

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 825**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/28** (2006.01)

**B01J 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2007 E 07862566 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2114568**

54 Título: **Catalizadores que contienen fosfonito para procesos de hidroformilación**

30 Prioridad:

**21.12.2006 US 871158 P**

**02.02.2007 US 670628**

**16.11.2007 US 941217**

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

**14.06.2013**

73 Titular/es:

**EASTMAN CHEMICAL COMPANY (100.0%)  
200 SOUTH WILCOX DRIVE  
KINGSPORT TN 37660, US**

72 Inventor/es:

**LIU, YUN-SHAN y  
PUCKETTE, THOMAS, ALLEN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 407 825 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

Catalizadores que contienen fosfonito para procesos de hidroformilación.

## Campo de la invención

- 5 Esta invención concierne a una disolución de novedoso catalizador que comprende (1) al menos un ligando de fosfonito con características particulares de volumen estérico; rodio (2); y (3) un disolvente de hidroformilación. La presente invención también concierne al uso de la disolución del novedoso catalizador para la hidroformilación de olefinas para producir aldehídos. La disolución del novedoso catalizador puede producir relaciones variables de normal-aldehído a iso-aldehído mediante pequeños cambios en las condiciones del proceso.

## Antecedentes de la invención

- 10 La reacción de hidroformilación, también conocida como la reacción oxo, se usa ampliamente en procesos comerciales para la preparación de aldehídos mediante la reacción de un mol de una olefina con un mol de hidrógeno y de monóxido de carbono. El uso más extendido de la reacción es la preparación de normal-butiraldehído e iso-butiraldehído a partir de propileno. La relación de las cantidades de los productos normal-aldehído a productos iso-aldehído se conoce típicamente como la relación de normal-aldehído a iso-aldehído (N:I), o como la relación de normal-aldehído a aldehído ramificado (N:B, del inglés Normal:Branched). En el caso del propileno, los normal-butiraldehídos e iso-butiraldehídos obtenidos a partir del propileno a su vez se convierten en muchos productos químicos valiosos comercialmente tales como, por ejemplo, n-butanol, 2-etil-hexanol, ácido n-butírico, iso-butanol, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ésteres mono-isobutirato y di-isobutirato del 2,2,4-trimetil-1,3-propanodiol. La hidroformilación de  $\alpha$ -olefinas superiores tales como 1-octeno, 1-hexeno y 1-deceno produce productos de aldehído que son materias primas útiles para la preparación de alcoholes detergentes y alcoholes plastificantes. La hidroformilación de olefinas sustituidas tales como el alcohol alílico es útil para la producción de otros productos valiosos comercialmente, tales como el 1,4-butanodiol. Debido a que la demanda de los productos posteriores obtenidos a partir de normal-aldehídos e iso-aldehídos varía como resultado de las necesidades periódicas del mercado, de las tendencias del mercado a más largo plazo y de las dinámicas de procesos a más corto plazo tales como el control de inventario, a menudo existe una necesidad de variar la relación de normal-aldehído a iso-aldehído durante las operaciones de los procesos normales.

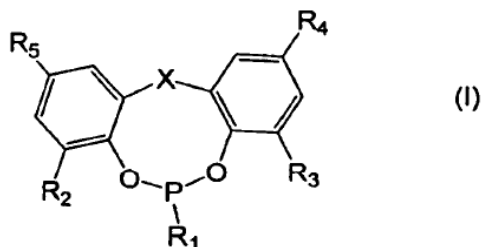
El documento de patente de los EE.UU. de número US-B-5840647 describe sistemas de catalizador que comprenden Rh y al menos un ligando de fluorofosfito de fórmula  $F-P(OR^1)(OR^2)$  para la hidroformilación de olefinas a aldehídos.

- 30 Aunque diferentes sistemas de catalizador de hidroformilación producen diferentes relaciones nominales de normal-aldehído a iso-aldehído, es ventajoso variar las relaciones de normal-aldehído a iso-aldehído durante la operación normal del proceso sin cambiar el sistema de catalizador, y empleando sólo pequeños cambios en las condiciones del proceso que se varían fácilmente durante las operaciones normales.

## Compendio de la invención

- 35 Se ha descubierto que las disoluciones altamente activas del catalizador de rodio con ligandos de fosfonito con características particulares de volumen estérico son útiles en la reacción de hidroformilación para preparar aldehídos donde pequeños cambios en las condiciones del proceso tienen como resultado cambios significativos en la relación de normal-aldehído a iso-aldehído. Por lo tanto, una realización de la presente invención es una disolución del catalizador que comprende:

- 40 i. uno o más ligandos de fosfonito con la fórmula general (I):



en donde:

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  se seleccionan independientemente de grupos etilo, isopropilo y fenilo;

$R_4$  y  $R_5$  se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupo metilo;

- 45  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  en total contienen 4 a 40 átomos de carbono; y

X está opcionalmente presente como un grupo metileno;

- ii. rodio; y
- iii. un disolvente de hidroformilación.

5 Se ha encontrado que los ligandos de fosfonito que llevan sustituyentes con estos valores determinados permiten relaciones variables de normal-aldehído a iso-aldehído. Esta realización comprende una disolución del catalizador activo en la que puede llevarse a cabo un proceso de carbonilación, tal como la hidroformilación de un compuesto etilénicamente insaturado.

10 Otra realización de la presente invención concierne a un proceso de hidroformilación que usa las anteriormente descritas disoluciones del catalizador. El proceso de la presente invención incluye, por lo tanto, un proceso para preparar aldehídos que comprende poner en contacto una olefina, hidrógeno y monóxido de carbono con una disolución del catalizador que comprende:

- i. uno o más ligandos de fosfonito con la fórmula general (I), como se definió anteriormente;
- ii. rodio; y
- iii. un disolvente de hidroformilación.

15 Otra realización de la presente invención concierne a un proceso para la hidroformilación de propileno en donde el porcentaje de normal-butiraldehído producido varía en respuesta a un cambio en uno o más parámetros del proceso seleccionados de temperatura, presión parcial del monóxido de carbono, y relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio.

#### Descripción detallada

20 La presente invención proporciona una disolución del catalizador y un proceso para preparar aldehídos donde pequeños cambios en las condiciones del proceso, tales como, por ejemplo, la relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio, la temperatura del proceso, y las presiones parciales del monóxido de carbono y del hidrógeno, tienen como resultado cambios significativos en las relaciones de normal-aldehído a iso-aldehído. Un aspecto de la presente invención es, por lo tanto, una disolución del catalizador que comprende:

- 25 i. uno o más ligandos de fosfonito con la fórmula general (I), como se definió anteriormente;
- ii. rodio; y
- iii. un disolvente de hidroformilación.

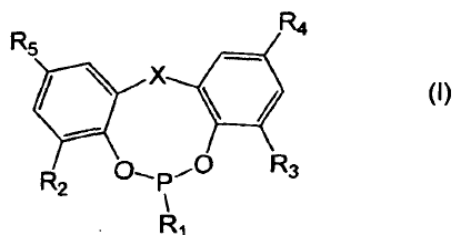
30 El término "disolución", como se usa en la presente memoria, se entiende que significa que el compuesto de fósforo y los componentes de rodio están sustancialmente (es decir, 95 o más por ciento en peso del compuesto de fósforo y rodio) disueltos en el disolvente de hidroformilación. El término "ligando de fosfonito", como se usa en la presente memoria, se entiende que significa un compuesto de fósforo trivalente donde al átomo de fósforo está unido a dos átomos de oxígeno y a un átomo de carbono, y cada átomo de oxígeno está unido también a un átomo de carbono por separado.

35 El término "sustituyente", como se usa en la presente memoria, se entiende que significa el átomo o grupos de átomos representados por R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, y el encaje químico, átomo o grupos de átomos representados por X.

40 A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, propiedades tales como peso molecular, condiciones de reacción, y así sucesivamente usados en la memoria y en las reivindicaciones se debe entender que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las buscadas propiedades deseadas a obtener por la presente invención. Como mínimo, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos aportados, y aplicando técnicas de redondeo ordinarias. Además, los intervalos indicados en esta descripción y en las reivindicaciones tienen la intención de incluir específicamente todo el intervalo y no sólo al(a los) extremo(s). Por ejemplo, un intervalo indicado de 0 a 10 tiene la intención de contener todos los números enteros entre 0 y 10 tales como, por ejemplo 1, 2, 3, 4, etc., todos los números fraccionarios entre 0 y 10, por ejemplo 1,5, 2,3, 4,57, 6,1113, etc., y los valores en los extremos 0 y 10. Además, un intervalo asociado con grupos de sustituyentes químicos tales como, por ejemplo, "hidrocarburos de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>", tiene la intención de incluir y contener específicamente los hidrocarburos de C<sub>1</sub> y C<sub>5</sub>, así como los hidrocarburos de C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>.

50 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, se informa que los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos son tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Los ligandos para la presente invención son compuestos de triorganofosfonito con la fórmula (I):



Los sustituyentes R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, pueden el mismo o diferentes.

