

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 636**

51 Int. Cl.:

C07C 29/16 (2006.01)

C07C 31/125 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2008** **E 08863558 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013** **EP 2188236**

54 Título: **Procedimiento continuo de una etapa para la hidroformilación de olefinas o mezclas de olefinas superiores**

30 Prioridad:

20.12.2007 DE 102007061649

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.02.2014

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

LÜKEN, HANS-GERD;
DREES, STEFAN;
KAIZIK, ALFRED y
BÜSCHKEN, WILFRIED

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 442 636 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 una etapa para la hidroformilación de olefinas o mezclas de olefinas superiores

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo de una etapa para la hidroformilación de olefinas o mezclas de olefinas superiores en presencia de catalizadores de cobalto no modificados, con el que se pueden obtener oxo-aldehídos y/o alcoholes superiores.

10 Alcoholes superiores, en particular aquellos con 6 a 25 átomos de carbono, pueden prepararse de manera conocida mediante hidroformilación catalítica (reacción oxo) de las olefinas más cortas en un átomo de carbono y subsiguiente hidrogenación catalítica de las mezclas de reacción con contenido en aldehídos y alcoholes. Predominantemente, se utilizan para la preparación de plastificantes y detergentes. Sin embargo, también es posible separar aldehídos mediante destilación de las mezclas de hidroformilación. Estos pueden utilizarse, por ejemplo, para la preparación de ácidos carboxílicos.

15 El tipo de sistema de catalizador y las condiciones óptimas de la reacción para la hidroformilación dependen de la reactividad de la olefina empleada. La dependencia de la reactividad de las olefinas de su estructura se describe, p. ej., por J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, editorial Springer, Berlín, Heidelberg, Nueva York, 1980, página 95 y siguientes. La diferente reactividad especialmente de los octenos isómeros es asimismo conocida (B.L. Haymore, A. van Hasselt, R. Beck, *Annals of the New York Acad. Sci.*, 415 (1983), páginas 159-175).

20 Mezclas de olefinas técnicas que se utilizan como precursores para la síntesis oxo contienen isómeros de olefinas de las más diversas estructuras con distintos grados de ramificación, distinta posición del doble enlace en la molécula y, eventualmente, también diferentes números de carbonos. Esto es válido, en particular, para mezclas de olefinas que se forman mediante dimerización o trimerización, así como oligomerización más amplia de olefinas C₂-C₅ u otras olefinas superiores fácilmente accesibles, o bien mediante co-oligomerización de las olefinas mencionadas. Como ejemplos de mezclas de olefinas isómeras típicas que se pueden hacer reaccionar mediante hidroformilación catalizada con rodio o, preferiblemente, catalizada con cobalto, para dar las correspondientes mezclas de aldehídos y alcoholes, se pueden mencionar tri- y tetra-propenos así como di-, tri- y tetra-butenos.

30 Si como producto de hidroformilación se aspira a alcoholes con un grado de ramificación lo más bajo posible, la hidroformilación se lleva a cabo ventajosamente con catalizadores de cobalto no modificados. En comparación con catalizadores de rodio, con catalizadores de cobalto, partiendo de una mezcla de olefinas igual, se obtienen mayores rendimientos en los productos oxo de cadena lineal particularmente valiosos.

35 La hidroformilación de olefinas con catalizadores de cobalto no modificados puede llevarse a cabo, independientemente del tratamiento del catalizador, en una o varias etapas.

40 Los procedimientos de preparación de varias etapas conocidos de oxo-aldehídos en presencia de catalizadores de cobalto no modificados presentan una serie de inconvenientes técnicos. Así, para la preparación del catalizador de cobalto requerido para la hidroformilación se necesitan dos etapas del procedimiento técnicamente complejas, a saber, la carbonilación previa y la extracción del catalizador. Condicionado por los procesos de transferencia de sustancias que tienen lugar en las dos etapas del procedimiento, a saber, transferencia de sustancias de gas/líquido en el caso de la carbonilación previa y transferencia de sustancias líquido/líquido en el caso de la extracción del catalizador, se requieren dos sistemas de aparatos resistentes a la presión y separados entre sí, tales como, por ejemplo, calderas con agitador o columnas de cuerpos de relleno. La hidroformilación propiamente dicha tiene lugar a continuación de nuevo en un reactor de presión separado.

50 La solicitud de patente alemana DE 196 54 340 describe un procedimiento en el que la carbonilación previa, la extracción del catalizador y la hidroformilación de olefinas se llevan a cabo en un reactor. Este proceso tiene, con respecto a los procedimientos de varias etapas conocidos, las ventajas de una menor inversión de capital y menores costes de funcionamiento. Sin embargo, lo desventajoso es que la realización del proceso de una etapa es bastante difícil, dado que las etapas parciales del procedimiento tales como la formación de catalizador, la extracción del catalizador en la fase orgánica y la hidroformilación tienen lugar de manera simultánea. En el reactor está presente en la parte inferior una disolución acuosa de sal de cobalto en la que se forma el catalizador. La hidroformilación tiene lugar principalmente en la fase orgánica homogénea. Con la mezcla de hidroformilación que abandona el reactor y el gas de síntesis extraído, se expulsan del reactor continuamente agua y compuestos de cobalto, de modo que los compuestos de cobalto y el agua deben continuar siendo dosificados constantemente.

