

385267

Clasificación	ACIO
Clase	07
Subclase	C

PATENTE DE INVENCION  
D.Z. 26 469

*Memoria Descriptiva*

sobre:



PROCEDIMIENTO OXO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS Y  
ALCOHOLES

=====

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

El objeto de la invención es un procedimiento mejorado para la obtención de aldehidos y/o alcoholes según el procedimiento oxo por reacción de compuestos olefinicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno

5.

385267



- 2 -

en presencia de complejos carbonílicos de metales del grupo 8<sup>o</sup> del sistema periódico, que están modificados por fosfinas orgánicas tri-sustituidas.

5. Un procedimiento generalmente empleado en la industria para la obtención de aldehídos y alcoholes es la oxo-síntesis en la que compuestos olefínicamente insaturados, especialmente olefinas, se hacen reaccionar con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de compuestos carbonílicos de cobalto como catalizador. El procedimiento tiene el inconveniente de que se forman aldehídos y alcoholes hasta cierto grado ramificados, que son menos deseables. Además el procedimiento tiene el inconveniente de que los complejos carbonílicos empleados se descomponen con facilidad y por esta razón se presentan precipitaciones de los metales catalizadores en los dispositivos.
10. También se conocen una serie de procedimientos en los cuales se obtienen una mayor proporción de aldehídos y alcoholes de cadena recta. Así en la documentación dada a conocer de la solicitud de patente holandesa 64.00701
15. y en la publicación de la solicitud de patente alemana 1.186.455 se describe que en la reacción oxo se obtienen, por el empleo de carbonilos de metales del 8<sup>o</sup> grupo del sistema periódico, que han sido modificados por fosfinas orgánicas trisustituidas, preferentemente productos de
20. reacción oxo de cadena recta. Las fosfinas orgánicas trisustituidas empleadas simultáneamente como agente modificador tienen sin embargo el inconveniente de que su actividad cesa rápidamente y además se desarrolla la separación con dificultad ya que en la separación por destilación de la mezcla de reacción oxo las fosfinas se
25. presentan como impurezas en los productos valiosos, cosa
- 30.



que es indeseable. Como se conoce por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.212.953 se mejora la duración de vida de las fosfinas orgánicas, empleadas simultaneamente como agente modificador, realizando las reacciones oxo en presencia de ácidos carboxílicos o sus sales alcalinas o alcalino-térreas. El procedimiento tiene sin embargo el inconveniente de que, por una parte, los catalizadores empleados no corresponden a las exigencias de estabilidad que impone la industria y, por otra parte, no se reduce la volatilización de las fosfinas orgánicas empleadas simultaneamente como agentes modificadores, de manera que éstas siguen presentes como impurezas en la elaboración ulterior a los productos valiosos.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener los alcoholes y/o aldehidos según el procedimiento oxo mediante reacción de compuestos olefinicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno, a temperatura y presión elevadas, en presencia de complejos carbonílicos de metales del grupo 8º del sistema periódico que han sido modificados por fosfinas orgánicas trisustituidas, así como en presencia de sales alcalinas o alcalino-térreas, en forma más ventajosa que hasta ahora si, como agentes modificadores, se emplean fosfinas orgánicas trisustituidas que contienen uno o varios grupos de ácido carboxílico, encontrándose como mínimo un grupo ácido carboxílico en la molécula en forma de su sal alcalina o alcalino-térrea.

