



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 800**

51 Int. Cl.:  
**C07C 29/141** (2006.01)  
**C07C 45/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08863473 .8**  
96 Fecha de presentación : **28.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2220017**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **Procedimiento continuo de múltiples etapas para la hidroformilación de olefinas o mezclas de olefinas superiores.**

30 Prioridad: **20.12.2007 DE 10 2007 061 648**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.09.2011**

73 Titular/es: **EVONIK OXENO GmbH**  
**Paul-Baumann-Strasse 1**  
**45772 Marl, DE**

72 Inventor/es: **Lüken, Hans-Gerd;**  
**Kaizik, Alfred;**  
**Drees, Stefan y**  
**Büschken, Wilfried**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

**ES 2 364 800 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento continuo de múltiples etapas para la hidroformilación de olefinas o mezclas de olefinas superiores

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de aldehídos y/o alcoholes mediante hidroformilación de múltiples etapas de olefinas o mezclas de olefinas en presencia de catalizadores de cobalto no modificados, en el que una parte del catalizador de cobalto es transportado de un reactor a otro.

10 Alcoholes superiores, en particular aquellos con 6 a 25 átomos de carbono, pueden prepararse, de manera conocida, mediante hidroformilación catalítica (designada también como reacción oxo) de las olefinas más cortas en un átomo de carbono y mediante subsiguiente hidrogenación de los aldehídos formados. Los alcoholes pueden utilizarse como disolventes o como precursores para detergentes o plastificantes.

15 Procedimientos para la hidroformilación de olefinas se describen en la bibliografía en un gran número. La elección del sistema de catalizador y de las condiciones óptimas de la reacción para la hidroformilación depende de la reactividad de la olefina empleada. La influencia de la estructura de la olefina empleada sobre su reactividad en una reacción de hidroformilación se describe, p. ej., por J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide", editorial Springer, 1980, Berlín, Heidelberg, Nueva York, pág 95 y siguientes.

20 Mezclas de olefinas técnicas, que se utilizan en calidad de productos precursores para la reacción de hidroformilación, contienen a menudo isómeros de olefina de las más diversas estructuras con diferentes grados de ramificación, distinta posición del doble enlace y olefinas de diferentes masas molares. Esto se cumple, en particular, para mezclas de olefinas que han resultado mediante dimerización, trimerización u oligomerización más amplia de olefinas con 2 a 8 átomos de C u otras olefinas superiores fácilmente accesibles, o bien mediante co-oligomerización de las olefinas mencionadas. Como ejemplos de mezclas de olefinas típicas que son técnicamente relevantes para la hidroformilación se pueden mencionar tri- y tetra-propeno, así como di-, tri- y tetra-buteno.

En el caso de una hidroformilación llevada a cabo técnicamente es deseable alcanzar, junto a una elevada conversión, una elevada selectividad, con el fin de garantizar un aprovechamiento óptimo de la materia prima. Con el fin de alcanzar una elevada conversión, deben asumirse a menudo, en el caso de olefinas de lenta reacción, un tiempo de reacción relativamente largo y/o temperaturas de la reacción elevadas. Por el contrario, olefinas más reactivas se hacen reaccionar, bajo las mismas condiciones de reacción, ya en un tiempo con mucho más corto para formar los aldehídos. En el caso de la hidroformilación común de mezclas de olefinas de diferente reactividad, esto conduce a que se requieren tiempos de reacción relativamente largos, con el fin de conseguir una conversión suficiente también de las olefinas más difíciles de hidroformilar. Sin embargo, los aldehídos que resultan a partir de las olefinas que se pueden hacer reaccionar más fácilmente se forman relativamente rápido y se presentan luego en el reactor junto a las olefinas más difíciles de hidroformilar. Esto conduce a reacciones secundarias y consecutivas indeseadas de los aldehídos, p. ej. para la hidrogenación, a reacciones de condensación así como a la formación de acetales y semiacetales. Ante todo, debido a la diferente reactividad de los isómeros de olefina es difícil alcanzar, en el caso de una reacción de hidroformilación, elevadas conversiones y, al mismo tiempo, elevadas selectividades.

45 Junto al efecto desventajoso sobre la selectividad, existen otros dos aspectos que hablan en contra de una hidroformilación común de mezclas de olefinas en una etapa hasta alcanzar elevadas conversiones. Por una parte, los tiempos de reacción relativamente largos requieren, en el caso de una capacidad o rendimiento del reactor predeterminado, volúmenes del reactor relativamente grandes. Esto es particularmente desventajoso, ya que en el caso de los procedimientos de hidroformilación se trata de procesos que discurren a presión elevada, y los costos de inversión para los reactores a presión aumentan exponencialmente con su tamaño. Por otra parte, se encuentra uno limitado en el control del proceso en las propiedades deseadas de producto de los aldehídos, p. ej., determinada por la relación de los aldehídos lineales (n) a ramificados (i) (relación n/i).

50 Como solución para las diferentes reactividades se desarrollaron realizaciones de la reacción en múltiples etapas – con o sin separación intermedia de los productos formados en una etapa de reacción -.

55 En el documento GB 1 387 657 se describe una hidroformilación en dos etapas, en la que el producto de reacción de la primera etapa es evacuado en forma de gas y, después de la condensación de los aldehídos o alcoholes, el gas de escape de la primera etapa, que contiene olefinas que no han reaccionado, se devuelve en una parte a la primera etapa, y en otra parte se conduce a un segundo reactor.

60 Otra variante de una hidroformilación en dos etapas se describe en el documento DE 32 32 557. En la primera etapa, las olefinas se hidroformilan utilizando un catalizador de cobalto con conversiones de 50 a 90%, el catalizador de cobalto se separa de la mezcla de reacción y los aldehídos formados se incorporan, junto con las olefinas que no han reaccionado, en una segunda etapa de hidroformilación. El catalizador de cobalto modificado en los ligandos,

empleado en este caso, no sólo determina la hidroformilación de las olefinas, sino al mismo tiempo una hidrogenación de los aldehídos para dar los alcoholes.

En el documento DE 100 34 360 se describe un procedimiento para la hidroformilación en múltiples etapas, catalizada por cobalto o rodio, de olefinas con 6 a 24 átomos de carbono para formar alcoholes y/o aldehídos, en el que

- a) las olefinas se hidroformilan en una etapa de hidroformilación hasta una conversión de 20 a 98%,
- b) el catalizador se retira de la descarga líquida del reactor, así obtenida,
- c) la mezcla de hidroformilación líquida, así obtenida, se separa en una fracción de compuestos de bajo punto de ebullición, que contiene olefinas y parafinas, y en una fracción de fondo que contiene aldehídos y/o alcoholes,
- d) las olefinas contenidas en la fracción de compuestos de bajo punto de ebullición se hacen reaccionar en etapas posteriores del procedimiento, que comprenden las etapas de procedimiento a, b y c, y se reúnen las fracciones del fondo de las etapas c) del procedimiento de todas las etapas de procedimiento.

Preferiblemente, este procedimiento se realiza de modo que la descarga líquida del reactor de las etapas a) de hidroformilación es una fase líquida homogénea. Los catalizadores de cobalto o rodio se emplean preferiblemente de manera que se disuelvan homogéneamente en una descarga líquida del reactor de las etapas de hidroformilación a).