Se ha descubierto que los ligandos que tienen un volumen estérico caracterizado por un A<sub>TOT</sub> dentro del intervalo de aproximadamente 6,2 a aproximadamente 11,5 kcal/mol producen un intervalo de relaciones de normal-aldehído a iso-aldehído en respuesta a pequeños cambios en las variables del proceso tales como la relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio, la temperatura y las presiones parciales del monóxido de carbono y del hidrógeno. El término "volumen estérico", como se usa en la presente memoria, se entiende que significa los requisitos espaciales de los sustituyentes. Los valores "A" relativos de los sustituyentes de una molécula de ciclohexilo se pueden usar convenientemente para caracterizar el volumen estérico relativo de los ligandos de fosfonito. Los valores "A" representan la energía libre necesaria para que los diversos sustituyentes unidos a una molécula de ciclohexilo pasen desde la posición ecuatorial a la posición axial. Los valores "A" se refieren a veces como energías conformacionales. Se conocen valores "A" para los diversos sustituyentes de una molécula de ciclohexilo. Se puede encontrar una discusión para el término del valor "A" en muchos textos de química orgánica. Por ejemplo, véase Michael B. Smith y Jerry March, *March's Advanced Organic Chemistry 5ª Edición*; Wiley Interscience; Nueva York; 2001; páginas 173-74.

Una tendencia importante a observar en los datos de los valores "A" es que los efectos estéricos se determinan principalmente por el primer y segundo átomo en el sustituyente en cuestión. Los átomos más alejados en las posiciones tercera, cuarta y otras más alejadas ejercen una influencia cada vez menor en el total del valor "A". Por ejemplo, a partir de la referencia de March, el sustituyente isopropilo tiene un valor "A" de 2,15 que es el mismo que el de un sustituyente ciclohexilo. Aquellos átomos en el sustituyente ciclohexilo que están alejados a más de dos átomos de carbono del enlace de conexión no tienen influencia en el total del valor "A". El sustituyente ciclohexilo es un poco menor que el de una comparación óptima debido a que la estructura en anillo del grupo ciclohexilo constriñe a los átomos de carbono en las posiciones tercera y cuarta desde el punto de conexión, limitando los movimientos espaciales.

Otro ejemplo que muestra la influencia estérica decreciente a medida que se aumenta la distancia desde el punto de conexión se encuentra en una lista de los valores "A" de la página 157 del libro "The Chemist's Companion" de Arnold Gordon y Richard Ford (Wiley Interscience, 1972). En este caso, se pueden comparar el sustituyente neopentilo -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> con el sustituyente isopropilo -CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y el sustituyente etilo -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. El valor "A" dado para el sustituyente neopentilo es 2,0 que es menor que el valor 2,15 dado para el isopropilo pero sólo ligeramente más grande que el valor 1,75 dado para el sustituyente etilo. Los grupos metilo del sustituyente neopentilo se encuentran alejados a la distancia del tercer átomo desde el punto de conexión, y ejercen solamente una pequeña influencia estérica a pesar del hecho de que están presentes tres de ellos. El sustituyente etilo tiene solamente átomos de hidrógeno a la distancia del tercer átomo desde el punto de conexión, y exhibe un valor "A" sólo un poco más pequeño que el sustituyente neopentilo. Así, un experto en la técnica concluye que para la tercera posición atómica desde el punto de conexión, el grupo metilo y el hidrógeno son casi iguales en su influencia estérica.

Un experto en la técnica reconoce que un grupo etilo tendrá casi el mismo valor "A" que un grupo propilo o que cualquier otro grupo alquilo lineal tal como butilo, decilo o hexadecilo. Esto se debe a que el volumen estérico del sustituyente está determinado sólo por los 3 primeros átomos y principalmente por los dos primeros átomos del grupo, y cualquier cosa más alejada del 3<sup>er</sup> átomo en el sustituyente no contribuye al valor total de "A". Por lo tanto, un experto en la técnica puede encontrar valores "A" para muchos sustituyentes en la literatura disponible, y si es necesario, puede estimar un valor "A" para los sustituyentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> o R<sub>3</sub> en base a los primeros 2 átomos conectados al ligando.

Como un ejemplo adicional, el grupo butilo terciario aparece en la lista con un valor "A" de 4,9 kcal/mol. Siguiendo la discusión anterior, el experto en la técnica podría esperar que todos los grupos alquilo terciarios, incluyendo al grupo (2-metil-2-butil)pentilo terciario, tengan características similares de volumen estérico a las del grupo butilo terciario. Otros grupos que serían similares en tamaño estérico al grupo butilo terciario incluyen los grupos 1-metil-1-ciclohexilo, 1-etil-1-ciclopentilo, y el 2-etil-3-pentilo. Un experto en la técnica reconocerá que el valor "A" de un grupo butilo terciario, 4,9 kcal/mol, es una estimación razonable de un valor "A" para todos los grupos alquilo terciarios.

El grupo fenilo tiene un valor "A" de 2,7 kcal/mol. Un experto en la técnica reconocerá que los grupos fenilo sustituidos, tales como un 2-etil-fenilo, 3-metil-fenilo, ó 4-butil-fenilo tendrían un valor "A" de no menos de 2,7 kcal/mol debido a que los grupos alquilo sustituyentes son todos más grandes que los átomos de hidrógeno a los que sustituyen. Un experto en la técnica también esperaría que el efecto del sustituyente se podría minimizar cuando

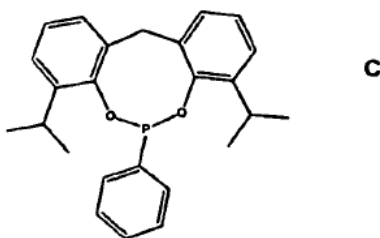
las sustituciones en los anillos fenilo estuvieran alejadas espacialmente del punto de análisis (es decir, del átomo de fósforo) por dos o más átomos. Para los propósitos de simplicidad y de conveniencia, el experto en la técnica puede estimar los valores "A" para grupos fenilo-sustituídos en valores que no sean inferiores a 2,7 kcal/mol.

- 5 Se puede realizar una discusión similar sobre anillos aromáticos fusionados, tales como el 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antraceno y otros grupos aromáticos fusionados. Un experto en la técnica reconocerá que para estos grupos se espera que tengan un valor "A" de no menos que el de un grupo fenilo no sustituido, 2,7 kcal/mol. La introducción de los anillos aromáticos fusionados, obviamente, aumenta el tamaño de los sustituyentes porque los nuevos anillos son más grandes que los átomos de hidrógeno a los que sustituyen. Como se indicó anteriormente, sin embargo, los efectos estéricos de los sustituyentes que están alejados dos o más átomos del punto de análisis (es decir, del
- 10 átomo de fósforo) están minimizados por la distancia espacial entre los nuevos grupos y el punto de análisis.

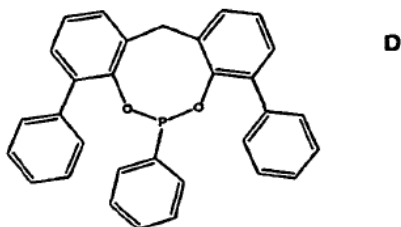
El volumen estérico de los ligandos de fosfonito se puede caracterizar por los valores "A" combinados de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>. Específicamente para la presente invención, el volumen estérico de los ligandos de fosfonito se caracteriza por un A<sub>TOT</sub>, donde A<sub>TOT</sub> se calcula como sigue:

$$A_{TOT} = A_1 + A_2 + A_3$$

- 15 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, y A<sub>3</sub> representan los valores "A" para R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub>, respectivamente. Por ejemplo el volumen estérico del ligando "C":



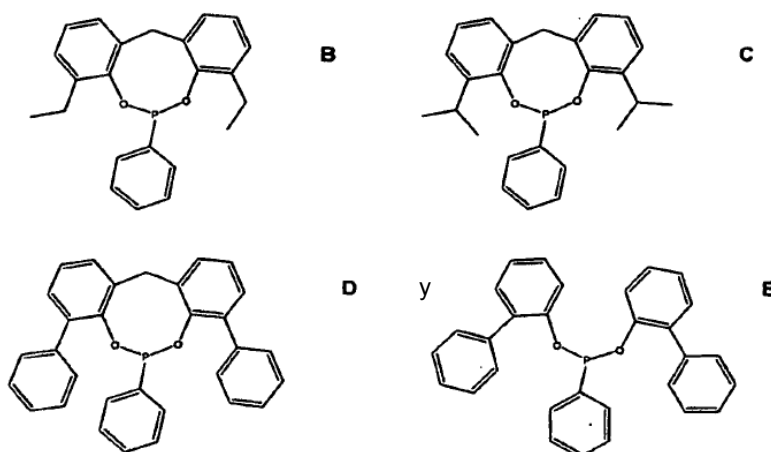
- se caracteriza por un A<sub>TOT</sub> = 7,0 kcal/mol. En este ejemplo, R<sub>1</sub> es un radical fenilo con A<sub>1</sub> = 2,7 kcal/mol. R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno radicales isopropilo con A<sub>2</sub> = A<sub>3</sub> = 2,15 kcal/mol. Por lo tanto, A<sub>TOT</sub> = 2,7 + 2,15 + 2,15 = 7,0 kcal/mol. Del mismo modo, el volumen estérico del ligando "D":
- 20



se caracteriza por un A<sub>TOT</sub> = 8,1 kcal/mol. En este ejemplo, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> son cada uno un radical fenilo con A<sub>1</sub> = A<sub>2</sub> = A<sub>3</sub> = 2,7 kcal/mol. Por lo tanto, A<sub>TOT</sub> = 2,7 + 2,7 + 2,7 = 8,1 kcal/mol.