A partir del producto de hidroformilación de este proceso se oxida hidruro de cobalto tetracarbonilo e hidruro de dicobalto tetracarbonilo y demás compuestos de cobalto presentes con un índice de oxidación inferior a 2 con oxígeno en presencia de una disolución acuosa de sal de cobalto(II) en sales de cobalto(II). La disolución acuosa de sal de cobalto es separada de la fase orgánica, y una cantidad parcial de la misma es introducida en el reactor de hidroformilación como precursor del catalizador. La fase acuosa contiene principalmente formiato de cobalto, dado que en el proceso se forma ácido fórmico, ya sea directamente a partir de monóxido de carbono y agua o mediante hidrólisis de formiatos de alquilo que resultan como productos secundarios. El contenido en compuestos de cobalto en la fase acuosa diluida en ácido (fórmico) (pH = 1-4), por consiguiente, viene ampliamente dado por la solubilidad del formiato de cobalto. El contenido en compuestos de cobalto, calculados como cobalto elemental, puede ascender hasta aproximadamente 1,7% en masa.

Además, la cantidad de cobalto que es introducida en el reactor depende de la masa de la disolución de sal de cobalto. De ésta sólo puede ser alimentada una cantidad determinada en el caso de procedimientos en los que la formación del catalizador, la extracción del catalizador y la hidroformilación se llevan a cabo al mismo tiempo en el mismo reactor tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 196 54 340, manteniendo constante la fase acuosa del fondo. La cantidad de disolución acuosa de sal de cobalto alimentada es precisamente de tal magnitud que la cantidad del agua contenida en la misma corresponde precisamente a la cantidad del agua expulsada del reactor con la mezcla de reacción líquida y con el gas.

Mediante las dos condiciones marginales arriba mencionadas, resultan los siguientes inconvenientes: En el caso de la hidroformilación de olefinas o mezclas de olefinas con números de C medios o elevados (número de C superior a ocho) bajo condiciones de hidroformilación habituales (temperaturas superiores a 160°C y presiones de trabajo superiores a 200 bar), referido a la disolución de sal de cobalto alimentada, hasta el ajuste de un equilibrio casi estacionario, se hace reaccionar proporcionalmente más sal de cobalto(II) para formar catalizador activo que agua es transportada del reactor con la fase orgánica líquida y el gas. Esto determina que la concentración de cobalto en la fase acuosa del reactor sea menor que en la disolución alimentada. A temperaturas a las que la velocidad para la formación del catalizador es relativamente baja, este efecto de concentración es tolerable. Si mediante el aumento de la temperatura se eleva la constante de velocidad para la formación del catalizador, con el fin de obtener más catalizador activo, la caída de la concentración de sales de cobalto en la fase acuosa inhibe su formación.

En el caso de la hidroformilación de olefinas o mezclas de olefinas superiores, que por sí mismas o bien sus productos resultantes por hidroformilación, disuelven poco o apenas algo de agua, debido al balance de agua sólo se puede introducir en el reactor una pequeña cantidad de sales de cobalto. De manera correspondiente es baja la cantidad de catalizador activo y, por consiguiente, también la conversión de olefinas. En caso extremo, cuando no se expulsa nada de agua del reactor con la fase orgánica y el gas, no se puede llevar a cabo un procedimiento continuo, por ejemplo conforme al documento DE 196 54 340.

Por lo tanto, existía la misión de mejorar el proceso de una etapa de la hidroformilación, consistente en la formación de catalizador, extracción del catalizador e hidroformilación en el mismo reactor, de modo que se eviten los perjuicios mencionados del funcionamiento continuo y se obtengan los productos diana con un elevado rendimiento y con una elevada selectividad.

Se encontró entonces que puede aumentarse la conversión de olefinas en productos de hidroformilación durante la hidroformilación según el proceso de una etapa, si en el reactor se alimenta una mayor cantidad de disolución acuosa de sal de cobalto que cantidad de fase acuosa se expulsa del reactor con la mezcla de reacción líquida y el gas, y para mantener constante el nivel de la fase acuosa del fondo se extrae del reactor continuamente una parte de la fase del fondo.

Objeto de la presente invención es un procedimiento continuo de una etapa para la hidroformilación de olefinas con al menos 5 átomos de carbono para dar los correspondientes aldehídos y/o alcoholes con al menos 6 átomos de carbono en presencia de catalizadores de cobalto no modificados, en el que, en el caso de la presencia de una fase acuosa y de una fase orgánica tienen lugar en el mismo reactor la formación de catalizador, la extracción del catalizador y la hidroformilación, el cual se caracteriza por que se alimenta al reactor más cantidad de disolución acuosa de sal de cobalto que la que se extrae del reactor como fase acuosa con la mezcla de reacción líquida y con la fase gaseosa, y por que para mantener constante el nivel de la fase acuosa del fondo se extrae del reactor continuamente una parte de la fase acuosa del fondo.