En el documento EP 1 057 803 se da a conocer un procedimiento de dos etapas para la preparación de alcoholes a partir de olefinas o mezclas de olefinas. En este caso, en la primera etapa de reacción se hidroformila la olefina de partida en un 50-90% en presencia de un catalizador de cobalto. Después de la separación del catalizador, se separan por destilación de la descarga de reacción las olefinas que no han reaccionado, y las olefinas separadas se hacen reaccionar en el segundo reactor de hidroformilación. Los productos de hidroformilación de las dos etapas pueden hidrogenarse para formar los correspondientes alcoholes. En ambas etapas de reacción se emplea en calidad de catalizador  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  o  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , el cual se genera fuera de los reactores de hidroformilación. A partir de la mezcla de reacción de la hidroformilación se separa el catalizador de cobalto, antes del tratamiento ulterior, mediante extracción con una base.

Lo desventajoso de este procedimiento son el complejo tratamiento del catalizador y el rendimiento no satisfactorio. Así, según el Ejemplo 5, se puede obtener a partir de una mezcla de dímeros de buteno, como máximo un rendimiento de aprox. el 83% de una mezcla de alcoholes  $\text{C}_9$ .

El documento DE 102 41 266 describe un procedimiento para la hidroformilación de olefinas, en el que todas las etapas del procedimiento se llevan a cabo en presencia de agua.

Un procedimiento de hidroformilación en el que la preparación del catalizador de cobalto activo tiene lugar a partir de una disolución acuosa de sales de cobalto, extracción del catalizador de cobalto activo en la fase orgánica e hidroformilación al mismo tiempo en el mismo reactor, se describe, por ejemplo, en el documento DE 196 54 340.

Dado que los compuestos de cobalto de acción catalítica ( $\text{HCo}(\text{CO})_4$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) se forman sólo lentamente a partir de sales de cobalto a temperaturas por debajo de  $160^\circ\text{C}$ , no es a menudo conveniente un procedimiento técnico para la hidroformilación de olefinas según el documento DE 196 54 340 a temperaturas por debajo de  $160^\circ\text{C}$ .

Temperaturas superiores en la hidroformilación favorecen, sin embargo, la formación de productos secundarios tales como, por ejemplo, la formación de parafinas mediante hidrogenación de olefinas de partida. Por lo tanto, en el caso de un procedimiento de hidroformilación de múltiples etapas, utilizando catalizadores de cobalto no modificados para conseguir un rendimiento total superior puede ser, a pesar de ello, ventajoso hacer funcionar al menos un reactor de hidroformilación a temperaturas por debajo de  $160^\circ\text{C}$ .

Existía, por lo tanto, la misión de desarrollar un procedimiento mejorado para la preparación de oxoaldehídos y/o alcoholes mediante hidroformilación en múltiples etapas de olefinas superiores con complejos de cobalto no modificados en calidad de catalizador, en el que resultarán menos productos secundarios con al menos un rendimiento espacio-tiempo inalterado.

Se ha encontrado ahora que en el caso de procedimientos de hidroformilación continuos de múltiples etapas, en los que al menos se hacen funcionar dos reactores con catalizadores de carbonilo de cobalto no modificados a diferentes temperaturas, se puede aumentar el rendimiento espacio-tiempo y/o la selectividad si en el reactor en el que tiene lugar la hidroformilación a temperaturas superiores a  $160^\circ\text{C}$  según el procedimiento en un solo recipiente, con formación simultánea del catalizador, extracción e hidroformilación, se incorpora con la disolución acuosa de sales de cobalto más agua que las que se descarga en conjunto con la descarga líquida de la reacción y el gas de

síntesis, y el exceso de agua se separa mediante la eliminación de una parte de la fase inferior acuosa, y los carbonilos de cobalto contenidos en ello se incorporan en el reactor el cual es hecho funcionar a baja temperatura.

5 Por consiguiente, objeto de la presente invención es un procedimiento continuo para la preparación de aldehídos y/o alcoholes con al menos 6 átomos de carbono mediante hidroformilación de múltiples etapas de olefinas o mezclas de olefinas con al menos 5 átomos de carbono, en presencia de complejos de cobalto no modificados, en el que al menos se hacen funcionar dos reactores en el intervalo de temperaturas de 100 a 220°C y presiones de 100 a 400 bar a diferentes temperaturas, el cual se caracteriza por que

- 10 a) se hace funcionar un reactor a temperaturas superiores a 160°C según el procedimiento en un solo recipiente con formación simultánea del catalizador, extracción del catalizador e hidroformilación, y en éste se alimenta, con la disolución acuosa de sales de cobalto, más agua en el reactor que la que se expulsa del reactor con la mezcla líquida de reacción y con la fase gaseosa juntas, en el que para mantener constante el nivel de la fase acuosa del fondo con contenido en cobalto se conduce de forma continua una parte de la
- 15 fase acuosa del fondo fuera del reactor,
- b) y porque los carbonilos de cobalto en la fase acuosa eliminada o en una parte de la misma se incorporan en el reactor que se hace funcionar a baja temperatura.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención presenta, en comparación con un procedimiento en el que se hacen funcionar los dos reactores según el proceso de dos etapas habitual, las siguientes ventajas: se alcanzan conversiones mayores de olefinas en productos de hidroformilación o, en el caso de una conversión igual, se puede reducir, al menos en un reactor, la temperatura de reacción, con lo cual se aumenta la selectividad para la formación de productos de hidroformilación.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en una instalación con dos o más etapas de hidroformilación, con catalizadores de carbonilo de cobalto no modificados. En este caso, siempre se hacen funcionar dos etapas, en las que el primer reactor de hidroformilación se hace funcionar a una temperatura menor y el segundo reactor de hidroformilación se hace funcionar a la temperatura más elevada. La etapa a la que tiene lugar la reacción a la temperatura más elevada, de más de 160°C, se hace funcionar según el procedimiento en un solo

30 recipiente con formación simultánea del catalizador, extracción del catalizador e hidroformilación. También se pueden hacer funcionar las dos etapas de hidroformilación según el procedimiento en un solo recipiente, que emplean catalizadores de carbonilo de cobalto no modificados. En el caso de procedimientos con más de dos etapas de hidroformilación, para cada etapa adicional se puede elegir libremente el catalizador y la realización del mismo.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en varias variantes. Para una mejor perspectiva, se describen únicamente procedimientos de dos etapas.

Una variante del procedimiento de acuerdo con la invención está representada en forma de esquema de bloques en la Figura 1. La olefina de partida (1) extrae en el extractor (3) carbonilos de cobalto a partir de la corriente (37). El

40 extracto (4), el gas de síntesis (2) (monóxido de carbono e hidrógeno) y una disolución acuosa de sales de cobalto (15) se alimentan al reactor de hidroformilación (5), el cual se hace funcionar a baja temperatura. La mezcla de hidroformilación (6), así obtenida, se expande en parte y el gas de evaporación (7) (gas de síntesis no consumido) se elimina. Los carbonilos de cobalto presentes en la mezcla de hidroformilación expandida y en la corriente acuosa (9) se oxidan junto con un gas (8) con contenido en oxígeno en el separador de cobalto (10) en sales de cobalto.

