



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 438 724**

⑮ Int. Cl.:

C07C 51/235 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2007 E 12002597 (8)**

⑰ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2479164**

④ Título: **Procedimiento catalítico para la producción de ácidos carbónicos alifáticos, en cadenas lineares y ramificados en beta-alquilo**

⑩ Prioridad:

12.05.2006 DE 102006022168

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.01.2014

⑬ Titular/es:

**OXEA GMBH (100.0%)
Otto-Roelen-Strasse 3
46147 Oberhausen, DE**

⑭ Inventor/es:

SPRINGER, HELMUT

⑮ Agente/Representante:

COBO DE LA TORRE, María Victoria

ES 2 438 724 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 catalítico para la producción de ácidos carbónicos alifáticos, en cadenas lineares y ramificados en beta-alquilo

- 5 (0001) La invención presente hace referencia a un nuevo procedimiento catalítico para la producción de ácidos carbónicos alifáticos, en cadenas lineares y ramificados en beta-alquilo a partir de aldehídos mediante oxidación con oxígeno o gases que contienen oxígeno.
- 10 (0002) Los aldehídos se usan en gran medida como materia de partida para la producción de ácidos carbónicos. El que se prefiera para este uso el aldehído se debe a su alta disponibilidad en una línea, también en procesos de uso industrial. Además, el grupo de carbonilo de los aldehídos puede transformarse fácilmente en el grupo de carboxilos. En el marco de procesos técnicos practicados, la transformación de aldehídos a ácidos carbónicos se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, con la presencia de catalizadores. Como catalizadores se usan sobre todo sales de metales de transición, especialmente sales de cobalto y de manganeso así como de cromo, hierro, cobre, níquel, plata y vanadio. Sin embargo, la formación del ácido carbónico a partir de aldehídos, conlleva a menudo reacciones secundarias y de descomposición, incluso manteniéndose las condiciones óptimas de temperatura.
- 15 (0003) J. Prakt. Chem. Bd. 14 (1961), 71-83 describe la oxidación de isononanal en la presencia de acetato de cobalto o de naftenato de manganeso. En la presencia de catalizadores que contienen el manganeso, en una temperatura de reacción de 60° C, la ganancia de ácido isonílico es únicamente de aprox. 70%.
- 20 (0004) Según el procedimiento descrito en la patente DE-OS 30 29 700, para la producción de ácidos monocarboxílicos alifáticos con de 6 a 9 átomos de carbono, los correspondientes aldehídos se oxidan con oxígeno en forma pura o con aire. Como catalizador actúa una combinación de compuestos de manganeso y cobre, que se disuelven en el ácido. Los metales se presentan en una cantidad, cada uno, de aprox. 10 a aprox. 2000 ppm, preferiblemente de 200 a 600 ppm de manganeso y cobre, respecto al peso de la mezcla de reacción fluida. La relación molar de manganeso a cobre comprende 5:1 hasta 0,5:1. La transformación de la materia de partida se produce en una fase fluida con temperaturas de aprox. 50 a 80° C y presiones en el ámbito de aprox. 1,4 hasta 10,3 bar. Como dificultad principal de este procedimiento se expone en la descripción del proceso la presencia de compuestos de cobre y también manganeso en el producto de reacción, es decir, en el ácido carbónico. Para la eliminación de los metales son necesarias medidas de limpieza costosas, como por ejemplo, su precipitación con ácidos oxálicos acuosos.
- 25 (0005) El procedimiento manifiesto en la patente estadounidense 4 487 720 para la producción de ácidos monocarboxílicos C₅ hasta C₉ mediante oxidación de aldehídos con el mismo número de átomos de carbono con oxígeno puro o con aire, trabaja igualmente con compuestos de cobre y manganeso como catalizadores. La cantidad total de los metales se extiende sobre un ámbito de 10 hasta 200 ppm, respecto al peso total de la solución consistente en aldehído, ácido y catalizador. Manganeso y cobre se emplean en la relación molar de aprox. 3:1 hasta aprox. 1:1. Como desventaja de este modo de trabajo se expone la formación de películas de cobre, que surge durante la limpieza de destilación de los ácidos y que tiene como consecuencia daños mecánicos en el aparato de destilación. Para evitar este problema se recomienda ejecutar la destilación en presencia de oxígeno.
- 30 (0006) El objetivo de la publicada solicitud de patente alemana 26 04 545 es la producción de ácidos de carbono de alquilo de la fórmula general C_nH_{2n+1}COOH, en la que n significa un valor entre 2 y 18, mediante hidroformilación, también conocido bajo la descripción de oxosíntesis, de una olefina de la fórmula general C_nH_{2n} y mediante oxidación directa de la mezcla de reacción surgida durante la hidroformilación. En este contexto significa directamente, que el acabado anterior de la mezcla de hidroformilación no tiene lugar y la siguiente reacción de oxidación sucede en presencia de rodio. El conocido procedimiento de oxidación sirve en especial para la producción de mezclas de ácidos grasos C₉-C₁₆ isoméricos. Como olefina de partida para la oxosíntesis se prefieren los dímeros y trímeros del propileno y del buteno, entre ellos sobre todo isobuteno dimérico (2,4,4-trimetileno-penteno-1). Ambas transformaciones individuales del proceso en dos etapas, es decir, tanto la hidroformilación como también la oxidación son catalizados mediante rodio en forma de sus compuestos. Por ello, es determinante para la concentración de rodio, en la cual está la mezcla de reacción sometida a la oxidación, la proporción relativamente alta de rodio en el producto de hidroformilación. Para asegurar la economía del proceso en su conjunto es necesario recuperar el metal noble totalmente, a ser posible, del producto final del proceso, de los ácidos carbónicos, mediante medidas adecuadas. Además, no se debe excluir, que mediante el rodio en la presente concentración se propician reacciones secundarias indeseables, ya que la ganancia de los ácidos carbónicos son insuficientes para un empleo técnico del proceso, como muestran los ejemplos.
- 35 (0007) LARKIN informa en J. Org. Chem. 1990, 55, S. 1563 ff, que la presencia de catalizadores en la oxidación ejecutada comercialmente de aldehídos a ácidos carbónicos se considera necesaria, porque en la mezcla de reacción se contienen restos de sales metálicas, que pueden catalizar reacciones secundarias. La formación de sales metálicas tiene su origen en la corrosión de elementos metálicos de la instalación. El objetivo de los catalizadores consiste en sobrecompensar el efecto de los productos de corrosión.
- 40 (0008) También, en la Enciclopedia de Ullmann de la Química técnica, 4^a edición 1975, Tomo 9, se hace referencia varias veces a la influencia negativa de las impurezas metálicas en los aldehídos de partida empleados en la