- 25 Los ligandos de fosfonito de la disolución del catalizador tienen típicamente un A<sub>TOT</sub> de aproximadamente 6,2 a aproximadamente 11,5 kcal/mol. Ejemplos adicionales de intervalos de A<sub>TOT</sub> para los ligandos de fosfonito de las disoluciones del catalizador son A<sub>TOT</sub> de la estructura (I) entre aproximadamente 6,2 a aproximadamente 11,0 kcal/mol, aproximadamente 6,2 a aproximadamente 10,5 kcal/mol, aproximadamente 6,2 a aproximadamente 10,0 kcal/mol, aproximadamente 6,2 a aproximadamente 9,5 kcal/mol, aproximadamente 6,2 a aproximadamente 9,0 kcal/mol, aproximadamente 6,2 a aproximadamente 8,5 kcal/mol, aproximadamente 6,2 a aproximadamente 8,1 kcal/mol, aproximadamente 7,0 a aproximadamente 11,5 kcal/mol, aproximadamente 7,0 a aproximadamente 11,0 kcal/mol, aproximadamente 7,0 a aproximadamente 10,5 kcal/mol, aproximadamente 7,0 a aproximadamente 10,0 kcal/mol, aproximadamente 7,0 a aproximadamente 9,5 kcal/mol, aproximadamente 7,0 a aproximadamente 9,0 kcal/mol, aproximadamente 7,0 a aproximadamente 8,5 kcal/mol, o aproximadamente 7,0 a aproximadamente 8,1 kcal/mol.

- 35 Ligandos de fosfonito con un A<sub>TOT</sub> de aproximadamente 6,2 a aproximadamente 11,5 kcal/mol incluyen aquellos en donde R<sub>1</sub> es un grupo fenilo, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> cada uno es individualmente un grupo etilo, isopropilo, o fenilo, y X está opcionalmente presente como un grupo metileno. En las fórmulas (B), (C), (D) y (E) se dan ejemplos adicionales:



Los valores A para B, C, D, y E son 6,2, 7,0, 8,1, y 8,1 kcal/mol, respectivamente.

X representa un grupo opcional metileno. Los ligandos de fosfonito de la presente invención pueden ser compuestos cíclicos con X representando un grupo metileno entre los átomos de carbono aromáticos en la posición orto con respecto al enlace entre cada átomo de oxígeno y cada anillo aromático.

Los ligandos de fosfonito de la fórmula (I) se pueden preparar mediante los procedimientos publicados, o por técnicas análogas a los mismos. Ejemplos típicos se pueden encontrar en los procedimientos por Louis D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience; 2000; Nueva York; página 62. En general, los fosfonitos se pueden preparar de una manera similar a los métodos para preparar fosfitos. Por ejemplo, son eficaces las rutas de síntesis reportadas por P. G. Pringle, et al., *Chem. Comm.*, 2000, 961-62.

Los compuestos de rodio que se pueden usar como fuente de rodio para el catalizador activo incluyen sales de rodio (II) o de rodio (III) de ácidos carboxílicos, ejemplos de las mismas incluyen tetraacetato de di-rodio dihidrato, acetato de rodio (II), isobutirato de rodio (II), 2-etilhexanoato de rodio (II), benzoato de rodio (II) y octanoato de rodio (II). Además, las especies de carbonilo de rodio tales como  $Rh_4(CO)_{12}$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$ , y el acetilacetato dicarbonilo de rodio pueden ser adecuadas como alimentaciones de rodio. Además, se pueden usar complejos de organofosfina de rodio, tales como la tris(trifenilfosfina) carbonilo de rodio hidruro cuando los restos de fosfina del complejo alimentado se desplazan fácilmente por los ligandos de fosfonito de la presente invención. Fuentes de rodio menos deseables son las sales de rodio de ácidos minerales fuertes, tales como cloruros, bromuros, nitratos, sulfatos, fosfatos, y similares.

La concentración de rodio y de ligando en la mezcla de reacción o en el disolvente de hidroformilación no es crítica para la exitosa operación de la presente invención. La concentración absoluta de rodio en la mezcla o disolución de reacción puede variar de 1 mg/litro hasta 5.000 mg/litro o más. Típicamente, la concentración de rodio en la disolución de reacción puede variar de 20 mg/litro a 300 mg/litro. Concentraciones de rodio menores de este intervalo generalmente no producen velocidades de reacción aceptables con la mayoría de los reactivos de olefina y/o requieren de temperaturas de operación en el reactor tan altas que son perjudiciales para la estabilidad del catalizador. Mayores concentraciones de rodio pueden ser costosas debido al elevado coste del rodio.

La relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo, relaciones de moles gramo de fosfonito:átomos gramo de rodio de 1:1 a 200:1. Otros ejemplos de intervalos de la relación de moles gramo de fosfonito:átomos gramo de rodio son 1:1 a 100:1, 1:1 a 70:1, 1:1 a 60:1, y 30:1 a 60:1.

La disolución del catalizador de hidroformilación comprende al menos un disolvente que es líquido a la presión a la que se opera el proceso. Ejemplos no limitantes de disolventes incluyen varios alcanos, cicloalcanos, alquenos, cicloalquenos, compuestos aromáticos carbocíclicos, alcoholes, ésteres, cetonas, acetales, éteres, y agua. Ejemplos más específicos de disolventes incluyen alcanos y cicloalcanos tales como dodecano, decalina, octano, mezclas de iso-octano, ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano, metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, isómeros de xileno, tetralina, cumeno; compuestos aromáticos alquilo-sustituídos, tales como los isómeros del diisopropilbenceno, triisopropilbenceno y terc-butilbenceno; alquenos y cicloalquenos tales como 1,7-octadieno, dicitlopentadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1-octeno, 2-octeno, 4-vinilciclohexeno, ciclohexeno, 1,5,9-ciclododecatrieno, 1-penteno; mezclas de hidrocarburos del crudo tales como nafta, aceites minerales y queroseno; ésteres de alto punto de ebullición tales como ftalato de dioctilo, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato, y 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol diisobutirato. También se puede usar el producto que contiene aldehídos del proceso de hidroformilación. El disolvente puede comprender sub-productos de puntos de ebullición más altos que se forman de forma natural durante el proceso de la reacción de hidroformilación y en las etapas posteriores, por ejemplo, en las etapas de destilación, que son necesarias para el aislamiento del producto de aldehído. Se puede usar cualquier

disolvente que disuelva al menos parcialmente al catalizador y al sustrato de olefina. Ejemplos de disolventes para la producción de aldehídos volátiles, por ejemplo, butiraldehídos, son aquellos que son de suficientemente alto punto de ebullición para permanecer, en su mayor parte, en un reactor de burbujeo de gas. Ejemplos de disolventes y de combinaciones de disolventes, que también se pueden usar en la producción de productos de aldehído menos volátiles y no volátiles incluyen 1-metil-2-pirrolidinona, dimetilformamida, disolventes perfluorados tales como perfluoroqueroseno, sulfolano, agua, e hidrocarburos líquidos de alto punto de ebullición, así como combinaciones de estos disolventes. Se ha encontrado que compuestos no hidroxílicos, en general, y los hidrocarburos, en particular, se pueden usar como disolvente de hidroformilación y que su uso puede reducir la descomposición de los ligandos de fosfonito.