45 Después de la retirada del gas de escape (11), la mezcla de hidroformilación (12) se separa en el recipiente (13) en una fase (17) orgánica prácticamente exenta de cobalto y en una disolución acuosa de sales de cobalto (14). Una parte (15) de la corriente (14) se devuelve al reactor de hidroformilación (5). La otra parte (16) se alimenta al segundo reactor de hidroformilación (21) que es hecho funcionar a la temperatura más elevada. La mezcla de hidroformilación (17) exenta de catalizador se separa en la columna de destilación (18) en compuestos de fácil ebullición (19), que se componen predominantemente de olefinas que no han reaccionado, y en aldehído bruto (20).

50 Los compuestos de fácil ebullición (19), el gas de síntesis (22) y la disolución de sales de cobalto (31), que se obtiene mediante reunión de la corriente (16) con la corriente (30), se conducen al segundo reactor de hidroformilación (21). Del reactor (21) se conduce una parte (37) de la fase acuosa del fondo, manteniendo constante su nivel en el extractor (3). La mezcla de hidroformilación (23) se expande en parte y el gas de evaporación (24) (gas de síntesis no consumido) se elimina. Los carbonilos de cobalto presentes en la mezcla de hidroformilación (23) expandida se oxidan junto con un gas (25) con contenido en oxígeno en el separador de cobalto (26) en sales de cobalto.

55 Después de la retirada del gas de escape (27), la mezcla de hidroformilación (28) se separa en el recipiente (29) en una fase (32) orgánica prácticamente exenta de cobalto y en una disolución acuosa de sales de cobalto (30), que es devuelta al reactor (21). La mezcla de hidroformilación (32) exenta de catalizador puede separarse en la columna (33) en los compuestos de fácil ebullición (34), que se componen predominantemente de hidrocarburos saturados, y en aldehído bruto (35). Eventualmente, puede devolverse al reactor (21) una parte de los compuestos de fácil ebullición (34) (tubería no representada en la Figura 1). Otra ejecución de esta variante del procedimiento

60

consiste en que la mezcla de hidroformilación (32) exenta de catalizador se devuelve al reactor de hidrogenación (39) sin destilación en la columna (33) (a través de la tubería 36) junto con el aldehído bruto (20). Los aldehídos brutos (20) y (35) o (20) y (32) se hidrogenan en el reactor de hidrogenación (39) con hidrógeno (38) para formar los alcoholes brutos (40), los cuales pueden elaborarse opcionalmente en una destilación no representada para formar un alcohol puro. Si el aldehído es el producto diana propiamente dicho, se omite la unidad de hidrogenación (39) y, eventualmente en una destilación no representada, se elabora el aldehído bruto ((20) y (35) o (20) y (32)).

Alternativamente, también cualquier corriente de aldehído puede elaborarse por separado para formar aldehídos o hidrogenarse para formar alcoholes.

Opcionalmente, la extracción de la corriente (37) puede tener lugar en el extractor (3) únicamente con una cantidad parcial de la olefina de partida (1).

Una realización especial de la variante 1 es hacer funcionar la hidroformilación en el reactor (5) de forma prácticamente anhidra, no alimentándose al reactor (5) disolución acuosa de sales de cobalto (15) alguna.

El esquema de bloques de una segunda variante de la invención se representa en la Figura 2. La olefina de partida (1) extrae en el extractor (3) carbonilos de cobalto a partir de la corriente (37). El extracto (4), el gas de síntesis (2) (monóxido de carbono e hidrógeno) y una disolución acuosa de sales de cobalto (15) se alimentan al reactor de hidroformilación (5). La mezcla de hidroformilación (6), así obtenida, se expande en parte junto con la mezcla de hidroformilación (23) procedente del segundo reactor de hidroformilación (21), el gas de evaporación (7) (gas de síntesis no consumido) se elimina. Los carbonilos de cobalto presentes en la mezcla de hidroformilación expandida y en la corriente acuosa (9) se oxidan junto con un gas (8) con contenido en oxígeno en el separador de cobalto (10) en sales de cobalto. Después de la retirada del gas de escape (11), la mezcla de hidroformilación (12) se separa en el recipiente (13) en una fase (17) orgánica prácticamente exenta de cobalto y en una disolución acuosa de sales de cobalto (14). Una parte (15) de la corriente (14) se devuelve al reactor de hidroformilación (5). La otra parte (16) se alimenta al segundo reactor de hidroformilación (21). La mezcla de hidroformilación (17) exenta de catalizador se separa en la columna de destilación (18) en una fracción de compuestos de fácil ebullición (19), que contiene las olefinas que no han reaccionado y parafinas inertes, y en aldehído bruto (20). Los compuestos de fácil ebullición (19), después de la expulsión de una corriente parcial (34a) para la separación de hidrocarburos saturados (parafinas) y demás compuestos no olefínicos, se introducen con gas de síntesis (22) y disolución acuosa de sales de cobalto (16), en el segundo reactor de hidroformilación (21). El producto de hidroformilación (23) resultante se trata, como se ha descrito arriba, junto con el primer producto de hidroformilación (6). Del reactor (21) se conduce una parte (37) de la fase acuosa del fondo, manteniendo constante su nivel en el extractor (3). El aldehído bruto (20) puede hidrogenarse en la unidad de hidrogenación (39) con hidrógeno (38) para formar el alcohol bruto (40). De nuevo, este alcohol puede tratarse para formar alcohol puro en una destilación no representada. Si el producto diana es un aldehído (mezcla de aldehídos), el aldehído bruto (20) se trata, omitiendo la unidad de hidrogenación, para formar aldehído puro en una destilación no representada.

Opcionalmente, en el caso de la variante 2, las corrientes (6) y (23) se pueden expandir en parte por separado. Asimismo, es posible oxidar por separado los carbonilos de cobalto en las corrientes (6) y (23) y separar las corrientes oxidadas juntas en el recipiente (13).

La expulsión de los hidrocarburos saturados puede tener lugar, en lugar de a través de la corriente (34a), también mediante tratamiento de una corriente parcial del producto de hidroformilación (17) liberado de catalizador (no representado). Técnicamente, esto se realiza, por ejemplo, mediante una separación por destilación de esta corriente parcial en compuestos de fácil ebullición que son expulsados, y en una fracción de aldehído que es alimentada en la columna (18) o es reunida con el aldehído bruto (20).

También en el caso de la variante 2, la hidroformilación puede llevarse a cabo de forma prácticamente anhidra en el reactor (5), al no alimentar disolución acuosa de sales de cobalto (15) alguna en el reactor (5).

En el caso de las dos variantes, disoluciones acuosas de sales de cobalto procedentes del recipiente de separación (13) y/o (29) pueden devolverse al separador de cobalto (10) y/o (26) antepuesto (no representado en las figuras).

Tanto en la variante 1 como también en la variante 2, la extracción de los carbonilos de cobalto a partir de la corriente (37) puede llevarse a cabo en el reactor de hidroformilación (5) que es hecho funcionar a una temperatura menor que el reactor (21) (no representado en las figuras). Esto quiere decir que la fase acuosa (37) retirada del reactor (21) se introduce directamente en el reactor (5). En este caso, puede renunciarse a una alimentación del agua de cobalto (15). En el reactor (5) puede incorporarse menos agua, la misma cantidad de agua o más agua con la fase acuosa (37) que la que puede expulsar la mezcla de hidroformilación (6). En este último caso (no representado en las figuras), para mantener constante el nivel de la fase acuosa en el reactor (5) se elimina la fase

acuosa y se conduce al separador de cobalto (10). La extracción de los carbonilos de cobalto a partir de la corriente (37) en el reactor (5) es particularmente ventajosa cuando el reactor (5) es hecho funcionar a temperaturas bajas de este tipo en las que, bajo las condiciones de hidroformilación, apenas se forman carbonilos de cobalto a partir de sales de cobalto (II).

