



10 ES	11 21	NUMERO <b>450734</b>	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 16-8-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.594

Docket No. o-5485  
U.S. Appn.No. 608947

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
608.947	29-8-75	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07B, C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

24 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA HIDROFORMILACION DE OLEFINAS CON HIDROGENO Y MONOXIDO DE CARBONO"

71 SOLICITANTE (S)

CELANESE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1211 Avenue of the Americas, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Larry A. Maddox

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

Esta invención se refiere a un proceso para la preparación de aldehídos por la hidroformilación de olefinas. Más particularmente, se refiere a la hidroformilación catalítica de olefinas, tal como propileno con hidrógeno y monóxido de carbono, en donde se prolonga la vida del catalizador del complejo de rodio al hidrogenar la corriente alimenticia de olefinas impuras para disminuir la actividad de los contaminadores o venenos no identificados de catalizadores, contenidos normalmente en la misma.

En la técnica se conocen bien los procesos que se dirigen a la producción de las mezclas de reacción que comprenden cantidades sustanciales de aldehídos y, a veces, menores cantidades de alcoholes por la reacción de los compuestos olefínicos con monóxido de carbono e hidrógeno, a presiones y temperaturas elevadas, en presencia de catalizadores complejos. Los aldehídos y los alcoholes producidos, corresponden, generalmente, a los compuestos que se obtienen con la adición de un grupo carbonilo o un carbinol a un átomo de carbono olefínicamente saturado, en la materia prima, con la saturación simultánea del enlace de olefinas. La isomerización del enlace de olefinas, puede tener lugar a grados variantes bajo ciertas condiciones con la consecuente variación en los productos que se obtienen. Estos procesos se conocen en la industria, y en la presente, como hidroformilación.

También se conoce bien en la técnica el uso de complejos de rodio como los catalizadores para la reacción por hidroformilación. Véase, por ejemplo, las Patentes Norteamericanas 3.239.566 y 3.527.809. El rodio está en combinación compleja con monóxido de carbono y un grupo coor-

dinador, o ligando, que contiene fósforo, arsénico o antimonio. Estos catalizadores se usan comúnmente en solución, y el producto de aldehído se produce en la fase líquida completamente homogénea. Los catalizadores pierden la actividad durante el curso de la reacción y, por tanto, es necesario añadir catalizador de conjunto a la solución de la reacción para compensar, o igualar, la desactivación del catalizador que se carga originalmente al reactor.

#### Resumen de la Invención

Se ha descubierto que los materiales de carga olefínicos, comercialmente disponibles, contienen impurezas que acortan la vida del catalizador del complejo de rodio que se usa en la reacción de hidroformilación. También se ha descubierto, que estas impurezas se pueden volver inofensivas, o menos activas, al hidrogenar el material de carga olefínico. Se puede obtener el resultado que se desea, al hidrogenar el alimento, o la carga, bajo condiciones suficientemente suaves para evitar el saturar una cantidad significativa de la olefina. Esta práctica reduce, sustancialmente, la proporción del catalizador de conjunto que se debe añadir al sistema, mejorando así significativamente la economía del proceso.

#### Descripción Detallada de la Invención

Se ha demostrado que este proceso selectivo de hidrogenación es efectivo con respecto a prolongar la vida del catalizador en la reacción que implica la hidroformilación del propileno. Se cree que la técnica sea benéfica-mente aplicable a la hidroformilación de cualquier compuesto alifático o cicloalifático de cadena recta o derivada que tenga, por lo menos, un enlace etilénico de carbono a

carbono y que, como ordinariamente está disponible en forma comercial, contenga un veneno de catalizador que se vuelva inofensivo o menos activo por la hidrogenación. De este modo, esta técnica selectiva de hidrogenación se puede aplicar a la hidroformilación de olefinas que tengan, por ejemplo, de 2 a 25 átomos de carbono, y de preferencia, de 2 a 10 átomos de carbono, para formar mezclas de reacción que predominen en los aldehídos alifáticos y alcoholes que tengan un átomo de carbono más que la olefina de partida. Las mono-olefinas, tal como etileno, propileno, butileno, pentenos, hexenos, heptenos, octenos, dodecenos, etc., y sus homólogos, son unos cuantos ejemplos de hidrocarburos adecuados.

No se ha determinado que cada uno de los mencionados compuestos, según sean o estén disponibles comercial y ordinariamente, contenga un veneno que desactive el catalizador del complejo del rodio que se usa en la reacción de hidroformilación. Se ha descubierto, sin embargo, que el catalizador del complejo del rodio se desactiva por un veneno de catalizador hasta ahora no identificado, y que el veneno se vuelve inofensivo, o al menos menos activo cuando se somete a condiciones moderadas de hidrogenación. Este veneno, se asocia normalmente con el propileno y, por tanto, también se puede esperar, razonablemente, que se asocié con los otros materiales de carga no saturados que se describen antes.