El procedimiento de acuerdo con la invención presenta, en comparación con los procesos de una etapa conocidos,

5 por ejemplo según el documento DE 196 54 340, las siguientes ventajas: a la misma temperatura se alcanzan mayores conversiones de olefinas en productos de hidroformilación y, en el caso de una conversión igual, se puede reducir la temperatura de la reacción, con lo cual se aumenta la selectividad para la formación de productos de hidroformilación. Además, también se pueden hidroformilar olefinas según el proceso de una etapa, las cuales por sí mismas y sus productos de hidroformilación presentan sólo una escasa solubilidad para el agua.

10 La presente invención es un procedimiento de hidroformilación continuo de una etapa, en el que la formación del catalizador de cobalto activo a partir de una disolución acuosa de sal de cobalto, la extracción del catalizador activo de la fase acuosa en la fase orgánica y la hidroformilación discurren al mismo tiempo en el reactor, alimentándose una mayor cantidad de disolución acuosa de sal de cobalto al reactor que la que se extrae del reactor como fase acuosa con la mezcla de reacción líquida y con el gas de síntesis en exceso juntos, y el exceso de fase acuosa se elimina mediante retirada continua de una parte de la fase acuosa inferior.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se elimina 2 a 99% en masa, en particular 5 a 80% en masa y de manera muy particularmente preferida 10 a 60% en masa del agua alimentada al reactor con la disolución de sal de cobalto, mediante retirada de una parte de la fase acuosa inferior. La porción de agua que es retirada del reactor con la fase acuosa inferior depende principalmente de las olefinas a hidroformilar y de la temperatura de hidroformilación.

20 En una serie homóloga de aldehídos o alcoholes, que pueden formarse en el caso de una hidroformilación, la capacidad de disolución para el agua disminuye con el aumento de la masa molar. Esto tiene como consecuencia de que con una masa molar creciente de las olefinas de partida, cada vez menos agua es transportada con la mezcla de reacción a partir del reactor, de modo que debe separarse del reactor una parte creciente de agua mediante la retirada de una parte de la fase acuosa inferior. Las condiciones óptimas en cada caso pueden determinarse fácilmente por un experto en la materia mediante ensayos previos.

25 La formación del catalizador de cobalto activo tiene lugar de forma ciertamente lenta a temperaturas por debajo de 160°C. Por el contrario, a temperaturas por encima de 160°C, en particular por encima de 180°C, el catalizador se forma rápidamente, de modo que la disolución acuosa empobrece en sales de cobalto, con lo cual se limita la formación del catalizador activo. Mediante el intercambio parcial de la fase acuosa inferior que está empobrecida en compuestos de cobalto, se puede aumentar la formación de catalizador mediante una disolución reciente de sal de cobalto.

30 Por lo tanto, en función de la olefina de partida y de la temperatura de hidroformilación, es conveniente separar distintas porciones del agua alimentada con la disolución acuosa de sal de cobalto al reactor mediante retirada de una parte de la fase acuosa inferior.

35 Por ejemplo, en el caso de la hidroformilación de una mezcla de olefinas C₈, la cual se compone esencialmente de n-octenos, 3-metilheptenos y 3,4-dimetilhexenos, en el intervalo de temperaturas de 180 a 190°C se separan 5 a 70% del agua alimentada al reactor mediante extracción de una parte de la fase del fondo.

40 La hidroformilación se lleva a cabo en un reactor de alta presión, preferiblemente en un reactor de columna de burbujas en cascada, en el que olefinas, una disolución acuosa de sal de cobalto y gas de síntesis son incorporados preferiblemente por medio de una boquilla mezcladora.

45 El nivel de la fase acuosa del fondo en el reactor de hidroformilación se mantiene constante o casi constante. Esto significa que durante un funcionamiento estacionario en condiciones de reacción constantes, el límite de fases entre una fase acuosa inferior en la que está dispersada una parte de la fase orgánica, y una fase orgánica situada por encima adopta un nivel cuya altura oscila en un valor medio preferiblemente menor que $\pm 5\%$. Este valor medio de la altura del límite de fases puede encontrarse por debajo, por encima o a la altura del orificio de salida de la boquilla mezcladora a través de la cual se introducen en el reactor los precursores. El límite de fases puede encontrarse en este caso en 0 a 1 m, preferiblemente en 0 a 0,5 m, de manera particularmente preferida en 0 a 0,2 m por encima o por debajo del orificio de salida de la boquilla mezcladora.

50 La altura de la fase gaseosa puede desplazarse mediante un cambio de carga dentro de los límites del intervalo arriba mencionado. Además, la altura de la fase acuosa puede desplazarse dentro de estos límites en función del rendimiento.

55 La fase acuosa en la parte inferior del reactor asciende a 0,5 hasta 20%, en particular a 1 hasta 10% del contenido

del líquido del reactor.

De acuerdo con la invención, en el procedimiento se introduce una parte de la fase acuosa del fondo procedente del reactor. Esto puede tener lugar por partes o, preferiblemente, de forma continua. Preferiblemente, esto sucede en un lugar en el que la fase del fondo es movida lo menos posible y, por consiguiente, contiene poca fase orgánica dispersada. Por ejemplo, en un reactor de columna de burbujas con fondo abombado puede retirarse la fase acuosa del espacio de la curvatura del fondo por debajo de la boquilla dosificadora.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se alimenta al reactor de hidroformilación una disolución acuosa 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. Preferiblemente, la disolución de cobalto es una que resulta en una ejecución particularmente preferida del proceso global, a saber, en la separación de cobalto oxidativa del producto de salida de la 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 como se describe en el documento DE 100 09 207.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente disoluciones cuya concentración de sales de cobalto es mayor que 30%, en particular mayor que 60%, de manera muy particular mayor que 80% la concentración 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.