5 En el caso de las dos variantes, con los productos se descargan del proceso agua y pequeñas cantidades de compuestos de cobalto. Estos déficits pueden ser reemplazados de forma periódica o continua. Por ejemplo, una disolución acuosa de sales de cobalto puede ser alimentada con la concentración necesaria en uno o varios puntos. También puede ser conveniente emplear disoluciones de sales de cobalto con diferentes concentraciones. 10 Preferiblemente, para la compensación de pérdidas se añaden al recipiente (13) y/o (29) agua y compuestos de cobalto, por separado o en forma de disolución.

15 La característica común de la invención en las variantes 1 y 2 es que en el reactor en el que tiene lugar la hidroformilación a baja temperatura se incorporan carbonilos de cobalto procedentes del reactor que es hecho funcionar a elevada temperatura.

20 En el caso de la presente invención, en el reactor que se hace funcionar a elevada temperatura, con la disolución acuosa de sales de cobalto alimentada se introduce más fase acuosa en el reactor que la que se expulsa del reactor con la mezcla de reacción líquida y el gas de síntesis en exceso juntos. La cantidad relativa de agua que se evacua del reactor que se hace funcionar a temperatura elevada depende particularmente de la solubilidad en la olefina (mezcla de olefinas) de partida y sus productos consecutivos de reacción. En el caso límite, cuando la mezcla de hidroformilación no presenta prácticamente solubilidad alguna para el agua, con el fin de mantener constante el nivel de la fase acuosa en el reactor, se expulsa del reactor toda la cantidad de agua incorporada con la disolución de sales de cobalto.

25 En el caso de que se hidroformile di-n-buteno, entonces se introduce tanta disolución acuosa de sales de cobalto en el reactor que es hecho funcionar a temperatura elevada como la que se requiere para mantener constante la fase inferior acuosa, preferiblemente 30 a 90%, de manera particularmente preferida 40 a 60% de la fase acuosa alimentada.

30 La temperatura de reacción en este reactor se encuentra en el intervalo de 160 a 220°C, en particular en el intervalo de 175 a 195°C.

35 La fase inferior acuosa retirada se extrae con una olefina o mezcla de olefinas que se hace reaccionar en el reactor que se hace funcionar a baja temperatura. En este caso, una parte de los carbonilos de cobalto presentes en la fase acuosa se transfiere a la fase de olefina.

40 Para la extracción de los carbonilos de cobalto fuera de un reactor de hidroformilación pueden emplearse los dispositivos de extracción conocidos por el experto en la materia tales como, por ejemplo, columnas de extracción sencillas, columnas de piso perforado, columnas de cuerpos de relleno o columnas con estructuras internas móviles. Ejemplos de dispositivos de extracción con estructuras internas móviles son, entre otros, el reactor de disco rotatorio y la columna de Scheibel. Otro dispositivo es el denominado mezclador-separador-extractor (mixer-settler-extractor en inglés). También pueden combinarse entre sí dos o más extractores de un tipo constructivo igual o diferente.

45 En este caso, la olefina (mezcla de olefinas) es preferiblemente la fase dispersa. La extracción puede tener lugar a la misma temperatura que en un reactor de hidroformilación antepuesto o dispuesto a continuación, o a temperaturas más bajas. Las presiones a las que se lleva a cabo la extracción pueden corresponder a las de un reactor de hidroformilación. La extracción también puede tener lugar a una presión más baja.

50 El otro reactor del procedimiento de acuerdo con la invención se hace funcionar en un intervalo de temperaturas de 120 a 180°C, en particular en un intervalo de 150 a 175°C.

55 La hidroformilación en las dos etapas se lleva a cabo en cada caso en un reactor a alta presión, preferiblemente un reactor de columnas de burbujas. Cada una de las etapas de hidroformilación según el procedimiento en un solo recipiente se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de columnas de burbujas en cascada en el que se incorporan olefinas, disolución acuosa de sales de cobalto y gas de síntesis, preferiblemente mediante una tobera mezcladora.

60 El estado de la fase acuosa del fondo en el o los reactores de hidroformilación se mantiene constante o casi constante. Esto significa que durante un funcionamiento estacionario (condiciones de reacción constantes) los límites de fases entre la fase acuosa inferior en la que se dispersa una parte de la fase orgánica, adopta un estado cuya altura oscila preferiblemente en menos de  $\pm 5\%$  de un valor medio. Este valor medio de la altura del límite de fases

puede encontrarse por debajo o por encima o a la altura del orificio de salida de la tobera mezcladora a través de la cual se incorporan los precursores en el reactor. El límite de fases puede encontrarse en este caso en 0 a 1 m, preferiblemente en 0 a 0,5 m y, de manera particularmente preferida, en 0 a 0,2 m por encima o por debajo del orificio de salida de la tobera mezcladora.

5 La altura de la fase acuosa puede desplazarse durante una modificación de la carga dentro de los límites del intervalo arriba mencionado. Además, la altura de la fase acuosa puede desplazarse en función del rendimiento dentro de estos límites.

10 A partir del reactor que es hecho funcionar a temperatura elevada se conduce en tandas o, preferiblemente, de forma continua una parte de la fase acuosa del fondo.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se alimentan en los reactores de hidroformilación disoluciones acuosas de sales de cobalto. Preferiblemente, se emplean disoluciones acuosas de sales de cobalto de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, formiato de cobalto o acetato de cobalto. También pueden emplearse disoluciones que contengan más de un compuesto de cobalto. Una disolución de cobalto particularmente preferida es aquella que resulta en una realización particularmente preferida del proceso global, a saber durante la separación de cobalto oxidativa de la descarga de hidroformilación. Esta disolución, que contiene también ácido fórmico, puede emplearse directamente o, después de la concentración o después de la reducción del contenido en ácido fórmico, por ejemplo tal como se describe en el documento DE 100 09 207.

20 En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente disoluciones cuya concentración en sales de cobalto es mayor que 30%, en particular mayor que 60%, de manera muy particular mayor que 80% del límite de saturación de la sal de cobalto. Si en la disolución acuosa está presente principalmente formiato de cobalto, el contenido en sales de cobalto, calculado como cobalto elemental, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 1,7% en masa.

25 La hidroformilación en los dos reactores se realiza preferiblemente de manera similar, tal como se explica en los documentos de patente DE 196 54 340 y DE 101 35 906, con la diferencia de que de un reactor se separa una parte de la fase inferior que contiene los compuestos de cobalto acuosos.

30 La presión de reacción se encuentra en el intervalo de 100 a 400 bar, en particular en el intervalo de 150 a 300 bar. En el gas de síntesis empleado, la relación en volumen de hidrógeno a monóxido de carbono se encuentra en el intervalo de 1 a 2 hasta 2 a 1.