Se ha demostrado que la vida de un catalizador que consista de un complejo de rodio, monóxido de carbono y trifenilfosfina, se puede prolongar con el uso de esta técnica selectiva de hidrogenación. Se espera, razonablemen-

te, que se pueda usar la técnica para prolongar la vida de los catalizadores que comprendan rodio en combinación compleja con monóxido de carbono y una amplia variedad de ligandos orgánicos, especialmente fósforo triórgano, arsénico y antimonio, en compuestos, tal como triórgano fosfinas y fosfitos. Preferiblemente, el ligando es un triarilfosfito, triarilfosfina, triarilquilfosfito o tricicloalquilfosfito. Son particularmente útiles la trifenilfosfina y el trifenilfosfito. Se presentan, en las patentes que se identifican antes, ejemplos específicos de estos ligandos.

Los parámetros que operan el proceso, que se emplean en la presente invención, variarán dependiendo de la naturaleza del producto final que se desea; las condiciones del funcionamiento determinarán la proporción de aldehídos o alcoholes producidos, así como la proporción de los compuestos normales a ramificados. En general, los parámetros de funcionamiento pensados por el presente proceso, son los mismos como los que se emplean convencionalmente en los procesos para la hidroformilación en la técnica anterior. Por conveniencia, estos parámetros se describirán después en forma general; comprendiéndose, sin embargo, que los parámetros no son críticos para lograr los resultados mejorados de la presente invención y no forman, per se, parte de la presente invención.

En general, el proceso de hidroformilación se conduce bajo una presión total de reacción de hidrógeno y monóxido de carbono de una atmósfera, o menos, hasta una presión de aproximadamente  $70,310 \text{ kg/cm}^2$  (1000 lpc) o más. Por razones comerciales, sin embargo, no se emplearán, normalmente, las presiones significativamente mayores de apro-

ximadamente  $35,155 \text{ kg/cm}^2$  (500 lpc).

La reacción, también se conduce normalmente a una temperatura aproximadamente desde 50 a aproximadamente 200 grados Centígrados con una temperatura, dentro de la escala de aproximadamente 75 a aproximadamente 150 grados Centígrados, que es la que se emplea más generalmente.

Como se aprecia en la técnica anterior, se emplea de preferencia el ligando en exceso de la cantidad que se requiere para formar el complejo de ligando-carbonilo-metal, para alcanzar las condiciones óptimas de reacción. Más específicamente, es deseable, generalmente, emplear al menos aproximadamente 2 moles de ligando libre por mol de metal, con aproximadamente desde 5 a aproximadamente 50, o más, moles de ligando libre que es lo que se emplea normalmente.

La proporción de las presiones parciales, del hidrógeno a monóxido de carbono, presentes en el recipiente de reacción, puede ser aproximadamente desde 10:1 a 1:10, pero normalmente será aproximadamente desde 3:1 a cerca de 1:3, con una proporción de hidrógeno a monóxido de carbono de, por lo menos, 1:1, que es lo que se prefiere.

Se ha determinado que el uso del proceso selectivo de hidrogenación, para el tratamiento del propileno de calidad química comercialmente disponible, resulta en la vida prolongada del catalizador del complejo de rodio. Pequeñas cantidades de hidrógeno, por ejemplo de 0,3 a 0,4 por ciento molar basado en el alimento de propileno, se alimentaron junto con el propileno sobre un paladio estimulado (1,0 por ciento por peso de cromo) soportado en el

catalizador de alúmina gamma, a una presión de aproximadamente  $13,710 \text{ kg/cm}^2$  (195 lpc) y  $78,3^\circ\text{C}$  ( $175^\circ\text{F}$ ). Se redujo significativamente la velocidad de la composición del catalizador de rodio de régimen permanente en ésta y otra

5 pruebas.