La hidroformilación de la presente invención se realiza de manera similar a como se presenta en los documentos DE 196 54 340 y DE 101 35 906. La diferencia estriba en que, de acuerdo con la invención, se aporta dosificadamente mayor cantidad de disolución acuosa de sal de cobalto y se retira una parte de la fase acuosa inferior.

La hidroformilación se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 110 a 250°C, preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 130 a 220°C, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de temperaturas de 160°C a 190°C.

La presión de la 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 mezcla a base de hidrógeno y monóxido de carbono, la relación en volumen de hidrógeno a monóxido de carbono se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1 a 2 hasta 2 a 1.

En la presente invención se incorporan en el fondo del reactor de hidroformilación la olefina de partida o la mezcla de olefinas, la disolución acuosa con los compuestos de cobalto y gas de síntesis y, eventualmente, un disolvente. En el fondo del reactor está presente una fase acuosa en la que están dispersadas pequeñas cantidades de fase orgánica.

Con el fin de obtener una elevada velocidad de la reacción, es conveniente mezclar la fase acuosa del fondo con la fase orgánica y el gas de síntesis, así como con la disolución acuosa de sal de cobalto. Mediante la intensa mezclado se evitan gradientes de concentración de los participantes en la reacción. Además de ello, la mezclado 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.

La mezclado de los componentes de la reacción olefina, gas de síntesis, disolución acuosa de sal de cobalto consigo mismos y/o mezcla de hidroformilación, así como la mezclado de las dos fases líquidas en el reactor puede tener lugar con ayuda de dispositivos técnicos adecuados.

Olefina, gas de síntesis y disolución acuosa de sal de cobalto pueden introducirse en el reactor por separado, convenientemente mediante boquillas. También pueden alimentarse al reactor dos componentes juntos mediante una o varias boquillas mezcladoras y el tercer componente por separado. Sin embargo, es conveniente aportar al reactor los tres componentes juntos a través de una o varias boquillas mezcladoras.

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 mezclado a fondo de la fase acuosa y la mezclado de la fase acuosa con la fase orgánica y el gas de síntesis debido a que una parte de la fase acuosa es conducida desde el

reactor a la boquilla mezcladora para las sustancias de partida. Esto puede suceder con ayuda de una bomba. Otra posibilidad consiste en aspirar una parte de la fase acuosa del fondo procedente del reactor del flujo de sustancias en la boquilla mezcladora.

- 5 El efecto eyector de boquillas mezcladoras se ve influenciado por el impulso del gas que sale y del líquido que sale. Se prefieren velocidades del líquido elevadas 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 mezcladura.

10 La mezcla de reacción procedente del 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 sí conocidos. Preferiblemente, la separación de los carbonilos de cobalto tiene lugar de forma oxidativa. Para ello, se reduce en parte la tensión de la mezcla de reacción, en particular de 10 a 15 bar, y en presencia de una disolución ácida de sal de cobalto(II) se hace reaccionar con gases con contenido en oxígeno, en particular aire u oxígeno, a 15 temperaturas de 90°C a 160°C en un reactor (separador de cobalto), y de esta forma se libera oxidativamente de 20 compuestos de carbonilo de cobalto. Éstos se destruyen en este caso bajo formación de sales de cobalto(II). Los procesos de separación de cobalto son bien conocidos y están descritos ampliamente en la bibliografía tal como, p. ej., en "New Syntheses with Carbon Monoxide", editorial Springer (1980), Berlín, Heidelberg, Nueva York, página 158 y siguiente. Después de la oxidación, la mezcla se separa en la fase de producto orgánica, gas de escape y 20 agua del proceso. El agua del proceso separada presenta típicamente 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 la adición de agua. La otra parte se devuelve preferiblemente al reactor de hidroformilación.

25 La fase acuosa del fondo retirada del reactor de hidroformilación contiene, junto a sales de cobalto(II), sustancias orgánicas y compuestos de carbonilo de cobalto. Si esta disolución no puede ser utilizada como tal, es conveniente conducir a ésta al separador de cobalto junto con la mezcla de hidroformilación. Preferiblemente, el producto acuoso extraído del fondo, antes de que sea utilizado posteriormente o sea elaborado, se puede extraer con olefina de partida, recogándose una parte de los carbonilos de cobalto y de las sustancias orgánicas en el mismo de la fase de olefina. La fase de olefina cargada con carbonilos de cobalto se introduce en el reactor de hidroformilación. 30 La extracción se lleva a cabo preferiblemente en contracorriente en sistemas de aparatos de extracción técnicos habituales, por ejemplo en una columna cargada con cuerpos de relleno. La temperatura de extracción puede oscilar entre 20 y 220°C. La presión en la columna de reacción puede ascender a 1 hasta 400 bar.