El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que la oxo-síntesis se desarrolla con mayor formación de compuestos de cadena recta teniendo los catalizadores empleados, simultaneamente, una mayor estabilidad y siendo de más fá-



- cil separación, con lo cual se excluyen casi totalmente las impurezas en los productos de reacción. Se da preferencia a los compuestos olefinicamente insaturados alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos con hasta 20 átomos de carbono, especialmente con hasta 16 átomos de carbono. Los compuestos olefinicamente insaturados preferentes pueden llevar varios enlaces dobles, por ejemplo, dos enlaces dobles no conjugados o sustituyentes inertes bajo las condiciones de reacción, tales como grupos alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, grupos carboxilo, grupos carbalcoxi con 2 a 9 átomos de carbono, grupos aciloxi que se derivan de ácidos grasos, ácidos cicloalcan-carboxílicos o ácidos aromáticos con hasta 16 átomos de carbono, o grupos hidroxilo como sustituyentes.
5. Como productos de partida se emplean con especial preferencia los compuestos olefinicamente insaturados que tiene estructura de hidrocarburo. Han adquirido especial importancia técnica las olefinas con 2 a 20, especialmente con 2 a 16 átomos de carbono, especialmente aquellas con enlace doble en la posición final. Compuestos olefinicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, el etileno, propileno, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, ciclohexeno, estireno, propilbenceno, alcohol alílico, alilmetiléter, crotonato de metilo, acrilato de metilo,
10. mezclas de olefinas, tal y como se obtienen en la oligomerización de propeno y buteno, por ejemplo, el trimero propeno o codibutileno así como el buten-3,4-diol-1,2-diacetato.
15. El monóxido de carbono y el hidrógeno se emplean por lo general en una proporción volumétrica de 1 : 1 a 10, especialmente en una proporción de 1 : 1 a 3.
- 20.
- 25.
- 30.



5. Es posible emplear los compuestos olefinicamente insaturados en cantidades estequiométricas, referido a la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Ventajosamente se emplea sin embargo la mencionada mezcla gaseosa en exceso estequiométrico. Además, también es posible emplear una cantidad superior al exceso estequiométrico, por ejemplo, hasta un 500%.

10. La reacción se efectúa ventajosamente a temperaturas de 140 a 250°C. Se obtienen resultados especialmente buenos si se emplea una temperatura de 190 a 230°C. Buencs resultados se logran si la reacción se efectúa bajo presiones de, por ejemplo, 20 a 350 atmósferas. Ventajosamente se emplean presiones de 30 a 80 atmósferas.

15. También es posible efectuar la reacción sin el empleo adicional de disolventes.

En este caso los compuestos olefinicamente insaturados empleados como productos de partida sirven también como disolventes.

20. En general la reacción se realiza en presencia de disolventes inertes bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, hidrocarburos, tales como ciclohexano o xileno, además, de alcoholes, tales como butanol o de aldehidos, tales como butiraldehido. En la industria se emplean convenientemente como disolventes los compuestos que se obtienen como productos de reacción.

25. La reacción se efectúa en presencia de complejos carbonílicos de metales del grupo 8<sup>a</sup> del sistema periódico que han sido modificados por fosfinas orgánicas trisustituidas que contienen uno o varios grupos carboxilo, presentándose como mínimo uno de los grupos ácido carboxíli-

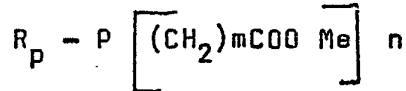
30.

385267



co contenidos en forma de su sal alcalina o alcalino-té-  
 rrea. Complejos carbonílicos preferentes del grupo 8º del  
 sistema periódico son los del cobalto o del rodio. Los  
 complejos carbonílicos de cobalto han alcanzado especial  
 5. importancia técnica. Los catalizadores preferentes con-  
 tienen el metal y el fósforo en proporción atómica de 1:  
 1 a 4, especialmente en proporción de 1 : 1 a 2.

