



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 29 949

C. 016

Memoria Descriptiva

4277111

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE COBAL-
TOCARBONILO Y COBALTOCARBONILO HIDROGENADO EN DISOLVEN-
TES ORGANICOS.

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

El objeto de la invención es un procedimiento
para la obtención en forma continua de soluciones de
cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado en
disolventes orgánicos, tratando soluciones acuosas de
sales de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno a

5



temperaturas de 50 a 200°C y bajo presiones de 50 a 500 atm., en presencia de disolventes orgánicos no o difícilmente miscibles con agua, que tienen un contenido en cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado, dejándose pasar las sustancias de partida y los disolventes orgánicos en corrientes paralelas a través de una zona en la que se mantiene una corriente turbulenta.

Por la publicación de solicitud de patente alemana 1.071.683 se conoce un procedimiento en el que se tratan soluciones acuosas de sales de cobalto en presencia de al canales o alcanoles con monóxido de carbono e hidrógeno. El procedimiento tiene, sin embargo, la desventaja de que, por ejemplo, después de un tratamiento de 6 horas, sólo una parte de los iones de cobalto-II presentes en la solución acuosa se han transformado en cobaltocarbonilo hidrogenado. Este procedimiento resulta inadecuado para una operación industrial continua, ya que exige demasiado tiempo o, por otra parte, se han de emplear dispositivos grandes y costosas. Por la publicación de solicitud de patente alemana I 767 277 se conoce además, que cobaltocarbonilo hidrogenado se obtiene tratando soluciones acu sas de acetato de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de aldehídos no totalmente miscibles con agua. Aquí se obtiene una solución de cobaltocarbonilo hidrogenado en el aldehído empleado simultáneamente, conduciéndose la solución acuosa en circuito. Este modo de trabajo no se ha podido implantar en la industria ya que, asimismo, exige un tiempo de reacción considerable de apro ximadamente una hora para lograrse un enriquecimiento suficiente de cobaltocarbonilo hidrogenado en el aldehído.



5 Se imponía por lo tanto el cometido técnico de obtener, empleando soluciones acuosas conteniendo sal de cobalto en un tiempo lo más corto posible, una solución orgánica con un contenido lo más elevado posible en cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado.

10 Se ha descubierto que soluciones de cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado en disolventes orgánicos se obtienen más ventajosamente en forma continua, por tratamiento de soluciones acuosas de sales de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 50 a 200°C y bajo presiones de 50 a 500 atmósferas en presencia de disolventes orgánicos no o difícilmente miscibles con agua que tienen un contenido en cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado, conduciéndose las sustancias de partida y los disolventes orgánicos en corriente en paralelo a través de una zona en que se mantiene una corriente turbulenta, si se emplea como disolvente orgánico n-butanol.

15 El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que sólo requiere tiempos de reacción sumamente cortos, por lo que pueden utilizarse dispositivos pequeños y poco costosos. Además, resulta ventajoso en que se obtiene una solución orgánica de cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado con un contenido en los compuestos mencionados que es suficiente para emplear la solución así preparada sin dificultades como solución catalítica para la oxosíntesis.

20 Por regla general, se parte de soluciones acuosas de sulfato, cloruro o nitrato de cobalto, además sales de los ácidos grasos de cobalto solubles en agua. Tienen especial importancia técnica las sales de cobalto de los áci

25

30



dos grasos con 1 a 4 átomos de carbono. Sales de cobalto apropiadas son, por ejemplo, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, formiato de cobalto, acetato de cobalto o butirato de cobalto.

5 Convenientemente se emplean soluciones acuosas que contienen un 0,1 a 3 por ciento en peso de cobalto en forma de las sales mencionadas. Han adquirido especial importancia técnica las soluciones acuosas de sales de cobalto, tal y como se obtienen en el tratamiento de mezclas de oxorreacción con ácido acético acuoso y gases conteniendo 10 oxígeno molecular. 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.

15 El tratamiento se efectúa con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, teniendo convenientemente una proporción en volúmen de 2 : 1 a 1 : 2. La mezcla gaseosa se emplea ventajosamente en exceso, por ejemplo, de hasta 10 veces la cantidad estequiométrica.

20 Durante el tratamiento se mantiene temperaturas de 50 a 200°C. Se obtienen resultados especialmente favorables empleando temperaturas de 100 a 170°C. Además, se mantiene durante la reacción presiones de 50 a 500 atm.; se han acreditado especialmente temperaturas de 200 a 300 25 atm.

 La característica esencial de la invención consiste en que se emplea como disolvente orgánico n-butanol que ventajosamente tiene un contenido en cobaltocarbonilo y/o cobaltocarbonilo hidrogenado de 0,05 a 12 % en peso, en especial 0,1 a 1,0 % en peso, lo que corresponde a un con- 30



tenido en cobalto de 0,02 a 4,0 % en peso. Ha demostrado ser especialmente favorable emplear por parte en volúmen de solución de sal de cobalto acuosa, 0,5 a 5 partes en volúmen de n-butanol.