oxidación. Así, por ejemplo, en sales de hierro y cobalto diluidos en aldehído butírico, en cuya oxidación a ácido butírico se obtiene una acumulación aumentada de productos secundarios (1.c., página 142, columna izquierda) y durante la oxidación de 2-hexanal etílico a 2-ácido de hexanal etílico, los iones de metales pesados aceleran la descarbonización del aldehído de partida a heptano (1.c., página 144, columna izquierda).

5 (0009) Existen referencias en el estado de la técnica, según los cuales, el efecto de adiciones de catalizadores depende de la estructura del aldehído empleado para la oxidación. Así, es conocido por DE 950 007, que la oxidación de aldehídos ramificados en la posición α precisa la adición de menores cantidades de sales alcalinas de ácidos carbónicos, para conseguir los ácidos carbónicos deseados en ganancias altas con una pureza mayor a la misma vez.

10 15 (0010) Según las enseñanzas de la solicitud de patente japonesa 53-105413 publicada, para producir ácidos carbónicos alifáticos ramificados en α , se oxidan aldehídos alifáticos ramificados en α con oxígeno en la presencia de compuestos de litio o metal alcalinotérreo, que se emplean en las cantidades de 0.01 hasta 10% en peso (referido al sistema de reacción en su conjunto).

20 25 (0011) Es característico del modo de trabajo descrito en la solicitud de patente francesa 2 769 624, el mantenimiento de temperaturas de reacción bajas, en concreto temperaturas entre 0 y 25°C. El proceso precisa igualmente la presencia de compuestos de metales alcalinos o bien de metales alcalinotérreos como materiales de ayuda. Queda pendiente saber qué efectos especiales desarrollan estos compuestos, es decir, si, como se conoce, sólo mejoran la selectividad de la transformación o si con las bajas temperaturas seleccionadas, posiblemente se aumente la velocidad de reacción.

30 35 (0012) Durante la oxidación de aldehídos ramificados en α , en la cual el átomo de carbono contiguo al átomo de carbono de carbonilo soporta la ramificación, recomienda el estado de la técnica la adición de cantidades pequeñas de metales alcalinos de carboxilo para la mejora de la selectividad. Una adición semejante, conlleva, sin embargo, a causa de su efecto inhibidor, una prolongación de tiempo de reacción. Bajo los aldehídos ramificados en α , el 2-hexanal etílico, que se transforma en grandes cantidades a 2-ácido de hexanal etílico, posee especialmente un significado económico.

40 45 (0013) La oxidación de aldehídos, que en la posición β , es decir, en los que el átomo de carbono subsiguiente soporta la ramificación, referido al átomo de carbono de carbonilo, puede igualmente producirse bajo una adición de catalizador. Un aldehído significativo económicamente con una proporción alta de compuestos ramificados en β -alquilo se obtiene mediante hidroformilación de diisobuteno técnicamente disponible (2,4,4-penteno de trimetilo-1). La oxidación en presencia de rodio según la patente alemana DE-A1-26 04 545 ofrece una mezcla de ácidos de grasa C₉ isoméricos con una alta proporción de 3,5,5-ácido de hexanal trimetilo, a menudo también descrito como ácido isolínico. La oxidación de aldehídos ramificados en β -alquilo, como, por ejemplo, aldehído isovaleriánico, en presencia de carboxilos alcalinos o carboxilos alcalinotérreos es conocida por DE-A1-732 720.

50 55 (0014) Los aldehídos lineares se pueden convertir, según la enseñanza de DE-C1-100 10 771, en la presencia de metales de transición o de sus compuestos en respectivos ácidos carbónicos.

