

[Handwritten signature]

ES 19 21 22

NUMERO	472518
FECHA DE PRESENTACION	11 AGO. 1978

A 1



PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO P 27 37 633.6	(32) FECHA 20 Agosto 1.977	(33) PAIS Alemania
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION <u>"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ALDEHIDOS".=</u>		
(71) SOLICITANTE (S) FIRMA RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE OBERHAUSEN (REP.FED.DE ALEMANIA)		
(72) INVENTOR (ES) Ludger Bexten, Goy Cornille, Heinz-Dieter Hahn y Hans Tummes		
(73) TITULAR (ES) FIRMA RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT		
(74) REPRESENTANTE M.V.DE LA TORRE.=		

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento -
para la fabricación de aldehidos por la transformación de olefi-
nas con monóxido de carbono e hidrógeno (oxo-síntesis), con com-
5 binaciones de rodio como catalizadores, y en presencia de combi-
naciones de azufre, sobre todo de combinaciones de azufre que -
están comprendidas en el gas de síntesis.-

Los catalizadores de rodio se distinguen en la trans-
formación de olefinas a los aldehidos que son más elevados por
10 un átomo de carbono, por gran actividad y por alta selectividad.
La velocidad de reacción, que en comparación con la de los cata-
lizadores de cobalto es por más de cien veces mayor, hace posi-
ble realizar la hidroformilación de las olefinas con muy reduci-
das cantidades de rodio. Mientras que en la hidroformilación --
15 con catalizadores de cobalto ha de ser empleado, con respecto a
la olefina que se emplea, el 0,1 hasta el 2% de cobalto, para -
la misma transformación de las olefinas es suficiente el 0,0001
hasta el 0,002% de rodio. Debido al elevado precio del rodio en
comparación con el del cobalto, y a pesar de las reducidas nec-
20 sidades en catalizadores para un oxo-proceso de gran escala téc-
nica con el rodio como catalizador, los costos del catalizador
resultan también decisivos para la rentabilidad del procedimien-
to. Como consecuencia de ello ya se había desarrollado toda una
serie de procedimientos que habrían de permitir llevar el cata-
25 lizador de rodio dentro de un circuito y de reducir el empleo -
del catalizador fresco ó nuevo.-

En la patente Alemana Núm. DT- OS 24 06 323 se ha des

30 crito un procedimiento, en el que unas combinaciones no saturadas con las olefinas son transformadas, en presencia de agua y con empleo de catalizadores de rodio, con monóxido de carbono e hidrógeno. En la separación mediante destilación de las partes componentes con bajo punto de ebullición dentro del producto de la reacción, el catalizador de rodio permanece en las partes integrantes con más elevado punto de ebullición, y el mismo puede ser empleado de nuevo en la fase de la síntesis. Este procedimiento tiene el inconveniente de que durante la separación mediante destilación de las partes componentes con bajo punto de ebullición dentro del producto de la reacción, a fin de separar el catalizador se depositan unas considerables cantidades de éste catalizador en las paredes de la columna de destilación, por lo que se pierden las mismas para el ciclo del rodio, debiendo ser sustituidas por rodio nuevo.-

45 Asimismo otras variantes del oxo-procedimiento (procedimiento de oxo-síntesis) con rodio como catalizador se pierden considerables cantidades del rodio empleado. Por éste motivo, - era objeto desarrollar un procedimiento de oxo-síntesis con la aplicación de catalizadores de rodio, el cual asegura una recuperación lo más sencilla posible y aproximadamente completa del catalizador de rodio.-

50 Se ha encontrado que se trabaja en la fabricación continua de aldehídos por medio de la transformación de olefinas - con monóxidos de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores de rodio a temperatura más elevada, a mayor presión y con separación por destilación, de las combinaciones de partida no

55 transformadas y de las partes componentes del producto de reac-
ción, de bajo punto de ebullición, con éxito de tal manera que
se emplea una mezcla de óxido de carbono e hidrógeno con un con-
tenido de azufre de 2 hasta 20 ppm., retornándose los residuos
60 de la destilación que comprenden combinaciones de rodio disuel-
tas y rodio en suspensión como catalizador a la fase de sínte-
sis.-

