

473119

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

(11) NUMERO
(22) FECHA DE PRESENTACION - 6 SET. 1978

A1

20 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 27 40 216.0-42	(32) FECHA 7 Septiembre 1977	(33) PAIS ALEMANIA
--	---------------------------------	-----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL COYC	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE RESIDUOS DE DESTILACION DE LA HIDROFORMILACION DE PROPENO".

(71) SOLICITANTE (S)
CHEMISCHE WERKE HULS AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Kreis Recklinghausen - D-4370 MARL 1 (Alemania Federal)

(72) INVENTOR (ES)
Rudolf NEHRING
Manfred ZUR HAUSEN que han cedido sus derechos a la firma solicitante.
Werner NEUMANN

(73) TITULAR (ES)
CHEMISCHE WERKE HULS AG.

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Durante la hidroformilación de propeno, en gran es-
cala técnica, especialmente en presencia de catalizado-
res de Co, se obtienen tras la separación por destila-
ción del n- e i-butiraldehído, así como de los produc-
tos secundarios n- e i-butanol, n- e i-butilformiato, -
residuos de destilación que hasta ahora siempre se han
quemado. Dichos residuos contienen entre otras cosas:

- 10. ácido n-butírico
- ácido i-butírico
- ácido n-butírico-éster i-butílico
- ácido i-butírico-éster n-butílico
- ácido n-butírico-éster n-butílico
- ácido n-butírico-éster isobutílico
- 15. 2-hexenal etílico
- 2-hexanal etílico
- 2-hexanol etílico
- n-butiraldehído-di-n-butilacetal y
combinaciones isómeras así como los
- 20. mono- y dibutiratos del
- 2-etilhexandiol-1,3 y del
- 2-etil-4-metilpentandiol-1,3

25. La mezcla consta hasta un 25 % de los ácidos butí-
ricos isómeros, hasta un 38 % de los ésteres butílicos
de ácido butílico y butiratos de las combinaciones de -
dihidroxi así como hasta aproximadamente 10 % de los bu-
tir-aldehidibutilacetalenos isómeros.

Como quiera que por regla general se obtienen has-
ta 5 % del producto bruto de hidroformilación en los --

- procedimientos de hidroformilación llevados a cabo en gran escala técnica, como residuos que no se pueden explotar directamente durante la destilación, no han faltado ensayos de refinarlos o aprovecharlos, en forma económica más favorable, como material base para la generación del gas de síntesis, olefina e hidrógeno requerido en el procedimiento de hidroformilación. De acuerdo con la patente alemana 18 09 727 = patente americana 4.048.233, se transforman los productos secundarios y de desperdicios de las reacciones de hidroformilación para la producción de un gas de síntesis a temperaturas de 600 a 900° C en presencia de vapor de agua y dióxido carbónico mediante catalizadores que contienen níquel.
5. Según la patente alemana 24 60 784 se saponifican los esteres obtenidos como productos secundarios, con sosa caústica o lejía potásica. Se separan por destilación los alcoholes obtenidos, y de las sales ácidas carboxílicas se obtienen ácidos carboxílicos libres añadiendo ácidos minerales acuosos, fuertes. Como quiera que en este procedimiento se emplean cantidades equivalentes de lejía y de ácido mineral, es muy elevado el consumo de materias primas de lejía y ácido mineral. La fase acuosa que se produce, además de grandes cantidades de sales inorgánicas, contiene combinaciones orgánicas. Esto origina elevados gastos durante la limpieza de las aguas residuales.:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Por la patente alemana 13 00 541 = patente americana 3.501.537, ya se conoce la posibilidad de hidrogenar

- residuos de destilación de la hidroformilación por medio de dos catalizadores conectados uno detrás de otro. La corrosividad de dichas mezclas que contienen ácidos en las condiciones de hidrogenación, 230 a 255° C y hasta 700 bar, exige un diseño costoso de los aparatos de hidrogenación. Bajo las condiciones energéticas exigidas de hidrogenación se desdoblan los acetales después de la deposición de hidrógeno además más bien en forma de una mezcla de butanol y eter butílico que en butanol solo. Además la destilación efectuada antes de la hidrogenación, impide emplear butiratos, de alto punto de ebullición, de combinaciones de dihidroxi, que permanecen en el depósito de la columna y por consiguiente se pierden para el aprovechamiento económico. Además por regla general es muy reducida la duración de contactos en la hidrogenación de mezclas de ester-ácido que no se han tratado previamente, en un solo catalizador. Por consiguiente se precisan medidas especiales y un gran aparato técnico para aumentar la duración de los catalizadores.
- Con esto se plantea la tarea de encontrar un procedimiento que permita elaborar, de un modo sencillo y económico, los residuos de destilación de la hidroformilación de propeno.
- Dicha tarea se soluciona, con arreglo a la presente invención, de acuerdo con las indicaciones en las reivindicaciones de patente.
- Mediante la esterificación con n- o i-butanol excesivo, en presencia de pequeñas cantidades de catalizadores ácidos, se obtiene una transformación de la mezcla en productos que después de la destilación e hidrogena-