(0015) La patente DE-C1-100 10 771 manifiesta el empleo de una mezcla de sales alcalinas y metales de transición durante la oxidación de 2-butanal metílico como aldehído ramificado en α .

60 65 (0016) De la patente GB 856,962 se conoce un proceso de oxidación para la producción de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, en el que en presencia de una mezcla de cobalto y/o sales de manganeso se trabaja con sales alcalinas o sales alcalinotérreas, y en el que la adición de alcalina o de alcalinotérrea impide la descomposición oxidativa. En un ejemplo se describe la oxidación de propilaldehído, en la cual el cobalto o el manganeso o una mezcla de los mismos están presentes en una cantidad de 0,00001 a 1,0 moles por cada mol de propilaldehído.

(0017) En DE 10 2004 055 252 A1 se trata la oxidación catalítica de aldehídos alifáticos en cadenas lineares y ramificados en β -alquilo con de 5 a 13 átomos de carbono a los ácidos carbónicos correspondientes. Es característico de este proceso de oxidación catalítica el empleo de un sistema de catalizadores de una mezcla de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo en una cantidad de 1-10 mmol, calculado como metal alcalino o metal alcalinotérreo, por cada mol de aldehído empleado y de 0,1 a 5,0 ppm de un metal de los grupos 5 a 11 del sistema periódico de los elementos o de sus compuestos o de una mezcla de semejantes metales así como de sus compuestos. Las indicaciones de ppm, calculadas como metal de transición, se refieren al aldehído empleado.

70 75 (0018) Según la enseñanza de EP 1 854 778 A1, el proceso de oxidación según DE 10 2004 055 252 A1 respecto a la conversión del aldehído con una selectividad alta respecto a los respectivos ácidos carbónicos se puede mejorar, cuando el sistema de catalizador de la mezcla de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo y los metales de transición de los grupos 5 a 11 del sistema periódico de los elementos no se emplea como catalizador nuevo, sino como producto de transformación de una reacción de oxidación de aldehídos. La producción de este producto de transformación en una reacción de oxidación de aldehídos se puede observar también como preactivación o activación del sistema de catalizador. Después de que termine la reacción de oxidación de aldehídos se separan de forma destilativa los ácidos carbónicos formados, los aldehídos de partida sin convertir así como otros

compuestos volátiles y se emplea el residuo de la destilación que contiene el producto de transformación para la propia reacción de oxidación de aldehídos.

5 (0019) Según EP 1 854 778 A1, el efecto ventajoso de la preactivación del sistema de catalizador sobre el comportamiento de oxidación de aldehídos no está limitado sólo a un sistema de catalizador que contenga carboxilos de metal alcalinos o carboxilos de metal alcalinotérreo y metales de transición de los grupos 5 a 11 del sistema periódico, sino que también se observan en los sistemas de catalizador los que contienen metales o compuestos de metales de los grupos 4 y 12 del sistema periódico de los elementos así como cerio o lantano.

10 (0020) Se ha descubierto que en la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos también se puede trabajar con una cantidad de metales alcalinos o metales alcalinotérreos y de metales efectivos catalíticamente seleccionados del grupo de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre y zinc, que consta de hasta la quinta parte, preferentemente hasta la tercera parte de la cantidad de metal que es necesaria en el empleo directo del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos para la siguiente propia reacción de oxidación de aldehídos. En la ejecución del proceso específico de la invención, después de la separación destilativa de los ácidos carbónicos formados, del resto de aldehído no empleado, así como de otros componentes volátiles, no se emplea en total el residuo destilativo surgido, sino en una cantidad para la siguiente, propia reacción de oxidación de aldehídos, en la que el contenido en metal en el aldehído a ser oxidado está en el ámbito que se emplea cuando el producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehído se emplea directamente para la siguiente, propia reacción de oxidación de aldehídos.

15 (0021) La invención presente se refiere, por ello, a un proceso catalítico para la producción de ácidos carbónicos alifáticos en cadenas lineares y ramificados en β -alquilo con de 5 a 13 átomos de carbono mediante la oxidación de los correspondiente aldehídos con oxígeno o mezclas de gas que contienen oxígeno a 20 hasta 100°C en la fase fluida, se caracteriza por que la oxidación de los aldehídos se lleva a cabo en presencia de un sistema de catalizador, el cual es el producto de transformación de una reacción de oxidación de aldehídos, en el cual la reacción de oxidación de aldehídos se produce en presencia de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo o de una mezcla de los mismos, en una cantidad calculada como metal alcalino o metal alcalinotérreo, de respectivamente 2,5 mmol a respectivamente 25 mmol por cada mol de aldehído empleado, y de 0,25 a 25 ppm de un metal seleccionado del grupo de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre y zinc o de la cantidad correspondiente de un compuesto de un metal semejante o de una mezcla de semejantes metales y/ o compuestos de metales, referidos al aldehído empleado, y que se emplea en una cantidad semejante para la oxidación de aldehídos, que la oxidación de aldehídos se produce en presencia de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo o de una mezcla de los mismos, en una cantidad calculada como metal alcalino o metal alcalinotérreo, de respectivamente 0,5 mmol a respectivamente 5 mmol por cada mol de aldehído empleado, y de 0,05 a 5,0 ppm de un metal seleccionado del grupo de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre y zinc o de la cantidad correspondiente de un compuesto de un metal semejante o de una mezcla de semejantes metales y/ o compuestos de metales, referidos al aldehído empleado.

