeno obtenida, que contiene carbonilos de cobalto, se extrae en un segundo tubo de turbulencia con disolventes insolubles en agua que se emplean para la hidroformulación, por ejemplo, alcanos, olefinas o alcoholes, y la solución orgánica así obtenida
15. de carbonilos de cobalto se emplea para la oxosíntesis.

Ejemplo 1

20. Se emplea un tubo de turbulencia de presión de acero inoxidable con 110 cm de longitud y 4 mm de diámetro interior que está dotado de un envolvente calefactor y totalmente llenado de bolas de vidrio (3 a 4 mm). El volumen libre en el tubo asciende a 5 cc. Se alimenta el tubo por uno de sus extremos, por hora, con 50 cc de solución acuosa de formiato de cobalto (1 % de Co^{2+}), 300 cc de una solución de carbonilos de cobalto
25. en hexanol etílico (0,15 % de Co) y 50 litros normales de una mezcla equimolecular de óxido de carbono/hidrógeno. Los líquidos están previamente calentados de manera que su temperatura, al entrar en el tubo de turbulencia, sea de unos 90°C . El tubo de turbulencia se calienta con vapor, la temperatura de los reactantes en su extremo asciende a $95 - 100^{\circ}\text{C}$. La presión en -
30.



418610

- el tubo de turbulencia asciende a 280 atmósferas. El tiempo de residencia de los reactantes en el tubo asciende a 35 a 40 segundos. Después de abandonar el tubo se separan la fase orgánica y la fase acuosa. La fase orgánica, cuyo contenido en cobalto no ha variado (0,15 % de Co) se recicla, sin destensar, directamente al tubo de turbulencia. La fase acuosa y la fase gaseosa se destensa a presión normal, El contenido residual en cobalto bivalente en la fase acuosa asciende a un 0,30 % en peso. El restante cobalto se encuentra como carbonilo de cobalto hidrogenado en el agua (0,5 % en peso de Co^{-1}) y en el gas. La transformación a carbonilo de cobalto hidrogenado asciende, a pesar del breve tiempo de residencia, a un 70 %.
- 5.
- 10.

Ejemplo 2

- Se procede como descrito en el ejemplo 1, el tubo de turbulencia se alimenta sin embargo con 100 cc de solución acuosa de formuato de cobalto (1% de cobalto). El tubo de turbulencia se calienta con vapor de manera que la mezcla de extracción, al final del tubo, tenga una temperatura de 105 a 110°C. El tiempo de residencia de los reactantes en el tubo se calcula en unos 30 segundos, El contenido en cobalto de la fase orgánica conducida en circuito asciende a un 0,15 %. El contenido residual en Co^{2+} en la fase acuosa asciende a un 0,35 % en peso. El restante cobalto se encuentra como $\text{HCo}(\text{CO})_4$ en el agua - - (0,55 % en peso de Co^{-1}) y en el gas residual, La transformación asciende por lo tanto a un 65 %.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 3

- El tubo de turbulencia de alta presión descrito en el ejemplo 1 se alimenta por hora con 100 cc de una solución acuosa de acetato de cobalto (2 % en peso de Co^{2+}), 300 cc de una solución de carbonilos de cobalto ($\text{HCo}(\text{CO})_4$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) en n-butano.
- 30.



5. tanol (3,7 % en peso de Co) y 50 litros normales de mezcla de óxido de carbono/hidrógeno. El calentamiento se efectua como en el ejemplo 2. La solución de butanol con un 3,7 % en peso de Co se conduce en circuito. El contenido en Co^{2+} en la fase acuosa asciende a un 0,61 %. El cobalto restante se encuentra como $\text{HCo}(\text{CO})_4$ en el agua (0,86 % en peso de Co^{-1}) y en el gas residual. La transformación asciende por lo tanto a un 69,5 %.

N O T A

10. Descrita 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 de patente presentada en Alemania con el nº P 22 44 373.¿ de 9 de septiembre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que concedenlos Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTEN
15. CIÓN CONTINUA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE CARBONILOS DE COBALTO;
20. caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención continua de soluciones acuosas de carbonilos de cobalto mediante tratamiento de soluciones acuosas conteniendo sales de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 50 a 200°C y bajo presiones de entre 50 y 500 atmósferas en presencia de disolventes orgánicos de difícil miscibilidad o no miscibles con agua, inertes conteniendo oxígeno, que tienen un contenido en carbonilos de cobalto, caracterizado porque los productos de partida se conducen en igual sentido de flujo a través de una zona
25.
30.

ME



en la cual se mantiene una corriente turbulenta.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los disolventes orgánicos de difícil miscibilidad o no miscibles con agua, inertes, conteniendo oxígeno, que tienen un contenido en carbonilos de cobalto, después de separarlos de la mezcla de reacción obtenida, se reciclan a la reacción.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 2, - caracterizado porque se mantienen tiempos de residencia de 20 a 120 segundos.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 3 caracterizado porque los disolventes orgánicos de difícil miscibilidad o no miscibles con agua, inertes conteniendo oxígeno - tienen un contenido de un 0,05 a 12 % en peso de carbonilos de cobalto.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 4 caracterizado porque como disolventes inertes, orgánicos, que contienen oxígeno se emplean alcanoles o alcanales con 4 a 10 - átomos de carbono.

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 con 5 caracterizado porque por cada parte en volumen de solución acuosa de sal de cobalto se emplean 0,5 a 5 partes en volumen disolventes orgánicos que contienen oxígeno.

7.- Procedimiento para la obtención continua de soluciones acuosas de carbonilos de cobalto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 DIC. 1973

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACELLO Y RUBET
P. p. Firmado: L. Gasta Fernández

30. *me*