Las fosfinas orgánicas terciarias empleadas como  
 agente modificador tienen por lo general restos alifáti-  
 10. cos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos iguales  
 o diferentes, conteniendo como mínimo uno de los restos  
 un grupo carboxilo. Sin embargo, también es posible que  
 varios grupos carboxilo, por ejemplo, hasta 4 grupos car-  
 boxilo están contenidos en la molecula de fosfina tercia-  
 15. ria. También es posible que el átomo de fósforo sea par-  
 te de un anillo heterocíclico, por ejemplo, de un anillo  
 heterocíclico de 5 o de 6 miembros y el anillo heterocíc-  
 clico o el tercer sustituyente contiene uno o varios gru-  
 pos carboxilo. Las fosfinas orgánicas terciarias prefe-  
 20. rentes contienen restos alifáticos iguales o diferentes  
 con hasta 20 átomos de carbono, restos cicloalifáticos  
 con 5 a 12 átomos de carbono, restos aralifáticos con 8  
 a 14 átomos de carbono o restos aromáticos con 6 a 12 á-  
 25. tomos de carbono. Tienen especial preferencia aquellas  
 fosfinas terciarias en las cuales los restos con los men-  
 cionados átomos de carbono, aparte del grupo carboxilo o  
 de los grupos carboxilo allí contenidos, tienen estructu-  
 ra de hidrocarburo. Como agentes modificadores han alcan-  
 zado en la industria una importancia especial las fosfi-  
 30. nas orgánicas terciarias de fórmula general





- en la R significa un resto alquilo con 1 a 25 átomos de carbono, un resto ciclohexilo, un resto fenilo o un resto bencilo, especialmente un resto metilo, Me significa una cantidad como mínimo estequiométrica para un grupo carboxilo de un catión de metal alcalino o alcalino-térreo, especialmente sodio o potasio, m representa un número entero entre 1 y 14, especialmente 8 a 14, n es igual a 1 a 3, especialmente 1, y p, es igual a 3 - n, especialmente 2.
- 5.
10. Fosfinas orgánicas terciarias adecuadas son, por ejemplo, 1 bis-2-carboxietildodecilsosfina, la bis-2-carboxietilfenilsosfina, la 2-carboxietildifenilsosfina, la 10-carboxidecildimetilsosfina, el 9-(10'-carboxidecil)-9-fosfabiciclo(4,2,1)-nonano, el ácido 9-n-dodecil-9-fosfabiciclo(4,2,1)-nonan-3,4,7,8-tetracarboxílico, el ácido 9-n-dodecil-9-fosfabiciclo(3,3,1)-nonan-2,3,6,7-tetracarboxílico, el ácido 9-n-octil-9-fosfabiciclo(4,2,1)-nonal-3,4,7,8-tetracarboxílico, el ácido 9-n-octil-9-fosfabiciclo(3,3,1)-nonan-2,3,6,7-tetracarboxílico.
- 15.
20. Preferentemente se emplea un 0,1 a 2% en peso de los catalizadores mencionados, calculado como metal catalizador, referido a la cantidad de los compuestos olefinicamente insaturados empleados. Han demostrado ser especialmente ventajosas cantidades de un 0,2 a un 1% en peso. Es posible preparar los catalizadores en forma independiente antes de la reacción oxo o alimentar a la reacción los productos de partida para la formación de los catalizadores independientemente o parcialmente precompuestos. Se puede emplear, por ejemplo, los éster-
- 25.
- 30.





- partes de etilhexanoato de cobalto disueltas en 46 partes de octeno y 8,4 partes de 10-carboxidecildimetilfosfina en 46 partes de butanol como sal potásica. Durante la reacción se gradua la presión mediante presión ulterior de mezcla de gas en forma continua a 80 atmósferas de sobrepresión.
5. Después de 2 horas se extraen muestras que se comprueban por cromatografía de gas. Un 25,2% del octeno empleado está sin variar. Están además contenidos un 2,7% de octano, un 6,9% de isononanol, un 53,0% de n-nonanol, un 2,7% de isononanal así como un 9,6 de n-nonanal (en cada caso referido a la suma de productos C<sub>8</sub>/C<sub>9</sub>). La proporción en productos de cadena recta asciende en total a un 78%.
- 10.

