



1974. 13

P.- 57.702

C-9405-1-SP

42680

Int. Cl.:	C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO MEJORADO DE OBTENCION DE
ETILENGLICOL Y METANOL".

(Clase Internacional C07c)



Este invento concierne a la producción efectiva de etilénglicol y metanol a partir de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de metal-carbonilo a presiones y temperaturas elevadas.

En las solicitudes de patente de EE.UU. Serial Número 219.130, presentada el 19 de Enero de 1972 y de España Nº 426.808 presentada en la misma fecha que la presente, se describen reacciones catalizadas con rodio-carbonilo entre monóxido de carbono e hidrógeno para producir metanol y etilénglicol como productos principales. La memoria de patente británica 655.237, las patentes de los Estados Unidos números 2.534.018; 2.570.792; y 2.636.046 mencionan la utilización de compuestos de cobalto-carbonilo y de compuestos carbonílicos de níquel, cobre, cromo y manganeso, en calidad de catalizadores para la formación de etilénglicol a partir de la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno.

La finalidad de este invento es definir una mejora en la realización de dichas reacciones catalizadas con metal-carbonilo de modo que se haga máxima la producción del etilénglicol, más valioso.

Se ha encontrado con sorpresa que en las primeras etapas de reacción de las antes mencionadas reacciones catalizadas con metal-carbonilo entre monóxido de



carbono e hidrógeno, se produce etilénglicol con velocidad mayor que la de producción de metanol. Además de ello, se ha encontrado también, sorprendentemente, que de modo simultáneo con una concentración acrecentada
5 de etilénglicol en la mezcla de reacción se produce una disminución concomitante en su velocidad de formación y un aumento en la velocidad de formación de metanol. Esto significa que si el producto más valioso de la reacción es etilénglicol, debe controlarse su concentración en la mezcla de reacción con el fin de asegurar
10 rendimientos y velocidades de producción de etilénglicol que sean económicamente aceptables.

Este invento concierne a una mejora en los procedimientos de dichas patentes y de dichas solicitudes de patente también pendientes. Esta mejora implica
15 realizar dichas reacciones a presión y temperatura elevadas con ciertos límites respecto a la acumulación de etilénglicol en la mezcla de reacción. El resultado de dicha forma de realización del procedimiento es un acrecentamiento tanto en el grado de rendimiento de etilénglicol como de la velocidad de producción de etilénglicol.
20

Por lo tanto, se ha determinado que si dichas reacciones catalizadas con metal-carbonilo entre
25 monóxido de carbono e hidrógeno se conducen de modo tal



que la concentración de etilénglicol en la mezcla de
reacción sea menor que aproximadamente 5 moles-gramo
por litro, y preferiblemente se encuentre entre 0,4 y
5 moles-gramo por litro de mezcla de reacción y la
5 proporción molar de formación entre la de etilénglicol
y la de metanol en la mezcla de reacción supere el va-
lor de aproximadamente 0,3, sean significativamente
mejores la producción, el grado de recuperación y el
rendimiento, así como la velocidad de producción de
10 etilénglicol, para aumentar de este modo la posible
utilización de dichos procedimientos en la producción
comercial de etilénglicol.

Se hace referencia a la figura 1 que repre-
senta gráficamente la relación y el efecto de la con-
centración molar de etilénglicol sobre la proporción
15 molar de etilénglicol a metanol en la mezcla de reac-
ción.

En dicha figura 1 $\sqrt{\overline{EG}}$ representa la con-
centración media de etilénglicol en el reactor.

20 La determinación de la proporción molar de
formación de etilénglicol o de metanol, tal como se
muestra en la figura 1, es independiente del tiempo.
Al comienzo de la reacción, utilizando un catalizador
de rodio-carbonilo a 210°C y 1.400 kg/cm² absolutos,
25 de una mezcla 1:1 molar de CO y H₂, la reacción favo-



rece la formación de etilénglicol, pero según va con-
tinuando la reacción se favorece la formación de me-
tanol. No obstante, si es reducida la concentración
de etilénglicol en la mezcla de reacción producida,
5 después de un cierto período de reacción, la veloci-
dad de formación de éste será mejorada materialmente
con una consiguiente reducción de la formación de me-
tanol.

Los siguientes Ejemplos 1 y 2 caracteri-
zan el efecto del modo de hacer funcionar un reactor
10 de alta presión con el fin de demostrar el principio
arriba descrito tal como se observaría si el reactor
fuese un reactor discontinuo, según se muestra en el
Ejemplo 1, que también se refiere a los principios de
15 un reactor continuo en que la concentración de etilén-
glicol en el producto final es mayor que la concentra-
ción media de etilénglicol en el reactor. Los princi-
pios de un reactor continuo del tipo de retromezclado
se muestran en el Ejemplo 2, en que la concentración
20 de etilénglicol en el producto final es la misma que
la concentración media en el reactor.

Ejemplo 1. (Punto inferior de la figura)

El reactor de este ejemplo es un autoclave
25 de acero inoxidable de paredes gruesas equipado con un



agitador de propulsión magnética que comprende dos tur-
binas situadas aproximadamente en el centro del reci-
piente y a 75 mm de desde el cabezal de fondo, respec-
tivamente, y rodeado por una combinación de tubo de as-
piración y serpentín de enfriamiento con el fin de eli-
5 minar el calor de reacción y proporcionar un mezclado
adecuado de la mezcla de gas y líquido. Diversas lum-
breras están disponibles tanto en el cabezal de fondo
como en el cabezal de la parte superior, a través de
10 las cuales lumbreras se pueden añadir reaccionantes y
se pueden retirar productos. La cavidad interior del au-
toclave tiene una longitud de 400 mm por 191,5 mm de
diámetro interno, siendo el volumen global aproximada-
mente de 12,0 litros. El reactor está equipado con una
15 envolvente externa a través del cual se alimenta acei-
te caliente controlado en cuanto a temperatura además
del aceite alimentado al serpentín de refrigeración.