De una manera sorprendente, los residuos que contienen
el rodio y el azufre y que se producen una vez efectuada la se-
paración mediante destilación de las partes componentes de bajo
65 punto de ebullición dentro de éste producto de la reacción, re-
presentan un eficaz catalizador de la hidroformilación que con
un retorno continuo hacia la fase de la síntesis sufre un descen-
so en su actividad más reducido que con residuos correspondien-
tes que no contienen ningún azufre debido al empleo de un gas -
70 de síntesis exento de azufre.-

La eficacia catalítica de los residuos de la destila-
ción no podía ser prevista de antemano, dado que las combinacio-
nes de azufre reaccionan como ya es sabido con mucha facilidad
con carbonilos de rodio, siendo en éste caso reducida la activi-
75 dad de los mismos como catalizadores de la hidroformilación. Por
éste motivo, en la realización de la oxo-síntesis con cataliza-
dores de rodio se habían empleado hasta ahora unas materias de
partida que en la máxima medida posible fuesen exentas de azufre.
Para ésta finalidad, el gas de síntesis se había sometido, por -
80 ejemplo, a un proceso especial de depuración, con objeto de eli-

minar los últimos residuos de azufre.-

85 La posibilidad de emplear en la hidroformilación de olefinas un gas de síntesis, con un contenido de azufre, también en relación con catalizadores de rodio, conduce a una serie de ventajas. La nueva forma de trabajo permite, por ejemplo, em-
90 plear el gas de síntesis que por la renuncia a una profunda depuración para el azufre puede ser fabricado de una manera más económica. Como medida, para el mantenimiento de la concentración del catalizador y de la actividad del mismo se necesita una más reducida cantidad de catalizador fresco ó nuevo que en el caso del empleo de un gas de síntesis exento de azufre.-

95 La sorprendente influencia que ejerce el azufre sobre los catalizadores de rodio para la hidroformilación puede ser explicada por el hecho de que en ausencia de azufre, los carbonilos de rodio que existen en el producto en bruto de la oxo-síntesis son descompuestos con facilidad en combinaciones de rodio insolubles. Durante la separación, mediante destilación, de este producto en bruto de la oxo-síntesis con respecto a las partes componentes que comprenden el rodio y que son de un punto
100 de ebullición más elevado, una parte del rodio se pierde por las sedimentación en las paredes de las columnas. Evidentemente, los carbonilos de rodio que con la aplicación de un gas de síntesis con contenido de azufre se presentan en el producto en bruto
105 de la oxo-síntesis, no tienen esta propiedad, dado que los mismos se dejan retornar, prácticamente sin ninguna pérdida, a la fase de la síntesis, una vez efectuada la separación mediante destilación de las materias de partida no transformadas así como de

110 los productos de la reacción, los cuales son de un más bajo punto de ebullición. Unas reducidas pérdidas en el catalizador son compensadas de una manera ya conocida, por la adición de catalizador fresco al circuito del catalizador.-

115 La separación de las partes componentes del producto de la reacción, que son de bajo punto de ebullición, mediante destilación, se debe efectuar lo más rápidamente posible y a unas temperaturas de los lodos, que sobrepasen los 135°C. De la forma más conveniente se adaptan para ello evaporadores de película fina, destilaciones de corto recorrido y similares, que aseguran tan sólo un calentamiento durante poco tiempo de los residuos que no pueden ser destilados y que han de ser evacuados. -

120 Con motivo de las condiciones de fabricación existe en el gas de síntesis por regla general una concentración de azufre de 5 hasta 20 ppms., en la mayoría de los casos en forma de sulfuro de hidrógeno y de oxisulfuro de carbono. De una manera conveniente, éste contenido de sulfuro de hidrógeno debería ser siempre mucho más reducido que el contenido de oxi-sulfuro de carbono, y las dos combinaciones de azufre deberían presentarse en la proporción de $H_2S: COS$ igual a 1 : 2 hasta 1:20. Han de ser evitados mayores contenidos de azufre que 20 ppms. dentro del gas de

125 síntesis, dado que los mismos perjudican la actividad del catalizador de rodio.-

130

La transformación de las olefinas con el gas de síntesis con contenido de azufre se realiza a 50 hasta 200°C. y a una presión de 5 hasta 1.000 barios. Puede existir un disolvente, -