35 En la presente invención, la olefina (mezcla de olefinas), la disolución acuosa con los compuestos de cobalto y el gas de síntesis (mezcla a base de hidrógeno y monóxido de carbono) y, eventualmente, un disolvente se incorporan en el fondo de al menos un reactor de hidroformilación. En el fondo del reactor, el cual, para crear el catalizador activo, se hace funcionar a temperaturas superiores a 160°C, está presente una fase acuosa en la que están dispersadas pequeñas cantidades de fase orgánica. La fase acuosa asciende a 5 a 30%, en particular a 10 hasta 30% del contenido líquido del reactor. En el otro reactor, en el que se incorpora el catalizador de cobalto activo, la fase acuosa del fondo asciende a 0 hasta 20%, en particular a 5 hasta 15% del contenido líquido del reactor.

40 Con el fin de obtener una elevada velocidad de reacción, es conveniente mezclar la fase acuosa del fondo con la fase orgánica y el gas de síntesis así como la fase acuosa. Mediante la mezcladura intensa se evitan gradientes de concentración de los participantes en la reacción. Además de ello, la mezcladura de la fase acuosa del fondo con la fase orgánica favorece la transición del catalizador formado a la fase orgánica en la que discurre principalmente la hidroformilación.

45 La mezcladura de los componentes de la reacción (olefina, gas de síntesis, disolución acuosa de cobalto) consigo misma y/o la mezcla de hidroformilación así como la mezcladura de las dos fases acuosas en el reactor puede tener lugar con ayuda de dispositivos técnicos adecuados.

50 La olefina, el gas de síntesis y disolución acuosa de sales de cobalto pueden introducirse en el reactor de forma separada, convenientemente a través de toberas. También pueden alimentarse al reactor dos componentes juntos a través de una o varias toberas mezcladoras y el tercer componente por separado. Sin embargo, es conveniente aportar al reactor los tres componentes juntos a través de una o varias toberas mezcladoras.

55 La fase acuosa del fondo puede hacerse recircular con ayuda de una bomba que está instalada en una tubería de circulación. También se puede alcanzar una mezcladura a fondo de la fase acuosa y una mezcladura de la fase acuosa con la fase orgánica y el gas de síntesis, debido a que una parte de la fase acuosa procedente del reactor es aportada a la tobera mezcladora para las sustancias de partida. Esto puede suceder con ayuda de una bomba.

60

El efecto eyector de toberas mezcladoras se ve influenciado por el impulso del gas que sale y el líquido que sale. Se prefieren caudales elevados de 3 a 300 m/s, particularmente de 10 a 100 m/s, de manera muy particular de 15 a 70 m/s en el lugar o bien en los lugares de la incorporación por mezclado.

5

La mezcla de reacción procedente de un reactor de hidroformilación contiene sustancia de partida (olefinas), productos (aldehídos, alcoholes, ésteres del ácido fórmico), productos secundarios y compuestos de carbonilo de cobalto. Estos últimos pueden separarse de la mezcla de reacción según procedimientos técnicos en si conocidos. Preferiblemente, la separación de los carbonilos de cobalto se realiza de forma oxidativa. Para ello, la mezcla de reacción se expande en parte, en particular hasta 10 a 15 bar, y se hace reaccionar en presencia de una disolución ácida de sales de cobalto (II) con gases con contenido en oxígeno, en particular aire u oxígeno, a temperaturas de 90°C a 160°C en un reactor (separador de cobalto) y, de esta forma, se liberan de forma oxidativa de compuestos de carbonilo de cobalto. Éstos son destruidos en este caso bajo formación de sales de cobalto (II). Los procedimientos de separación de cobalto son bien conocidos y están ampliamente descritos en la bibliografía tal como, p. ej., en "New Syntheses with Carbon Monoxide", editorial Springer (1980), Berlín, Heidelberg, Nueva York, página 158 y siguientes. Después de la oxidación, la mezcla se separa en la fase de producto orgánica, gas de escape y agua del proceso. El agua del proceso separada presenta un valor del pH de 1,5 a 4,5 y un contenido en cobalto entre 0,5 y 2% en masa. La mayor parte del agua del proceso se devuelve al separador de cobalto, eventualmente bajo adición de agua. La otra parte se devuelve preferiblemente al reactor de hidroformilación.

10

15

20

Las mezclas de reacción orgánicas obtenidas después de la separación de los carbonilos de cobalto se elaboran según procedimientos conocidos. Por ejemplo, se pueden separar mediante destilación en fracciones de hidrocarburos que pueden contener olefinas que no han reaccionado, en aldehídos, otros productos valiosos (alcoholes y sus formiatos) y demás sustancias. Las fracciones de hidrocarburos con olefinas que no han reaccionado pueden devolverse en parte a la misma hidroformilación de acuerdo con la invención, o pueden hacerse reaccionar en una hidroformilación adicional, que también puede hacerse funcionar de acuerdo con la invención. Los aldehídos obtenidos pueden utilizarse como tales o pueden ser material de partida para la preparación de otras sustancias, por ejemplo ácidos carboxílicos, aminas, nitrilos o productos de condensación de aldol.

25

30

Además, las mezclas de hidroformilación pueden hidrogenarse antes o después de la separación de las olefinas que no han reaccionado, para formar los correspondientes alcoholes primarios que pueden emplearse, entre otros, como precursores para plastificantes o detergentes.

35

En calidad de precursores para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse, en principio, todas las olefinas con al menos 5 átomos de carbono. Los precursores empleados pueden ser  $\alpha$ -olefinas lineales o ramificadas, olefinas lineales o ramificadas con dobles enlaces en posición interna, olefinas cicloalifáticas u olefinas con grupos aromáticos. Pueden emplearse sustancias con uno o más dobles enlaces olefínicos. Preferiblemente, se emplean olefinas o mezclas de olefinas con 6 a 24 átomos de carbono. Las mezclas pueden consistir en olefinas de un número de C igual, similar o claramente diferente. En calidad de olefinas que pueden emplearse en forma pura, en una mezcla de isómeros o en una mezcla con otras olefinas de otro número de C en calidad de precursor, se pueden mencionar, por ejemplo: 1-, 2- ó 3-hexano, 1-hepteno, heptenos lineales con un doble enlace en posición interna (2-hepteno, 3-hepteno, etc.), mezclas de heptenos lineales, 2- ó 3-metil-1-hexeno, 1-octeno, octenos lineales con un doble enlace en posición interna, mezclas de octenos lineales, 2- ó 3-metilhepteno, 1-noneno, nonenos lineales con un doble enlace en posición interna, mezclas de nonenos lineales, 2-, 3- ó 4-metiloctenos, 1-, 2-, 3-, 4- ó 5-deceno, 2-etil-1-octeno, 1-dodeceno, dodecenos lineales con un doble enlace en posición interna, mezclas de dodecenos lineales, 1-tetradeceno, tetradecenos lineales con un doble enlace en posición interna, mezclas de tetradecenos lineales, 1-hexadeceno, hexadecenos lineales con un doble enlace en posición interna, mezclas de hexadecenos lineales. Precursores adecuados son, además, entre otros, la mezcla de hexenos isómeros (dipropeno) que resulta en la dimerización de propeno, la mezcla de octenos isómeros (dibuteno) que resulta en la dimerización de butenos, la mezcla de nonenos isómeros (tripropeno) que resulta en la trimerización de propeno, la mezcla de dodecenos isómeros (tetrapropeno o tributeno) que resulta en la tetramerización de propeno o en la trimerización de buteno, la mezcla de hexadeceno (tetrabuteno) que resulta en la tetramerización de buteno así como mediante co-oligomerización de olefinas con mezclas de olefinas preparadas con un número de C distinto, eventualmente después de separación por destilación en fracciones con un número de C igual o similar. Además, pueden emplearse olefinas o mezclas de olefinas que han sido generadas mediante una síntesis de Fischer-Tropsch. Además de ello, pueden utilizarse olefinas que olefinas que han sido preparadas mediante metátesis de olefinas o mediante otros procesos técnicos. Precursores preferidos son mezclas de octenos, nonenos, dodecenos o hexadecenos isómeros, es decir oligómeros de olefinas inferiores tales como n-butenos, isobuteno o propeno. Otros precursores asimismo bien adecuados son oligómeros a base de olefinas  $C_5$ .