20 (0022) Preferentemente, las cantidades empleadas de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo, calculada como metal alcalino o metal alcalinotérreo, consisten en respectivamente 1,5 mmol hasta respectivamente 15 mmol por mol de aldehído empleado en la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos. Los metales activos catalíticamente seleccionados del grupo de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre y zinc están presentes preferiblemente en una cantidad de 0,15 a 15 ppm, referido al aldehído empleado.

25 (0023) Sorprendentemente, se consigue convertir el aldehído alifático en cadenas lineares o ramificados en β -alquilo con oxígeno puro o una mezcla de gas que contiene oxígeno, con una alta selectividad y a la vez una conversión aumentada respecto a respectivos ácidos carbónicos, cuando se trabaja en presencia de un sistema de catalizador, que contiene pequeñas cantidades de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo y pequeñas cantidades de metales seleccionados o compuestos de estos metales, que es el producto de transformación de una reacción de oxidación de aldehídos.

30 (0024) Característica esencial del nuevo proceso es el empleo de un sistema de catalizador, que contiene carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo o de una mezcla de los mismos y los metales efectivos catalíticamente en forma de sus productos de transformación de una reacción de oxidación de aldehídos. Se ha demostrado sorprendentemente, que un sistema de catalizador, que se emplea en forma de su producto de transformación de una oxidación de aldehídos, con una selectividad alta de los ácidos carbónicos deseados ocasiona un aumento de transformación claro durante la oxidación de aldehídos, de modo que en conjunto se consiguen mayores ganancias de los ácidos carbónicos deseados, frente a un proceso en el que se trabaja con un sistema de catalizador nuevo, producido de metales, preferentemente en forma finamente distribuida, o de sales de metales habituales en el comercio, por ejemplo, de acetatos, acetilacetonas, carbonilos de metal, carbonatos, halogenuros, sulfatos o de óxidos de metal.

35 (0025) La producción del sistema de catalizador en forma de su producto de transformación se lleva a cabo en una reacción de oxidación de aldehídos separada, en la que preferentemente se oxida el aldehído, que también sirve en la fase de oxidación propia como producto de partida. La producción de este producto de transformación y la propia

reacción de oxidación tienen lugar de igual modo, preferentemente, bajo las mismas condiciones de reacción, y no quedan excluidos el empleo de distintos aldehídos y el ajuste de distintas condiciones de reacción en la producción del producto de transformación y en la reacción de oxidación propia separada de la misma.

5 (0026) Después de una preactivación de catalizador realizada y de una separación destilativa de ácidos carbónicos, resto de aldehído y componentes volátiles, se emplea una cantidad parcial para la reacción de oxidación de aldehídos propia por el residuo de destilación producido. Esta cantidad parcial está medida de modo que las cantidades presentes de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo y de metales de transición seleccionados de un grupo de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, 10 cobre y zinc, referido al aldehído a ser oxidado, que corresponden a las cantidades y a las cantidades preferibles, que se usa, cuando se emplea el producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos directamente para la siguiente, propia reacción de oxidación de aldehídos.

15 (0027) El residuo que contiene el catalizador producido durante la siguiente, propia reacción de oxidación del aldehído, en el tratamiento destilativo de la mezcla bruta de ácidos carbónicos, se puede usar de nuevo a continuación como catalizador para la siguiente reacción de oxidación del aldehído. No es necesaria una limpieza especial del sistema de catalizador para el nuevo uso.

20 (0028) No es necesario, emplear los carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo como compuesto uniforme. También es posible usar mezclas de estos compuestos así como mezclas de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo, usándose sin embargo de modo adecuado los carboxilos de los ácidos carbónicos que surgen durante la oxidación. Preferentemente, se utilizan sin embargo, compuestos uniformes, como por ejemplo, carboxilos de litio, carboxilos de sodio, carboxilos de potasio, carboxilos de magnesio, 25 carboxilos de calcio o carboxilos de bario, así como por ejemplo, isononanoato de potasio, isononanoato de sodio, isononanoato de calcio, isononanoato de bario, pentanoato de sodio, pentanoato de potasio, pentanoato de calcio o pentanoato de bario.

30 (0029) En general, se produce una solución que contiene carboxilo de metal alcalino o carboxilo de metal alcalinotérreo mediante la neutralización de una solución acuosa que contiene el compuesto de metal alcalino o metal alcalinotérreo con un exceso de los ácidos carbónicos deseados respectivamente y añade esta solución en la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehído, al aldehído a ser oxidado. Como compuestos de metal alcalino o metal alcalinotérreo se adecuan especialmente los hidróxidos, carbonatos o hidrocarbonatos.

35 (0030) También es posible, crear los compuestos de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo en la mezcla de reacción, añadiéndole compuestos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, que bajo las condiciones de reacción se transforman en los carboxilos. Por ejemplo, se pueden emplear hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalino o alcalinotérreo, carbonatos de hidrógeno alcalino o alcalinotérreo u óxidos de metal alcalino o alcalinotérreo en el proceso específico de la invención. Su adición puede llevarse a cabo 40 en forma sólida o como solución acuosa.