135 sin embargo, su presencia no es obligatoria. El monóxido de carbono y los hidrógenos son empleados en unas relaciones molares; no obstante, existe asimismo la posibilidad de emplear una de las dos partes componentes además en exceso.-

140 Como catalizador se emplea el rodio en forma de sus sales que en el transcurso de la síntesis son transformadas en las combinaciones de carbonilo de rodio, es decir, en combinaciones que comprenden aparte del rodio el monóxido de carbono y, en su caso, también el hidrógeno.-

145 El procedimiento de la presente invención puede ser empleado para olefinas con 2 hasta 18 átomos de carbono como, por ejemplo, etileno, propeno, buteno, iso-buteno, hexeno-1, octeno-1, di-isobuteno, deceno-1, dodeceno-1, tetradeceno-1, hexadeceno-1, octadeceno-1, para mezclas de olefinas de la dehidrogenación catalítica de los recortes de parafina, de la dehidrocloración de recortes de parafina, así como de la disgregación térmica de parafinas de cera.-

150 Ejemplo Núm. 1.

En un reactor de alta presión de 580 litros, se introducen desde el fondo y cada hora las siguientes sustancias de partida:

155 143 kgs. de di-isobuteno;

8 kgs. del catalizador para el ciclo (circuito)

0,1 kg. de catalizador fresco (solución del rodio-2-etilhexanoato en tolueno), con 0,1 gr. de rodio;

160 en azufre 1,5 ppm. de H_2S y 14 ppm. de CO_2 .-

El catalizador de ciclo se compone de aquellos residuos

165 que se obtienen en la destilación de tipo flash (rápido) del oxo-
producto de una transformación parecida del di-isobuteno con el -
rodio como catalizador. La cantidad de rodio, que se ha empleado
en éste catalizador de circuito, es de 0,57gr. y la cuantía de --
las combinaciones orgánicas es de 2,7 kgs. de C₉-aldehido; 0,5 kg.
de C₉ - alcohol, así como de 4,8 kgs. de aceite pesado (materia -
de mayor punto de ebullición).-

170 La transformación dentro del reactor se realiza a 150°C.
así como a una presión de 150 barios, con una fuerte agitación de
la mezcla de reacción por el gas de síntesis que se está introdu-
ciendo. Los productos líquidos de la reacción así como el exceden-
te de gas son evacuados por la parte superior de éste reactor y -
una vez efectuado su enfriamiento los mismos son separados, den-
175 tro de un separador de gas de alta presión, en los productos lí-
quidos y los productos gaseiformes.-

Se obtienen 176 kgs. de producto líquido con la siguien-
te composición:

180	Isooctano	2,1%
	Di-isobutileno	25,8%
	C ₉ -aldehido	67,4%
	Aceite pesado	3,2%
	C ₉ -alcohol	1,5%

185 El producto líquido - una vez efectuada su expansión --
dentro de una destilación del tipo "flash" es separado, bajo una
presión más reducida de 80 Torr. y a una temperatura de lodo de
125°C, en un producto de parte superior y en un producto de lodo
(producto de parte inferior), conteniendo éste último el catali-

190 zador. En éste caso se producen a la hora 167,1 kgs. del producto de la parte superior y 8,9 kgs. del producto de lodo, siendo los mismos de la composición relacionada a continuación;

	<u>Producto de parte superior</u>	<u>Producto de lodo</u>
Isooctano	2,2%	
Di-isobutileno	27,2%	
195 C ₉ -aldehído	69,3%	30 %
C ₉ -alcohol	1,3%	5,6%
Acete pesado	-	64,4

200 De ello se calculan referido al di-isobutileno empleando una transformación del 68,2%, así como en relación con el -- con el di-isobutileno transformado un rendimiento teórico, entre C₉-aldehído y C₉-alcohol, del 95,1% .-

205 El producto de lodo , con un contenido de 0,55 gr. de rodio, es empleado una vez realizada la adición de 0,1 gr. de rodio en forma de una solución del rodio-2-etilhexanoato en toluolo de nuevo para la síntesis.-

210 Después de una duración de ensayo de 300 horas bajo las condiciones arriba indicadas, que se han mantenido constantes, y después de haber sido añadido por cada hora 0,1 gr. de rodio fresco, se podía conseguir, como valor medio, el rendimiento mencionado. En relación con la cantidad conseguida en el C₉-aldehído y en el C₉-alcohol, la adición de rodio fresco era de 0,85 ppm.

