



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 455 653	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION - 4 FEB. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 04 545.4	6.2.76	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

63 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS ALQUILCARBOXILICOS

71 SOLICITANTE (S) BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES) Dr. KURT SCHWIRTEN., Dr. WALTER DISTELFORD., Dr. WOLFGANG EISFELD., Dr. RUDOLF KUMMER
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET
--

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de ácidos alquilcarboxílicos de la fórmula general I



5 en la cual n representa un valor de 2 a 18, hidroformilando olefinas C_nH_{2n} y oxidando, a continuación, los aldehidos $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ formados. La transformación de olefinas por hidroformilación con catalizadores de rodio, monóxido de carbono e hidrógeno a 10 temperaturas de 80 a 200°C y una presión de 100 a 600 bares dando los aldehidos correspondientes es conocida y se describe p.ej. en la publicación de solicitud de patente alemana DT-OS 2 406 323. Además, es generalmente conocido transformar aldehidos con la ayuda de oxígeno o gases conteniendo oxígeno y en presencia de 15 catalizadores de oxidación, tales como estearato de cobalto o hidróxido sódico, en los ácidos carboxílicos correspondientes.

Cuando se preparan los ácidos carboxílicos por vía de la hidroformilación de olefinas se aíslan los aldehidos inter- 20 medios formados ya antes de la oxidación, medida por la cual resulta ineconómica esta síntesis de ácido carboxílico y ya no presenta ventajas frente a la carbonilación catalítica directa de las olefinas con monóxido de carbono y agua, no obstante que en la carbonilación se producen subproductos y el rendimiento volumen-tiempo es reducido.

25

Por lo tanto, la invención tuvo por cometido obtener los ácidos carboxílicos I de modo económico por vía de la hidroformilación de olefinas.

5 Se ha encontrado ahora que los ácidos alquilcarboxílicos de la fórmula general I



10 en la cual n representa un valor de 2 a 18 se pueden obtener más ventajosamente hidroformilando olefinas C_nH_{2n} con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores de rodio y oxidando, a continuación los aldehídos obtenidos con oxígeno o gases conteniendo oxígeno, si la mezcla de reacción que se obtiene durante la hidroformilación se somete inmediatamente
15 a la oxidación, se destila los ácidos carboxílicos de la mezcla así obtenida y se recicla el residuo de destilación difícilmente volátil, conteniendo rodio sin tratamiento ulterior a la etapa de hidroformilación.

20 El éxito de este procedimiento se basa en que los compuestos de rodio no solamente no estorban la oxidación, sino actúan más bien de catalizadores de oxidación.

Aunque todos los ácidos carboxílicos que corresponden a la
25 definición se pueden preparar según el procedimiento de la in-

vención, su mayor importancia económica reside en la obtención de las mezclas de ácidos grasos C_9-C_{16} isómeros que se emplean, entre otros, en la industria de barniz. Algunas olefinas de partida especialmente importantes son los dímeros y trímeros del propano y los butenos, entre ellos se destaca sobre todo el isobuteno dímero poco costoso ("diisobutileno", 2,4,4-trimetilpent-1-eno).

La hidroformilación se realiza bajo la presión y el margen de temperaturas indicados con una mezcla de CO/H_2 preferiblemente equimolar.

Al comienzo de la reacción sirve de catalizador un compuesto de rodio que puede ser arbitrario ya que bajo las condiciones de reacción de todas formas se transforma en un complejo de rodio-carbonilo. Preferentemente se emplearán compuestos fáciles de obtener y dosificar, tales como el estearato de rodio, tetra-rodiododecacarbonilo o acetilacetato de rodio. En el curso de ciclo procesual se recicla el rodio, luego junto con el residuo de destilación en forma de las sales de ácido graso en la etapa de hidroformilación. Para que los residuos no aumentan constantemente resulta conveniente regenerar las sales o complejos de rodio periódicamente de modo usual. La cantidad del rodio, calculado como metal, se calculará de tal forma que por mol de olefina se encontraran 0,1 hasta 10 mg, preferentemente

0,5 a 2 mg de Rh en el reactor de hidroformilación.

5 En todo lo demás se puede realizar la hidroformilación según todos los métodos procesuales que se suelen emplear en la técnica, de manera que se puede prescindir de más detalles, toda vez que se trata de un paso procesual que por sí sólo no es esencial para la invención.