Una carga inicial de 3.000 gramos de tetra-
glima que contiene 3.000 ppm de rodio como catalizador,
20 formado haciendo reaccionar 4 moles de 2-hidroxipiri-
dina y 1 mol de rodio-dicarbonilo-acetilacetato, es
introducida en el reactor, y se introduce luego en di-
cho reactor gas de síntesis que tiene una composición
de 60% de hidrógeno y 40% de monóxido de carbono, au-
25 mentando de esta manera su presión hasta la presión de

14 JUN 1974

reacción de 1.400 kg/cm^2 . Por toda la duración de la
reacción la presión es mantenida en 1.400 kg/cm^2 me-
diante la adición de la cantidad que se requiera de
gas de síntesis adicional. La temperatura de reacción
5 es mantenida a 220°C ajustando la temperatura del acei-
te caliente alimentado a la envolvente y a los serpen-
tines.

Al término de cuatro horas, el reactor es
enfriado a condiciones ambientes, la presión es evacua-
10 da y los productos líquidos son recuperados. Estos son
principalmente 360 gramos de metanol y 816 gramos de
etilénglicol, juntamente con los 3.000 gramos de tetra-
glima originalmente cargada. Se recuperan también a-
proximadamente 204 gramos de otros diversos productos
15 químicos. Se ve que las concentraciones de etilénglicol
y de metanol en el producto líquido son por lo tanto de
3,00 y 2,57 moles-gramo/litro, respectivamente, y se
observa que la proporción de los grados de formación
molares es de 13,16 moles-gramo de etilénglicol por
20 11,25 moles-gramo de metanol, o de 1,17:1.

Ejemplo 2. (Punto superior de la figura)

El reactor del Ejemplo 1 es utilizado en
este experimento, siendo alimentados de modo continuo
25 líquido y gas, y siendo retirados éstos asimismo de mo-



do continuo del reactor. La temperatura y la presión de reacción son iguales que en el Ejemplo 1, a saber 1.400 kg/cm^2 y 220°C .

5 Gas de síntesis que tiene una composición de 60% de hidrógeno y 40% de monóxido de carbono es alimentado al reactor en un caudal de aproximadamente 1.400 litros en condiciones normales por hora y se alimenta en la cantidad de 100 gramos por hora disolvente tetraglima que contiene 2,0% en peso de rodio, como el
10 catalizador de rodio del Ejemplo 1.

Productos líquidos y gaseosos son retirados de manera continua desde el reactor en lo que se requiere para mantener la presión de reacción, siendo retiradas las dos fases en forma de una espuma y siendo separadas
15 a menor presión aguas abajo del reactor.

El caudal de retirada del producto líquido en régimen permanente es de 636 gramos por hora, que contienen 197 gramos de etilénglicol (3,18 moles-gramo) en una concentración de 5 moles-gramo/litro y 340 gramos
20 de metanol (10,62 moles-gramo) en una concentración de 16,7 moles-gramo/litro.

Se observa que la proporción de grados de formación molares es de 3,18 moles-gramo de etilénglicol por 10,62 moles-gramo de metanol, o sea una proporción de 0,3 a 1. En los ejemplos antedichos, "tetragli-
25



ma" es el dimetiléter de tetraetilénglicol.

Comparando los resultados de experimentos citados en los Ejemplos 1 y 2 con la curva de la figura 1, es importante reconocer dos influencias fundamentales en el curso de la reacción. Estas influencias fundamentales son la concentración de etilénglicol en el producto líquido, y el efecto de la forma geométrica del reactor y del modo de funcionamiento sobre el rendimiento del mismo. En particular han de hacerse resaltar los resultados del Ejemplo 2, en que un reactor continuo de retromezclado es hecho funcionar de manera tal que la concentración de producto (y, por lo tanto, la concentración media) de etilénglicol fuese de 5,0 moles-gramo/litro. Este nivel de concentración de etilénglicol hizo que la proporción de grados de formación molares de etilénglicol a metanol fuese de 0,3 : 1, de acuerdo con el gráfico de la figura 1.

Inversamente, el reactor discontinuo del Ejemplo 1, si bien producía una concentración de producto final de 3,0 moles-gramo de etilénglicol por litro, funcionaba no obstante con una concentración de etilénglicol efectivamente menor, ya que no había nada de etilénglicol en el reactor al comienzo del experimento. Por lo tanto se ve que la concentración efectiva de etilénglicol es considerablemente menor que la

14 JUN.



concentración final de 3,0, y se ve que la proporción de grados de formación molares no es de 0,71, tal como es predicho por el gráfico de la figura 1, sino de 1,17:1, que correspondería en el gráfico a una concentración efectiva de aproximadamente 1,6 moles-gramo/litro, que es un número medio enteramente razonable.

Una forma de realización importante de este invento, que proporciona una óptima producción de etilén-glicol, consiste en llevar a la práctica este procedimiento de modo tal que la concentración de etilén-glicol en los productos retirados del reactor sea mayor que la concentración media de etilén-glicol en el reactor. En un procedimiento continuo, esto se efectúa con facilidad en un reactor tubular o de flujo intermitente en que los reaccionantes son introducidos por un extremo del reactor y son retirados por el otro en ausencia de un retromezclado digno de mención. Esta misma forma de realización se puede llevar a la práctica con una pluralidad de reactores de retromezclado interconectados en serie entre sí. De cinco a diez de dichos reactores de retromezclado conectados en serie simulan el efecto de un reactor de flujo intermitente.

