(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 446 722**

(51) Int. CI.:

C07C 45/50 (2006.01)
C07C 47/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10795580 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2516372**

(54) Título: **Control de la relación aldehído normal:isoaldehído en un proceso de hidroformilación de ligando mixto mediante el control de la presión parcial del gas de síntesis**

(30) Prioridad:

22.12.2009 US 289115 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2014

(73) Titular/es:

DOW TECHNOLOGY INVESTMENTS LLC (100.0%)
2020 Dow Center
Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

EISENSCHMID, THOMAS C.;
SAWREY, JEFFREY S.;
MILLER, GLENN A. y
BRAMMER, MICHAEL A.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Control de la relación aldehído normal:isoaldehído en un proceso de hidroformilación de ligando mixto mediante el control de la presión parcial del gas de síntesis

Campo de la invención

Esta invención se refiere a procesos de hidroformilación. En un aspecto, la invención se refiere a controlar la relación del isómero de cadena lineal a isómero de cadena ramificada de un proceso de hidroformilación que utiliza un metal de transición, por ejemplo rodio, como catalizador mientras que en otro aspecto, la invención se refiere a tal proceso en el que el metal se solubiliza usando una mezcla de dos ligandos de fosfito. En todavía otro aspecto, la invención controla la relación del isómero de cadena línea al isómero de cadena ramificada del producto aldehído sin destrucción de los ligandos mediante el control de la presión parcial del gas de síntesis del proceso.

Antecedentes de la invención

El índice variable de normal (o sea de cadena lineal) a iso (o sea de cadena ramificada) (VNI) del proceso de hidroformilación usa una mezcla de dos ligandos de fosfito para permitir una selectividad ajustable en la mezcla de producto normal:isoaldehído. En particular el sistema de catálisis de tres componentes usa un metal de transición, típicamente rodio (Rh), un ligando de organopolifosfito, típicamente un ligando de organobisfosfito (obpl), y un ligando de organomonofosfito (ompl) en donde la relación molar del ligando de organofosfito al rodio (ompl:Rh) se mantiene típicamente en exceso de cinco a 1 (>5:1) y la relación molar del ligando de organobisfosfito a rodio (obpl:Rh) se controla entre 0 y 1:1 para controlar la N:I en el intervalo que se obtendría basado solamente en una relación molar ompl:Rh (típicamente entre 1 y 5) a la obtenida para una relación molar obpl:Rh (tipicamente entre 20 y 40 para el propileno). El método convencional de controlar N:I es controlar la relación del ligando de organobisfosfito a rodio. En particular el método para bajar N:I es bajar la concentración del ligando organobisfosfito por medio de la descomposición natural del ligando por oxidación e hidrólisis. La dificultad con este método, sin embargo, es que es lento, es decir la descomposición natural del ligando de organobisfosfito se lleva tiempo. Se sabe cómo aumentar la velocidad de la descomposición natural del ligando de organobisfosfito pero este método aumenta el gasto del proceso. Es de interés un método para controlar N:I sin descomponer el caro ligando de organobisfosfito.

Breve resumen de la invención

La invención es un método para controlar un proceso de hidroformilación (tal como el que se describe en el documento de patente internacional WO 2008/115740 A1) para producir aldehídos normales (N) e iso (I) en una relación N:I, el proceso comprende poner en contacto un compuesto insaturado olefínico con el gas de síntesis (también conocido como singas, o sea monóxido de carbono e hidrógeno) y un catalizador que comprende un metal de transición, preferiblemente rodio, y un organopolifosfito, preferiblemente un organobisfosfito, y un ligando de organomonofosfito, el contactado se conduce en condiciones de hidroformilación que comprenden una presión parcial de monóxido de carbono, el método comprende aumentar la presión parcial del gas de síntesis para disminuir la relación N:I o disminuir la presión parcial del gas de síntesis para aumentar la relación N:I.