Ejemplo de comparación.-

En el mismo aparato así como bajo idénticas condicio-

215 nes como las mismas han sido descritas en el ejemplo Núm. 1, pero con el empleo de un gas de síntesis exento de azufre, se introducen cada hora los productos relacionados a continuación:

143 kgs. de Di-isobutileno;

9 kgs. de catalizador para ciclo

220 0,2 kg. de catalizador fresco con 0,18 gr. de rodio en forma de rodio-2-etilhexanoato;

70 Nm³ de gas de síntesis (Relación de CO/H₂ igual a 1 : 1). Con contenido en azufre H₂S < 0,1 ppm. COS 0,1 ppm.-

225 El catalizador de ciclo se compone de 2,6 kgs. de C₉-aldehido; de 0,5 kg. de C₉-alcohol, y de 5,9 kgs. de aceite pesado, y el mismo tiene un contenido de rodio de 0,6 gr.-

Se obtienen 177 kgs. de un producto líquido con la siguiente composición:

	Isooctano	2,1 %
230	Di-isobutileno	26,2 %
	C ₉ -aldehido	66,4 %
	C ₉ -alcohol	1,7 %
	Aceite pesado	3,6%

235 Una vez realizada la expansión, el producto líquido es separado tal como ya descrito en el ejemplo Núm. 1 - por medio de la destilación del tipo "flash" (rápido) en un producto de parte superior, que comprende el producto de la reacción y en un producto de lodo que contiene el rodio. Cada hora se obtienen 167,6 kgs. del producto de la parte superior así como 9,4 kgs. 240 del producto de lodo, con la siguiente composición:

	<u>Producto de parte superior</u>	<u>Producto de lodo</u>
Isocetano	2,2 %	-
Di-isobutileno	27,7 %	-
C ₉ -aldehido	68,6 %	28,7 %
245 C ₉ -alcohol	1,5 %	5,3 %
Acete pesado	- -	66,0 %.

De ello se calcula referido al di-isobutileno empleado una transformación de 67,6% y referido al di-isobutileno transformado un rendimiento teórico, entre C₉-aldehido y el C₉-alcohol, del 95,5%.--