En términos más específicos, este procedimiento implica la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de compuestos de metal-carbonilo,

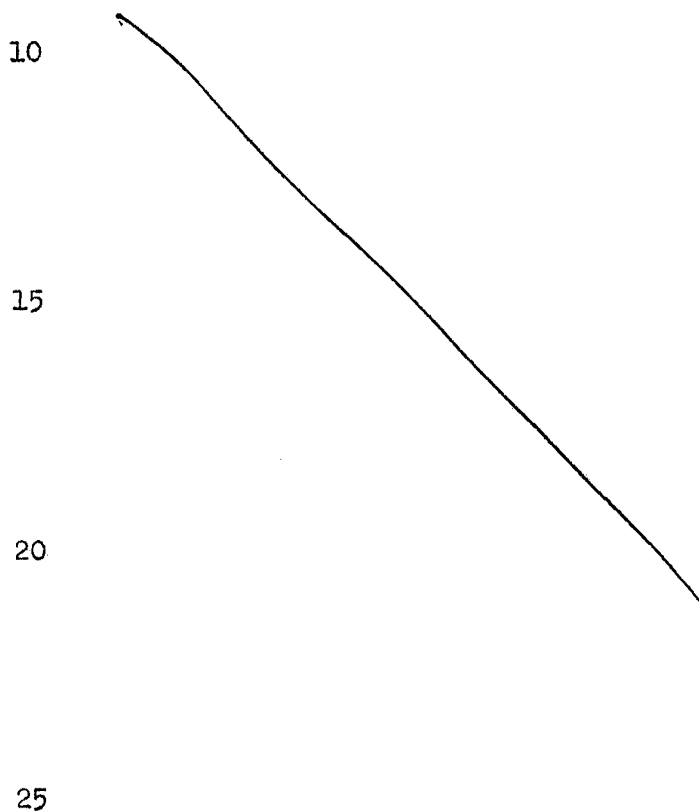


tal como antes se definen, y en particular de conglomerados de rodio-carbonilo que poseen un espectro de infrarrojos que exhibe tres bandas intensas de longitud de onda, con un margen de variación de aproximadamente más y menos 10 cm^{-1} , de aproximadamente 1.868 cm^{-1} , de aproximadamente 1.838 cm^{-1} , y de aproximadamente 1.785 cm^{-1} , a una presión de por lo menos aproximadamente 35 kilogramos por centímetro cuadrado absolutos, tal como se indica en la solicitud de patente española Nº 426.808.

P. Chini, en un artículo de revista con título "Los conglomerados de metal carbonilo cerrados", publicado en Reviews (1968), Inorgánica Chimica Acta, páginas 31-50, dice que un compuesto de conglomerado de metal es un "grupo finito de átomos de metal que son mantenidos juntos de modo total, principal o por lo menos en un grado significativo, por enlaces directamente situados entre los átomos de metal incluso aunque algunos átomos no metálicos pueden estar asociados íntimamente con el conglomerado". Los compuestos de conglomerado de rodio-carbonilo contienen rodio enlazado a rodio, o rodio enlazado con otro metal, tal como cobalto y/o iridio. Los compuestos de conglomerado de rodio-carbonilo preferibles son los que contienen enlaces de rodio-rodio. Estos compuestos contienen desea-



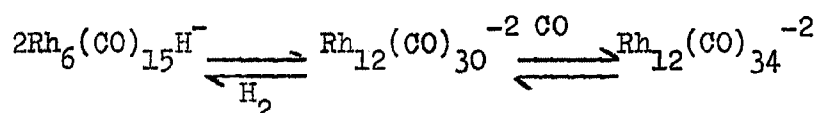
blemente carbono y oxígeno en la forma de carbonilo (-C-O), en que el carbonilo puede ser "terminal", "uniendo aristas" y/o "uniendo caras". Los compuestos pueden contener también hidrógeno y carbono en formas diferentes de carbonilo. Las seguidamente reproducidas son estructuras de dos iones de conglomerados de rodio-carbonilo utilizables.





Los iones de conglomerado de rodio-carbonilo que poseen el espectro de infrarrojos anteriormente caracterizado, actúan en asociación con monóxido de carbono e hidrógeno, tal como aquí se define, para producir los alcoholes polivalentes, etc. El mecanismo exacto por el que actúan los compuestos de conglomerado para catalizar la reacción no está completamente comprendido en el momento actual. Se cree que la reacción depende de la existencia de los siguientes equilibrios:

(I)



15

Los conglomerados son iónicos y pueden ser asociados con cualquier contra-ión con tal de que se disponga de condiciones mediante las cuales se pueda obtener un compuesto de conglomerado de rodio-carbonilo que tenga las características de espectro de infrarrojos antes definidas.

El contra-ión puede ser rodio propiamente dicho, hidrógeno, amoníaco, cualquier metal monovalente o polivalente, y un amplio margen de compuestos orgánicos, tales como los caracterizados como ligandos.

25

14 JUN.



El contra-ión de metal monovalente o polivalente puede incluir litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, radio, escandio, ytrio, los metales de tierras
5 raras (especialmente, por ejemplo, cerio, praseodimio, y europio), titanio, zirconio, hafnio, manganeso, renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, boro, aluminio, galio, indio y talio.

10 Los contra-iones orgánicos pueden resultar de la "formación de complejos" de compuestos orgánicos con los iones de conglomerado de rodio-carbonilo, o por asociación iónica con el conglomerado.