45 (0031) En la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos se añade a la mezcla de oxidación junto al carboxilo de metal alcalino o alcalinotérreo según la invención, al menos un metal seleccionado del grupo del titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre y zinc o al menos un compuesto de uno de semejantes metales. Si se utilizan metales en forma elemental como catalizadores, se recomienda, añadirlos a la mezcla de reacción en una división fina. En vez de los metales en forma elemental, también pueden emplearse compuestos de los metales como catalizadores. El tipo de los compuestos no tiene limitación. Siempre que no haya razones especiales, se prefieren, sin embargo aquellos compuestos, que son 50 disolubles desde el principio en el medio de reacción, para evitar un retraso de la entrada de la reacción por la formación anterior de un compuesto de metal insoluble y con ello especialmente activo.

55 (0032) Los metales catalíticos, efectivos ya en muy pequeña cantidad son titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre, zinc, preferiblemente cromo, hierro, cobre, zinc y especialmente titanio, hierro y cromo. Como compuestos disolubles en la mezcla de reacción se usan sales, especialmente sales de ácidos orgánicos, siendo preferibles los carboxilos de los ácidos, que son el resultado de la reacción de oxidación de aldehídos separada, propia. Otros compuestos adecuados de los metales empleados conforme a la invención son compuestos de complejos, por ejemplo, acetilacetonas, carbonilos de metal o sales de metales habituales en el comercio, como acetatos, carbonatos, halogenuros, sulfatos u óxidos de metal o alcoholatos de metal.

60 (0033) Para la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos no es necesario, el empleo de los metales efectivos catalíticamente o los compuestos que contienen metales efectivos catalíticamente como sustancias puras. Más bien, se pueden emplear también mezclas de los metales mencionados o bien de los compuestos de metales e igualmente también mezclas de metales y compuestos de metales para la producción del sistema de catalizador preactivado.

65 (0034) En la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos se tiene que mantener una relación de peso máxima entre metal y aldehído a ser oxidado. Las relaciones descritas entre el metal catalizador y el aldehído son válidas también en el uso de compuestos de metales, es decir, la cantidad del

compuesto a ser empleado se mide según su contenido en metal. Correspondientemente, es válido en el empleo de mezclas de distintos metales efectivos catalíticamente o bien compuestos de metales, y de mezclas de metales y compuestos de metales.

- 5 (0035) La producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos se lleva a cabo en un ámbito de temperatura de 20 hasta 100º C. Preferentemente, se trabaja entre 20 y 80º C, especialmente entre 40 y 80º C. El mantenimiento de la temperatura, temperatura constante o variable, puede ser adaptado a las necesidades individuales del material de partida y a las circunstancias de reacción.
- 10 (0036) La transformación del reactivo se realiza preferiblemente con la presión atmosférica. El empleo de una presión aumentada no queda excluido. Habitualmente se trabaja en un ámbito de presión atmosférica de hasta 1,0 MPa, preferiblemente con una presión atmosférica de hasta 0,8 MPa.
- 15 (0037) El tiempo de reacción necesario para la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos depende, entre otros, de su temperatura de reacción, del tipo de materiales empleados y de la relación de cantidades de los reactantes. Normalmente, comprende de 30 minutos hasta 20 horas, especialmente de 2 a 8 horas.
- 20 (0038) A continuación, se destila la mezcla de reacción y se separan los ácidos carbónicos deseados ya obtenidos. Igualmente, las cantidades restantes de aldehídos separados destilados pueden emplearse de nuevo en la propia, separada reacción de oxidación de aldehídos. Durante la destilación se concentra, en general, de forma que el residuo de destilación surgido, que contiene, disuelto, el producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos, o sea, el sistema de catalizador activado, aun se pueda manejar técnicamente, por ejemplo, aun se pueda bombear suficientemente.
- 25 (0039) El producto de transformación que contiene el residuo de destilación de la reacción de oxidación de aldehídos se añade a continuación en la reacción de oxidación propia al aldehído a ser oxidado, que preferentemente es el mismo aldehído, que se usa en la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos.
- 30 (0040) Las cantidades de metal empleadas, así como las relaciones de peso entre el metal y el aldehído a ser oxidado corresponden a las cantidades y relaciones anteriormente descritas.
- 35 (0041) Las cantidades de metal empleadas garantizan una velocidad de reacción suficiente, también para necesidades técnicas. Sin embargo, no ocasionan reacciones secundarias indeseadas, de forma que los aldehídos son transformados, casi exclusivamente, en sus correspondientes ácidos carbónicos. Además, las cantidades de metal empleadas son tan mínimas, que no tienen que ser recuperados o eliminados, ni bajo el aspecto de la economía del proceso, por ejemplo, en el uso de metales nobles caros, ni respecto a la pureza de los ácidos carbónicos requerida para los distintos ámbitos de empleo.
- 40 (0042) Los ámbitos de temperaturas y de presión seleccionados corresponden también en la reacción de oxidación de aldehídos propia, siguiente, a las condiciones empleadas en la producción de los productos de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos.
- 45 (0043) La oxidación de aldehídos alifáticos en cadenas lineares y ramificados en β -alquilo con de 5 a 13 átomos de carbono se realiza preferentemente a temperaturas de entre 20 y 80ºC, especialmente entre 40 y 80ºC, y a presiones en el ámbito de presión atmosférica de hasta 1,0 MPa, preferiblemente con una presión atmosférica de hasta 0,8 MPa.
- 50 (0044) El tiempo de reacción requerido en la reacción de oxidación depende, entre otros, de la temperatura de reacción, del tipo de materiales empleados y de la relación de cantidades de los reactantes entre sí. Habitualmente, comprende entre 30 minutos y 20 horas, especialmente de 2 a 8 horas.
- 55 (0045) Como medio de oxidación, en la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos y en la propia, separada reacción de oxidación de aldehídos, se usa oxígeno molecular o mezclas de gases, que contienen oxígeno molecular. Otros componentes de semejantes mezclas de gases son gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, gases nobles y dióxido de carbono. La proporción de los compuestos inertes de la mezcla de gas que contiene oxígeno comprende hasta 90 % en volumen, especialmente de 30 a 80 % en volumen. Los medios de oxidación preferibles son oxígeno o aire.
- 60 (0046) Los aldehídos pueden ser empleados como tales o disueltos en una solución inerte bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de soluciones adecuadas son cetonas como acetona, éster, por ejemplo, acetato etílico, hidrocarburo, por ejemplo, toluol y nitro-hidrocarburo como nitrobenceno. La concentración del aldehído está limitada por su disolubilidad en la solución.
- 65 (0047) Tanto el paso de preactivación del sistema de catalizador como también la propia reacción de oxidación de aldehído pueden realizarse de forma intermitente o continuada. No es posible en ninguno de los dos casos un retroceso de reactivos no empleados.