- ción suministrada únicamente n-butanol, i-butanol y 2-etilhexanol, no siendo necesario en este caso exigir mucho de la duración de los contactos de hidrogenación como consecuencia de la ausencia de ácidos en el substrato.
5. Bajo las condiciones de la esterificación de ácido butírico no solamente se transforman por esterificación los butiratos de las combinaciones de dihidroxi, formando esteres de ácido butírico, sino que se desdoblan también los diferentes acetales en butiraldehído y butanol,
10. transformándose en butanol el butiraldehído durante la hidrogenación posterior.

- Los residuos de destilación de la hidroformilación de propeno que consta de esteres, ácidos carboxílicos, acetales, aldehídos saturados y sin saturar, en total de
15. aproximadamente de 17 combinaciones, las que, según los métodos convencionales podrían utilizarse industrialmente tan solo tras una separación complicada con elevados gastos de destilación, puede transferirse de acuerdo con el procedimiento según la presente invención, en
20. solo dos fases de reacción y aplicando los métodos químico-técnicos ya conocidos, casi cuantitativamente en tan solo tres alcoholes, que se puede separar fácilmente - si fuese necesario de un modo especialmente económico también con los productos refinados (n-butanol, i-butanol y 2-etilhexanol) de la oxosíntesis - y que encuentran
25. un gran campo de aplicación como disolventes o productos previos plastificantes.

No se ha podido prever el transcurso sin dificultades de la esterificación del ácido carboxílico y del --

- desdoblamiento de acetales bajo condiciones relativamente suaves en una sola fase y en presencia del mismo catalizador. Sorprende ver que al utilizar ácidos sulfónicos, se puede efectuar la esterificación con n-butanol o i-butanol evitando una elevada presión, pues ya se produce a temperaturas que se regulan automáticamente a la presión normal como consecuencia de los puntos de ebullición de n-butanol o i-butanol. Utilizando una pieza sobrepuesta más larga de columna, las temperaturas de esterificación pueden encontrarse por encima de las temperaturas de ebullición.

Los ácidos carbónicos contenidos en los residuos de destilación de la hidroformilación de propeno, por cierto catalizan la esterificación, pero exigen temperaturas alrededor de 200° C que necesitan el empleo de aparatos de presión.

- Sin la adición de un catalizador, y tras un tiempo de esterificación de cuatro horas, se puede alcanzar por cierto un índice de acidez de aproximadamente 10, pero no se desdoblan los acetales.

En presencia de 0,2% de p-toluol-ácido sulfónico basta en un aparato de esterificación que funciona sin presión, para la regulación de un índice de acidez de aproximadamente 2, con un tiempo de esterificación de 3 horas. Como ácidos sulfónicos se prestan preferentemente ácidos sulfónicos de alquilbenzol, tal como por ejemplo ácido sulfónico de dodecilbenzol, o ácido sulfónico de cumol, así como ácido sulfónico de naftalina. Preferentemente se utiliza ácido sulfónico de p-toluol. Sorprendentemente no se produce una reducción de la efica-

cia catalítica que puede originarse mediante la reacción del ácido sulfónico con uno de los numerosos productos de reacción que se encuentran en los residuos.

5. La reacción de esterificación puede seguir efectuándose en forma económica también al añadir 0.15% en peso de ácido sulfónico de p-toluol, en relación a los residuos de destilación de la hidroformilación de propeno, en grades preparados y con cortos tiempos de esterificación.
10. La notable actividad catalítica, ya de reducidas cantidades de ácido sulfónico, se puede explicar por la acción conjunta con los ácidos carbonílicos que se encuentran en los residuos de destilación, tal como por ejemplo ácido n-butírico e iso-butírico, y tal vez ácido fórmico en pequeñas cantidades, que deben considerarse como co-catalizadores. No se ha podido prever dicho efecto "sinérgico", tanto más cuanto los catalizadores de esterificación ya conocidos, como el titanato butílico, óxido de zinc, óxido magnésico y aluminato sódico, no muestran este comportamiento.
15. El procedimiento se limita a alcohol n-butílico o i-butílico como componentes de esterificación, porque dichos alcoholes ya figuran en forma de esteres butílicos en los oxo-residuos o se forman durante la hidrogenación del ester butílico del ácido butírico, sin que se alimenten sustancias ajenas al emplearlos. El alcohol n-butílico o i-butílico puede utilizarse individualmente o en forma de mezcla.
- 20.
- 25.