40

45

50

55

60

Cuando mezclas de olefinas  $C_8$ ,  $C_{12}$  o  $C_{16}$  son los precursores, se emplean en particular aquellos que han sido preparados mediante oligomerización de butenos lineales, en catalizadores en lecho fijo de níquel tales como, por

ejemplo, según el proceso de octol (Hydrocarbon Process, Ed. Int. (1986) 65 (2ª Sec., 1) páginas 31-33).

Las mezclas de hidroformilación pueden utilizarse para la preparación de aldehídos. A partir de las mezclas de hidroformilación pueden prepararse los correspondientes alcoholes que se utilizan, por ejemplo, en calidad de precursores para plastificantes, detergentes o lubricantes. Mediante oxidación, a partir de las mezclas de hidroformilación pueden prepararse los correspondientes ácidos carboxílicos, los cuales se emplean, por ejemplo, en calidad de precursores para aditivos de barnices o ésteres vinílicos.

Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención, pero sin limitar a ésta.

### **Ejemplo 1 Preparación de catalizador de cobalto activo mediante carbonilación previa**

#### 1 a) Carbonilación a 190°C

En un autoclave con agitación de 2 l de acero fino se dispusieron 1000 ml de disolución acuosa de acetato de cobalto con 1,2% en masa de cobalto, calculado como metal. Bajo intensa agitación (1000 rpm) se introdujo en el autoclave de alta presión gas de síntesis con una relación en volumen de CO/H<sub>2</sub> de 1 a 1 a 190°C y 280 bar. Mediante una toma de muestras desplazada en el tiempo se pudo vigilar analíticamente la formación de complejos de carbonilo de cobalto durante la carbonilación. Tras un tiempo de carbonilación de 4 horas, había reaccionado aproximadamente el 66% de la sal de cobalto empleada para formar el catalizador de cobalto activo.

1b) Se repitió el ensayo 1a), con la diferencia de que, en lugar de la disolución acuosa de acetato de cobalto, se empleó una mezcla acuosa de acetato de cobalto/isononanol (200 ml de isononanol y 800 ml de agua con 1,2% en masa de cobalto, calculado como metal y referido a la disolución total). Ya al cabo de 5 minutos a 190°C había reaccionado el 65% del cobalto empleado para formar complejos de carbonilo de cobalto.

#### 1c) Carbonilación a 160°C

En un tercer ensayo se investigó la influencia de la temperatura sobre la formación del catalizador de cobalto activo. En este caso, se procedió como en el Ensayo 1a), con la única diferencia de que la temperatura de reacción ascendía a 160°C. Tras un tiempo de carbonilación de 4 horas habían reaccionado a 160°C únicamente en torno al 25% de la sal de cobalto empleada para formar el catalizador de cobalto activo.

#### 1d)

La repetición del Ensayo 1c) con la misma mezcla de partida que en el Ensayo 1b) dio como resultado que al cabo de un tiempo de ensayo de aproximadamente 50 minutos se había conseguido una conversión del 25% de la sal de cobalto empleada en los complejos de carbonilo de cobalto.

La comparación de los Ensayos 1a y 1c, así como de los Ensayos 1b y 1d demuestra el claro efecto de la temperatura. A 160°C, incluso con la adición de isononanol, la formación de los carbonilos de cobalto es demasiado lenta para un proceso técnico.

### **Ejemplo 2 Ejemplo Comparativo**

#### **Nonanoles mediante hidroformilación de dos etapas de dibuteno**

##### **1ª etapa**

En un autoclave de alta presión de 5 l con agitador y calefacción eléctrica se hidroformilaron a 180°C y a una presión del gas de síntesis de 280 bar durante 2 horas 2000 g de di-buteno (15,2% en masa de n-octenos, 61,9% en masa de 3-metilheptenos, 22,9% en masa de 3,4-dimetilhexenos) en presencia de un catalizador de cobalto. El catalizador de cobalto activo se había preparado conforme al Ejemplo 1a, tratando 640 g de una disolución acuosa de acetato de cobalto con 1,2% en masa de cobalto durante 4 horas a 190°C y 280 bar con gas de síntesis. Después del enfriamiento y de la expansión, los carbonilos de cobalto formados se transfirieron a la fase orgánica mediante extracción con los 2000 g de dibuteno. La concentración del catalizador activo en el dibuteno ascendió a 0,040% en masa referido al dibuteno y calculado como metal de cobalto.

Después de enfriar hasta 80°C y de la expansión, la mezcla de hidroformilación se liberó de cobalto mediante tratamiento con ácido acético acuoso al 5% en masa en presencia de aire. La mezcla de hidroformilación desprovista de cobalto se separó a continuación de la fase acuosa.

La hidroformilación se repitió cinco veces bajo las mismas condiciones. Las mezclas de hidroformilación desprovistas de cobalto se reunieron. Se obtuvieron 11950 g de mezcla de hidroformilación. La composición de la mezcla de productos conforme al análisis por CG se indica en la Tabla 1, columna 2. Según ello, la conversión de dibuteno ascendió a 82,7%, y la selectividad del producto valioso a 89,6%, correspondiente a un rendimiento del producto valioso de 74,1%. En calidad de productos valiosos se consideraron en este caso nonanales, nonanoles y sus formiatos.

## 2ª Etapa

10 10500 g de una mezcla de hidroformilación desprovista de cobalto de la primera etapa se destilaron en una columna para la recuperación de olefinas que no habían reaccionado. Los hidrocarburos C<sub>8</sub> (olefinas y parafinas) se extrajeron en forma de compuestos de fácil ebullición en la cabeza de la columna, el fondo de la columna contenía los productos valiosos y los compuestos de alto punto de ebullición.

15 2000 g de la mezcla de hidrocarburo C<sub>8</sub> recuperada con aproximadamente 75,1% de olefinas C<sub>8</sub> y aproximadamente 24,9% de parafinas se hidroformilaron en el autoclave de 5 l a 185°C y una presión del gas de síntesis de 280 bar a lo largo de 3 horas. El catalizador de cobalto activo se preparó como en la 1ª Etapa y se transformó en la fase de olefina, su concentración ascendió a 0,040% en masa de cobalto referida a la olefina y calculada como metal de cobalto.

20 La mezcla de hidroformilación se enfrió hasta 80°C, se expandió y se liberó de cobalto, tal como se describe en la 1ª Etapa. Se obtuvieron 2366 g de mezcla de hidroformilación desprovista de cobalto, cuya composición, conforme al análisis por CG, se reproduce en la Tabla 1, columna 3. La conversión de olefinas ascendió a 91% y la selectividad de productos valiosos a 83,8%, correspondiente a un rendimiento de productos valiosos de 76,3%.

25 La conversión total de olefinas a lo largo de las dos etapas ascendió a 98,4% con una selectividad de los productos valiosos del 88,6%, correspondiente a un rendimiento de productos valiosos total de 87,3% referido al dibuteno empleado.

