

417.354

3.ª COPIA

1er CERTIFICADO DE ADICION

[Redacted box]

Ref: O.Z. 29 304.

Int. Cl.³ C07C 45/49

~~Int. Cl.³ C07C~~

Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 405.581, presentada el 5 de agosto de 1972 por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS.

Solicitante:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Carl-Bosch-Str. 38, 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de aldehidos principalmente de cadena recta por hidroformilación de olefinas.

5. Un procedimiento generalmente introducido en

- la industria para la obtención de aldehidos consiste en la hidroformilación de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de complejos de cobalto-carbonilo. Normalmente se agrega a la oxosíntesis el metal catalíticamente activo en forma de uno de sus sales, por ejemplo, como una solución acuosa de acetato de cobalto. El complejo de cobalto-carbonilo catalíticamente activo se forma entonces durante la oxosíntesis, bajo las condiciones de reacción. En la hidroformilación se forman, sin embargo, cantidades considerables de aldehidos ramificados indeseados. Por esta razón ya se ha intentado dirigir la hidroformilación de olefinas empleando simultaneamente complejos de cobalto-carbonilo que estan modificados con fosfinas orgánicas terciarias (véase publicación de solicitud de patente alemana 1 186 455) de manera que se formen principalmente productos de oxo-reacción de cadena recta. Este procedimiento tiene, sin embargo, la desventaja de que las fosfinas a emplear simultaneamente se inactivan rápidamente a causa de pequeñas trazas de oxígeno, que con muy difíciles de evitar. Además el procedimiento tiene la desventaja de que los catalizadores modificados con fosfina, sólo se recuperan bajo grandes gastos y pérdidas. Por esta razón el procedimiento mencionado, aunque se conoce desde hace tiempo, no se ha podido imponer generalmente en la industria.
- Otro problema que surge en el empleo de soluciones acuosas de sales de cobalto es el hecho de que en la hidroformilación se presenta un sistema bifásico, con lo cual el hidrógeno de cobalto-carbonilo verdaderamente activo no se forma con suficiente rapidez, por lo que se ha de vencer una inhibición. Es conocido (vease la patente alemana 946 621)

5. el evitar las dificultades que resultan de la bifasidad en la hidroformilación de olefinas con soluciones acuosas de sal de cobalto, trabajando en un tubo de alta presión con cuerpos de relleno, en el que desde arriba se introduce la solución acuosa de sal de cobalto y desde abajo el gas de síntesis y la olefina líquida, a la vez que mediante extracción de la solución acuosa del catalizador por el fondo del reactor se cuida de que en su extremo inferior no se enriquezca la fase acuosa. El procedimiento tiene la desventaja
10. de exigir temperaturas relativamente altas para producir cantidades suficientes de hidrógeno de cobalto-carbonilo. Otro procedimiento conocido (vease la patente alemana 948.150) que emplea soluciones acuosas de sal de cobalto consiste en carbonilar previamente a temperaturas elevadas las soluciones acuosas de sal de cobalto en presencia de una olefina y
15. en hidroformilar a 180°C la olefina conteniendo el cobalto carbonilo, después de separar la solución acuosa. Independientemente de que para la primera etapa no se eliminan las dificultades arriba indicadas, el procedimiento tiene además
20. la desventaja de que la olefina no se enriquece suficientemente con cobalto-carbonilo. Esto tiene como consecuencia que la hidroformilación se ha de realizar a temperaturas elevadas.

25. Existía por lo tanto el cometido técnico de realizar empleando soluciones acuosas de sales de cobalto, la hidroformilación de manera que bajo mantenimiento de un alto grado de transformación, referido a las olefinas, se produjesen principalmente aldehidos de cadena recta.