(0048) De la mezcla de ácido bruto surgidos tras la oxidación se obtienen los ácidos carbónicos puros, mediante la destilación bajo las condiciones habituales. El residuo de destilación, que contiene los carboxilos de metal alcalino o alcalinotérreo y los metales catalíticos, se separa y puede ser añadido de nuevo al aldehído empleado, dado el caso, tras la adición de nuevos carboxilos de metal alcalino o alcalinotérreo, que bajo las condiciones de reacción se transforman en los carboxilos, así como del metal catalítico.

(0049) Según una forma de ejecución probada del proceso específico de la invención, se somete el aldehído en presencia del carboxilos de metal alcalino o alcalinotérreo junto con el metal catalítico en un reactor adecuado, por ejemplo, en un reactor de tubo provisto de un fondo fluidificado, que dado el caso contiene cuerpos de relleno y se conduce el oxígeno o la mezcla de gas que contiene el oxígeno desde abajo a través del aldehído. En el paso de preactivación del sistema de catalizador se trabaja de modo análogo.

(0050) Conforme a otra forma de ejecución, se usa como reactor una columna de chorreo, que contiene cuerpos de relleno. A través del llenado se deja que choren los carboxilos de metal alcalino o alcalinotérreo, así como el aldehído que contiene el metal catalítico y se conduce en la columna oxígeno, o una mezcla de gas que contiene oxígeno, al mismo tiempo en flujo paralelo o en contracorriente.

(0051) En el foco central del nuevo proceso está la oxidación de aldehídos alifáticos, en cadenas lineares y ramificados en β -alquilo con de 5 a 13 átomos de carbono. Bajo los aldehídos ramificados en β -alquilo se comprenden también los aldehídos que, junto a la ramificación de β -alquilo, soportan otros grupos secundarios en la estructura del átomo de carbono. El origen de los aldehídos no está limitado a determinados procesos de producción. A causa de su fácil accesibilidad se prefieren los aldehídos obtenidos mediante oxosíntesis, es decir, mediante reacción de olefinas con de 4 hasta 12 átomos de carbono con monóxido de carbono e hidrógeno. A este respecto no es decisivo, cual de las formas de ejecución especiales de la oxosíntesis se use para la obtención de los aldehídos, es decir, si la reacción fue catalizada, por ejemplo, mediante cobalto o mediante rodio, si se emplearon los metales solos o juntos con imágenes complejas y el catalizador fue disuelto homogéneamente en la mezcla de reacción o formaba una fase propia, heterogénea.

(0052) El proceso específico de la invención es especialmente apropiado para la producción de ácido isonílico del producto de reacción de la oxosíntesis realizada con diisobutilo. El producto de reacción disponible técnicamente de la oxosíntesis de diisobutilo contiene como componente principal 3,5,5-hexanal de trimetilo así como pequeñas cantidades de 3,4,4- y 3,4,5-hexanal de trimetilo. Aparte, se añaden pequeñas cantidades de aldehídos no ramificados en posición β , como 2,5,5-hexanal de trimetilo, 4,5,5-hexanal de trimetilo y 6,6-heptanal de dimetilo. La oxidación de esta mezcla disponible técnicamente de nonanales isoméricos según el proceso específico de la invención conlleva un aumento claro de la conversión con una creación selectiva óptima de ácido isonílico.

(0053) Igualmente, el proceso conforme a la invención es apropiado de forma excelente para la oxidación de n-pentanal, n-heptanal, n-nonanal así como aldehído isovaleránico, a los correspondientes ácidos carbónicos.