- 5
- 10 Para preparar las disoluciones del catalizador de la presente invención, so se requieren técnicas especiales o inusuales, aunque para obtener un catalizador de alta actividad, puede ser deseable llevar a cabo todas las manipulaciones de los componentes del ligando de fosfonito y de rodio bajo una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno, argón, y similar. Las cantidades deseadas de un compuesto deseado de rodio y de ligando se cargan en el reactor, en un disolvente adecuado. La secuencia en la que se cargan los diversos componentes del catalizador o reactivos en el reactor no es crítica.
- 15

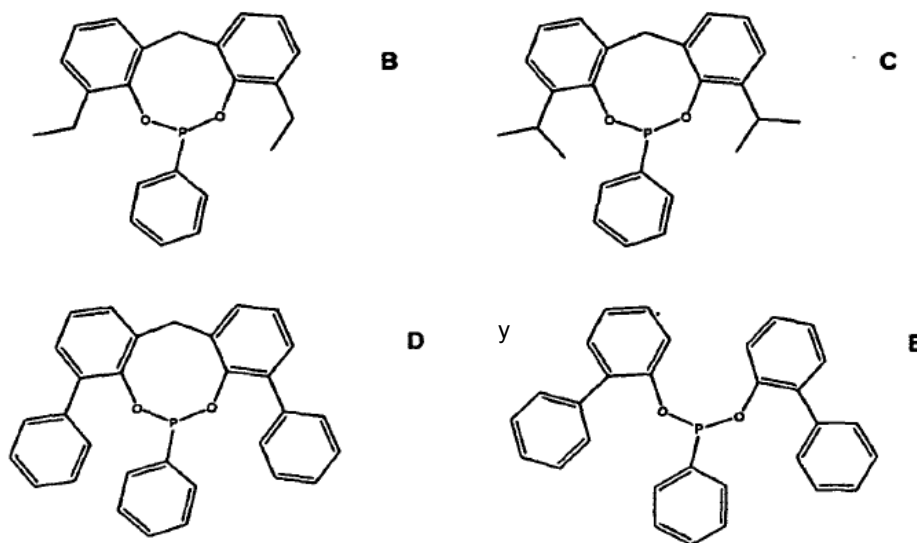
Otro aspecto de la invención es una disolución del catalizador que comprende:

- i. uno o más ligandos de fosfonito con la fórmula general (I), como se definió anteriormente:
- ii. rodio; y
- iii. un disolvente de hidroformilación.

- 20 Se entiende que estas realizaciones incluyen los diversos aspectos de sustituyentes, valores "A", rodio, relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio, y disolventes de hidroformilación, así como los métodos para preparar los ligandos de fosfonito y las disoluciones del catalizador, descritos anteriormente en cualquier combinación.

Otro aspecto de la invención es una disolución del catalizador que consiste en:

- 25 i. uno o más ligandos de fosfonito seleccionados de las fórmulas (B), (C), (D) y (E):



- ii. rodio; y
- iii. un disolvente de hidroformilación.

- 30 En esta realización, se entiende que la disolución del catalizador excluye cualquier elemento que altere sustancialmente las propiedades esenciales de la disolución del catalizador a la que hace referencia. Las disoluciones del catalizador pueden incluir otros componentes que no alteren las propiedades catalíticas de la disolución. Por ejemplo, productos químicos disueltos en el líquido, tales como el hidrógeno y el monóxido de carbono no alterarán sustancialmente las propiedades esenciales de la disolución del catalizador. La disolución del catalizador también puede ser un líquido de múltiples fases. Por ejemplo, de esta realización se excluye la adición de paladio, ya que puede alterar las propiedades catalíticas de la disolución.
- 35

Otro aspecto de la invención es un proceso para preparar aldehídos que comprende poner en contacto una olefina, hidrógeno y monóxido de carbono con una disolución del catalizador que comprende:

- i. uno o más ligandos de fosfonito con la fórmula general (I), como se definió anteriormente:
- ii. rodio; y

iii. un disolvente de hidroformilación.

Se entiende que esta realización incluye los diversos aspectos de sustituyentes, valores "A", rodio, relación de moles gramo de ligando de fosfonito a gramo átomos de rodio, y disolventes de hidroformilación, así como los métodos para preparar los ligandos de fosfonito y las disoluciones del catalizador, descritos anteriormente, en cualquier combinación.

La alimentación de olefina puede ser etileno, pero típicamente comprende olefinas capaces de formar productos isómeros lineales y ramificados. Ejemplos de olefinas incluyen, pero no están limitados a, propileno, buteno, penteno, hexeno, octeno, estireno, dienos no conjugados tales como 1,5-hexadieno, y mezclas de estas olefinas. La olefina también puede estar sustituida con grupos funcionales, si estos grupos no interfieren con la reacción de hidroformilación. Ejemplos representativos de olefinas sustituidas incluyen ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de metilo u oleato de metilo, alcoholes tales como alcohol alílico y 1-hidroxi-2,7-octadieno, éteres tales como etil vinil éter, y nitrilos tales como acrilonitrilo.

En la práctica de la presente invención, también se pueden usar mezclas de olefinas. Por ejemplo, la mezcla puede ser del mismo número de átomos de carbono tal como una mezcla de n-octenos o puede contener olefinas en un intervalo de varios números de átomos de carbono.

En otro ejemplo adicional, los reactivos de olefina comprenden mono- $\alpha$ -olefinas que contienen 3 a 10 átomos de carbono. El término mono- $\alpha$ -olefina, tal como se usa en la presente memoria, se entiende que significa un alqueno lineal con una fórmula química  $C_xH_{2x}$  distinguible por tener un doble enlace situado en la posición primaria, o alfa. Las mono- $\alpha$ -olefinas también se pueden denominar como alfa-olefinas lineales (LAO, del inglés linear alpha olefins) u alfa-olefinas normales (NAO, del inglés normal alpha olefins). Ejemplos no limitantes de mono- $\alpha$ -olefinas son propileno, butileno, hexeno, y similares.

La cantidad de olefina presente en la mezcla de reacción tampoco es crítica. Por ejemplo, olefinas de relativamente alto punto de ebullición, tales como el 1-octeno pueden funcionar tanto como el reactivo de olefina como el disolvente del proceso. En otro ejemplo de la hidroformilación de una materia prima de olefina gaseosa tal como propileno, las presiones parciales de la olefina en el espacio de vapor del reactor típicamente están en el intervalo de aproximadamente 0,07 a 35 bares absolutos. En la práctica, la velocidad de reacción está favorecida por las elevadas concentraciones de la olefina en el reactor. En la hidroformilación del propileno, la presión parcial del propileno puede ser mayor de 1,4 bares, por ejemplo, desde aproximadamente 1,4 a 10 bares absolutos.

Según la invención, el proceso se puede llevar a cabo a temperaturas de reacción en el intervalo de 20°C a 200°C, 50°C a 135°C, ó 75°C a 125°C, u 80°C a 120°C. Temperaturas más elevadas en el reactor no son favorables debido a que tienen lugar mayores velocidades de descomposición del catalizador, mientras que temperaturas más bajas del reactor tienen como resultado velocidades de reacción relativamente lentas. La presión total de reacción puede variar de aproximadamente 0,3 bares absolutos hasta aproximadamente 70 bares absolutos (aproximadamente 4 a aproximadamente 1.000 psia), de aproximadamente 4 bares absolutos a aproximadamente 36 bares absolutos (aproximadamente 58 a aproximadamente 522 psia), o de aproximadamente 13,8 bares absolutos a aproximadamente 27,5 bares absolutos (aproximadamente 200 a aproximadamente 400 psia).

La relación molar de hidrógeno:monóxido de carbono en el reactor puede variar igualmente considerablemente, de 10:1 a 1:10, y la suma de las presiones parciales absolutas del hidrógeno y del monóxido de carbono puede variar de 0,3 a 36 bares absolutos. Las presiones parciales del hidrógeno y del monóxido de carbono en la alimentación se seleccionan según la deseada relación de isómero lineal:ramificado. Generalmente, la presión parcial del hidrógeno en el reactor se puede mantener dentro del intervalo de aproximadamente 1,4 a 3,8 bares absolutos (aproximadamente 20 a aproximadamente 200 psia). La presión parcial del monóxido de carbono en el reactor se puede mantener dentro del intervalo de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 13,8 bares absolutos (aproximadamente 20 a aproximadamente 200 psia), o se puede variar de aproximadamente 4 a aproximadamente 9 bares absolutos, independientemente de la presión parcial del hidrógeno. La relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono se puede variar ampliamente dentro de estos intervalos de presiones parciales para el hidrógeno y para el monóxido de carbono. Las relaciones de hidrógeno a monóxido de carbono y la presión parcial de cada uno en la corriente del gas de alimentación (a menudo referida como gas de síntesis o sin-gas) se puede cambiar fácilmente por la adición de hidrógeno o de monóxido de carbono a la corriente del gas de síntesis. Se ha encontrado que con los ligandos de fosfonito que se describen en este documento se puede variar ampliamente la relación de productos lineales a productos ramificados cambiando las presiones parciales del hidrógeno y del monóxido de carbono en el reactor.

Otro aspecto de la presente invención es un proceso para preparar butin-aldehídos que comprende poner en contacto una olefina, hidrógeno y monóxido de carbono con una disolución del catalizador que comprende:

i. uno o más ligandos de fosfonito con la fórmula general (I), como se definió anteriormente:

ii. rodio; y

iii un disolvente de hidroformilación.



Se entiende que esta realización incluye los diversos aspectos de los sustituyentes, valores "A", rodio, relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio, disolventes de hidroformilación, métodos para preparar los ligandos de fosfonito y las disoluciones del catalizador, olefinas, temperatura, presión, hidrógeno y monóxido de carbono, descritos anteriormente en cualquier combinación.

