

430151

Int. Cl.: e07e

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25, boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS

16^e, Francia.-

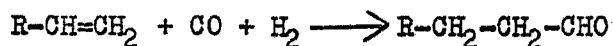
ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION CONTINUA
DE ALDEHIDOS POR HIDROFORMILACION DE OLE
FINAS.

Prioridad: Patente francesa n.º 73 33214 del 17.9.73.

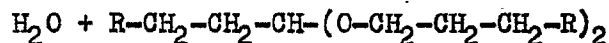
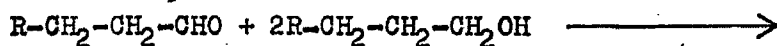
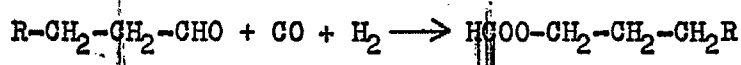
**POOR
QUALITY**

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de pre-
paración de aldehidos a partir de olefinas por síntesis oxo
y más especialmente a la transformación en aldehidos de los
5 productos subsidiarios que resultan de la hidroformilación
de las olefinas.

 La síntesis oxo es un procedimiento muy conocido de
hidroformilación de las olefinas cuya reacción básica es:



10 Sin embargo, durante la hidroformilación se produce
toda una serie de reacciones secundarias de las que son las
principales la hidrogenación, la formiatación y la acetali-
zación de los aldehidos según las reacciones:



20 Por lo tanto, la reacción oxo conduce a la obtención
de una mezcla constituida principalmente por hidrocarburos
no transformados, aldehidos, formiatos, alcoholes, acetales
y productos pesados, con un grado de conversión en aldehi-
dos con respecto a la olefina inicial de 15 a 80 %. Según
los procedimientos conocidos, los aldehidos se separan de los
25 otros productos que en parte son transformados en alcoholes
por hidrogenación. Esta hidrogenación a alcoholes de los pro-
ductos residuales representa una operación delicada que ne-
cesita catalizadores apropiados y que resulta inútil porque
estos alcoholes no presentan interés económico, de donde se
30 produce una pérdida de 20 a 85 % de la olefina de partida

1 a menos que se deshidrogenen dichos alcoholes para convertir-
los en aldehidos, lo que complica el conjunto del ciclo de
fabricación y aumenta los precios de coste.

5 Los aldehidos son productos intermedios interesantes
en particular para la preparación de aminas y ácidos, lo que
demuestra la necesidad de transformar en aldehidos la mayor
parte posible de las olefinas empleadas con exclusión de
cualquier producto subsidiario.

10 Esta invención tiene por objeto un procedimiento con-
tinuo de fabricación que permite optimizar la transformación
de las olefinas en aldehidos y que consiste en recuperar los
productos secundarios de hidroformilación en forma de aldehi-
dos, suprimiendo al mismo tiempo la etapa de hidrogenación.

15 El procedimiento consiste, después de la hidroformi-
lación de las olefinas, eliminación por destilación de los
hidrocarburos que no han reaccionado y separación de los al-
dehidos de los productos secundarios, en tomar dichos produc-
tos secundarios para separar los alcoholes y los formiatos
20 de los productos pesados. La mezcla de alcoholes y formiatos
es deshidrogenada y devuelta en forma de una mezcla de alde-
hidos, alcoholes y productos pesados a la cabeza del ciclo
de destilación. Los productos pesados iniciales son hidroliz-
zados al vapor de agua, siendo devueltos los aldehidos y los
alcoholes formados a la cabeza del ciclo de destilación.

25 La invención está descrita con más detalle en lo que
sigue, haciendo referencia al dibujo anexo que representa es-
quemáticamente un ejemplo de instalación para su puesta en
práctica.