15 El término "complejo" significa un compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas o átomos ricos electrónicamente capaces de existir independientemente, con una o más moléculas o átomos pobres electrónicamente, cada una de las cuales es también capaz de existir independientemente. Estos complejos orgánicos de conglomerado de rodio se derivan de la asociación de ligandos orgánicos con soluciones de rodio-carbonilo.

20 Ligandos orgánicos que son apropiados en la práctica del invento contienen por lo menos un átomo de nitrógeno (denominado en lo que sigue átomo de nitrógeno)



no de base de Lewis) y/o por lo menos un átomo de
oxígeno (denominado en lo que sigue átomo de oxígeno
de base de Lewis), poseyendo dichos átomos un par
de electrones disponibles para la formación de enla-
5 ces coordinados con rodio. Deseablemente, el ligando
orgánico contiene por lo menos dos átomos de nitrógeno
de base de Lewis, o por lo menos dos átomos de oxígeno
de base de Lewis, o por lo menos un átomo de nitrógeno
de base de Lewis más por lo menos un átomo de oxígeno
10 de base de Lewis, poseyendo dichos átomos un par de
electrones disponibles para la formación de enlaces co-
ordinados con rodio, y formando dicho ligando orgánico
con rodio propiamente dicho una estructura de quelato.
En formas de realización apropiadas los ligandos orgá-
15 nicos contienen desde 2 hasta 4 átomos de base de Lewis,
preferiblemente de 2 a 3 de dichos átomos, y del modo
más preferible 2 átomos de base de Lewis. Se dice que
estos ligandos orgánicos son multidentados o polidentados,
es decir dichos ligandos son bidentados, tridentados
20 o cuatridentados, dependiendo de que 2, 3 ó 4 áto-
mos de base de Lewis estén implicados en las formacio-
nes de estructuras de quelatos con rodio.

Ligandos orgánicos que contienen por lo me-
nos un átomo de nitrógeno de base de Lewis serán deno-
25 minados con frecuencia en lo que sigue como "ligandos



de nitrógeno orgánicos"; los ligandos que contienen por lo menos un átomo de oxígeno de base de Lewis serán denominados con frecuencia como "ligandos de oxígeno orgánicos"; y los que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno de base de Lewis más por lo menos un átomo de oxígeno de base de Lewis serán denominados con frecuencia como "ligandos aza-oxa orgánicos".

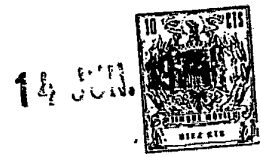
Ligandos de nitrógeno orgánicos apropiados contienen del modo más general átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Ligandos de oxígeno orgánicos apropiados contienen del modo más general átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Ligandos aza-oxa orgánicos apropiados contienen del modo más general átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Los átomos de carbono pueden ser acíclicos y/o cíclicos tales como átomos de carbono alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos (incluyendo los condensados y los provistos de puentes), y compuestos similares. De modo preferible, los ligandos orgánicos contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los átomos de nitrógeno pueden estar en la forma de grupos imino (-N=), amino (-N-), nitrilo ($\text{N}\equiv$), etc. Deseablemente, los átomos de nitrógeno de base de Lewis están en la forma de nitrógeno imino y/o de nitrógeno amino. Los átomos de oxígeno pueden estar en la forma de grupos tales como hidroxilo (alifático o fenólico), carboxilo ($\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{OH}$), carboniloxi ($\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{O-}$), oxi (-O-), carbonilo ($\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$), etc., conteniendo todos estos grupos átomos



de oxígeno de base de Lewis. A este respecto son el oxígeno "hidroxílico" en el grupo -COH y el oxígeno "oxi" en el grupo -CO- los que son átomos de base de Lewis. Los ligandos orgánicos pueden contener también
5 otros átomos y/o grupos tales como alcohol, cicloalcohol, ariolo, cloro, tialcohol, trialcohol, sililo, y similares.

Ligandos de nitrógeno orgánicos ilustrativos incluyen, por ejemplo, N,N,N',N'-tetrametiletendiamina, N,N,N',N'-tetraetiletendiamina, N,N,N',N'-
10 -tetra-n-propiletendiamina, N,N,N',N'-tetrametilmetilendiamina, N,N,N',N'-tetraetilmetilendiamina, N,N,N',N'-tetraisobutilmetilendiamina, piperazina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, 2-metil-N-metilpiperazina,
15 2,2'-dipiridilo, 2,2'-dipiridilo sustituido con metilo, 2,2'-dipiridilo sustituido con etilo, 1,4-diazabicyclo $\underline{2:2.2}$ octano, 1,4-diazabicyclo $\underline{2.2.2}$ octano sustituido con metilo, purina, 2-aminopiridina, 2-(dimetilamino)-piridina, 1,10-fenantrolina, 1,10-fenantrolina sustituida con metilo, 2-(dimetilamino)-6-metoxiquinolefina,
20 7-cloro-1,10-fenantrolina, 4-trietilsilil-2,2'-dipiridilo, 5-(tiapentil)-1,10-fenantrolina, y compuestos similares.

Ligandos de oxígeno orgánicos ilustrativos,
25 incluyen, a modo de ejemplos, ácido glicólico, ácido me-



toxiacético, ácido etoxiacético, ácido diglicólico, ácido tiodiglicólico, dietiléter, tetrahidrofurano, dioxano, tetrahidropirano, pirocatequina, ácido cítrico, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-n-propoxietanol, 5 2-n-butiletanol, 1,2,3-trihidroxibenceno, 1,2,4-trihidroxibenceno, 2,3-dihidroxi-naftaleno, ciclohexan-1,2-diol, oxetano, 1,2-dimetoxibenceno, 1,2-dietoxibenceno, acetato de metilo, etanol, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-di-n-propoxietano, 1,2-di-n-butoxi-10 etano, pentano-2,4-diona, hexano-2,4-diona, heptano-3,5-diona, octano-2,4-diona, 1-fenilbutan-,3-diona, 3-metil-pentan-2,4-diona; los monoalcohiléteres y dialcohiléteres de propilénglicol, de dietilénglicol, de dipropilénglicol, y compuestos similares.