Ejemplo 2

- Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero se emplean 9,2 partes de 10-carboxidecildietilfosfina como sal potásica. Después de una duración de la reacción de 2 horas han quedado sin reaccionar un 39,5% del octeno. Están además contenidos: un 4,0% de octano, un 4,2% de isononanol, un 36,6% de n-nonanol, un 3,3% de isononanal así como un 12,4% de n-nonanal. La proporción normal asciende a un 87%.
- 15.
- 20.

Ejemplo 3

- Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, se emplean sin embargo 11,8 partes de β-carboxietilo, β-carboetoxietildodecildifosfina como sal potásica. Después de una duración de la reacción de 2 horas ha quedado sin reaccionar un 38,9% de octeno. Están además contenidos: un 4,2% de octano, un 6,1% de isononanol, un 35,4% de n-nonanol, un 3,3% de isononanol así como un 12,0% de n-nonanal. La proporción normal asciende a un 83%.
- 25.

- Las excelentes propiedades de los catalizadores según la presente invención se demuestran en los siguientes
- 30.



tes ejemplos comparativos.

Ejemplos 4 con 6

5. En un depósito de alta presión con una capacidad de 500 partes en volumen se dosifican desde abajo, por hora, 80 cc de octen-1, en el que se han disuelto un 0,3% de cobalto como 2-etilhexanoato, así como 12 a 13 cc de metanol en el que en cada caso se han disuelto la fosfina precisa para que la proporción entre cobalto y fósforo ascienda a 1 a 2. La reacción se efectúa bajo una presión de 80 atmósferas de sobrepresión de una mezcla de gas de monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción volumétrica de 1:2 así como una temperatura de 230°C .

10. Se mantiene un tiempo de residencia de 2,5 horas.

15. La clase de la fosfina empleada simultáneamente, así como el nivel de reacción en octeno y la cantidad del catalizador sin descomponer se aprecian en la tabla siguiente

T A B L A

Ejemplo	Fosfina	Octeno sin reaccionar %	Contenido en cobalto del producto de reacción
4 (ensayo comparativo)	Tris-n-butilfosfina	11,5	0,05
5	Sal sódica de 10-carboxidecil-dietilfosfina	8,7	0,21
6	Sal sódica de 10-carboxi-dimetilfosfina	6,4	0,21

385267



NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

- 5. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: nº P 19 55 828.2 de 6 de noviembre de 1.969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO OXO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS Y ALCOHÓLES; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento oxo para la obtención de aldehidos y alcoholes, caracterizado porque comprende hacer reaccionar compuesto olefínicamente insaturados con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura y presión elevadas, en presencia de complejos carbonílicos de metales del grupo 8º del sistema periódico, que se han modificado por fosfinas orgánicas trisustituidas, que contienen uno o varios grupos carboxilo, estando como mínimo un grupo ácido carboxílico presente en forma de sus sales alcalinas o alcalino-térreas, así como en presencia de sales alcalinas o alcalino-térreas de ácidos carboxílicos.

20.

25.

30.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las olefinas contienen de 3 a 16 átomos de carbono, presentando un enlace doble en la



posición final.

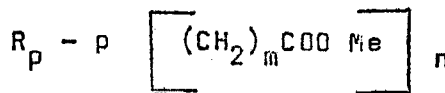
3.- Procedimientos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque la temperatura de reacción está comprendida entre 140 y 250°C.

5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque la presión de trabajo está comprendida entre 30 y 350 atmósferas.

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque el complejo carbonílico es un complejo carbonílico de cobalto.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque la relación atómica entre el metal catalizador y fósforo es de 1 : 1 a 4.

15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque las fosfinas orgánicas trisus- tituidas presentan la fórmula



en la que R significa un resto metilo, Me significa sodio o potasio, m representa un número entero entre 8 y 14, n es 1 a 3 y p es 3-n.

20. 8.- Procedimiento oxo para la obtención de aldehidos y alcoholes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 páginas escritas a máquina por una sola cara.

- 6 NOV. 1970

Madrid,  
BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODEY  
s. o. Firmado: F. Hernández Ruiz