30 Según los procedimientos oxo conocidos, se hidrofor-

1 mila en 1 la olefina y a la mezcla resultante se la somete
a las purificaciones habituales en la síntesis oxo, por ejem-
plo descobaltación, eliminación de los gases en exceso y
5 otras. Todas las olefinas susceptibles de ser oxonizadas
son adecuadas para el objeto de la invención pero se utili-
zan preferentemente las olefinas lineales o ramificadas que
poseen de 3 a 12 átomos de carbono. Los hidrocarburos y even-
tualmente una pequeña cantidad de agua son separados por des-
10 tilación de los productos de reacción en la columna 2. Estos
productos así descabezados son enviados a la columna 3 donde
se separa por destilación el aldehído de los productos de la
reacciones secundarias que son, por ejemplo, alcoholes, for-
miatos, acetales, éteres óxidos alcoholes, ésteres y otros
15 productos pesados. En la columna 4 se separan por destila-
ción los fórmiatos y los alcoholes de los productos pesados.
Los formiats y los alcoholes son deshidrogenados en 9 a una
temperatura comprendida entre 250°C y 400°C y preferiblemente
entre 300°C y 350°C, en presencia de un catalizador de deshi-
20 drogenación clásico como Cr-Zn, Cu-Zn, Cu-Cr. Con el fin de
obtener el mejor rendimiento, los reactores de deshidrogena-
ción son calculados de manera que se obtenga la mejor super-
ficie de intercambio teniendo en cuenta el carácter endotér-
mico de la reacción. La mezcla obtenida después de la deshi-
25 drogenación, constituida por aldehidos crudos, por una parte
de alcoholes no deshidrogenados, alrededor de 20. % de produc-
tos tratados y productos pesados, se vuelve a introducir en
el ciclo de fabricación para devolverla a la cabeza de des-
tilación en la columna 2. Los productos pesados, recuperados
30 en la columna 4, se hidrolizan en 5 a la presión atmosférica
y a una temperatura comprendida entre 250°C y 400°C y prefe-

1 riblemente entre 300°C y 350°C. La hidrólisis se efectúa en
un reactor, en presencia de un catalizador en forma de óxido
metálico, preferiblemente en estado activo como, por ejemplo,
5 sílice, alúmina, óxido de titanio y otros, inyectando por la
canalización 6 vapor de agua cuya cantidad en peso es prefe-
riblemente igual al peso de los productos pesados a hidroliz-
zar. Por hidrólisis se transforman por lo menos los 2/3 de
los productos pesados en aldehidos y en alcoholes en gran
10 parte bajo forma de monómeros que son separados en la co-
lumna 7 por destilación, por evaporación instantánea al va-
por o por cualquier otro procedimiento de los productos pe-
sados fatales evacuados por la canalización 8. Los aldehidos
y los alcoholes monómeros son devueltos a la cabeza de la
destilación en la columna 2.

15 Según el procedimiento descrito, 80 % por lo menos
de los productos distintos de los aldehidos formados en la
hidroformilación son recuperados en forma de aldehidos.

Los aldehidos obtenidos según el procedimiento de la
invención pueden ser transformados en ácidos o en aminas se-
20 gún los procedimientos de oxidación conocidos.

Los ejemplos siguientes ilustran de forma no limi-
tativa el objeto de la invención.

EJEMPLO 1

25 En el reactor de hidroformilación se introducen de
forma continua 100 kg/hora de hepteno y 60 Nm³ de un gas for-
mado por CO y H₂ en la relación 1,3/1.

Tratados en las condiciones clásicas de hidroformi-
lación en presencia de cobalto hidrocarbonilo, dan 127 kg/ho-
ra de un producto oxo crudo cuya composición ponderal es la
30 siguiente:

1	Hidrocarburos residuales	12 %
	Aldehidos	40 %
	Formiatos	7 %
	Alcoholes	25 %
5	Agua	1 %
	Productos pesados	15 %

Descobaltado, este producto es expandido y después enviado al separador de donde se elimina el gas en exceso. La mezcla se destila entonces en una serie de tres columnas:

10 De la primera salen en cabeza los hidrocarburos y el agua y por el fondo el conjunto de los productos hidroformilados.

15 De la segunda salen en cabeza el aldehido con más del 99 % de pureza y por el fondo los alcoholes, ésteres y productos pesados obtenidos paralelamente durante la reacción.

En la tercera son separados en cabeza la mezcla de alcoholes y de formiatos y en el fondo los productos pesados.

20 La mezcla de alcoholes y formiatos es deshidrogenada sobre un catalizador de cobre-cinc a 325°C. El grado de transformación de los formiatos es próximo al 100 %, el de los alcoholes es del 80 % y la selectividad de la reacción es superior al 95 %.