30. Encontrase que se obtienen de manera ventajosa principalmente aldehidos de cadena recta por hidroformilación de

- compuestos olefínicamente insaturados con 2 a 20 átomos de carbono, con monóxido de carbono e hidrógeno, tratando en una primera etapa las soluciones acuosas de sal de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 50 a 200°C y
5. bajo presiones de 100 a 400 atmósferas en presencia de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos que están cargados con cobalto-carbonilo, extrayendo el hidrógeno de cobalto carbonilo de la mezcla de reacción así obtenida en una segunda etapa a temperaturas de 20 a 180°C y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas con compuestos olefínicamente insaturados, siempre que sean insolubles en agua y bajo las condiciones empleadas sean líquidos, separando la fase acuosa e introduciéndola en una tercera etapa, y, después de alimentar compuestos olefínicamente insaturados, en el caso de que éstos
10. hayan sido sólo parcialmente empleados en la extracción, efectuando la hidroformilación aquí a temperaturas de 70 a 170°C y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas, efectuando la extracción en la segunda etapa como extracción en corriente en paralelo bajo mantenimiento de una corriente turbulenta.
15. El nuevo procedimiento tiene la ventaja de que sin el empleo simultáneo de complejos de fosfina oxidables y de difícil regeneración se logra obtener aldehidos principalmente de cadena recta con un elevado grado de conversión de olefinas. Además, el nuevo procedimiento tiene la ventaja de que se re-
20. prime la formación de alcoholes y casi exclusivamente se obtienen aldehidos. Además, el procedimiento tiene la ventaja de que la solución acuosa de sal de cobalto, que se obtiene al recuperar el cobalto, se puede emplear sin ningún tratamiento previo, por ejemplo, concentración, de nuevo directamente como solución de sal de cobalto para la obtención del
25. 30.

5. catalizador. Finalmente el nuevo procedimiento tiene la ventaja de que mediante la cantidad de la solución acuosa de sal de cobalto alimentada se puede regular en forma sencilla la cantidad del hidrógeno de cobalto-carbonilo alimentado a la oxo-reacción sin que forzosamente se hayan de alimentar mayores cantidades de disolventes, tales como agua, a la oxo-reacción. El nuevo procedimiento es particularmente ventajoso porque la extracción de hidrógeno de cobalto-carbonilo es técnicamente más simple y sobre todo requiere muy poco tiempo, lo que permite emplear dispositivos considerablemente más pequeños. Además se logra obtener resultados mejores en la extracción.

10. En una primera etapa se tratan las soluciones acuosas de sal de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 50 a 200°C y bajo presiones de 100 a 400 atmosferas en presencia de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos. Preferentemente se emplean como sales de cobalto, las sales de ácido graso que son solubles en agua, especialmente los formiatos, acetatos, propionatos y butiratos. Se han acreditado especialmente el formiato y acetato de cobalto. Convenientemente se parte de soluciones que contienen un 0,5 a 3 % en peso de cobalto, calculado como metal, especialmente un 1 a 2 % en peso de cobalto, en forma de las sales mencionadas. Por lo general, la mezcla de gas mencionada contiene monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción en volumen de 4:1 hasta 1:4, especialmente en una proporción en volumen de 2:1 a 1:2. Ventajosamente, la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno se emplea en exceso, por ejemplo, en una cantidad de hasta cinco veces la estequiométrica. Es posible emplear toda la cantidad de mo-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

nóxido de carbono e hidrógeno necesaria para la hidroformilación en la primera etapa o bien una cantidad parcial, por ejemplo un 50 a un 80 % de la cantidad necesaria para la hidroformilación.

5. El tratamiento en la primera etapa se efectúa en presencia de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos. Clases de carbón activo adecuados son, por ejemplo, el carbón de turba, el carbón animal y el carbón de azúcar. Ha demostrado ser especialmente adecuado el carbón de turba. Resinas intercambiadoras de iones básicas preferidas son aquellas que contienen grupos amino primarios, secundarios o terciarios. Tienen especial importancia las resinas intercambiadoras de iones a base de poliestireno, que contienen grupos amino terciarios o grupos amino cuaternarios en forma de base. Son especialmente adecuados los intercambiadores de iones débil hasta fuertemente básicos, por ejemplo [®]Amberlit IR 45, [®]Dowex 4. Tienen especial importancia técnica los tipos macrorreticulares, tales como [®]Amberlyst A 21, [®]Lewatit MP 62, [®]Lewatit MP 64, [®]Imac A 20, [®]Cerolit G, [®]Amberlit IRA 93, [®]Amberlyst A 26. El carbón activo, las zeolitas o los intercambiadores de iones básicos están cargados convenientemente hasta su saturación con cobalto-carbonilo. Esto se logra generalmente conduciendo soluciones acuosas de sal de cobalto, junto con la mencionada mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, bajo las condiciones de reacción mencionadas, sobre el carbón activo, las zeolitas o los intercambiadores de iones básicos, hasta su saturación, es decir, hasta que a la salida se comprueba analíticamente cobalto-carbonilo o hidrógeno de cobalto-carbonilo.
10. 15. 20. 25. 30.
- En el caso de emplear carbón activo o zeolitas se han