15 Ligandos aza-oxa orgánicos ilustrativos incluyen, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina, di-n-propanolamina, N,N-dimetilglicina, N,N-dietilglicina, ácido iminodiacético, ácido N-metilimino-
20 -diacético, N-metildietanolamina, 2-hidroxipiridina, 2-hidroxipiridina sustituida con metilo, ácido picolínico, ácido picolínico sustituido con metilo, ácido nitro-
lotriacético, 2,5-dicarboxipiperazina, ácido N-(2-hidroxi-
25 xietil)-iminodiacético, ácido etilendiaminotetraacético, 2,6-dicarboxipiridinas, 8-hidroxiquinoleína, 2-carboxiquinoleína, ácido ciclohexan-1,2-diamino-N,N,N',N'

10 JUN 1974

-tetraacético, el éster tetrametilico de ácido etilendiaminotetraacético, y compuestos similares.

En la práctica del invento se emplea un diluyente orgánico normalmente líquido. Dichos diluyentes pueden ser diluyentes orgánicos inertes, o pueden ser diluyentes reactivos, y pueden incluir los ligandos orgánicos antes descritos, o mezclas de los mismos. Ejemplos ilustrativos de los diluyentes orgánicos normalmente líquidos que generalmente son apropiados en la práctica de formas de realización deseables del invento, incluyen, por ejemplo, hidrocarburos saturados y aromáticos, por ejemplo hexano, octano, dodecano, nafta, decalina, tetrahidronaftaleno, queroseno, aceite mineral, ciclohexano, cicloheptano, alcoholcicloalcanos, benceno, tolueno, xileno, naftaleno, alcoholnaftaleno, etc.; éteres tales como tetrahidrofurano, tetrahidropirano, dietiléter, 1,2-dimetoxibenceno, 1,2-etoxibenceno, los monoalcoholéteres y dialcoholéteres de etilén-glicol, de propilén-glicol, de butilén-glicol, de dietilén-glicol, de dipropilén-glicol, de trietilén-glicol, de tetraetilén-glicol, de dibutilén-glicol, de oxietileno-xipropilén-glicol, etc.; ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido ciclohexancarboxílico, etc.; alcanoles, tales como metanol, etanol,



propanol, isobutanol, 2-etilhexanol, etc.; cetonas tales como acetona, metil-etilcetona, ciclohexanona, ciclopentanona, etc.; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato
5 de butilo, propionato de metilo, butirato de etilo, laurato de metilo, etc.; agua; anhídridos tales como anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido acético, etc. y otros. Tetrahidrofurano, dioxano y los monoalcohiléteres y dialcohiléteres de trietilénglicol y tetraetilénglicol son diluyentes preferidos. Deberá hacerse observar que la utilización de diluyentes reactivos en la
10 práctica de formas de realización deseables del invento puede dar lugar a un cierto número de productos útiles. Por ejemplo, los ésteres de monoacetato y diacetato de etilénglicol pueden obtenerse utilizando ácido acético como diluyente en el medio de reacción. La utilización de alcanoles, por ejemplo metanol y etanol, puede dar como resultado la formación de los monoalcohiléteres de etilénglicol.

20 La cantidad de catalizador empleado no es estrechamente crítica y puede variar dentro de un amplio margen, y se puede utilizar la cantidad citada en las patentes antes mencionadas. En general, el procedimiento se realiza deseablemente en presencia de una cantidad
25 catalíticamente eficaz de la especie de metal activo,

14 JUN 1974

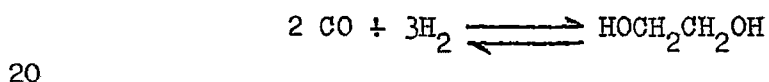


preferiblemente la especie de rodio, que proporciona una velocidad de reacción apropiada y razonable. La reacción se desarrolla cuando se emplea una cantidad tan pequeña como $1 \times 10^{-6}\%$ en peso, e incluso cantidades menores, de rodio metálico basado en el peso total de la mezcla de reacción. El límite superior de concentración puede ser bastante alto, por ejemplo aproximadamente treinta por cien en peso de rodio, y mayores, y el límite superior real para practicar el invento resulta estar dictado y controlado más bien por razones económicas a la vista del costo excesivamente alto del rodio metálico y de los compuestos de rodio. No se manifiesta ninguna ventaja particular con las concentraciones de rodio relativamente altas. Dependiendo de diversos factores tales como el contra-ión escogido, las presiones parciales de óxidos de carbono y de hidrógeno, la presión total de trabajo del sistema, la temperatura de trabajo, la selección del diluyente orgánico normalmente líquido, y otras consideraciones, una concentración de catalizador de desde aproximadamente 1×10^{-5} hasta aproximadamente 1×10^{-1} por cien en peso de rodio (contenido en el catalizador), basado en el peso total de la mezcla de reacción, es generalmente deseable en la práctica del invento.