## 30 Ejemplo 3

### Nonales mediante hidroformilación de dos etapas de dibuteno (de acuerdo con la invención)

#### 35 1ª Etapa

En el autoclave de alta presión de 5 l utilizado en el Ejemplo 1, se hidroformilan a 165°C y una presión del gas de síntesis de 280 bar durante 4 horas, 2000 g de di-buteno en presencia de un catalizador de cobalto activo. El catalizador de cobalto activo se había preparado como en el Ejemplo 2 y se había extraído en dibuteno. La concentración del catalizador en dibuteno ascendió a 0,040% en masa referido al dibuteno y calculado como metal de cobalto.

Después de enfriar hasta 80°C, la mezcla de hidroformilación se expandió y se liberó de cobalto mediante tratamiento con ácido acético acuoso al 5% en masa y aire.

45 La hidroformilación se repitió cinco veces bajo las mismas condiciones. Las mezclas de hidroformilación desprovistas de cobalto se reunieron. Se obtuvieron 11750 g de mezcla de hidroformilación; la composición conforme al análisis por CG se indica en la Tabla 2, columna 2. Según ella, la conversión de dibuteno ascendió a 72,4%, y la selectividad del producto valioso a 94,2%, correspondiente a un rendimiento de productos valiosos de 68,2%. En calidad de productos valiosos se consideraron en este caso nonanales, nonanoles y sus formiatos.

50 Se reconoce que la selectividad del producto valioso en la hidroformilación a 165°C aumentó claramente en comparación con la hidroformilación a 180°C tal como se recoge en la primera etapa del Ejemplo 2.

**2ª Etapa**

10000 g de una mezcla de hidroformilación desprovista de cobalto de la primera etapa se destilaron en una columna como en el Ejemplo 2 con el fin de recuperar las olefinas que no habían reaccionado. Las olefinas C<sub>8</sub> y las parafinas C<sub>8</sub> se extrajeron como la fracción de cabeza, y el fondo de la columna contenía los productos valiosos y los compuestos de alto punto de ebullición.

2000 g de la mezcla de hidrocarburos C<sub>8</sub> recuperada (95,1% de olefinas C<sub>8</sub> y 4,9% de parafinas) se hidroformilaron en el autoclave de 5 l en la 1ª etapa a 185°C y una presión del gas de síntesis de 280 bar a lo largo de 5 horas. El catalizador de cobalto se preparó como en el Ejemplo 2 y se transformó en la fase de olefina, su concentración ascendió a 0,045% en masa de cobalto referida a la olefina y calculada como metal de cobalto.

La mezcla de hidroformilación se enfrió hasta 80°C, se expandió y se liberó de cobalto, tal como se describe en la 1ª Etapa. Se obtuvieron 2465 g de mezcla de hidroformilación desprovista de cobalto, cuya composición, conforme al análisis por CG, se reproduce en la Tabla 2, columna 3. La conversión de olefinas ascendió a 91,8% y la selectividad de productos valiosos a 84,8%, correspondiente a un rendimiento de productos valiosos de 77,9%.

La conversión total de olefinas a lo largo de las dos etapas ascendió a 97,7% con una selectividad de los productos valiosos del 91,8%, correspondiente a un rendimiento de producto valioso total de 89,7% referido al dibuteno empleado.

Tabla 1: Composición de descargas de hidroformilación desprovistas de cobalto

Ejemplo 2

	Ej. 2, 1ª Etapa % en masa	Ej. 2, 2ª Etapa % en masa
Olefinas C <sub>8</sub>	14,5	5,7
Parafinas C <sub>8</sub>	4,8	24,5
Aldehídos C <sub>9</sub>	58,8	38,3
Formiatos de nonilo	3,5	4,8
Alcoholes C <sub>9</sub>	17,1	19,4
Compuestos de alto punto de ebullición	1,3	7,3

Tabla 2: Composición de descargas de hidroformilación desprovistas de cobalto

30

Ejemplo 3

	Ej. 3, 1ª Etapa % en masa	Ej. 3, 2ª Etapa % en masa
Olefinas C <sub>8</sub>	23,5	6,3
Parafinas C <sub>8</sub>	1,2	8,6
Aldehídos C <sub>9</sub>	59,8	43,0
Formiatos de nonilo	3,2	5,6
Alcoholes C <sub>9</sub>	11,3	29,0
Compuestos de alto punto de ebullición	1,0	7,5

Por consiguiente, el procedimiento de acuerdo con la invención proporciona, como lo demuestra la comparación del Ejemplo 3 con el Ejemplo 2, un rendimiento de producto 2,4% superior.

35

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento continuo para la preparación continua de aldehídos y/o alcoholes con al menos 6 átomos de carbono mediante hidroformilación de múltiples etapas de olefinas o mezclas de olefinas con al menos 5 átomos de carbono, en presencia de complejos de cobalto no modificados, en el que al menos se hacen funcionar dos reactores en el intervalo de temperaturas de 100 a 220°C y presiones de 100 a 400 bar a diferentes temperaturas, caracterizado porque
- 10 a) se hace funcionar un reactor a temperaturas superiores a 160°C según el procedimiento en un solo recipiente con formación simultánea del catalizador, extracción del catalizador e hidroformilación, y en éste se alimenta, con la disolución acuosa de sales de cobalto, más agua en el reactor que la que se expulsa del reactor con la mezcla líquida de reacción y con la fase gaseosa juntas, en el que para mantener constante el nivel de la fase acuosa del fondo se conduce una parte de la fase acuosa del fondo fuera del reactor,
- 15 b) y porque los carbonilos de cobalto en la fase acuosa eliminada o en una parte de la misma se incorporan en el reactor que se hace funcionar a baja temperatura.
- 20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se extraen carbonilos de cobalto en la fase acuosa eliminada con una olefina o mezclas de olefinas, y porque el extracto de olefinas se introduce con carbonilos de cobalto en el reactor, el cual se hace funcionar a baja temperatura utilizando catalizadores de cobalto no modificados.
- 25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase acuosa retirada se introduce en el reactor que se hace funcionar a baja temperatura utilizando catalizadores de cobalto no modificados.
- 30 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la hidroformilación tiene lugar en dos etapas.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de reacción en el reactor que se hace funcional a temperatura elevada se encuentra en el intervalo de 160 a 220°C, y la temperatura de reacción en el reactor que se hace funcionar a baja temperatura se encuentra en el intervalo de 120 a 180°C.
- 35 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de reacción en el reactor que se hace funcionar a elevada temperatura se encuentra en el intervalo de 175 a 195°C y la temperatura de reacción en el reactor que se hace funcionar a baja temperatura se encuentra en el intervalo de 150 a 175°C.
- 40 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se hidroformilan olefinas o mezclas de olefinas con 6 a 24 átomos de C.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se hidroformilan olefinas o mezclas de olefinas con 8 a 16 átomos de C.
- 45 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque se hidroformilan oligómeros de buteno.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se hidroformilan oligómeros preparados a partir de butenos lineales utilizando catalizadores de lecho fijo de níquel.