5. acreditado temperaturas de 100 a 160°C como especialmente favorables. Por otra parte, al emplear intercambiadores de iones básicos se recomienda mantener temperaturas de 100 a 120°C. Han demostrado ser especialmente favorables las presiones de 200 a 300 atmósferas.

10. Por lo general se efectúa el tratamiento en una llamada zona de tratamiento que convenientemente tiene una relación de longitud a diámetro de 5 a 50:1. Se mantiene preferentemente una carga de 1,5 a 50 g de metal en forma de las sales mencionadas, por hora, por cada Kg de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos.

15. La mezcla de reacción conteniendo las sales de cobalto y el hidrógeno de cobalto-carbonilo así obtenida, se conduce en una segunda etapa y se extrae hidrógeno de cobalto-carbonilo con compuestos olefinicamente insaturados que son insolubles en agua y bajo las condiciones de reacción líquidos.

20. La característica esencial de la invención consiste en que la extracción se efectúa en corriente continua, es decir, bajo mantenimiento de una corriente turbulenta. Ventajosamente se efectúa la extracción en un llamado tubo de turbulencia, es decir, una zona con una relación de L:D de 100 a 10 000:1, que contiene dispositivos para mantener la corriente turbulenta, tales como cuerpos de relleno, bridas y toberas. Ventajosamente se mantiene en esta zona un tiempo de residencia de 5 a 60 segundos.

25. Se mantienen por lo general temperaturas de 20 a 180°C, especialmente 40 a 70°C y presiones de 1 a 400 atmósferas, especialmente 250 a 300 atmósferas.

30. Empleando un modo de trabajo ventajoso, se traslada

- la solución acuosa obtenida de la primera etapa que contiene las sales de cobalto y el hidrógeno de cobalto-carbonilo, sin separación de la mezcla gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno manteniendo la presión, a una segunda etapa donde se
5. extrae la mezcla mencionada con compuestos olefínicamente insaturados, hidróinsolubles y bajo las condiciones de la extracción líquidos, en corriente en paralelo a temperaturas de 30 a 180°C manteniendo los mencionados tiempos de residencia.
10. Empleando otro modo de trabajo preferido, se efectúa la extracción en la mencionada zona de extracción, manteniendo la misma presión empleada en la etapa 1, se separa, sin embargo, antes de la extracción la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno.
15. Otro modo de trabajo recomendable consiste en decomprimir a presión normal la solución acuosa conteniendo las sales de cobalto e hidrógeno de cobalto-carbonilo obtenida en la primera etapa, después de separar la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno y efectuar la extracción con compuestos olefínicamente insaturados, líquidos e hidróinsolubles bajo las condiciones de extracción, a temperaturas de
20. 20 a 90°C en corriente en paralelo y a presión normal. Convenientemente se realiza la extracción bajo empleo simultánea de monóxido de carbono o un gas rico en monóxido de carbono, que ventajosamente contenga como mínimo un 70 % en volumen de monóxido de carbono junto con gases inertes, tales como hidrógeno, nitrógeno o argón. Ventajosamente se emplean
25. por litro de la solución acuosa que contiene las sales de cobalto e hidrógeno de cobalto-carbonilo a extraer, de 2 a 20
30. litros de monóxido de carbono o de la mezcla de gases mencio

nada.