25 El aldehido crudo que contiene el alcohol que no ha reaccionado y productos residuales es reciclado a la cabeza de la destilación.

30 Por otra parte, los productos pesados anteriormente retirados se envían a un horno que contiene alúmina activada, donde son hidrolizados a 340°C en presencia de un peso igual de vapor de agua y después son enviados a una columna de

1 evaporación instantánea para recuperar los aldehidos y los
alcoholes formados que son reciclados a la cabeza de la des-
tilación.

5 A partir de los 100 kg/hora de hepteno puestos en
juego, se producen alrededor de 102 kg de aldehidos.

EJEMPLO 2

10 Se tratan de forma continua, en el reactor de hidro-
formilación, 80 kg/hora de tetrámero de propileno y 30 Nm³
de gas CO + H₂ en la relación 1,3/1 para obtener, utilizando
las condiciones clásicas en presencia de hidrocarbonilo de
cobalto, 87 kg/hora de un producto oxo crudo cuya composición
ponderal es la siguiente:

18	Hidrocarburos residuales y agua	20 %
	Aldehidos	6 %
	Formiatos	8 %
	Alcoholes	48 %
	Productos pesados	18 %

20 Después de descobaltar y expandir, este producto se
separa del gas en exceso.

La mezcla cruda líquida se destila entonces en una
serie de tres columnas:

De la primera salen en cabeza los hidrocarburos y el
agua y por el fondo los productos de hidroformilación.

25 De la segunda salen en cabeza el aldehido al 95 % de
pureza y por el fondo los alcoholes ésteres y productos pe-
sados obtenidos paralelamente durante la reacción.

En la tercera se separa: en cabeza una mezcla de al-
coholes, formiatos y por el fondo los productos pesados.

30 Los monómeros son deshidrogenados sobre un cataliza-
dor de cobre-cinc a 325°C. El grado de transformación de los

1 formiatos es próximo al 100 %, el de los alcoholes es del 80 % y la selectividad de la reacción es superior al 95 %.

5 El aldehido crudo conteniendo el alcohol que no ha reaccionado y productos residuales es reciclado a la cabeza de la destilación.

10 Por otra parte, los productos pesados anteriormente retirados se tratan sobre alúmina activada a 340°C en un horno, donde son hidrolizados con un peso igual de vapor de agua y después son enviados a una columna de evaporación instantánea para recuperar los aldehidos y los alcoholes formados que son reciclados a la cabeza de la destilación.

A partir de los 80 kg/hora de tetrapropileno empleado se producen alrededor de 63 kg/hora de aldehidos.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un procedimiento de fabricación continua de aldehidos por hidroformilación de olefinas, seguido de la eliminación de los hidrocarburos que no han reaccionado y de la separación de los aldehidos de los productos de las reacciones secundarias de la síntesis oxo, cuyo procedimiento se caracteriza porque dichos productos de las reacciones secundarias son destilados para separar los alcoholes y los formiatos de los productos pesados, los alcoholes y los formiatos deshidrogenados a una temperatura de 250° a 400°C, en presencia de un catalizador, son devueltos a la salida de la hidroformilación bajo forma de una mezcla de aldehidos, alcoholes y productos residuales, los productos pesados son hidrolizados con vapor de agua, en presencia de un catalizador, a la presión atmosférica y a una temperatura comprendi-

25

30

1 da entre 250° y 400°C en forma de una mezcla de alcoholes,
aldehidos y productos pesados residuales, siendo devueltos
dichos alcoholes y aldehidos separados de los productos pe-
sados a la salida de la hidroformilación.

5 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de las olefinas poseen de 3 a 12 átomos de carbono.

3. Un procedimiento según una de las Reivindicacio-
nes 1 ó 2, donde los alcoholes y los formiatos son deshidro-
genados a una temperatura comprendida entre 300° y 350°C.

10 4. Un procedimiento según una de las Reivindicacio-
nes 1 a 3, donde los productos pesados son hidrolizados a una
temperatura comprendida entre 300° y 350°C.

15 5. Un procedimiento según una de las Reivindicacio-
nes 1 a 4, donde los productos pesados son hidrolizados en-
presencia de un óxido metálico en estado activo como catali-
zador.