(0054) En los siguientes ejemplos se describe la producción de ácido n-pentano según el proceso reivindicado.

(0055) La producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehído se lleva a cabo según la invención en presencia de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo y de los metales catalíticos mediante la oxidación de oxígeno del aldehído a ser oxidado. Tras la separación destilativa de los componentes volátiles se emplea el residuo de destilación surgido como sistema de catalizador para la siguiente reacción de oxidación de aldehído.

(0056) El residuo del catalizador surgido tras la propia reacción de oxidación de aldehído se usa de nuevo para la siguiente reacción de oxidación de aldehído.

(0057) Los correspondientes resultados del experimento se reproducen a través de las indicaciones de las siguientes parámetros:

- Conversión del aldehído;
- Selectividad, resulta de la proporción de ácidos carbónicos en el producto de reacción, referido al aldehído empleado;
- Ganancia de ácidos carbónicos

Ejemplo

Empleo parcial del producto de transformación de la reacción de oxidación del aldehído para la reacción de oxidación del aldehído

Ejecución:

(0058) La oxidación de la fase fluida de aldehído a ácido carbónico se llevó a cabo en un reactor de columna de burbujeo de cristal con un diámetro interior de 58 mm y 150 cm de longitud. Dependiendo del comportamiento del reactor se enfrió o se calentó el reactor por la parte de la cubierta mediante un circuito de agua unido con un

intercambiador de calor y la temperatura interior se mantuvo, de este modo, constante. La adición de oxígeno se llevó a cabo desde abajo mediante una placa de filtro antigás con una porosidad de 16-40 µm.

5 (0059) Tras la finalización de la reacción se destiló el ácido bruto completamente en un sencillo aparato de destilación en vacío a una presión de 100 hPa, el residuo restante mezclado con un aldehído nuevo y la solución así surgida a continuación fue oxidada.

Valoración del experimento:

10 (0060) Los valores representados en la GC-cromatografía de gases son porcentajes de superficie y contienen, bajo el punto de ácidos carbónicos, también el porcentaje respectivo que se encuentra ya en el empleo. Como las cantidades de empleo de aldehído y ácidos de carbono con 760,0 g o bien 40,0 se mantuvieron siempre constantes, está permitida una comparación de la GC-cromatografía de gases en el transcurso de una serie de experimentos.

15 (0061) En las indicaciones de la conversión, de la selectividad así como de las ganancias, la cantidad empleada de ácidos de carbono se calcula, por lo consiguiente estas indicaciones se refieren sólo al resultado de la oxidación, es decir a la conversión del aldehído correspondiente así como de las cantidades que se forman de ácidos carbónicos.

Ejemplo: Producción de ácido n-pentano

20 (0062)

Aldehído de partida de la GC-cromatografía de gases: 0,06% componentes de avance

0,64 % isopentanal

25 99,15 % n-pentanal

0,10 % ácido n-pentano

0,05 % Otros

30 a) Producción del producto de transformación de la reacción de oxidación del aldehído; Empleo del catalizador nuevo (combinación hierro/ potasio)

(0063) El empleo de la oxidación consistía en una mezcla homogénea de 760,0 g de n-pentanal, 26,5 g de ácido n-pentano con un contenido de 3,8 mg de hierro (registrado como acetato de hierro(II)), así como 22,95 g de una solución consistente en 6,20 g de n-pentanoato de potasio, 13,50 g de ácido n-pentano y 3,25 g de agua.

35 (0064) Después de 2,5 horas de oxidación a constantes 50°C y un empleo total de 106 litros de oxígeno (medidos a 20°C) se obtuvo un ácido bruto de la siguiente composición:

40 0,50 % Componentes de avance

0,04 % isopentanal

8,66 % n-pentanal

1,20% componentes

0,56 % ácido de isopentano

88,08 % ácido n-pentano

45 0,96 % componentes de cola

(0065) La conversión (referida al n-pentanal) consistió en 89,4 % de la teoría, la selectividad correspondiente a la formación de ácido n-pentano 96,1 % de la teoría. De ahí, se calcula una ganancia de 85,9 %.

50 b) Propia reacción de oxidación de aldehído: nuevo empleo del catalizador

(0066) El ácido bruto producido en el experimento anteriormente descrito fue destilado, produciéndose el residuo que contenía al catalizador en una cantidad de 41,0 %.

55 (0067) Del residuo de destilación se devolvió en la oxidación 8,2 g (conteniendo 1,2 g de n-pentanoato de potasio) junto con 760,0 g de n-pentanal y 33,0 g de ácido n-pentano.

60 (0068) La oxidación se llevó a cabo bajo las ya mencionadas condiciones (2,5 horas de tiempo de reacción, 50°C de temperatura de reacción, 106 litros de oxígeno (medidos a 20°C). Se obtuvo un ácido bruto de la siguiente composición:

65 0,16 % Componentes de avance

0,03 % isopentanal

5,26 % n-pentanal

0,35% componentes

0,57 % ácido de isopentano

93,02 % ácido n-pentano

0,61 % componentes de cola

(0069) La conversión del aldehído consistió en 93,5 %, la ganancia en 92,4 %.