5. Compuestos olefínicamente insaturados adecuados son, por ejemplo, las olefinas con 3 a 20 átomos de carbono, además los ésteres de alquilo con C_1 a C_4 de ácidos grasos insaturados con 3 a 18 átomos de carbono, además los ácidos grasos insaturados y nitrilos o ésteres de vinilo y ésteres de alilo de ácidos grasos con 2 a 8 átomos de carbono. Agentes de extracción adecuados son, por ejemplo, penteno, hexeno, octeno, fracciones de olefinas con C_8 a C_{10} o C_{11} a C_{14} ,
10. además acrilato de etilo, acrilato de butilo, crotonato de etilo, propionato de vinilo, acetato de alilo, ácido acrílico y acrilonitrilo. Con especial preferencia se emplean olefinas que se usan como sustancias de partida en la oxo-reacción que sigue a continuación.
15. También es posible mezclar con los compuestos olefínicamente insaturados hasta un 90 % de hidrocarburos, tales como parafinas, cicloparafinas o hidrocarburos aromáticos, que sean líquidos bajo las condiciones de extracción, tales como benceno, tolueno, xileno, ciclohexano u octano. Este modo de trabajo es indicado cuando los compuestos olefínicamente insaturados empleados son solubles en agua; se transforman de esta manera en su forma hidroinsoluble.
20. Ventajosamente se emplea por litro de la solución acuosa que contiene las sales de cobalto y el hidrógeno-cobalto-carbonilo de 0,5 a 5 litros de compuestos olefínicamente insaturados como agente de extracción. El contenido en cobalto de la fase orgánica, que abandona la segunda etapa, asciende por lo general a un 0,05 a 2 % en peso. Se entiende que en la extracción se realiza una separación de una fase orgánica y una fase acuosa. Convenientemente se separa
- 25.
- 30.

también el monóxido de carbono o el gas rico en monóxido de carbono empleado al mismo tiempo.

5. La fase orgánica que contiene el hidrógeno de cobalto-carbonilo así obtenida y la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, o la fase orgánica sólo, se trasladan a una tercera etapa y allí eventualmente después de alimentar la cantidad necesaria de los compuestos olefínicamente insaturados, si éstos se emplearon sólo en parte para la extracción en la etapa anterior, se hidroformila a temperaturas de 70 a 170°C
10. y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas. Se han acreditado especialmente las temperaturas de 80 a 130°C y las presiones de 200 a 300 atmósferas. Si la cantidad total de monóxido de carbono e hidrógeno necesaria para la hidroformilación no se alimentó ya en la primera etapa, se completan las cantidades aún necesarias en la tercera etapa, de manera que por mol de olefina se disponga como mínimo de la cantidad estequiométricamente necesaria de monóxido de carbono e hidrógeno, preferentemente, sin embargo de un exceso de hasta 100 mol - %.
- 15.
20. La mezcla de hidroformilación que abandona la tercera etapa se descomprime ventajosamente hasta 1 a 10 atmósferas y se trata por ejemplo, a temperaturas de 80 a 150°C, preferentemente 105°C a 150°C con gases que contengan oxígeno molecular, especialmente aire, como mínimo en cantidades estequiométricas, referido al cobalto, así como una solución
25. de sal de cobalto acuosa ligeramente ácida al 0,5 hasta 3 % en peso. Preferentemente se emplea la fase acuosa que se obtiene en la segunda etapa que aún contiene un 0,1 a 0,8 % en peso de cobalto en forma de las sales allí mencionadas y esta
30. se mezcla con la solución de sal de cobalto de la descobal