La temperatura de trabajo que se puede emple-



ar puede variar a lo largo de un amplio margen de tem-
peraturas elevadas. En general, el nuevo procedimiento
se puede realizar a una temperatura dentro del margen
de desde aproximadamente 100°C y superior, hasta aproxi-
5 madamente 375°C, e incluso mayor. Temperaturas de tra-
bajo fuera de este margen indicado, si bien no son ex-
cluidas del alcance del invento, no entran dentro de
ciertas formas deseables de realización del invento. En
el extremo inferior del margen de temperaturas, y tem-
10 peraturas menores, la velocidad de reacción para formar
el producto deseado se hace marcadamente lenta. En el
margen superior de temperaturas, y más allá de él, se
observan signos de una cierta inestabilidad del catali-
zador. A pesar de este factor, la reacción continúa y
15 se producen alcoholes polivalentes y/o sus derivados.
Adicionalmente, se deberá tener en cuenta la reacción de
equilibrio para formar etilénglicol:



A temperaturas relativamente altas, el equi-
librio favorece de modo creciente el lado izquierdo de
la ecuación. Para conducir la reacción a la formación
de cantidades acrecentadas de etilénglicol, se requie-
25 ren mayores presiones parciales de monóxido de carbono



y de hidrógeno. No obstante, procedimientos basados en presiones de trabajo correspondientemente mayores no representan formas de realización preferidas del invento, a la vista de los elevados costos de inversión que están asociados con la construcción de instalaciones químicas que utilizan equipos de alta presión, y debido a la necesidad de fabricar equipos capaces de resistir dichas enormes presiones. Temperaturas de trabajo apropiadas se encuentran entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 300°C, y deseablemente están entre aproximadamente 190°C y aproximadamente 275°C.

El procedimiento se efectúa apropiadamente sobre un amplio margen de presiones superiores a la atmosférica. A presiones por debajo de aproximadamente 35 kg/cm² absolutos y la velocidad de formación del producto deseado es bastante lenta, y por consiguiente, se pueden obtener velocidades de reacción relativamente más rápidas y/o grados de conversión más elevados en el producto deseado mediante presiones de trabajo más altas, por ejemplo a una presión de por lo menos aproximadamente 56 kg/cm² absolutos. Pueden emplearse presiones tan altas como 3.500 kg/cm², y mayores, pero sin ventajas evidentes que lo acompañen y hagan olvidar la característica poco atractiva de inversión en instalación requerida para dichos equipos de alta presión. En una forma de



14 JUN

realización del invento, la limitación superior de presión es de aproximadamente 1.750 kg/cm^2 absoluto. El hecho de efectuar el nuevo procedimiento por debajo de aproximadamente 980 kg/cm^2 absolutos, especialmente por debajo de aproximadamente 420 kg/cm^2 absolutos, da como resultado ventajas de costo que están asociadas con exigencias de equipos de baja presión. Un margen apropiado de presiones es desde aproximadamente 70 kg/cm^2 absolutos hasta aproximadamente 840 kg/cm^2 absolutos. Las presiones arriba mencionadas representan la presión total de hidrógeno y de óxidos de carbono. En una forma preferida de realización del invento, el catalizador de rodio es mantenido en solución en el medio de reacción líquido.

El nuevo procedimiento se efectúa durante un período de tiempo suficiente para producir los deseados productos oxigenados polifuncionales y/o los derivados de los mismos. En general, el tiempo de permanencia puede variar entre unos minutos hasta varias horas, por ejemplo desde unos pocos minutos hasta aproximadamente 24 horas, y períodos más largos. Se aprecia con facilidad que el período de permanencia será afectado en un grado significativo por el efecto de acumulación de etilén-glicol, por la temperatura de reacción, por la concentración y selección del catalizador, por



la presión total del gas, y por la presión parcial
ejercida por sus componentes, por la concentración
y selección del diluyente, y por otros factores, La
síntesis del producto o productos deseado(s) mediante
5 la reacción de hidrógeno con monóxido de carbono se
realiza apropiadamente en condiciones de trabajo que
dan velocidades de reacción y/o grados de conversión
razonables.

Las cantidades relativas de monóxido de
10 carbono y de hidrógeno que están presentes esencial-
mente en la mezcla de reacción pueden ser hechas va-
riar a lo largo de un amplio margen. En general, la
proporción molar de CO:H se encuentra en el margen de
aproximadamente 20:1 hasta aproximadamente 1:20, apro-
15 piadamente desde alrededor de 10:1 hasta alrededor de
1:10, y preferiblemente desde alrededor de 5:1 hasta
alrededor de 1:5. Ha de entenderse, no obstante, que
pueden emplearse proporciones molares situadas fuera
del amplio margen antes mencionado. Pueden emplearse
20 sustancias o mezclas de reacción que den lugar a la
formación de monóxido de carbono e hidrógeno en las
condiciones de reacción, en lugar de mezclas que com-
prendan monóxido de carbono e hidrógeno que se utilizan
en formas de realización preferidas de la práctica del
25 invento. Pueden emplearse también mezclas de dióxido

14 JUN 

de carbono, monóxido de carbono e hidrógeno. Si se desea, la mezcla de reacción puede comprender vapor de agua y monóxido de carbono.