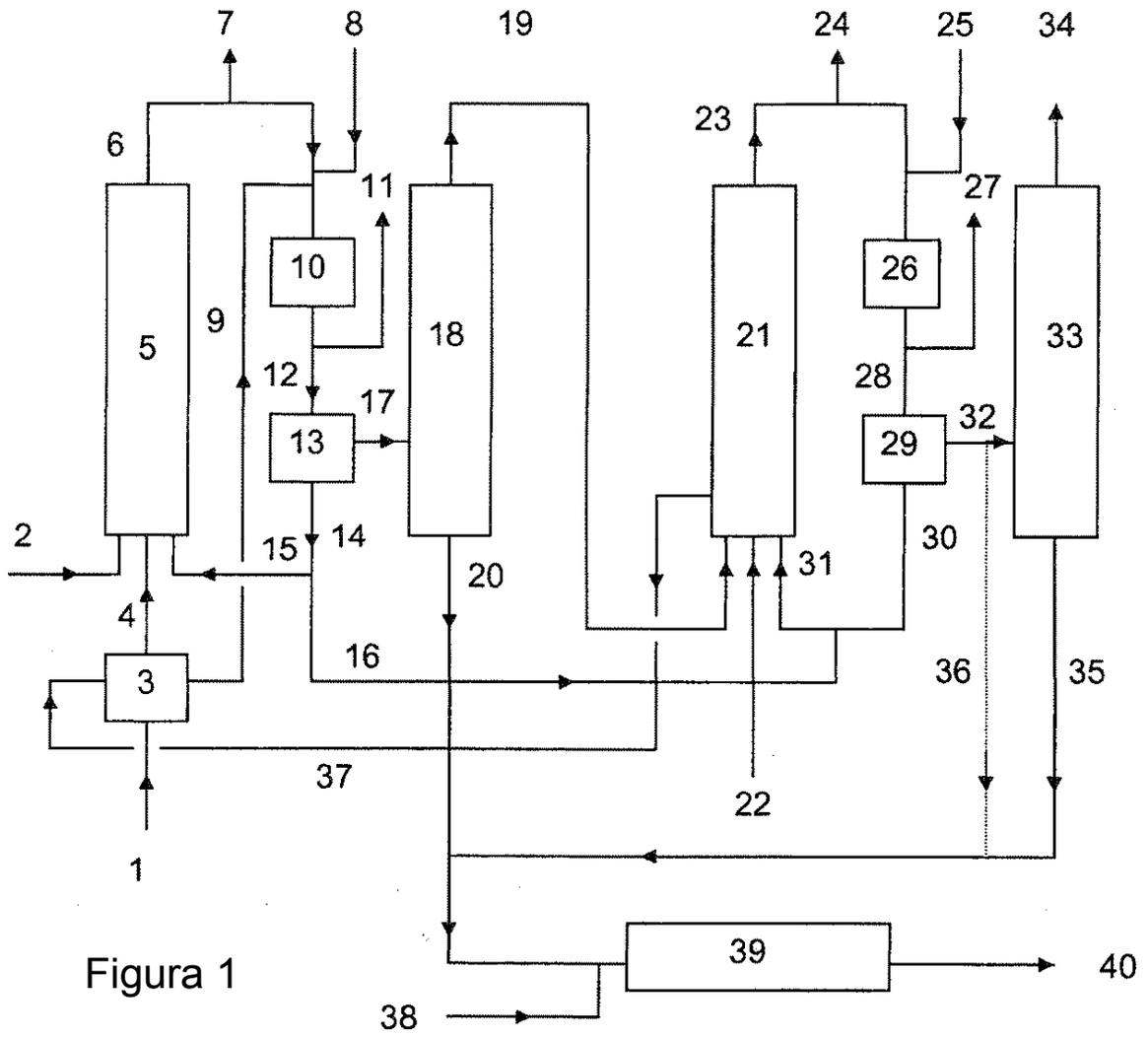


Figura 1

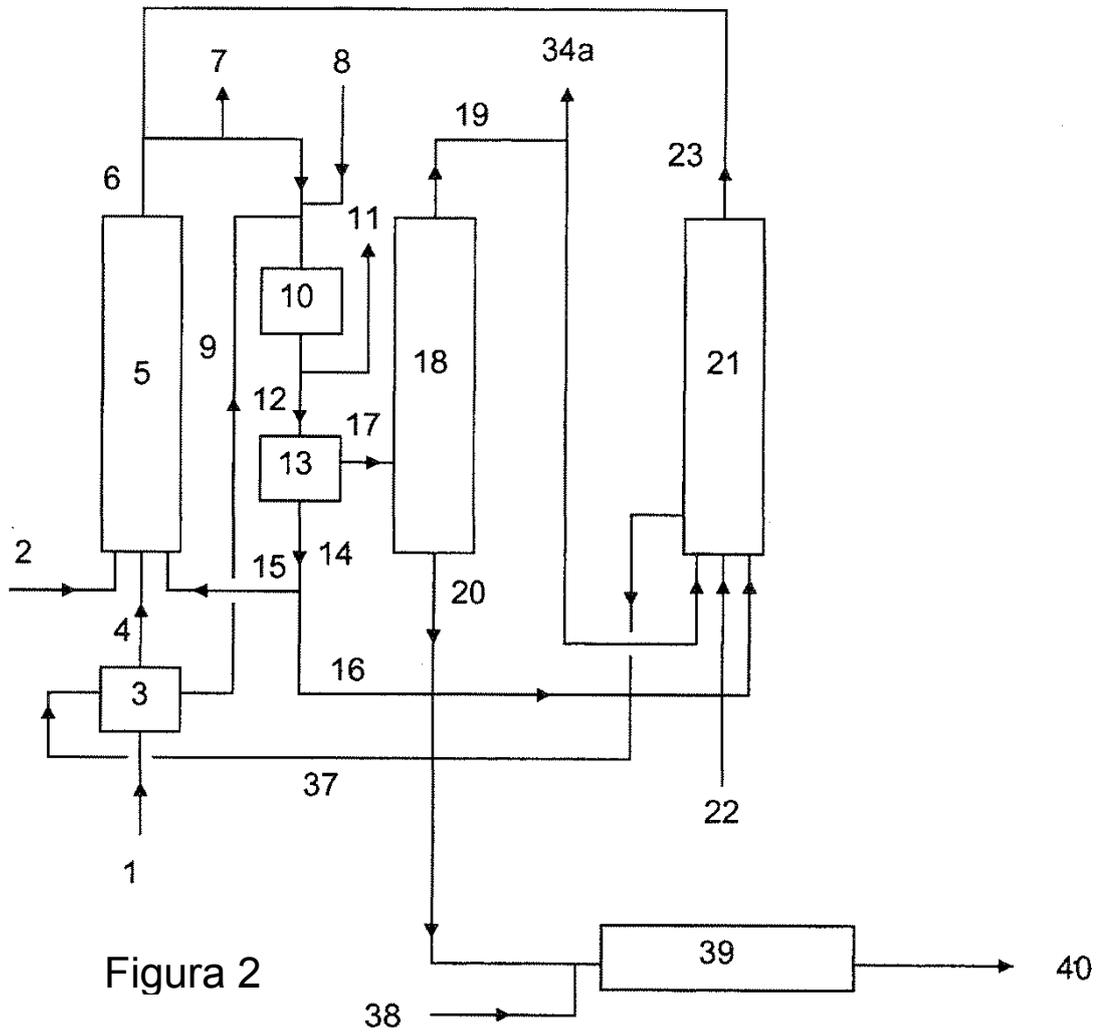


Figura 2