5 Las sustancias de partida, a saber la solución de sal de cobalto, el monóxido de carbono e hidrógeno, así como el n-butanol, que tiene un contenido en cobaltocarbonilo y/o cobaltocarbonilo hidrogenado se hacen pasar en corriente en paralelo a través de una zona, en que se mantiene una corriente turbulenta. Ventajosamente se efectúa la reacción en un así llamado tubo de turbulencia, es decir en una zona con una relación de $L : D = 100$ hasta 10.000 : 1. Los dispositivos destinados para mantener la corriente turbulenta contiene cuerpos de relleno, diafragmas o boquillas. Preferentemente se mantiene en esta zona un tiempo de residencia de 30 a 120 segundos.

15 La mezcla así obtenida se separa, a continuación, en sus fases, a saber en una fase gaseosa que consiste esencialmente en monóxido de carbono e hidrógeno, así como cobaltocarbonilos arrastrados; además, una fase acuosa que contiene iones de cobalto no convertidos y cobaltocarbonilo hidrogenado no extraído, y una fase butanólica, en la cual se ha disuelto la mayor cantidad de cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado. Un 25 a 80 % de la solución butanólica obtenida se recicla, después de añadir n-butanol fresco, a la reacción, mientras que el resto se emplea como solución catalítica en la oxo-síntesis. La fase acuosa que se obtiene se emplea, convenientemente, para descobaltar la mezcla de oxorreacción cruda.

20
25
30 El siguiente ejemplo ilustrará el procedimiento con-



forme a la invención.

Ejemplo

5 Un tubo de turbulencia de presión de acero inoxidable con 110 cm de longitud y 4 mm de diámetro interior, dotado de un envolvente calefactor, se llena completamente con eslabones (3 x 3 mm) de malla V2A. El volumen libre en el tubo asciende a 12 ccm. El tubo se alimenta por uno de sus extremos por hora con 100 ml de solución acuosa de acetato de cobalto (1 % de Co^{2+}) saturada con butanol, con 100 ml de una solución de cobaltocarbonilos en n-butanol (1,5 % de Co) y con 80 l normales de una mezcla equimolar de monóxido de carbono e hidrógeno. Los líquidos están previamente calentados a unos 100°C antes de entrar en el tubo. El tubo de turbulencia se calienta con vapor, la temperatura en su extremo asciende a 120°C. La presión en el tubo es de 280 at,. El tiempo de residencia medio de la mezcla en el tubo asciende a 85 a 90 segundos. Después de abandonar el tubo se separa primero el gas y luego la fase acuosa y la fase orgánica, La fase acuosa que todavía contiene un 0,16 % en Co^{2+} y un 0,23% en cobalto en forma de cobaltocarbonilo hidrogenado se destensa a presión atmosférica y se reúne con la fase de agua que sale de la descobaltización oxidativa del producto de oxorreacción. De la fase orgánica que contiene un 1,95% hasta 2,0 % en cobalto en forma de cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado se reciclan 75 ml junto con 25 ml de n-butanol fresco al tubo de turbulencia, mientras que 25 ml se introducen junto con la fase gaseosa en un reactor de oxorreacción, en que se transforma propileno

10

15

20

25

30



en butiraldehidos o bien butanoles.

Ejemplo comparativo

5 Se procede como descrito en el ejemplo 1, pero se emplean otros disolventes no miscibles con agua. Las concentraciones en cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado obtenidas se desprenden de la siguiente lista:

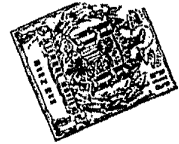
	iso-butanol	1,3 % en peso de cobalto
10	iso-butiraldehido	0,7 % en peso de cobalto
	2-etilhexanol	0,2 % en peso de cobalto
	C ₄ de elevados puntos de ebullición (residuos de destilación de la hidroformilación de propileno)	0,4 % en peso de cobalto

15 Las soluciones de cobaltocarbonilos en los disolventes respectivos así obtenidas no son adecuadas o poco adecuadas, debido a su bajo contenido en cobalto, para ser empleadas directamente como soluciones catalíticas para la oxo-síntesis.

N O T A

25 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

30



5

10

15

20

25

30

constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana con el número P 23 32 638.7 de 27 de junio de 1973, 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 en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE COBALTOCARBONILO Y COBALTOCARBONILO HIDROGENADO EN DISOLVENTES ORGANICOS ; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de soluciones de cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado en disolventes orgánicos, mediante tratamiento de soluciones acuosas de sales de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno, a temperaturas de 50 a 200°C y bajo presiones de 50 a 500 atm., en presencia de disolventes orgánicos no o difícilmente miscibles con agua que tienen un contenido en cobaltocarbonilo y/o cobaltocarbonilo hidrogenado, conduciéndose las sustancias de partida y los disolventes orgánicos en corrientes paralelas a través de una zona en la que se mantiene una corriente turbulenta, caracterizado porque como disolvente se emplea n-butanol.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean soluciones acuosas de sales de cobalto con ácidos grasos con 1 a 4 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplean soluciones acuosas que contienen un 0,1 a 3 % en peso de sales de cobalto, calculado como metal de cobalto.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,





caracterizado porque por cada parte en volúmen de solución acuosa de sal de cobalto, se emplean 0,5 a 5 partes en volúmen de n-butanol.

5

5.- Procedimiento para la obtención de soluciones de cobaltocarbonilo y cobaltocarbonilo hidrogenado en disolventes organicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10

Madrid,

29 JUN. 1974
BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

LORENZ KÖHLER Y C^{IA} S^{CA}
P. p. Firmado: L. Geatz Fernández