5 El procedimiento se puede ejecutar de una manera discontinua, semicontinua o continua. La reacción se puede realizar en una única zona de reacción o en una pluralidad de zonas de reacción, en serie o en paralelo, o se puede realizar de modo intermitente o continuo en una zona tubular alargada o en una serie
10 de dichas zonas. El material de construcción deberá ser tal que sea inerte durante la reacción, y la fabricación del equipo deberá hacerlo capaz de resistir a la temperatura y a la presión de reacción. La zona de reacción puede estar equipada con un intercambiador o con
15 intercambiadores de calor internos o externos, para controlar de este modo fluctuaciones indebidas de la temperatura, o para evitar cualquier posible temperatura de reacción de "embalamiento" debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. En formas preferidas
20 de realización del invento se pueden emplear apropiadamente medios de agitación con el fin de hacer variar el grado de mezclado de la mezcla de reacción. Mezclados inducidos por vibración, por sacudidores, agitadores, medios rotatorios, oscilación, medios ultrasónicos,
25 etc., son todos ellos ilustrativos de los tipos



de medios de agitación que se consideran. Dichos medios están disponibles y son bien conocidos en la técnica. El catalizador puede ser introducido inicialmente en la zona de reacción de modo discontinuo, o puede ser introducido de modo continuo o intermitente en dicha zona en el curso de la reacción de síntesis. Medios para introducir y/o ajustar los reaccionantes, bien sea de modo intermitente bien sea de modo continuo, en la zona de reacción en el curso de la reacción pueden ser utilizados convenientemente en el nuevo procedimiento especialmente para mantener las proporciones molares deseadas de los reaccionantes y las presiones parciales ejercidas por dichos reaccionantes.

Tal como antes se ha discutido, las condiciones de trabajo pueden ser ajustadas controlando la concentración de etilén-glicol con el fin de hacer óptima la conversión del producto deseado y/o las condiciones económicas del nuevo procedimiento. En un procedimiento continuo, por ejemplo, cuando se prefiere trabajar con grados de conversión relativamente bajos, es deseable en general recircular al reactor gas de síntesis no reaccionado con o sin monóxido de carbono e hidrógeno de reposición. La recuperación del producto deseado puede lograrse por métodos bien conocidos en



la técnica tales como destilación, fraccionamiento, extracción y similares. Una fracción que comprende catalizador de rodio, contenido generalmente en subproductos y/o en el diluyente orgánico normalmente líquido, puede ser recirculada a la zona de reacción, si se desea. La totalidad o una porción de dicha fracción puede ser retirada para la recuperación de las cantidades valiosas de rodio o para la regeneración para formar la especie de rodio activa, si es necesario. Se puede añadir intermitentemente catalizador de nueva aportación a la corriente de recirculación o de modo directo a la zona de reacción.

En procedimientos preferidos, rodio y otros catalizadores metálicos tal como aquí se definen, que son solubles en el medio de reacción, han proporcionado los mejores resultados.

Las formas activas, por ejemplo de los conglomerados de rodio-carbonilo, pueden ser preparadas por diversas técnicas. Estas pueden ser formadas previamente y luego introducidas en la zona de reacción. Alternativamente, cualquiera de los huéspedes de sustancias que contienen rodio así como también las sustancias que forman el contra-ión pueden ser introducidas en la zona de reacción y, en las condiciones de trabajo del procedimiento (que desde luego incluyen hidró-



14 J 1

geno y monóxido de carbono) el conglomerado de rodio-carbonilo activo puede ser generado in situ. Ejemplos ilustrativos de sustancias que contienen rodio que convenientemente se pueden introducir o disponer en la

5 zona de síntesis incluyen, por ejemplo, óxido de rodio (Rh_2O_3), tetrarrodio-dodecacarbonilo, dirrodio-octacarbonilo, hexarrodio-hexadecacarbonilo ($Rh_6(CO)_{16}$), formiato de rodio divalente, acetato de rodio divalente, propionato de rodio divalente, butirato de rodio di-

10 valente, valerato de rodio divalente, naftenato de rodio trivalente, rodio-dicarbonilo-acetilacetato, tris-(acetilacetato) de rodio, trihidróxido de rodio, indenil-rodio-dicarbonilo, rodio-dicarbonilo-(1-fenilbutan-1,3-diona), tris(hexano-2,4-dionato) de rodio tri-

15 valente, tris(heptano-2,4-dionato) de rodio trivalente, tris(1-fenilbutan-1,3-dionato) de rodio trivalente, tris(3-metilpentan-2,4-dionato) de rodio trivalente, tris(1-ciclohexilbutan-1,3-dionato) de rodio trivalente, rodio metálico finamente dividido, rodio metálico y com-

20 puestos que contienen rodio depositados sobre soportes o vehículos porosos tales como los antes ilustrados, y otros. La preparación de compuestos de conglomerado de rodio-carbonilo se lleva a cabo convenientemente en un diluyente o en una mezcla de diluyentes, por ejemplo

25 benceno. El tetrarrodio-dodecacarbonilo, si bien tiene



una solubilidad limitada, puede ser añadido al diluyente en una forma finamente dividida. Cualquiera de los diversos compuestos que contienen rodio que antes se han ilustrado pueden ser empleados en lugar del

5 $Rh_4(CO)_{12}$. Se pueden añadir a éstos también ligandos orgánicos tales como 2-hidroxipiridina y otros compuestos que forman contra-iones. La reacción formadora de conglomerados puede efectuarse bajo una presión de monóxido de carbono, con o sin H_2 , de aproximadamente 1

10 a aproximadamente 15 atmósferas y mayores, utilizando una temperatura de aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 100°C, durante un período de tiempo que oscila entre unos minutos y unos pocos días, generalmente desde aproximadamente 30 minutos hasta aproximadamente 24

15 horas. El compuesto de conglomerado de rodio resultante contenido en el diluyente orgánico es activo como catalizador en este procedimiento. El compuesto contiene rodio en combinación formando conglomerados con monóxido de carbono y el contra-ión elegido. Para preparar

20 los antedichos compuestos, se pueden emplear apropiadamente desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 20 moles de compuestos formadores de contra-ión por mol de rodio (contenido en el compuesto de rodio utilizado como manantial de rodio). Pueden emplearse pro-

25 porciones fuera de este margen especificado especial-

14 JUN 1974



mente cuando es deseable utilizar cantidades diluyentes de los compuestos formadores de contra-ión.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 19 de Junio de 1973, bajo el Nº 371.353, y el 15 de Mayo de 1974, bajo el Nº 470.115, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- En el procedimiento de producir etilén-
glicol y metanol mediante la reacción a alta presión, catalizada con metal-carbonilo, entre hidrógeno y monóxido de carbono, en que la mejora comprende mantener la concentración de etilén-
glicol en la mezcla de reacción en un valor menor de aproximadamente 5 moles-gra-

25





14 JUN.

mo por litro de mezcla de reacción procedente de dicha reacción y mantener la proporción de formación molar entre la de etilén-glicol y la de metanol en la mezcla de reacción por encima de aproximadamente 0,3.