35 La mezcla de reacción orgánica contenida después de la separación de los carbonilos de cobalto se elabora según procedimientos conocidos. Por ejemplo, mediante destilación en una fracción de hidrocarburos, la cual puede contener olefinas que no han reaccionado, se puede separar en aldehídos, otros productos valiosos y demás sustancias. La fracción de hidrocarburos con olefinas que no han reaccionado puede devolverse en parte a la misma hidroformilación de acuerdo con la invención o puede hacerse reaccionar en otra hidroformilación que también puede llevarse a cabo de acuerdo con la invención. Los aldehídos obtenidos pueden utilizarse como tales 40 o pueden ser material de partida para la preparación de otras sustancias, por ejemplo ácidos carboxílicos, aminas, nitrilos o productos de condensación del aldol. Además, la mezcla de hidroformilación puede hidrogenarse antes o después de la separación de las olefinas que no han reaccionado para formar los correspondientes alcoholes primarios que, entre otros, pueden ser precursores para plastificantes o detergentes.

45 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 α -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 varios dobles enlaces olefínicos. Preferiblemente, se emplean olefinas o mezclas de olefinas con 6 a 24 átomos de carbono. Las mezclas pueden 50 consistir en olefinas de un número de C idéntico, similar (+ 2) o claramente distinto (> + 2). 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-hexeno, 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 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 doble enlace 55 en posición interna, mezclas de dodecenos lineales, 1-tetradeceno, tetradecenos lineales con doble enlace en posición interna, mezclas de tetradecenos lineales, 1-hexadeceno, hexadecenos lineales con 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 butenos, la mezcla de hexadecenos (tetrabuteno) que resulta en la tetramerización de butenos, así como mezclas de olefinas preparadas por co-oligomerización de olefinas con un número de C diferente (preferiblemente 2 a 4), eventualmente después de separación por destilación en fracciones con un número de C igual o similar (± 2). Además, pueden emplearse olefinas o mezclas de olefinas que son generadas mediante síntesis de Fischer-Tropsch. Además de ello, pueden utilizarse 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 C₅.

Además de ello, el procedimiento de acuerdo con la invención es también adecuado para la hidroformilación de olefinas poliméricas, por ejemplo poliisobuteno, polibutadieno, copolímeros de 1,3-butadieno-isobuteno o buteno con una masa molar de hasta 6000 Dalton, eventualmente utilizando un agente diluyente. Cuando los precursores son mezclas de olefinas C₈, C₁₂ o C₁₆, se emplean particularmente aquellos que han sido preparados mediante oligomerización de butenos lineales en catalizadores de lecho fijo de níquel tal como, por ejemplo, según el proceso de octol (Hydrocarbon Process, Int. Ed. (1986) 65 (2. Sec. 1), páginas 31-33).

La invención se explica con ayuda de las Figuras 1 y 2. En gracia a la claridad se han suprimido detalles de la instalación evidentes que no son necesarios para la comprensión de la invención.

La Figura 1 muestra la representación esquemática del tipo más sencillo de una instalación para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Esta instalación no presenta ningún circuito de catalizador cerrado. Olefina de partida (1), gas de síntesis (2) y disolución acuosa de sal de cobalto(II) (3) son introducidos en el reactor de hidroformilación (5) en el que está presente una fase acuosa del fondo. Se extrae una parte (4) de la fase acuosa del fondo. La mezcla de hidroformilación (6) es aportada para una separación de cobalto (8/9), eventualmente después de la extracción de gas de síntesis (7) en exceso. Se separa una corriente (3a) con compuestos de cobalto y se obtiene una mezcla de hidroformilación (10) prácticamente exenta de cobalto.

La Figura 2 es la representación esquemática de una instalación en la que se puede llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en una forma de realización preferida. Olefina (1), gas de síntesis (2) y disolución acuosa de sal de cobalto (3c) se introducen en el reactor de hidroformilación (5) en el que está presente una fase acuosa del fondo. Se retira una parte (4) de la fase acuosa del fondo. El producto de salida (6) del reactor de hidroformilación (5) se alivia en parte de tensión y, en tal caso, se separa una parte (7) del gas de síntesis en exceso. En el dispositivo de oxidación (8) la mezcla de hidroformilación (6) aliviada en parte en tensión junto con el producto de salida del fondo (4) se hace reaccionar con un gas (11) con contenido en oxígeno en presencia del agua del proceso (3b), oxidándose carbonilos de cobalto en sales de cobalto(II). En el recipiente de separación (9) tiene lugar la separación en gas de escape (12), mezcla de hidroformilación (10) y agua del proceso (3). Una parte (3b) del agua del proceso es devuelta al dispositivo de oxidación (8), y la otra parte (3c) es devuelta al reactor de hidroformilación (5). La mezcla de hidroformilación (10) se elabora según procedimientos conocidos. La cantidad de agua y las trazas de cobalto que son expulsadas con la corriente (10) se complementan, por ejemplo mediante la aportación dosificada de las cantidades correspondientes al recipiente (9).

La Figura 3 muestra otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Esta realización se diferencia de la variante conforme a la Figura 2, debido a que la fase inferior (4a) acuosa extraída del reactor es extraída en el extractor (13) con olefina de partida (1).