- La mezcla esterificada contiene combinaciones de dihidroxi, tal como por ejemplo 2-etilhexandiol-1,3 y 2-etil-4-metilpentandiol-1,3 así como el ácido sulfónico empleado, que podrían reducir la duración del catalizador de hidrogenación. Por lo tanto, se pueden separar mediante destilación de las combinaciones de hidroxilo y del ácido sulfónico añadido, los alcoholes, esteroides y aldehidos aprovechables, para evitar que se causen daños al catalizador de hidrogenación. Las fracciones obtenidas se pueden hidrogenar cuantitativamente bajo una presión total de hasta 300 bar en presencia de catalizadores de cromita de cobre.

- Se emplean los ácidos sulfónicos en cantidades de 0,1 hasta 0,2% en peso en relación a los residuos de destilación de la hidroformilación de propeno. Preferentemente se emplean 0,13 hasta 0,5% en peso.

- La esterificación se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 200° C, preferentemente de 90 a 160° C, y en particular a una presión normal durante un período de tiempo preferente de 1 a 4 horas. Durante la esterificación se separa en la forma normal el agua de reacción formada.

- La elaboración ulterior subsecuente así como la destilación se llevan a cabo en forma ya conocida, y lo mismo se puede decir también con respecto a la hidrogenación posterior. La destilación se lleva a cabo normalmente bajo presión normal, pudiéndose acelerar bajo un reducido vacío, especialmente para la separación, en lo posible, cuantitativa de las sustancias valiosas, tales como los esteroides butílicos del ácido butírico, del depó

sito de la columna, efectuándose la separación bajo depresión. La capacidad separadora de una columna con 10 pisos es suficiente, no es necesario sobrepasar una proporción de retorno de 2:1. Se prestan especialmente las calderas agitadoras con una columna de destilación conectada directamente o colocada encima.

La hidrogenación transcurre, con una reducida formación de productos secundarios, casi cuantitativamente bajo una presión total de 300 bar en presencia de un catalizador de cromita de cobre con lecho fijo, del tipo Ackins, compuesto de aproximadamente 30% de CuO , 40% de Cr_2O_3 y 10% de BaO . Al emplear dicho tipo de catalizador se hidrogenan los aldehidos, esterés y también las combinaciones sin saturar tal como por ejemplo 2-etilhexenal. Las temperaturas de 160 a 200° C han resultado ser especialmente apropiadas para el empleo de un reactor de lecho regador que permite una elaboración continua del producto. De un modo sencillo y económico, así como en un rendimiento prácticamente cuantitativo, se obtienen los tres alcoholes - n-butanol i-butanol y 2-etilhexanol -, que se emplean en gran extensión para la producción de plastificantes o como disolventes.

Ejemplo 1.

Los residuos de destilación de la hidroformilación del propeno se mezclan con 0,3% en peso de ácido sulfónico de p-toluol, así como un superavit unimolar de n-butanol (calculado según el índice de acidez de los oxoresiduos, que puede oscilar entre 80 y 130), calentándose en una columna sobrepuesta, con segregador de agua y bajo presión normal hasta que haya bajado el índice de

acidez a un valor de 1 a 2. Por regla general es suficiente para estos efectos un tiempo de reacción no superior a 3 horas.

5. Para separar los productos con un alto punto de ebullición que no se pueden aprovechar y que contienen también en forma disuelta el catalizador de esterificación, se destila bajo presión normal en una columna de 25 cm. de largo, dotada con cuerpos de relleno Multifil. La temperatura de cabeza no debería sobrepasar 190° C -
10. (temperatura del depósito de hasta 225°C), para evitar que se produzcan mayores cantidades de productos de un elevado punto de ebullición. Bajo estas condiciones, el destilado contiene menos de 1 mg. de azufre/Kg. Utilizando 1200 gramos de oxo-residuos que se esterifican en --
15. presencia de 3,6 gramos de ácidos sulfónicos de p-toluol, con 380 gramos de n-butanol durante 3 horas hasta un índice de acidez de 1,8 se obtiene un destilado (1100 gramos) con la siguiente composición (determinada en forma gas-cromatográfica):
20. 1,4% de avance(circulación previa)
 1,5% de i-butiraldehido
 3,0% de n-butiraldehido
 0,9% de alcohol i-butílico
 18,2% de n-butanol
25. 0,6% de ester i-butílico de ácido i-butírico
 9,5% de ester n-butílico de ácido i-butírico
 4,8% de ester i-butílico de ácido n-butírico
 50,8% de ester n-butílico de ácido n-butírico
 7,5% de 2-etilhexanal
30. 1,8% de 2-etilhexenal

A continuación se hidrogena continuamente la mezcla por medio de un catalizador de cromita de cobre a 300 - bar y 180° C. Se obtienen 865 gramos de n-butanol, 98 - gramos de i-butanol y 92 gramos de 2-etilhexanol.