5 La presente invención también abarca el proceso anterior en donde el producto comprende normal- e iso-butiraldehído a partir de una alimentación de propileno y en donde el porcentaje de normal-butiraldehído producido varía en respuesta a un cambio en uno o más parámetros del proceso seleccionados de temperatura, presión parcial del monóxido de carbono, y relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio. Más específicamente, el porcentaje de normal-butiraldehído puede variar de 1 a 20 por ciento absoluto en respuesta a un  
10 cambio en uno o más parámetros del proceso seleccionados de: temperatura que varía dentro del intervalo de 80°C a 120°C; presión parcial del monóxido de carbono que varía dentro del intervalo de 4 bares absolutos a 9 bares absolutos; y la relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio que varía dentro del intervalo de 30:1 a 60:1.

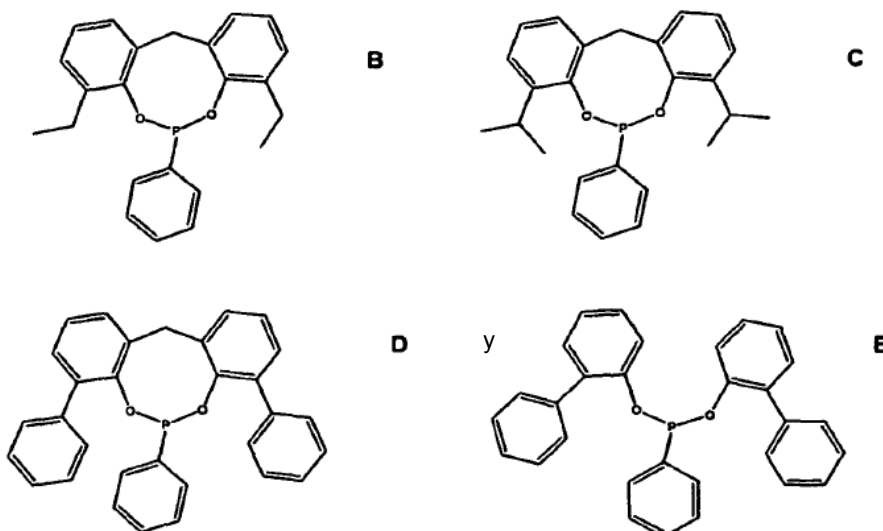
15 El término "que varía dentro del intervalo de", como se usa en la presente memoria, se entiende que significa que tanto el valor del parámetro del proceso antes del cambio y el valor del parámetro del proceso después del cambio están dentro del intervalo especificado. Por ejemplo, el porcentaje de normal-butiraldehído puede variar en respuesta a un cambio en la temperatura de 90°C a 102°C.

Lo que se entiende por la variación del porcentaje absoluto de normal-butiraldehído es lo siguiente. Si en una  
20 condición del proceso con la temperatura 1, la presión parcial del monóxido de carbono 1, y la relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio 1, el porcentaje de normal-butiraldehído es  $N_1$ , y en una condición del proceso con la temperatura 2, la presión parcial del monóxido de carbono 2, y la relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio 2, el porcentaje de normal-butiraldehído es  $N_2$ , entonces la variación del porcentaje absoluto de normal-butiraldehído es el valor absoluto de  $N_1 - N_2$ . Por ejemplo, si en el primer conjunto de condiciones del proceso, el porcentaje de normal-butiraldehído es 60 % ( $N_1 = 60$ ) y en el segundo  
25 conjunto de condiciones del proceso, el porcentaje de normal-butiraldehído es 70 % ( $N_2 = 70$ ), entonces la variación del porcentaje absoluto de normal-butiraldehído es el valor absoluto de  $N_1 - N_2$ , que es 10 %.

Se entiende que esta realización incluye los diversos aspectos de sustituyentes, valores "A", rodio, relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio, disolventes de hidroformilación, métodos para preparar los ligandos de fosfonito y las disoluciones del catalizador, olefinas, temperatura, presión, hidrógeno y monóxido de  
30 carbono, descritos anteriormente en cualquier combinación.

Otro aspecto de la presente invención es un proceso para preparar butiraldehído que comprende: poner en contacto propileno, hidrógeno y monóxido de carbono con una disolución del catalizador que comprende:

i. uno o más ligandos de fosfonito seleccionados de las fórmulas (B), (C), (D) y (E):



35 ii. rodio; y

iii un disolvente de hidroformilación

en donde la concentración de rodio en la disolución es 20 mg/litro a 300 mg/litro; la presión total es 4 bares absolutos a 36 bares absolutos; y en donde el porcentaje de normal-butiraldehído varía de 1 a 20 por ciento absoluto

en respuesta a un cambio en uno o más parámetros del proceso seleccionados de: temperatura que varía dentro del intervalo de 80°C a 120°C; presión parcial de monóxido de carbono que varía dentro del intervalo de 4 bares absolutos a 9 bares absolutos; y la relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio que varía dentro del intervalo de 30:1 a 60:1.

- 5 Se entiende que esta realización incluye los diversos aspectos de rodio, relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio, disolventes de hidroformilación, métodos para preparar los ligandos de fosfonito y disoluciones del catalizador, olefinas, temperatura, presión, hidrógeno y monóxido de carbono, descritos anteriormente en cualquier combinación.

10 Para llevar a cabo el proceso proporcionado por la presente invención se pueden usar cualquiera de los diseños o configuraciones de reactor de hidroformilación conocidos. Así, se puede usar un diseño de reactor de separación de vapor, gas burbujeado, como el que se describe en los ejemplos expuestos en este documento. En este modo de operación, el catalizador que se disuelve en un disolvente orgánico de alto punto de ebullición bajo presión no abandona la zona de reacción con el producto de aldehído que sale por la parte superior con los gases sin reaccionar. A continuación se enfrían los gases de cabeza en un separador de vapor/líquido para licuar el producto de aldehído y los gases se pueden reciclar al reactor. El producto líquido se deja hasta la presión atmosférica para su separación y purificación por técnicas convencionales. El proceso también se puede poner en práctica de una manera discontinua poniendo en contacto la olefina, el hidrógeno y el monóxido de carbono con el presente catalizador en un autoclave.

20 También es adecuado un diseño de reactor en donde se bombean el catalizador y el material de alimentación a un reactor y se permite que rebose producto de aldehído, es decir, un diseño de reactor con rebose de líquido. Por ejemplo, los productos de aldehído de alto punto de ebullición tales como aldehídos noalílicos se pueden preparar de una manera continua retirando el producto aldehído de la zona del reactor como un líquido en combinación con el catalizador. El producto de aldehído se puede separar del catalizador por medios convencionales tales como destilación o extracción, y entonces reciclar el catalizador al reactor. Los productos de aldehído solubles en agua, tales como los productos hidroxibutiraldehído obtenidos mediante la hidroformilación del alcohol alílico, se pueden separar del catalizador mediante técnicas de extracción. Para este proceso también es adecuado un diseño de reactor de lecho percolador. Será evidente para los expertos en la técnica que se pueden usar otros esquemas de reactor con esta invención.

30 Los ligandos de fosfonito de la presente invención se pueden sustituir por, o usar en combinación con, ligandos conocidos de fosfito y fosfina en un amplio intervalo de disoluciones del catalizador, usando rodio como el componente principal del catalizador. Las disoluciones del novedoso catalizador se pueden usar en una amplia variedad de procesos catalizados por metales de transición tales como, por ejemplo, hidroformilación, hidrogenación, isomerización, hidrocianación, hidrosilación, carbonilaciones, oxidaciones, acetoxilaciones, epoxidaciones, hidroaminación, dihidroxilación, ciclopropanación, telomerizaciones, activación del enlace hidrógeno carbono, metátesis de olefinas, dimerizaciones de olefinas, oligomerizaciones, polimerizaciones de olefinas, copolimerizaciones de monóxido de carbono-olefina, dimerización y oligomerización de butadieno, polimerización de butadieno, y otras reacciones de formación del enlace carbono-carbono tales como la reacción de Heck y las reacciones de acoplamiento de arenos. Las disoluciones del catalizador proporcionados por la presente invención son especialmente útiles para la hidroformilación de olefinas para producir aldehídos.

40 Las diversas realizaciones de la presente invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. Se debe entender, sin embargo, que la presente invención no está de ninguna manera restringida a tales ejemplos específicos.

### Ejemplos

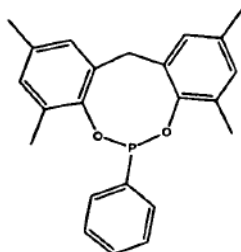
#### Síntesis del ligando de fosfonito

45 Se sintetizaron una serie de fosfonitos por reacción de fenildiclorofosfina o alquildiclorofosfina con los correspondientes bisfenoles metileno-sustituídos u otros fenoles orto-sustituídos en presencia de trietilamina. Todas las síntesis se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno.