10 Para oxidar la mezcla de hidroformilación se conduce ésta en un segundo reactor donde se hace reaccionar a 1 a 10 bares y 20 a 100°C, preferentemente 30 a 60°C en corriente paralela o preferentemente en contracorriente con oxígeno. Por la presencia del rodio esta reacción transcurre muy rápida y completamente de manera que no se necesita un exceso en
15 oxígeno superior a 1,2 moles. En caso de haber restos de alcoholes o olefinas procedentes de la hidroformilación, éstos no estorban. Empleando aire en lugar del oxígeno, la reacción transcurre más lentamente y es preciso decidir para cada caso particular si el ahorro en gastos, cuando se utiliza
20 aire, pueda compensar el rendimiento de volumen-tiempo más reducido.

Terminada la oxidación se elabora la mezcla de oxidación como es usual por destilación. Los ácidos deseados se ob-
25 tienen por lo general en rendimientos (referido a la olefina

utilizada) de 80 a 90 por ciento en mol. Los alcoholes $C_nH_{n+1}CH_2OH$ y los componentes fácilmente volátiles, tales como olefinas y parafinas constituyen la mayor parte del residuo; la menor parte corresponde a los restos de elevado punto de ebullición que contienen el rodio en forma prácticamente cuantitativa como sal de ácido graso y este se recicla inmediatamente a la hidroformilación.

Ejemplo 1

10 En un equipo de ensayo se hidroformilan 700 g (6,2 moles) de diisobutileno-(2,4,4-trimetilpent-1-eno) en presencia de 7 mg de rodio en forma de acetilacetonato de rodio a $130^{\circ}C$ y 280 bares con una mezcla equimolar de H_2/CO . Al cabo de aprox. 4 horas cuando ya no hay más absorción de gas se introduce la mezcla de reacción en una columna de gasificación donde se trata con oxígeno durante aprox. 4 horas a presión normal y 40 a $60^{\circ}C$. La destilación, a continuación, que se realiza a 10 Torr y $130^{\circ}C$, conduce a una mezcla de ácidos noánicos isómeros en un rendimiento de un 87%, referido al diisobutileno empleado. Además se obtienen 30 g de sustancias de punto de ebullición más bajo, así como 25 g de residuo de destilación que se utiliza en forma inalterada para la siguiente preparación de hidroformilación.

25

Cuando se repite este ciclo cinco veces, el residuo ha aumentado a 180 g; sin embargo no se constató pérdida alguna en rodio.

5 Trabajando bajo las mismas condiciones, empleando sin embargo aire en lugar de oxígeno como oxidante, el proceso de oxidación requiere 16 horas y el rendimiento disminuye a un 83 por ciento.

10 Ejemplo 2

Se hidroformilan 200 g (3,6 moles) de isobutileno con 80 mg de acetilacetato de rodio dicarbonílico en la forma indicada en el ejemplo 1. Tratando la mezcla de reacción con oxígeno y eleborando la mezcla obtenida, a continuación, por destilación se obtiene el ácido isovaleriánico en un rendimiento de un 60 por ciento. El residuo de destilación se introduce inmediatamente en la siguiente hidroformilación. Cuando se repite este ciclo en total tres veces todavía no se produce ninguna pérdida en rodio.

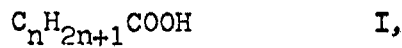
20

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

25

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de ácidos alquilcarboxílicos de la fórmula general I



en la cual n representa un valor de entre 2 y 18, hidroformilando olefinas $C_n H_{2n}$ con monóxido de carbono e hidrógeno a 80 a 200°C y 80 a 600 bares en presencia de catalizadores de rodio y oxidando luego los aldehidos obtenidos con oxígeno o un gas conteniendo oxígeno, caracterizado porque la mezcla de reacción que se obtiene durante la hidroformilación se somete inmediatamente a la oxidación, se destila los ácidos carboxílicos de la mezcla así obtenida y se recida el residuo de destilación difícilmente volátil, conteniendo rodio sin tratarlo ulteriormente a la etapa de hidroformilación.

2. Procedimiento para la obtención de ácidos alquilcarboxílicos tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 8 páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid -4 FEB. 1977

25 BASF Aktiengesellschaft

EMILIO ACERO Y ROBERTO
L. GARCÍA FERNÁNDEZ