5.

Ejemplo 2

Se mezclan 37,7 t de un residuo de destilación de la hidroformilación de propeno con 130 Kgs. de una solución de ácido sulfónico de p-toluol al 40%, y con 12,9 t de i-butanol, esterificándose en una retorta agitadora bajo presión normal hasta un índice de acidez inferior a 2. El i-butanol sirve de medio de arrastre para el agua que se produzca (aproximadamente 2.6 t), que se evacúa del separador de agua. Se separan mediante destilación 36 t de la mezcla de reacción. El destilado, tras un análisis gas-cromatográfico, está compuesto como sigue:

15.

2,0% en volumen de i-butiraldehido

3,2% en volumen de n-butiraldehido

11,7% en volumen de alcohol i-butílico

20.

3,7% en volumen de alcohol n-butílico

0,4% en volumen de circulación intermedia

4,7% en volumen de ester i-butílico de ácido i-butírico

2,0% en volumen de ester n-butílico de ácido i-butírico

36,6% en volumen de ester i-butílico de ácido n-butírico

25.

19,3% en volumen de ester n-butílico de ácido n-butírico

5,5% en volumen de 2-etilhexanal

7,6% en volumen de 2-etilhexenal

33,4% en volumen de circulación posterior.

5. Se hidrogena la mezcla de dicha composición en forma continua y según los métodos ya conocidos mediante catalizadores de cromita de cobre y bajo una elevada presión del hidrógeno de 300 bar a 180° C, transformándola en n-butanol, i-butanol y 2-etilhexanol. Se obtienen 15,4 t de n-butanol, 12,2 t de i-butanol y 4,2 t de etilhexanol.

10. La circulación previa consta principalmente de i-butanol pudiéndose volver a utilizar para la esterificación.

Ejemplo 3

15. Se mezclan 500 gramos de un residuo de destilación de la hidroformilación con un índice de acidez de 127 con 174 gramos de i-butanol y 6 gramos de beta-ácido sulfónico de naftalina, calentando la mezcla hasta la ebullición, evacuando de un separador de agua el agua que se forme. Tras un tiempo de esterificación de más o menos dos horas se ha regulado un índice de acidez de 2,5. El destilado se hidrogena con una composición indicada en el ejemplo 2, de acuerdo con las indicaciones de dicho ejemplo.

20.

Ejemplo 4

25. Se diluyen 1000 gramos de un residuo de destilación de la hidroformilación con un índice de acidez de 80, con 200 gramos de i-butanol y 3 gramos de ácido sulfónico de cumol, calentando todo hasta la ebullición y evacuando el agua que se forme a través de un separador de agua. Después de un tiempo de esterificación de aproximadamente 2,5 horas se obtiene un índice de acidez de 2,4, que se reduce a 1,4 tras otra hora. Se hidrogena -

30.

el destilado con una composición indicada en el ejemplo 2, de acuerdo con los datos de dicho ejemplo.

Ejemplo 5

5. Se diluyen 1000 gramos de un residuo de destilación de la hidroformilación con un índice de acidez de 128, con 364 gramos de n-butanol y 3 gramos de ácido sulfónico de dodecilbenzol, calentándose todo hasta la ebullición y evacuándose en forma continua del separador de agua el agua que se forme. Tras un tiempo de esterificación de 4 horas se regula un índice de ester de 2,5, --
10. que sigue bajando al continuarse la reacción. La composición del destilado corresponde a los valores indicados en el ejemplo 1. Se hidrogena la mezcla según los datos del ejemplo 1.

15.

N O T A

20. Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de solicitud alemana nº P 27 40 216.0-42, depositada el 7 de Septiembre de 1977, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

25. 1.- Procedimiento para la elaboración de residuos de destilación de la hidroformilación de propeno, caracterizado porque se mezclan los residuos de destilación con cantidades molares hasta dos molares, en relación al contenido de ácido con n- y/o i-butanol, esterificán

dolos en presencia de cantidades, de efecto catalítico, de ácidos sulfónicos, a temperaturas de 50 - 200°C, separando el agua de reacción y elaborando ulteriormente el producto de reacción en forma ya conocida.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan ácidos sulfónicos en una cantidad de 0,1 a 2% en peso en relación a los residuos de destilación.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se esterifica a temperaturas de 90 - 160°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea, como ácido sulfónico, - el ácido p-toluolsulfónico.

15. 5.- Procedimiento para la elaboración de residuos de destilación de la hidroformilación de propeno.

Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 14 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

20.

Madrid, a

6 SET. 1978

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG.

p.a.

p.p.

JAIMÉ ISERN

Firmado por JOSE F. NIETO