50 Un proceso típico es el siguiente: se mezcló y agitó un bisfenol de metileno (20 mmol) con trietilamina (44 mmol) en una mezcla de disolventes (tolueno:ciclohexano 2:1). Se aplicó un baño de hielo para mantener la temperatura de reacción por debajo de 5°C. Luego se añadió lentamente una disolución de fenildiclorofosfina o alquildiclorofosfina (20 mmol) en tolueno (20 a 40 ml) a la mezcla de reacción. Después de la adición, la reacción se dejó que continuase a 5°C o menos durante 30 min. La temperatura se elevó entonces a temperatura ambiente durante 1 hora. La reacción se calentó a 50°C durante 6 a 10 horas después de que la completa desaparición del bisfenol de partida se mostrase por análisis de GC. Se formó el subproducto como un precipitado y se eliminó por filtración. La mezcla de reacción que contiene el ligando de fosfonito se lavó con agua (2x20 ml), disolución acuosa de KOH al 0,5 % (en algunos casos), y después se lavó con salmuera (2x20 ml). Después del lavado acuoso final, la fase acuosa se separó de la mezcla de reacción de fase orgánica que se secó con sulfato de sodio anhidro. Los disolventes se eliminaron a vacío por destilación o evaporación simple para producir los compuestos de fosfonito. En

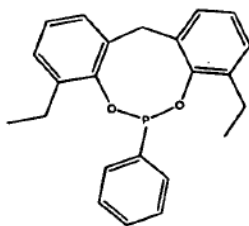
5 todos los casos, estos compuestos eran sólidos blancos o líquidos claros. Todos estos compuestos eran muy solubles en disolventes orgánicos comunes tales como éter dietílico, THF, tolueno, acetato de etilo, cloroformo, y otros. Los rendimientos de la reacción fueron normalmente mayores del 85 %. Cada ligando se purificó por recristalización (por ejemplo, en una mezcla de tolueno:heptano), destilación o cromatografía en columna. Los datos espectroscópicos y las estructuras químicas de estos compuestos se enumeran a continuación:

Ligando "A" (no forma parte de la invención):



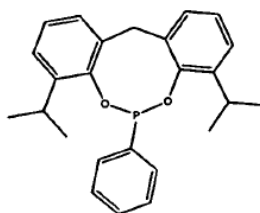
10 Metilen bis(4,6-dimetilfenil) fenilfosfonito, sólido blanco.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 162,14 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,2274 (s, 6H), 2,2640 (s, 6H), 3,3630 (d, 1H), 4,4629 (dd, 1H), 6,8496 (s, 2H), 7,0310 (s, 2H), 7,5814 - 7,5521 (m, 3H), 8,0411 - 8,0018 (m, 2H) ppm.

Ligando "B":



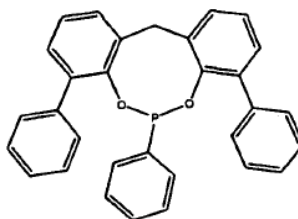
15 Metilen bis(6-etilfenil) fenilfosfonito, líquido claro.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 163,2891 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,2148 (m, 6H), 2,6610 (m, 4H), 3,4866 (d, 1H), 4,5448 (dd, 1H), 6,9865 - 7,0662 (m, 4H), 7,1266 - 7,1669 (m, 1H), 7,2273 - 7,2612 (m, 2H), 7,5287 - 7,6005 (m, 3H), 8,0021 - 8,0424 (m, 2H) ppm.

Ligando "C":



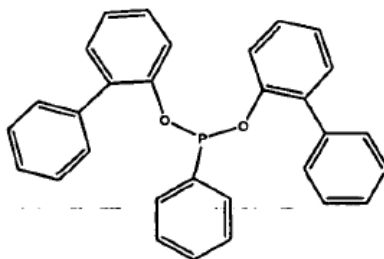
20 Metilen bis(6-iso-propilfenil) fenilfosfonito, líquido viscoso, cristalizado lentamente.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 163,8125 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,2057 (t, 12H), 3,2705 (h, 4H), 3,5105 (d, 1H), 4,5325 - 4,5738 (dd, 1H), 7,0337 - 7,0694 (m, 2H), 7,1189 - 7,1775 (m, 3H), 7,2242 - 7,2746 (m, 2H), 7,5750 - 7,6089 (m, 3H), 7,9871 - 8,0430 (m, 2H) ppm.

Ligando "D":



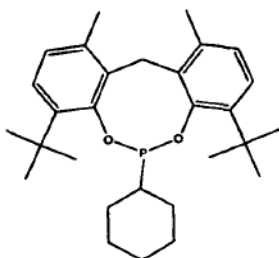
Metilen bis(6-fenilfenil) fenilfosfonito, cristales blancos.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 168,7176 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,6500 (d, 1H), 4,6176 - 4,6588 (dd, 1H), 6,9164 - 6,9594 (m, 2H), 7,1389 - 7,4970 (m, 19H) ppm.

Ligando "E":



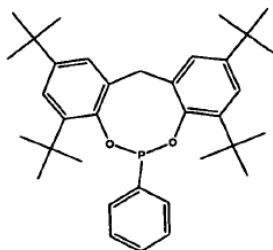
O,O-Di(2-fenilfenil) fenilfosfonito, cristales blancos.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 159.6737 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,2567 - 7,3546 (m, br.).

5 Ligando "F":



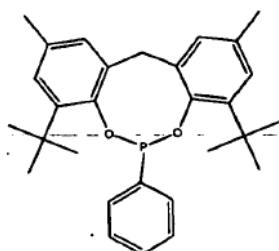
Metileno bis(4-metil-6-terc-butilfenil) ciclohexilfosfonito, cristales blancos.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 188,7388 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,3684 (m, 22H), 1,7082 - 1,8016 (m, 3H), 1,9298 - 1,9655 (m, 3H), 2,2733 - 2,3529 (m, 7H), 3,2587 (d, 1H), 4,2936 (dd, 1H), 6,9697 (s, 2H), 7,1108 (s, 2H) ppm.

10 Ligando "G":



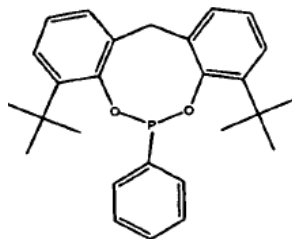
Metileno bis(4,6-di-terc-butilfenil) fenilfosfonito, cristales blancos.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 163,22 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,2561 (s, 18H), 1,3147 (s, 18H), 3,4921 (d, 1H), 4,5696 (dd, 1H), 7,2265 (d, 2H), 7,3653 (d, 2H), 7,5562 (m, 3H), 8,0517 (m, 2H) ppm.

15 Ligando "H":



Metileno bis(4-metil-6-terc-butilfenil) fenilfosfonito, cristales blancos.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 163,8728 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,2330 (s, 18H), 2,2972 (s, 6H), 3,4141 (d, 1H), 4,5007 - 4,5401 (dd, 1H), 6,9951 (d, 2H), 7,1631 (d, 2H), 7,5385 - 7,5500 (m, 3H), 8,0294 - 8,0688 (m, 2H) ppm.

Ligando "J"



Metilen bis (6-terc-butilfenil) fenilfosfonito, cristales blancos.  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 163,9346 ppm (s).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,2475 (s, 18H), 3.5302 (d, 1H), 4,5720 – 4,6046 (dd, 1H), 7,0374 (m, 2H) 7,2032 - 7,3543 (m, 4H), 7,5549 (m, 3H), 8,0678 ( m, 2H) ppm.

Hidroformilación de propileno

La hidroformilación de propileno para producir butiraldehídos se llevó a cabo en un reactor de separación de vapor consistente en un tubo de acero inoxidable dispuesto verticalmente con un diámetro interior de 2,5 cm y una longitud de 1,2 metros. El reactor estaba revestido por una camisa externa que estaba conectada a una máquina de aceite caliente. El reactor tenía un elemento de filtro soldado en el lado inferior cerca de la parte inferior del reactor para la entrada de reactivos gaseosos. El reactor contenía un termopar dispuesto axialmente con el reactor en su centro para la medición exacta de la temperatura de la mezcla de reacción de hidroformilación. La parte inferior del reactor tenía una conexión de tubería de alta presión que estaba conectada a una cruz. Una de las conexiones de la cruz permitía la adición de los reactivos no gaseosos, tales como 1-octeno o disolvente fresco, otra permitía la conexión de alta presión a una célula de presión diferencial (D/P, del inglés diferencia/pressure) que se usaba para medir el nivel del catalizador en el reactor, y la conexión inferior se usaba para drenar la disolución del catalizador al final de la prueba.

En la hidroformilación de propileno en el modo de operación de separación de vapor, la disolución o mezcla de reacción de hidroformilación que contiene el catalizador se rociaba bajo presión con los reactivos entrantes de propileno, hidrógeno y monóxido de carbono, así como cualquier alimentación inerte tal como nitrógeno. A medida que se formaba el butiraldehído en la disolución del catalizador, éste y los gases reactivos no reaccionados se eliminaban en forma de vapor desde la parte superior del reactor por una salida lateral. El vapor eliminado se enfriaba en un separador de alta presión donde condensaba el producto de butiraldehído junto con algo del propileno sin reaccionar. Los gases no condensados se expandían hasta la presión atmosférica a través de la válvula de control de presión. Estos gases pasaban a través de una serie de trampas de hielo seco en donde se recogían otros productos de aldehído. El producto procedente del separador de alta presión se combinaba con el de las trampas, y posteriormente se pesaba y se analizaba por técnicas de cromatografía estándar de fase líquido/gas (GLC, del inglés gas/liquid chromatography) para el determinar el peso neto y la relación normal/iso del producto de butiraldehído.