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

Ejemplo 1: Hidroformilación de olefinas C₈ sin expulsión de cobalto-agua (no de acuerdo con la invención)

Para la hidroformilación continua de la mezcla de olefinas C₈ se utilizó una instalación de ensayo que esencialmente consistía en un reactor de tubos de alta presión dispuesto verticalmente (diámetro interno de 90 mm; longitud de 3600 mm) y un recipiente para la separación de cobalto (capacidad de 20 l), cargado con anillos de Raschig, dispuesto a continuación, así como un recipiente de separación de fases. Mediante cinco chapas perforadas, incorporadas ortogonalmente con respecto a la dirección de flujo, el recinto de reacción del reactor de alta presión estaba dividido en cascada. Para la dosificación de las sustancias de partida mezcla de olefinas, gas de síntesis y disolución acuosa de catalizador se utilizó una boquilla mezcladora de tres sustancias. El contenido

del reactor pudo calentarse o enfriarse, según demanda, mediante dispositivos calefactores y de enfriamiento instalados.

5 La formación del catalizador de cobalto activo, la extracción del catalizador de cobalto activo en la fase olefina y la hidroformilación discurrieron simultáneamente en el reactor de alta presión.

Como mezcla de olefinas C_8 se utilizó una mezcla de di-n-buteno, preparada según el proceso octol de Oxeno GmbH.

10 El reactor se cargó con dibuteno y se llevó a la temperatura de reacción de $180^{\circ}C$. A continuación, se aportaron continuamente al fondo del reactor, a través de la boquilla mezcladora, dibuteno, disolución acuosa de acetato de cobalto con 1% en masa de cobalto, calculado como elemento, y gas de síntesis con una relación en volumen de CO/H_2 de 1 a 1.

15 Se ajustaron las siguientes cargas: 5,0 kg/h de dibuteno y 0,35 kg/h de disolución de acetato de cobalto. El reactor se reguló en presión con gas de síntesis a una presión de reacción constante de 280 bar en el caso de una carga de gas de síntesis de 2,5 a $3,5 \text{ Nm}^3/h$.

20 La mezcla de hidroformilación se retiró de forma continua en la parte superior del reactor y se alivió de presión a 15 bar en la etapa de separación de cobalto.

25 En la parte inferior del reactor se formó una fase acuosa del fondo, cuyo nivel permanecía invariable después de alcanzar el equilibrio casi estacionario. Para ello, se introdujo en el reactor precisamente la misma cantidad de agua y cobalto que la que se retiró del reactor con la mezcla de hidroformilación líquida y el gas de síntesis en exceso.

30 En la etapa de separación de cobalto, la mezcla de hidroformilación se liberó del catalizador de cobalto activo en presencia de disolución ácida de sal de cobalto mediante oxidación de los complejos de carbonilo de cobalto con aire. Las dos fases se separaron a continuación en el recipiente de separación dispuesto a continuación.

35 El producto de reacción desprovisto de cobalto presentaba, después de un tiempo de funcionamiento de 24 h, según análisis por CG, la siguiente composición en % en masa: 5,1 de olefinas C_8 , 3,1 de parafinas C_8 , 29,9 de isononales, 53,8 de isononanoles, 3,9 de ésteres (formiatos de nonilo) y 4,2 de compuestos de elevado punto de ebullición. A partir de ello se calculó una conversión en dibuteno de 93,5% y una selectividad de producto valioso de 91,2% (los productos valiosos son isononales, isononanoles y formiatos de nonilo).

Ejemplo 2: Hidroformilación de dibuteno bajo expulsión de cobalto y agua (de acuerdo con la invención)

40 Se siguió el ensayo conforme al Ejemplo 1. En este caso, solamente se aumento la carga de disolución de acetato de cobalto de 0,35 kg/h a 0,50 kg/h. Todas las otras condiciones se mantuvieron constantes. Con el fin de mantener asimismo constante el nivel de la fase acuosa, hubo de retirarse del reactor, después de alcanzar el estado casi estacionario, 0,15 kg/h de agua del proceso que fue introducida en el dispositivo de separación de cobalto.

45 La mezcla de reacción desprovista de cobalto presentaba, después de 24 h y según análisis por CG, la siguiente composición en % en masa: 4,4 de olefinas C_8 , 2,7 de parafinas C_8 , 30,7 de isononales, 54,1 de isononanoles, 4,0 de ésteres (formiatos de nonilo) y 4,1 de compuestos de elevado punto de ebullición. A partir de ello se calculó una conversión en dibuteno de 94,5% y una selectividad de productos valiosos de 92,0%.