- tización y de esta manera se obtiene una fase acuosa con un contenido en cobalto de un 1 a 3 % en peso. Por los ácidos contenidos en la mezcla de hidroformilación, se ajusta automáticamente un pH preferente de 3,5 a 4,5. Ventajosamente se
5. emplea, por Kg de la mezcla de hidroformilación, 3 a 30 NI de aire y 0,5 a 2 l de la mencionada solución acuosa de sal de cobalto. Convenientemente se conduce en circuito la solución de sal de cobalto para que el contenido en cobalto se enriquezca a un 1 a 3 % en peso, después se descarga en forma con-
10. tinua la solución enriquecida de acetato de cobalto y se sustituye en esta medida por la fase acuosa de la segunda etapa. La solución acuosa de sal de cobalto ahora enriquecida con sales de cobalto descargada, se recicla preferentemente a la primera etapa y allí se emplea como solución de partida. La
15. duración del tratamiento asciende ventajosamente a 0,5 a 5 minutos. La fase orgánica se elabora después de separar la fase gaseosa, según métodos conocidos, por ejemplo, por destilación, o se pasa directamente a la etapa de hidrogenación bajo formación de los alcoholes correspondientes.
20. Los aldehidos, que se obtienen según el procedimiento de la invención, son adecuados para la obtención de alcoholes, especialmente aquellos destinados para agentes de lavado o reblandecedores, además para la obtención de ácidos carboxílicos y de aminas.
25. El procedimiento se explica a base de los ejemplos siguientes:
- Ejemplo 1
30. En un tubo de alta presión de 0,5 litros de capacidad y 30 mm de diámetro, que se ha llenado con 180 g de carbón de turba AKT IV, granulometría 3,4 a 4,5 mm, se dosifican desoc

5. abajo, por hora, 20 ml de la solución acuosa de formiato de cobalto conteniendo un 1,8 % en peso de cobalto. Además se introducen 120 l de una mezcla equimolecular de monóxido de carbono e hidrógeno. Se mantiene una temperatura de 140 °C y una presión de 280 atmósferas de sobrepresión. La solución que sale por la cabeza contiene un 0,4 % en peso de cobalto divalente y un 1,6 % en peso de cobalto como hidrógeno de cobalto-carbonilo. Esta solución se conduce junto con la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno que sale a la extracción.
10. En un tubo de presión y turbulencia de acero inoxidable de 110 cm de longitud y 4 mm de diámetro interior, revestido con un envolvente calefactor de vapor se llenó con bolas de vidrio (\varnothing aprox. 3 a 4 mm). El volumen libre dentro del tubo asciende a 5 cm; la temperatura en el envoltorio calefactor asciende a 117 °C. El tubo se carga desde uno de los extremos, por hora, con 800 ml de una mezcla de α -olefina de C8-C10, 300 ml de una solución de formiato de cobalto acuosa previamente carbonilada (0,32 % Co^{2+} , 0,68 % Co como $\text{HCo}(\text{CO})_4$), así como 270 Nl de oxogas. La presión en el tubo asciende a 280 atmósferas. El tiempo medio de residencia en el tubo se calcula a aproximadamente 9 segundos. La temperatura de la mezcla asciende a 66 °C en el extremo inferior del tubo. La mezcla que sale del reactor de turbulencia se separa en 3 fases en un recipiente calmante. La fase gaseosa y la fase olefínica cargada con cobalto-carbonilos (0,32 % Co) se conduce, manteniendo la presión, al reactor de oxo-reacción, mientras que la fase acuosa (0,31 % Co^{2+} , 0,05 % Co como $\text{HCo}(\text{CO})_4$) se expande a presión normal. Se extrae un 94 % del cobalto extraíble.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

La mezcla de α -olefinas que contiene el hidrógeno de cobalto-carbonilo se hidroformila después de agregar a una temperatura de 120°C y bajo una presión de 280 atmósferas la cantidad necesaria de monóxido de carbono e hidrógeno. El producto de reacción obtenido se trata a 200°C con 1 l de aire y 120 ml de una solución acuosa de acetato de cobalto de ácido acética que contiene aproximadamente un 1,8 % en peso de cobalto.

El análisis cromatográfico de gas del producto de salida orgánico libre de cobalto dió un 72,2 % de n-butiraldehído, 18,0 % de i-butiraldehído, 1,2 % de butanoles, 5,0 % de formiatos de butilo y 4 % de componentes de punto de ebullición elevado.