Las alimentaciones gaseosas del reactor se introducían al reactor a través de dos colectores de cilindro y reguladores de alta presión. El hidrógeno pasaba a través de un controlador de flujo másico, y luego a través de un lecho de catalizador comercialmente disponible DEOXO<sup>®</sup> (disponible de Engelhard Inc.) para eliminar cualquier contaminación de oxígeno. El monóxido de carbono pasaba a través de un lecho de eliminación de carbonilo de hierro (tal como se describe en el documento de patente de los EE.UU. de número 4.608.239), un lecho DEOXO<sup>®</sup> similar calentado a 125°C, y luego a través de un controlador de flujo másico. El nitrógeno se podría añadir a la mezcla de alimentación como un gas inerte. El nitrógeno, cuando se añadía, se dosificaba y luego se mezclaba con la alimentación de hidrógeno antes de que el hidrógeno llegara al lecho DEOXO<sup>®</sup>. El propileno se alimentaba al reactor desde los tanques de alimentación que estaban presurizados con hidrógeno, y se controlaba usando un medidor de flujo másico para líquidos. Todos los gases y el propileno se pasaban a través de un precalentador para asegurar la completa vaporización del propileno líquido antes de entrar en el reactor.

Ejemplo Comparativo 1

Este ejemplo ilustra una prueba de hidroformilación típica y el uso del Ligando "F" para la hidroformilación de propileno. Se preparó una disolución del catalizador bajo atmósfera de nitrógeno usando una carga de 7,5 mg de rodio (0,075 mmol, como 2-etilhexanoato de rodio); ligando "F" (metilen bis(4-metil-6-terc-butilfenil) ciclohexilfosfonito), 1,02 g, (2,25 mmol); 20 ml de normal-butiraldehído y 190 ml de ftalato de dioctilo. La mezcla se agitó bajo atmósfera de nitrógeno hasta que se obtuvo una disolución homogénea (se calentaba si era necesario). La mezcla se cargó en el reactor en la manera descrita anteriormente, y se selló el reactor. El control de la presión del reactor se fijó en 17,9 bares manométricos (260 psig) y la camisa externa de aceite en el reactor se calentó a 115°C. Se alimentaron hidrógeno, monóxido de carbono, nitrógeno, y propileno vapor a través de la frita en la base del reactor y se dejó que aumentase la presión en el reactor. Se alimentaron el hidrógeno y el monóxido de carbono (se estableció la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  para que fuese 1:1). al reactor a una velocidad de 6,8 litros/min, y la alimentación de

5 nitrógeno se fijó a 1,0 litros/min. El propileno se dosificó en forma de líquido vaporizado, y se alimentó a una velocidad de vapor de 1,89 litros/min (212 gramos/hora). La temperatura del aceite externo se modificó para mantener una temperatura interna del reactor de 115 °C. La unidad se operó durante 5 horas y se tomaron muestras cada hora. Se analizaron las muestras tomadas cada hora tal como se ha descrito anteriormente usando un método estándar de GC. Las tres últimas muestras se usaron para determinar la relación N/I y la actividad del catalizador. La velocidad de producción del butiraldehído para las últimas tres horas se promedió en 45,5 g/hora para una actividad del catalizador de 6,06 kilogramos de butiraldehído/gramo de rodio horas. La relación de producto N/I era 1,56, ó 60,9 % de n-butiraldehído. Las condiciones del proceso, la relación N/I del producto de aldehído, y la actividad del catalizador se muestran en la Tabla 1.

#### 10 Ejemplos comparativos 2-9

15 Se llevaron a cabo experimentos de hidroformilación en la manera del Ejemplo Comparativo 1, usando una variedad de condiciones de reacción y de ligandos. Los resultados de estos experimentos se tabulan en la Tabla 1 que muestra el valor  $A_{TOT}$  para cada ligando, la cantidad de ligando en gramos, la relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio, la temperatura del reactor en °C, la presión parcial del monóxido de carbono, la relación de normal- a iso-butiraldehído, el porcentaje en peso de normal-butiraldehído, y la actividad. Todas las pruebas se hicieron con una presión total del gas de síntesis de 12,5 bares manométricos. Todos los Ejemplos Comparativos usaron 7,5 mg de rodio excepto en el Ejemplo Comparativo 7 que se usó 3,75 mg de rodio. Todos las reacciones se llevaron a cabo usando ftalato de dioctilo como disolvente de hidroformilación, excepto en el Ejemplo Comparativo 9 que usaba alcohol de éster TEXANOL<sup>®</sup> (disponible de Eastman Chemical Company), 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato. La actividad se determina como kilogramos de butiraldehído producido por gramo de rodio por hora.

TABLA 1 – EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 – 9

Ejemplo N°	Ligando	$A_{TOT}$ (Kcal/mol)	Ligando (g)	[L]/[Rh]	Temp (°C)	CO (Bares manométricos)	Relación N/I	% N	Actividad
1	F	12,0	1,02	30	115	6,3	1,56	60,9	6,06
2	F	12,0	2,04	60	105	6,3	2,05	67,2	4,09
3	G	12,5	1,19	30	115	6,3	1,47	59,5	14,54
4	G	12,5	1,38	60	105	4,2	1,60	61,5	19,62
5	H	12,5	1,00	30	115	6,3	1,40	58,3	16,18
6	H	12,5	2,00	60	105	4,2	1,53	60,5	20,85
7	H	12,5	2,00	120	85	4,2	2,03	67,0	25,93
8	J	12,5	0,94	30	115	6,3	1,33	57,1	16,34
9	J	12,5	0,94	30	85	6,3	1,86	65,0	8,75

#### Ejemplos 1 -23

25 Se llevaron a cabo experimentos de hidroformilación en la manera del Ejemplo Comparativo 1, usando una variedad de condiciones de reacción y de ligandos. Los resultados de estos experimentos se tabulan en la Tabla 2 que muestra el valor  $A_{TOT}$  para cada ligando, la cantidad de ligando en gramos, la relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio, la temperatura del reactor en °C, la presión parcial del monóxido de carbono, la relación de normal- a iso-butiraldehído, el porcentaje de normal-butiraldehído, y la actividad. Todas las pruebas se hicieron con una presión total del gas de síntesis de 12,5 bares manométricas. Todas las reacciones, cuando se llevaron a cabo, usaron ftalato de dioctilo como disolvente de hidroformilación, excepto en los Ejemplos 14-21, que usaron alcohol de éster TEXANOL<sup>®</sup> (TEXANOL<sup>®</sup> es una marca registrada de Eastman Chemical Company), 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato. La actividad se determina como kilogramos de butiraldehídos producidos por gramo de rodio por hora.

TABLA 2 - EJEMPLOS 1 - 23

Ejemplo N°	Ligando	A <sub>TOT</sub> (Kcal/mol)	Ligando (g)	[L]/[Rh]	Temp (°C)	CO (Bares manométricos)	Relación N/I	% N	Actividad
1	A*	6,2	0,82	30	115	6,3	2,9	74,4	2,95
2	A*	6,2	1,64	60	105	4,2	4,7	82,5	0,82
3	B	6,2	0,81	30	115	6,3	2,10	67,7	7,95
4	B	6,2	1,62	60	105	4,2	3,80	79,2	3,23
5	B	6,2	1,62	60	95	4,2	3,46	77,6	1,83
6	C	7,0	0,87	30	115	6,3	2,15	68,3	6,68
7	C	7,0	0,87	30	95	6,3	2,59	72,1	4,35
8	C	7,0	0,87	30	95	4,2	3,52	77,9	15,15
9	C	7,0	1,74	60	105	4,2	4,04	80,2	4,72
10	C	7,0	1,74	60	95	6,3	3,35	77,0	2,37
11	D	8,1	1,03	30	115	6,3	1,81	64,4	6,86
12	D	8,1	2,06	60	105	4,2	3,10	75,6	3,31
13	D	8,1	2,06	60	95	4,2	3,37	77,1	2,42
14	D	8,1	0,52	15	95	6,3	1,62	61,8	15,90
15	D	8,1	1,03	30	115	6,3	1,73	63,4	12,54
16	D	8,1	1,03	30	95	6,3	2,25	69,2	6,60
17	D	8,1	1,03	30	95	4,2	2,70	73,0	6,97
18	D	8,1	1,03	30	85	6,3	2,50	71,4	3,12
19	D	8,1	1,03	30	95	5,3	2,48	71,3	6,29
20	D	8,1	2,06	60	95	6,3	2,67	72,8	4,03
21	D	8,1	2,06	60	95	4,2	3,24	76,4	4,18
22	E	8,1	1,00	30	115	6,3	1,95	66,1	10,26
23	E	8,1	2,00	60	95	4,2	3,4	77,3	1,2