50 Se demuestra que mediante la medida de acuerdo con la invención se puede aumentar tanto la conversión de dibuteno como también la selectividad de productos valiosos.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento continuo de una etapa para la hidroformilación de olefinas con al menos 5 átomos de carbono para dar los correspondientes aldehídos y/o alcoholes con al menos 6 átomos de carbono en presencia de catalizadores de cobalto no modificados, en el que, en el caso de la presencia de una fase acuosa y de una fase orgánica tienen lugar en el mismo reactor la formación de catalizador, la extracción del catalizador y la hidroformilación, caracterizado por que se alimenta al reactor más cantidad de disolución acuosa de sal de cobalto que la que se extrae del reactor como fase acuosa con la mezcla de reacción líquida y la fase gaseosa, y por que para mantener constante el nivel de la fase acuosa del fondo se extrae del reactor continuamente una parte de la fase acuosa del fondo.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que 2 a 99% en masa del agua alimentada al reactor se separa mediante extracción de una parte de la fase acuosa del fondo.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que 5 a 80% en masa del agua alimentada al reactor se separa mediante extracción de una parte de la fase acuosa del fondo.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que 10 a 60% en masa del agua alimentada al reactor se separa mediante extracción de una parte de la fase acuosa del fondo.
- 25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el nivel de la fase acuosa del fondo en el reactor de hidroformilación se mantiene constante o casi constante, en donde durante el funcionamiento estacionario en condiciones de reacción constantes, el límite de fases entre la fase acuosa inferior y la fase orgánica situada por encima adopta un nivel cuya altura oscila en menos de $\pm 5\%$ de un valor medio.
- 30 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el valor medio de la altura del límite de fases se encuentra a la altura del orificio de salida de la boquilla mezcladora a través de la cual los precursores son conducidos al reactor.
- 35 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el límite de fases se encuentra 0 a 1 m, preferiblemente 0 a 0,5 m, de manera particularmente preferida 0 a 0,2 m por encima o por debajo del orificio de salida de la boquilla mezcladora.
- 40 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la fase inferior retirada se extrae con olefina de partida.
- 45 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la disolución acuosa de sal de cobalto alimentada al reactor contiene esencialmente formiatos de cobalto.
- 50 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la concentración de las sales de cobalto en la disolución acuosa que es alimentada al reactor es mayor que 30%, preferiblemente mayor que 60%, de manera particularmente preferida mayor que 80% la concentración de saturación.
- 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se emplean mezclas de olefinas con 6 a 24 átomos de C.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que se emplean mezclas de olefinas con 8 o con 12 o con 16 átomos de C.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que se emplean mezclas de olefinas preparadas mediante oligomerización de butenos lineales en catalizadores de lecho fijo de níquel.