Ejemplo 2

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero se realiza la extracción de la manera siguiente:

Un tubo de turbulencia de vidrio de 11 cm de longitud y 4 mm de diámetro interior con un envolvente calefactor se llena con bolas de vidrio (3 a 4 mm de ϕ). El volumen libre del tubo asciende a 4,5 ocm. El envolvente calefactor se mantiene a una temperatura de 60°C con agua caliente. El tubo se carga, por hora, con 1000 ml de octeno-1, así como 320 ml de una solución de formiato de cobalto acuosa previamente carbonilada conteniendo un 0,24 % de Co^{2+} y un 0,54 % de Co como $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Además de las pequeñas cantidades de monóxido de carbono e hidrógeno disueltos que se encuentran en la solución previamente carbonilada no se carga con mas gas. El tiempo medio de residencia en el tubo se calcula a 12 segundos. La mezcla que sale del tubo de turbulencia se separa en dos fases en un recipiente calmante. La fase olefínica con-

tiene un 0,22 % de Co como cobalto-carbonilos; se comprime a 280 atmósferas y se introduce al reactor de oxo-reacción. La fase acuosa contiene un 0,26 % Co^{2+} y 0,04 % de Co como $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Se extrae, por lo tanto, un 89 % del cobalto extraíble. En la hidroformilación que sigue se obtienen resultados comparablemente buenos que en el ejemplo 1.

5.

Ejemplo 3

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero se realiza la extracción de la manera siguiente:

10.

El tubo de turbulencia descrito en el ejemplo 2 se carga bajo las mismas condiciones con 400 ml de una mezcla de α -olefinas de C_{11} - C_{14} , así como 200 ml de una solución de formiato de cobalto previamente carbonilada (0,28 % Co^{2+} , 0,47 % Co como $\text{HCo}(\text{CO})_4$). La fase olefínica contiene después de la separación en un recipiente calmante un 0,26 %

15.

como Co, la fase acuosa un 0,32 % de Co^{2+} y 0,03 % de Co como $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Se extrae, por lo tanto, un 85 % del cobalto extraíble. Se obtienen en la hidroformilación resultados comparablemente buenos que en el ejemplo 1.

20.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 29 de julio de 1972, bajo el número P 22 37 373.5, 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

25.

30.

que se solicita 1^{er} Certificado de Adición por 20 años en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 405.581, presentada el 5 de agosto de 1973, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 405.581, presentada el 5 de agosto de 1973, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS, principalmente de cadena recta por hidroformilación de compuestos olefínicamente insaturados, con 2 a 20 átomos de carbono, con monóxido de carbono e hidrógeno, en el cual se tratan, en una primera etapa, soluciones acuosas de sal de cobalto con monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas de 50 a 200°C y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas en presencia de carbón activo, zeolitas o intercambiadores de iones básicos que están cargados con cobalto-carbonilo, se extrae de la mezcla de reacción así obtenida el hidrógeno de cobalto carbonilo, en una segunda etapa, a temperaturas de 20 a 180°C y bajo presiones de 110 a 400 atmósferas con compuestos olefínicamente insaturados, siempre que sean insolubles en agua y bajo las condiciones empleadas sean líquidos, la fase acuosa se separa y se introduce en una tercera etapa a allí, después de alimentar compuestos olefínicamente insaturados, en el caso de que éstos hayan sido solo parcialmente empleados para la extracción, se efectúa la hidroformilación a temperaturas de 70 a 170°C y bajo presiones de 100 a 400 atmósferas, caracterizadas porque la extracción en la segunda etapa se efectúa en corriente en paralelo bajo mantenimiento de una corriente turbulenta.
- 2^a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas

porque en la extracción se mantiene un tiempo de residencia de 5 a 60 segundos.

5. 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque la zona de extracción tiene una relación de longitud a diámetro de 100 a 10.000:1.

4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se emplean olefinas de 3 a 30 átomos de carbono, utilizadas en la hidroformilación, como agentes de extracción.

10. 5ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 405.581, presentada el 5 de agosto de 1972, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALDEHIDOS; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

28 JUL 1973

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MONER

En su calidad de Firmante de la Memoria