(\*) No forma parte de la invención

Los Ejemplos Comparativos de la Tabla 1 muestran que la relación normal- a iso-butiraldehído (N/I) variaba de 1,33 a 2,05 con una variación correspondiente en porcentaje en peso de normal-butiraldehído de 10,1 %. La variación se consiguió cambiando la estructura del ligando, la relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio, la temperatura, y las presiones parciales del hidrógeno y del monóxido de carbono en el gas de síntesis. Los Ejemplos en la Tabla 2 representan la presente invención y muestran que la relación de normal- a iso-butiraldehído (N/I) variaba de 1,62 a 4,7 con una variación correspondiente en porcentaje en peso de normal-butiraldehído de 61,8 % a 82,5 % lo que se corresponde con un cambio global en el porcentaje en peso de normal-butiraldehído de 20,7 %. La variación se consiguió cambiando la estructura del ligando, la relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio, la temperatura, y las presiones parciales del hidrógeno y del monóxido de carbono en el gas de síntesis. La Tabla 3 presenta los cambios en el porcentaje en peso de normal-butiraldehído para diversos ligandos, en donde se llevó a cabo un experimento a una relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio de 30, una temperatura de 115°C, y una presión parcial de monóxido de carbono de 4,2 bares manométricos, y el otro experimento se llevó a cabo a una relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio de 60, una temperatura de 105°C, y una presión parcial de monóxido de carbono de 6,3 bares manométricos. El Ejemplo 23 se llevó a cabo a una relación de moles gramo de ligando a átomos gramo de rodio de 60, una temperatura de 95°C, y

una presión parcial de monóxido de carbono de 4,2 bares manométricos.

TABLA 3 – VARIACIÓN EN EL PORCENTAJE DE NORMAL-BUTIRALDEHIDO

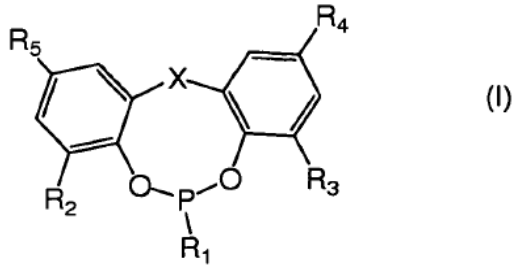
Ligando	Ejemplos	$\Delta\% N$
G	Ejemplos Comparativos 3, 4	2,0
H	Ejemplos Comparativos 5, 6	2,2
A*	Ejemplos 1,2	8,1
B	Ejemplos 3, 4	11,5
C	Ejemplos 6, 9	11,9
D	Ejemplos 11, 12	11,2
E	Ejemplos 22, 23	11,2
(*) No forma parte de la invención		



**REIVINDICACIONES**

1.- Una disolución del catalizador que comprende:

i. uno o más ligandos de fosfonito con la fórmula general (I):



5 en donde:

R<sub>1</sub> es un grupo fenilo;

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se seleccionan independientemente de grupos etilo, isopropilo, y fenilo;

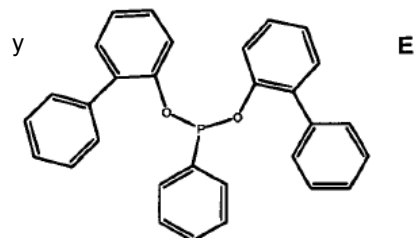
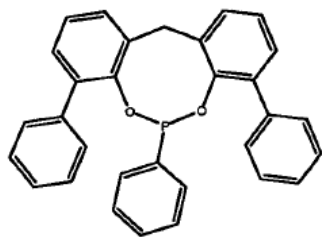
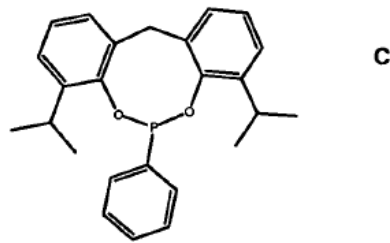
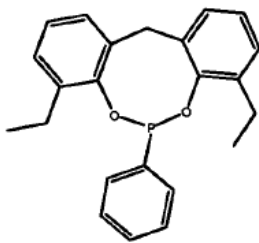
R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupo metilo; y

X está opcionalmente presente como un grupo metileno.

10 ii. rodio; y

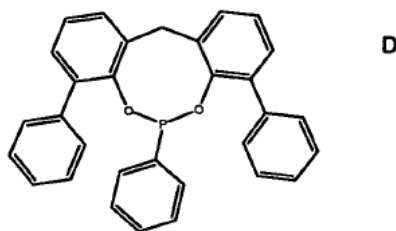
iii. un disolvente de hidroformilación.

2. La disolución del catalizador según la Reivindicación 1, en donde el único o más ligandos de fosfonito comprende un ligando de fosfonito seleccionado de las fórmulas (B), (C), (D) y (E):



15

3. La disolución del catalizador según la Reivindicación 2, en donde el único o más ligandos de fosfonito comprende ligandos de fosfonito con la fórmula (D):

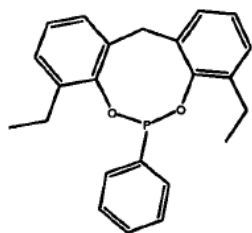


4. La disolución del catalizador según la Reivindicación 1, en donde el disolvente hidroformilación comprende alcanos, cicloalcanos, alquenos, cicloalquenos, compuestos aromáticos carbocíclicos, ésteres, cetonas, acetales, éteres, o mezclas de los mismos.

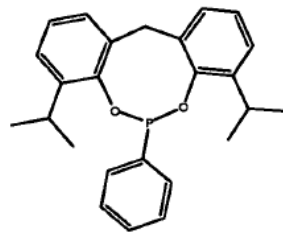
5 La disolución del catalizador según la Reivindicación 1, en donde la concentración de rodio es 20 mg/litro a 300 mg/litro; y la relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio es 1:1 a 100:1.

6. Una disolución del catalizador como se reivindica en la Reivindicación 1, que consiste en:

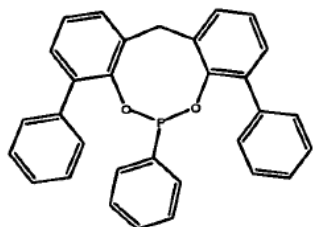
i. uno o más ligandos de fosfonito seleccionados de las fórmulas (B), (C), (D) y (E):



B

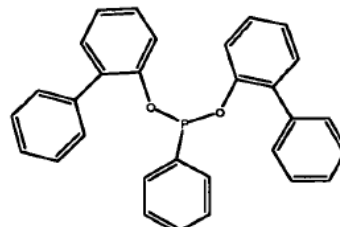


C



D

y



E

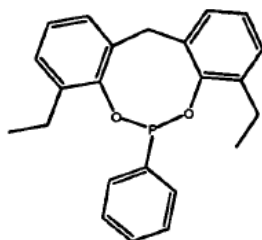
ii. rodio; y

10 iii. un disolvente de hidroformilación.

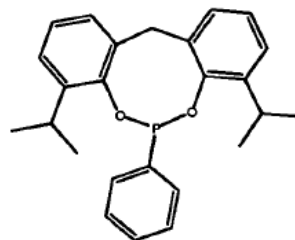
7. Un proceso para preparar butiraldehído que comprende: poner en contacto propileno, hidrógeno y monóxido de carbono con una disolución del catalizador como se reivindica en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6.

8. Un proceso según la Reivindicación 7, que comprende: poner en contacto propileno, hidrógeno y monóxido de carbono con una disolución del catalizador que comprende:

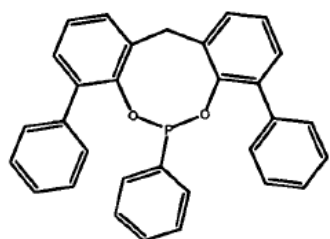
15 i. uno o más ligandos de fosfonito seleccionados de las fórmulas (B), (C), (D) y (E):



B

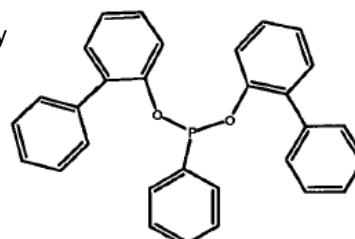


C



D

y



E

ii. rodio; y

iii un disolvente de hidroformilación

en donde la concentración de rodio en la disolución es 20 mg/litro a 300 mg/litro; la presión total es 4 bares absolutos a 36 bares absolutos; y en donde el porcentaje de normal-butiraldehído varía de 1 a 20 por ciento absoluto en respuesta a un cambio en uno o más parámetros del proceso seleccionados de

5 temperatura que varía dentro del intervalo de 80°C a 120°C,

presión parcial del monóxido de carbono que varía dentro del intervalo de 4 bares absolutos a 9 bares absolutos; y

relación de moles gramo de ligando de fosfonito a átomos gramo de rodio que varía dentro del intervalo de 30:1 a 60:1.