20 6. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION CONTINUA DE ALDEHIDOS POR
HIDROFORMILACION DE OLEFINAS.

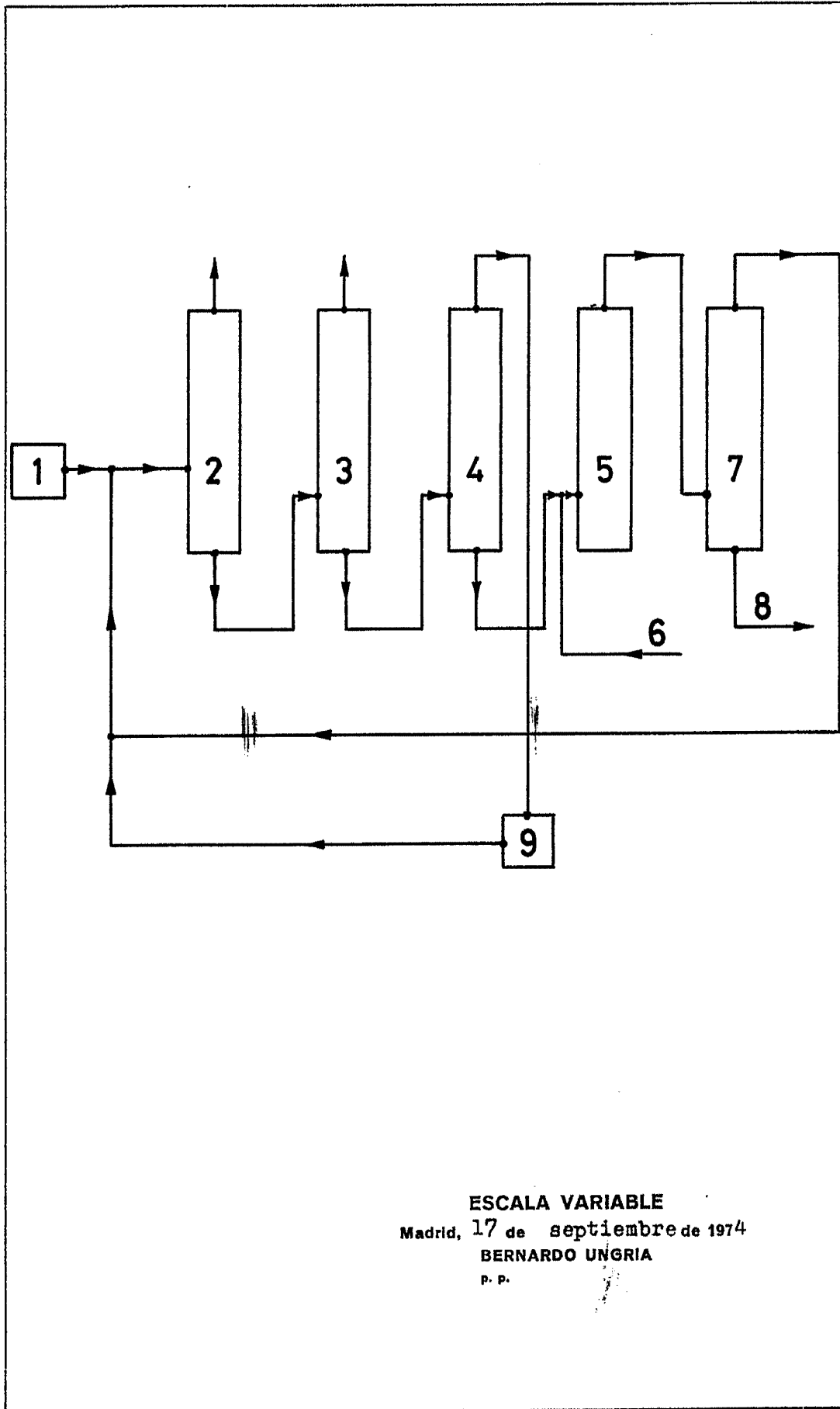
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de nueva pginas me-
canografiadas y dibujos adjuntos.

25 Madrid, 17 Septiembre 1974

BERNARDO JUNGRIA
P.P.



30



ESCALA VARIABLE

Madrid, 17 de septiembre de 1974

BERNARDO UNGRIA

P. P.