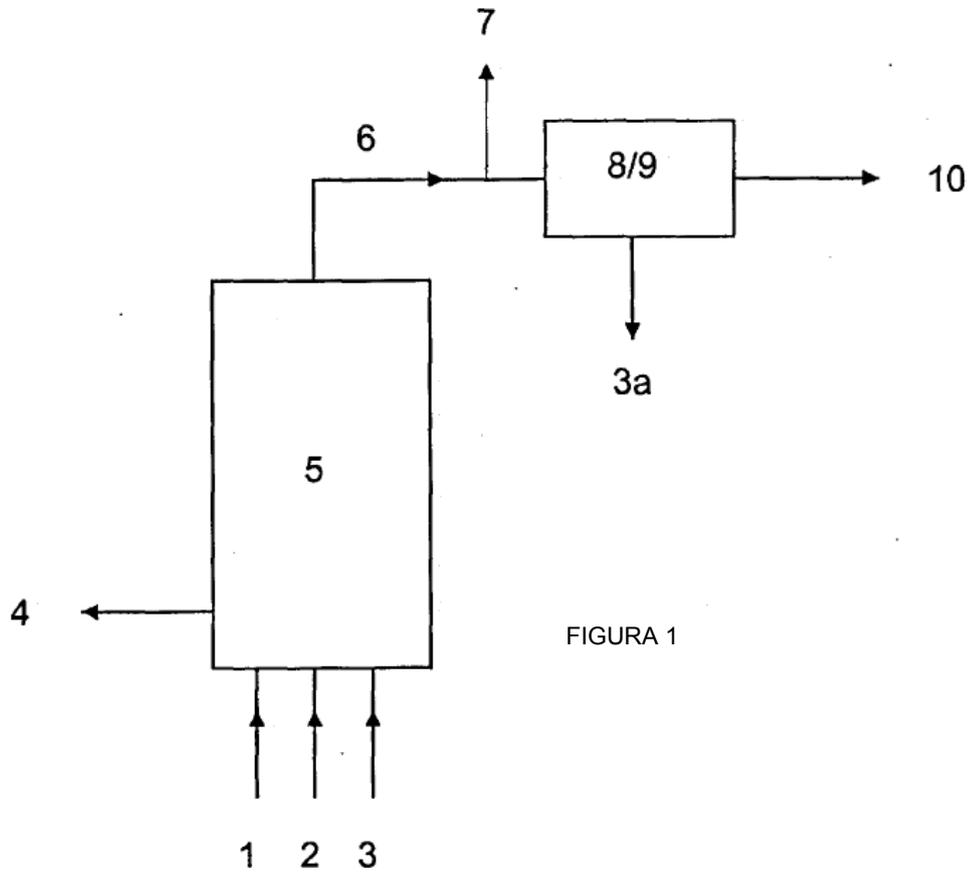


FIGURA 1

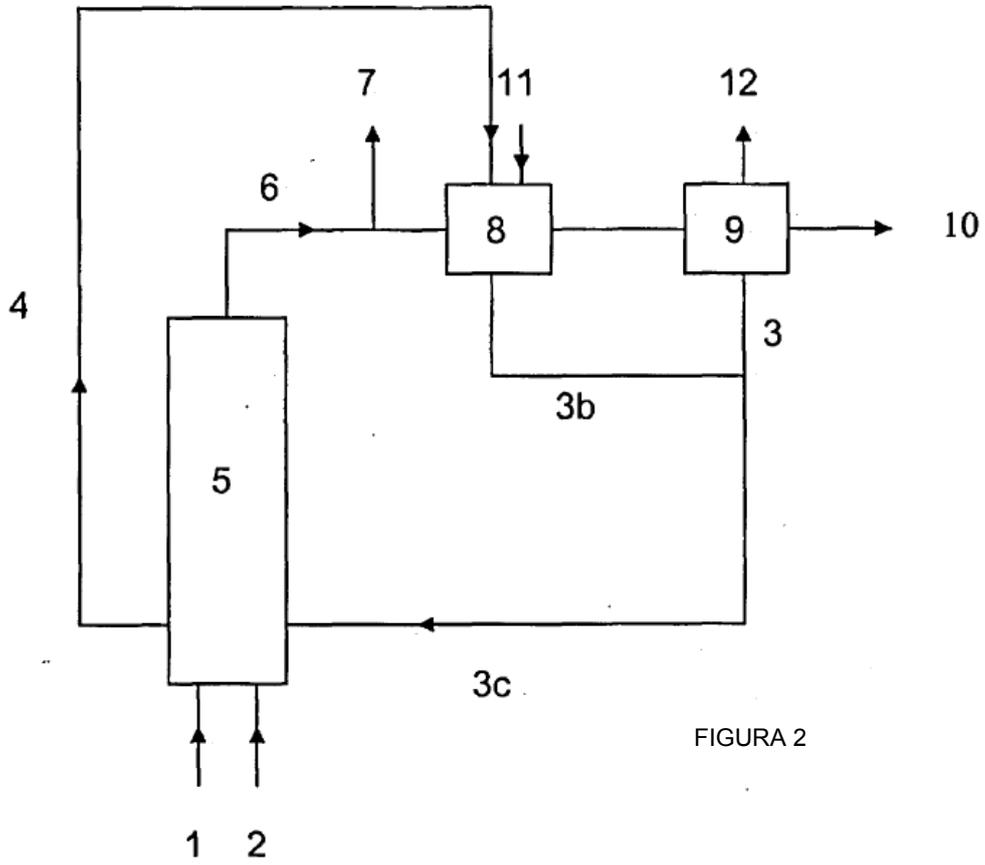


FIGURA 2

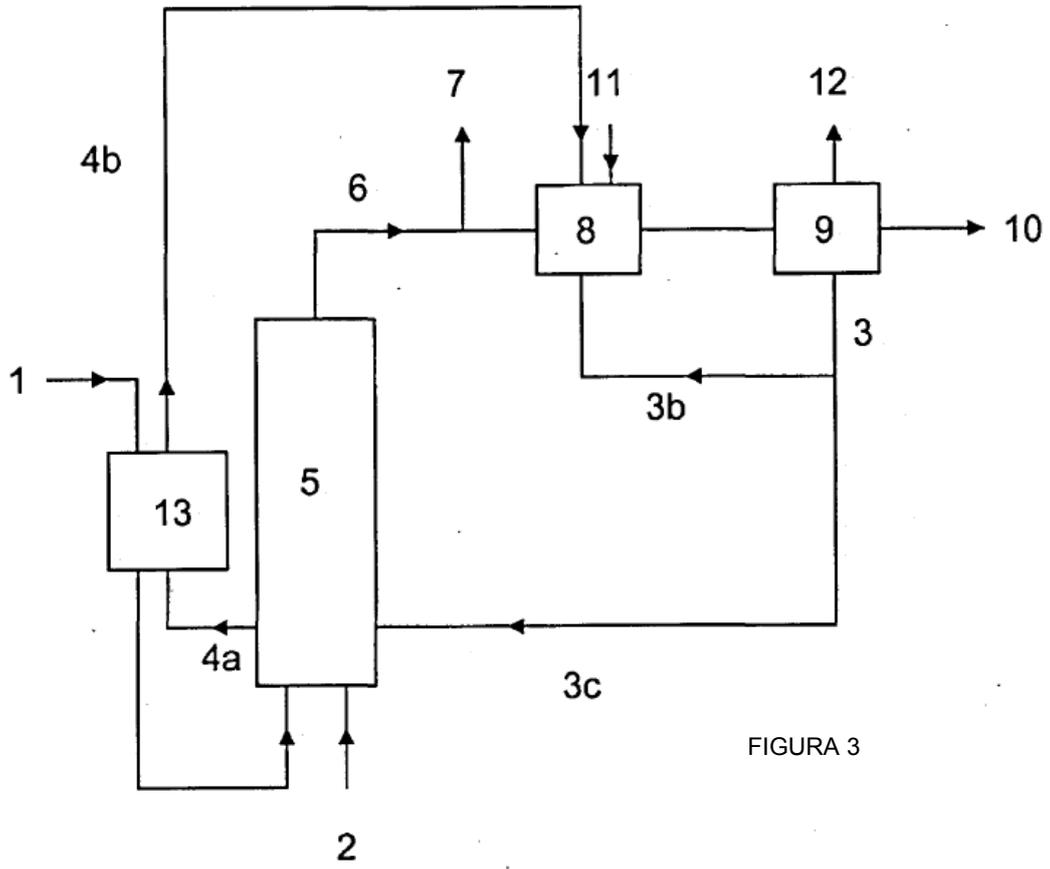


FIGURA 3