5 (0070) Además, el modo de trabajo, en el cual se realiza primeramente la preactivación del catalizador en presencia de altas cantidades de metales y a continuación se emplea una parte del sistema de catalizador para la propia, siguiente reacción de oxidación de aldehído, conlleva un aumento claro en la ganancia de ácido carbónico.

REIVINDICACIONES

- 1^a.- Procedimiento catalítico para la producción de ácidos carbónicos alifáticos, en cadenas lineares y ramificados en β -alquilo con de 5 a 13 átomos de carbono mediante oxidación de los correspondientes aldehídos con oxígeno o mezclas de gas que contienen oxígeno a 20°C hasta 100°C en la fase fluida, se caracteriza por que la oxidación de los aldehídos se lleva a cabo en presencia de un sistema de catalizador, que es el producto de transformación de una reacción de oxidación de aldehídos, en la cual la reacción de oxidación de aldehídos se lleva a cabo en presencia de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo o de una mezcla de los mismos, en una cantidad calculada como metal alcalino o metal alcalinotérreo, de respectivamente 2,5 mmol a respectivamente 5 mmol por cada mol de aldehído empleado, y de 0,25 a 25 ppm de un metal seleccionado del grupo de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre y zinc o de la cantidad correspondiente de un compuesto de un metal semejante o de una mezcla de semejantes metales y/o compuestos de metales, referidos al aldehído empleado, y que tras la separación destilativa de los ácidos carbónicos formados, del resto de aldehído no empleado así como de otros compuestos volátiles, el residuo de destilación surgido se emplea en semejante cantidad para la oxidación de aldehídos, que la oxidación de los aldehídos tiene lugar en presencia de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo o de una mezcla de los mismos, en una cantidad calculada como metal alcalino o metal alcalinotérreo, de respectivamente 0,5 mmol a respectivamente 5 mmol por cada mol de aldehído empleado, y de 0,05 a 5,0 ppm de un metal seleccionado del grupo de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre y zinc o de la cantidad correspondiente de un compuesto de un metal semejante o de una mezcla de semejantes metales y/o compuestos de metales, referidos al aldehído empleado.
- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, se caracteriza por que la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos tiene lugar en la presencia de carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo o una mezcla de los mismos en una cantidad calculada como metal alcalino o metal alcalinotérreo, de respectivamente 1,5 mmol hasta respectivamente 15 mmol por mol de aldehído empleado y en presencia de 0,15 a 15 ppm de un metal seleccionado del grupo de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, cobre y zinc o de la cantidad correspondiente de un compuesto de un metal semejante o de una mezcla de semejantes metales y/o compuestos de metales, referido al aldehído empleado.
- 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a o 2^a, se caracteriza por que como carboxilos de metal alcalino se usan litio, sodio, o carboxilos de potasio y que como carboxilos de metal alcalinotérreo se usan magnesio, calcio y carboxilos de bario.
- 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3^a, se caracteriza por que los carboxilos de metal alcalino o carboxilos de metal alcalinotérreo son sales de los ácidos carbónicos, que surgen como resultado de la reacción de oxidación de aldehídos.
- 5^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 4^a, se caracteriza por que los compuestos de metales son carboxilos, acetilacetonas, carbonilos de metal, acetatos, carbonatos, halogenuros, sulfatos, óxidos de metal o alcoholatos de metal.
- 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, se caracteriza por que los carboxilos de metal son sales de los ácidos carbónicos, que surgen como resultado en la reacción de oxidación de aldehídos.
- 7^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 6^a, se caracteriza por que la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos se realiza a temperaturas en el ámbito entre 20 a 100°C, preferiblemente de 20 a 80°C, y especialmente entre 40 y 80°C.
- 8^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 7^a, se caracteriza por que la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos se realiza a una presión en el ámbito de presión atmosférica de hasta 1,0 MPa, preferiblemente a una presión atmosférica de hasta 0,8 MPa.
- 9^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 8^a, se caracteriza por que en la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos, las mezclas de gas que contienen oxígeno presenta una proporción de hasta 90 % en volumen, especialmente de 30 a 80 % en volumen, de componentes inertes.
- 10^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 9^a, se caracteriza por que la oxidación aldehídos alifáticos, en cadenas lineares y ramificados en β -alquilo con de 5 a 13 átomos de carbono se realiza a temperaturas en el ámbito de 20°C a 80°C, preferiblemente 40 a 80°C, y a presiones en el ámbito de presión atmosférica de hasta 1,0 MPa, preferiblemente a una presión atmosférica de hasta 0,8 MPa.
- 11^a.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 10^a, se caracteriza por que en la oxidación aldehídos alifáticos, en cadenas lineares y ramificados en β -alquilo con de 5 a 13 átomos de carbono, las mezclas de gas que contienen el oxígeno empleado presentan una proporción de hasta 90 % en volumen, especialmente 30 a 80 % en volumen de componentes inertes.

12^a- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1^a a 11^a, se caracteriza por que en la producción del producto de transformación de la reacción de oxidación de aldehídos, se emplea el aldehído a ser oxidado, alifático, en cadenas lineares o ramificados en β-alquilo con de 5 a 13 átomos de carbono.