5 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, realizado de modo continuo en que la concentración de etilén-glicol en el producto recuperado de la reacción es mayor que la concentración media de etilén-glicol en la mezcla de reacción antes de recuperación, y
10 el hidrógeno y el monóxido de carbono son alimentados continuamente a la reacción y se recupera continuamente mezcla de reacción desde dicha reacción.

 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que el catalizador metálico es un compuesto de
15 rodio-carbonilo.

 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en que el catalizador metálico es un compuesto de rodio-carbonilo.

 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en que el compuesto de rodio-carbonilo es un conglomerado.
20

 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en que el compuesto de rodio-carbonilo es un conglomerado.
25



7a.- "PROCEDIMIENTO MEJORADO DE OBTENCION DE ETILENGLICOL Y METANOL".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y para los fines que se han especificado.

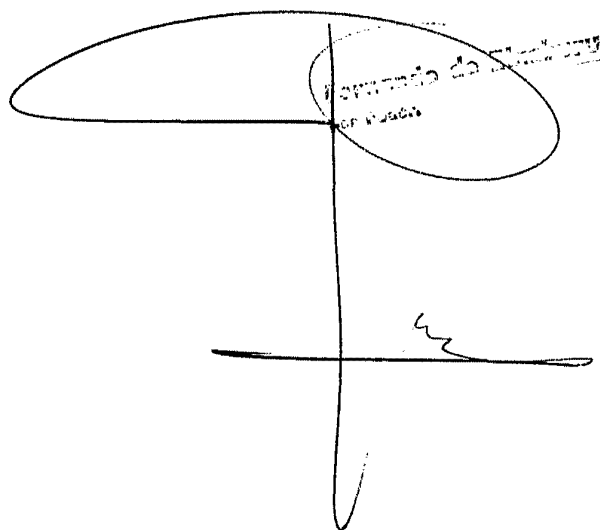
Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID,
P.A.

10

14 JUN. 1974

15



20

25

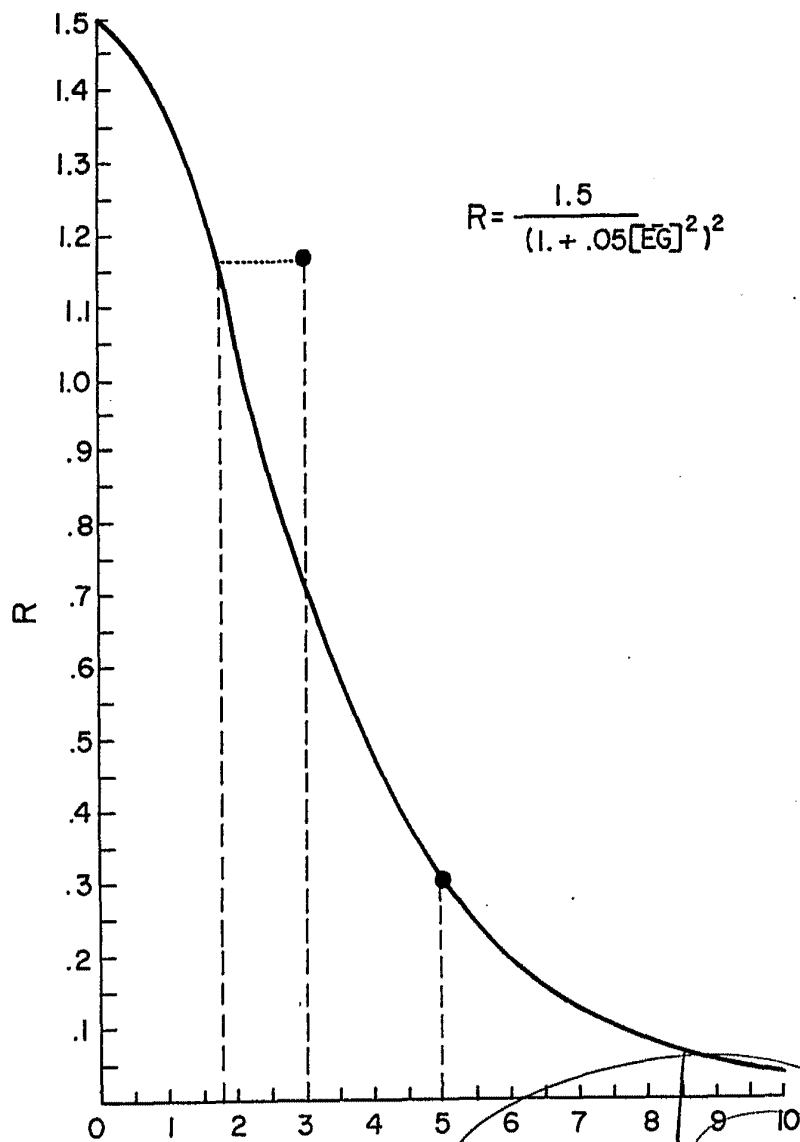
31-5-74
I F-T.

- 33 -



426807

' 5774



Fernando de Lima
Per. Pedro