Inicialmente, se pensó que la vida aumentada del catalizador era debido a la saturación de los extremos densos insaturados asociados con el propileno. Hasta ahora, sin embargo, no se ha identificado el veneno real del catalizador. En forma intencional, se alimentaron venenos potenciales, en la reacción de hidroformilación, para

10 determinar si se podría identificar el veneno verdadero. Se probaron los siguientes compuestos: 3 hidroxí-3 metil-butino, 1,3 buadieno, 1,2 pentadieno, 1,3 pentadieno, 1 penten-3-ino, 15 1 pentino, dicitlopentadieno, 2,5 dimetil 1,5 hexadino, ciclo pentadieno, óxido de propileno, acroleína, N,N dimetil formamida, monoetanolamina. No se observaron efectos nocivos durante estas pruebas con excepción de la espumación severa (aproximadamente 0,61 m (2 piés)), cuando se añadió el ciclo

20 pentadieno. Estos compuestos se depuraron, del sistema, probablemente en forma rápida. A causa de las formas con las que se probaron los compuestos, no se pueden determinar definitivamente como los posibles venenos. Ya se cree que el veneno es una terminal densa insaturada que está presente en la

25 alimentación en una proporción pequeña y quizá no detectable. Un veneno que combine, estequiométricamente, con el rodio, podría originar la desactivación cuando está presente en tales cantidades pequeñas.

Se puede emplear una amplia gama de condiciones para la hidrogenación. El objeto es volver al veneno

30

inofensivo sin saturar cantidades significativas de propileno. Así, la hidrogenación se puede ejecutar bajo fuertes condiciones si se emplea muy poco hidrógeno. La temperatura variaría desde 60° a 149°C (140° a 300°F). La cantidad de hidrógeno que se debe emplear variará de alimentación a alimentación. Se ha determinado que con el propileno de calidad química comercialmente disponible, tan poco como 0,2 ó 0,3 por ciento de hidrógeno, basado en el alimento olefínico, es suficiente para volver inofensivo al veneno. Es esencial usar una cantidad de hidrógeno suficiente para saturar o volver inofensivo todo el veneno. La cantidad se tendrá que determinar, en forma experimental, para cada alimento, pero se cree que será suficiente el emplear el hidrógeno en una cantidad de 0,1 a 1,0 por ciento, basado en la cantidad total de la olefina. La reacción parece ser insensible a la presión parcial del hidrógeno, al menos sobre la escala de 1 a 2 lpc (0,07031 a 0,1406 kg/cm<sup>2</sup>).

Se han obtenido buenos resultados al usar un paladio estimulado (1,0 por ciento, por peso, de cromo) soportado en el catalizador de alúmina gamma para la reacción de la hidrogenación. Otros catalizadores para la hidrogenación de metal deben ser adecuados, incluyendo el níquel Raney, cobalto Raney, paladio o platino. También se pueden usar los catalizadores de cobre, particularmente los catalizadores de cobre que contengan los óxidos de elementos, tal como cromo, bario y cinc. Pueden ser útiles otros catalizadores, los que efectuarán la hidrogenación del veneno del catalizador.

La reacción es relativamente insensible a la cantidad de catalizador que se emplea. Generalmente, uno de-

5 be tratar desde 50 a 1000, de preferencia de 100 a 550 libras (22,680 a 453,590, de preferencia de 45,359 a 249,475 kg) de propileno por hora por 0,028317 m<sup>3</sup> (pie cúbico) de catalizador. La temperatura y la presión, pueden variar ampliamente y pueden estar dentro de la escala de 50 a 150°C y 3,516 a 35,155 kg/cm<sup>2</sup> (50 a 500 lpc).

10 El alimento de propileno, de preferencia se vaporiza y mezcla con hidrógeno en presencia del catalizador para hidrogenación antes de combinarse y mezclarse con el hidrógeno y el monóxido de carbono que se requieren para la reacción de la hidroformilación. Después de la prehidrogenación selectiva, el propileno tratado se mezcla con hidrógeno y monóxido de carbono y se alimenta al proceso de hidroformilación como es usual.

15 La invención se ilustra con los siguientes ejemplos:

Ejemplo I

20 La hidroformilación del propileno se conduce en una zona de reacción a 115° C bajo una presión de 21,797 kg/cm<sup>2</sup> (310 lpc). La zona de reacción contiene aproximadamente 2 milimoles de rodio activo y hasta dos veces esta cantidad de rodio inactivo, y aproximadamente 2 moles de trifenilfosfina disuelta en el producto de reacción. Se alimentan el monóxido de carbono, hidrógeno y el propileno, al reactor, en cantidades suficientes para mantener una proporción parcial de presión de monóxido de carbono:olefina: hidrógeno a (1:2:2:4 libras por pulgada cuadrada) 0,07031: 0,14062:0,16874 kg/cm<sup>2</sup>. Se añade el catalizador de rodio en partes para mantener una velocidad constante de hidroformilación. La velocidad de combinación del catalizador de ród-

25

30

gimen constante, en una serie de 550 horas, es de 0,013 milimoles por hora.