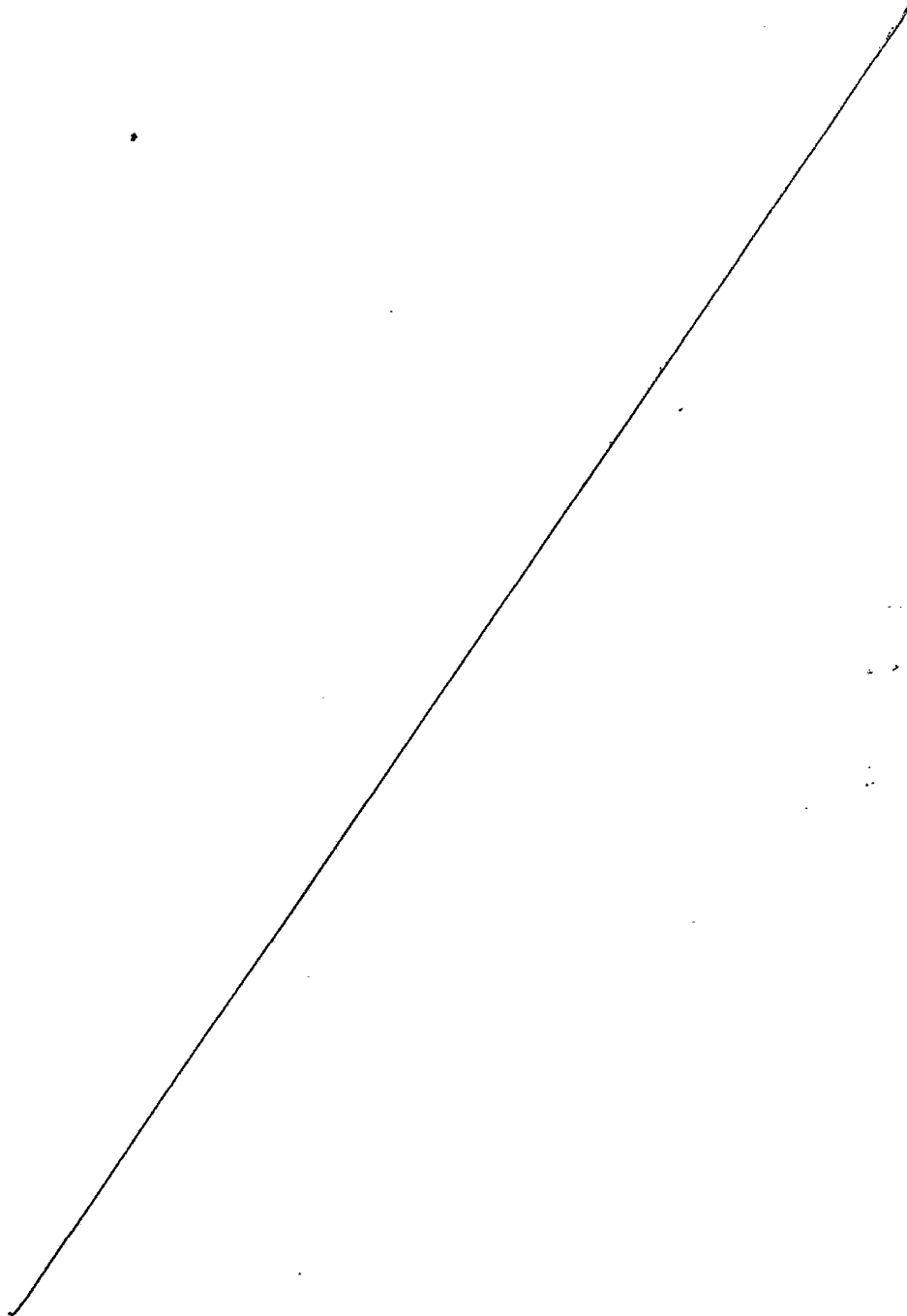
El producto de lodo tiene además un contenido de rodio de 0,56 gr., y el mismo es empleado de nuevo en la síntesis, una vez efectuada la adición de 0,2 gr. de rodio en forma de 2-etil hexanoato.--

En comparación con la forma de trabajo con gas de síntesis con contenido de azufre (Ejemplo Núm. 1), en éste ensayo que ha sido realizado con gas exento de azufre el empleo de rodio fresco es de un promedio de 1,5 ppm. de rodio referido a la cantidad obtenida en C₉-aldehido + C₉-alcohol si el di-isobutileno ha de ser transformado en la misma en la misma medida como con el empleo de un gas de síntesis con contenido de azufre.--

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención se hace constar que en la misma podrán ser variables los materiales y dimensiones y en general aquellos otros detalles accesorios o secundarios que no alteren, cambien ó modifiquen la esencialidad propuesta.--

Los términos en que queda redactada ésta memoria son ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose interpre

pretar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-



270

REIVINDICACIONES

275

280

285

1ª.- Procedimiento para la fabricación de aldehidos; por transformación de olefinas con monóxido de carbono y hidrógeno, en presencia de catalizadores de rodio a elevada temperatura y mayor presión y con separación, por destilación de las combinaciones de partida no transformadas y de las partes componentes de bajo punto de ebullición del producto de la reacción, caracterizado porque se emplea una mezcla de óxido de carbono y de hidrógeno con un contenido de azufre de 2 hasta 20 ppms., retornando el residuo de la destilación, que contienen combinaciones de rodio disueltas y rodio en suspensión, como el catalizador a la fase de síntesis.-

2ª.- Procedimiento; conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque el residuo de la destilación es obtenido a una temperatura de destilación por debajo de 135°C.-

3ª.- Procedimiento; conforme a la reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el di-isobutileno es empleado como olefina de partida.-

4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ALDEHIDOS".-

Consta la presente memoria descriptiva de trece hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid, 11 AGO. 1978

M. V. DE LA TORRE
P. P.

José Pérez Collado