#### Ejemplo II

5 Se repitió una reacción de hidroformilación bajo las condiciones que se especifican en el Ejemplo I, excepto que el alimento de propileno comercialmente disponible se sometió a la hidrogenación selectiva antes de alimentarse al reactor. El alimento de propileno se mezcla con pequeñas cantidades (0,3 -0,4%) de hidrógeno y se alimenta a través de un paladio estimulado (0,03 por ciento, por peso, de cromo) soportado en el catalizador de alúmina gamma a  $12,304 \text{ kg/cm}^2$  (175 lpc) y  $71^\circ\text{C}$  ( $160^\circ\text{F}$ ). Las velocidades se ajustan para dejar tiempo para que reaccione todo el hidrógeno. La corriente hidrogenada se alimenta  
10 entonces al reactor. La prueba se continúa durante 500 horas. La velocidad de combinación del catalizador de régimen constante, es de 0,006 milimoles por hora.

#### Ejemplo III

20 La técnica de prehidrogenación selectiva se prueba con propileno que se obtiene de dos procedencias comerciales. La reacción de hidroformilación se conduce, en todos los casos, a una temperatura de  $115^\circ\text{C}$  ( $240^\circ\text{F}$ ), una presión de  $21,797 \text{ kg/cm}^2$  (310 lpc) y una concentración de trifenilfosfina de aproximadamente 35 por ciento por peso.  
25 Las condiciones también fueron similares a las expuestas en el Ejemplo I. La reacción de la hidroformilación se ejecutó, primero, durante 550 horas sin prehidrogenación selectiva y luego, se continuó la prueba con la misma fuente de propileno con hidrogenación selectiva. Entonces, se cambió  
30 la procedencia del propileno; la prueba continuó durante

350 horas usando la hidrogenación selectiva y, luego, se discontinuó la hidrogenación selectiva y la prueba continuó durante otras 300 horas. El sistema de hidrogenación selectiva que se utiliza para estas pruebas, implica la medición del hidrógeno (0,4% del propileno por volumen) en la corriente de alimento del propileno. Se mezcla el hidrógeno y el propileno con un mezclador estático y se alimentan a través de un reactor, para la hidrogenación selectiva, de 2,54 cm(1") de diámetro. El reactor se carga con 12,70 cm(5") de pastillas de carburo de silicio de 0,476 cm (3/16") de diámetro aguas arriba del lecho del catalizador para distribuir el flujo. El lecho del catalizador contiene 17,78 cm (7") de paladio estimulado en gránulos de catalizador de alúmina. El propileno hidrogenado se alimenta entonces directamente en el reactor para la hidroformilación. La sección mezcladora y el reactor, se sumergen en un baño de agua termostática para el control de la temperatura. El sistema de hidrogenación se opera a 13,710 kg/cm<sup>2</sup> (195 lpc) y entre 68,3 y 79,4°C (155 y 175°F). Los resultados de estas pruebas se resumen a continuación.

Alimento de Propileno	Duración horas	Velocidad de uso del Catalizador (relativa)	Hidrogenación Selectiva
Primer fuente comercial	550	1,0	sin
" " "	480	0,47	con
Segunda fuente Comercial	350	0,45	con
" " "	300+	1,0	sin

Esta técnica de hidrogenación selectiva no daña el proceso de hidroformilación en ninguna forma detectable. Se cree que las eficiencias de reacción y la

distribución del producto no se afectarán. El único aspecto negativo que se observa, en la hidrogenación selectiva, es la pérdida de un poco de propileno a propano. Puede ser que se pierda 0,3 - 0,4 por ciento por peso de propileno, pero puede ser factible reducir esta pérdida al alimentar aún menos hidrógeno.

Se pueden hacer varias modificaciones y variaciones al proceso descrito aquí sin apartarse del espíritu y propósito de la revelación o descubrimiento.

#### REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un procedimiento mejorado para la hidroformilación de olefinas con hidrógeno y monóxido de carbono, en una zona de reacción, para formar aldehídos, en el que se utiliza un complejo catalítico que comprende rodio, monóxido de carbono y un ligando, en el que la mejora comprende alimentar, a la zona de reacción, una corriente de olefinas que se ha sometido a condiciones de hidrogenación a un grado suficiente para disminuir el efecto del veneno de catalizador contenido en la corriente olefínica pero insuficiente para hidrogenar una cantidad sustancial de la olefina.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde el alimento de olefinas se trata con aproximadamente desde 0,1 a 1% de hidrógeno, por volumen, basado en el propileno a una temperatura desde 60 a 121,1°C

*m G*

(140 a 250°F) en presencia de un catalizador de hidrogenación de paladio.

3º.- Un procedimiento mejorado para la hidroformilación de olefinas con hidrógeno y monóxido de carbono.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

10

Madrid, 16. AGO. 1976

P.A.

**Fernando de Elizaburu**

Por Poderes



*MM*  
MM.-