Se proporciona un proceso mejorado para controlar un proceso de hidroformilación para producir aldehído normal (N) e isoaldehído (I) en una relación N:I, el proceso comprende poner en contacto un compuesto insaturado olefínico con el gas de síntesis y un catalizador que comprende un metal de transición, preferiblemente rodio, y un organopolifosfito, preferiblemente un organobisfosfito, y un ligando de organomonofosfito, el contactado se conduce en una zona de reacción y en condiciones de hidroformilación, la mejora comprende alimentar el gas de síntesis a una zona de reacción a una velocidad constante. Los procesos de hidroformilación actuales alimentan el gas de síntesis a una velocidad variable, o sea, el gas de síntesis se lleva a la zona de reacción en respuesta a las fluctuaciones en la presión parcial del gas de síntesis en la zona de reacción.

Descripción detallada de la realización preferida

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos se refieren a la tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A menos que se afirme lo contrario, implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son corrientes en la fecha de presentación de esta descripción.

Todos los porcentajes, cantidades preferidas o medidas, intervalos o puntos finales son inclusivos, esto es, "hasta10" incluye 10. "Al menos" es equivalente a "mayor que o igual a", y "a lo sumo" es, así, equivalente a "a menos que o igual a". Los números son aproximados a menos que se especifique de otra manera. Todos los intervalos de un parámetro descritos como "al menos", "mayor que", "mayor que o igual a" o similarmente, para un parámetro descrito como "a lo sumo", "hasta", "menos que", "menos que o igual a" o similarmente son intervalos preferidos independientemente del grado relativo de preferencia indicado para cada parámetro. Así un intervalo que tiene un límite más bajo ventajoso combinado con un límite superior más preferido es preferido para la práctica de esta invención. El término "ventajoso" se usa para denotar un grado de preferencia más que el requerido, pero

menos de lo que se denota por el término "preferiblemente". Los intervalos numéricos se proporcionan dentro de esta exposición para, entre otras cosas, la cantidad relativa por ejemplo, la cantidad relativa de los reactivos y las condiciones del proceso.

El proceso de hidroformilación, sus reactivos, condiciones y equipo, son bien conocidos y descritos en, entre otras referencias, los documentos de patente de los Estados Unidos USP 4.169.861, 5.741.945, 6.153.800 y 7.615.645, documento de patente europea EP 0 590 613 A2 y documento de patente internacional WO 2008/115740 A1. Típicamente, un compuesto insaturado olefínico, por ejemplo propileno, se alimenta con gas de síntesis, o sea, monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), junto con un catalizador de tres componentes que comprende un metal de transición, preferiblemente rodio, y un organopolifosfito, preferiblemente un organobisfosfito, y un ligando de organomonofosfito, el contactado se conduce en condiciones de hidroformilación en un sistema de multireactor acoplados en serie, o sea, el producto de la primera zona de reacción se alimenta como la entrada para la siguiente zona de reacción. Las técnicas de procesado pueden corresponderse con cualquiera de las técnicas de procesado empleadas en los procesos de hidroformilación convencionales. Por ejemplo, los procesos pueden ser llevados a cabo en estado líquido o en estado gaseoso y en un modo continuo o semicontinuo o en forma de lotes y envuelve una operación de reciclado líquido y/o reciclado gas o una combinación de tales sistemas según se desee. Igualmente, la manera u orden de adicción de los ingredientes de la reacción, catalizador y disolvente tampoco son críticos y pueden llevarse a cabo en cualquier modo convencional.

Los compuestos olefínicos insaturados adecuados para el proceso de esta invención son aquellos que son capaces de participar en un proceso de hidroformilación para producir el correspondiente producto(s) de aldehído(s) y que son capaces de ser separados de la corriente de producto de líquido crudo de hidroformilación vía vaporización. Para los propósitos de esta invención, una "olefina" se define como un compuesto orgánico alifático que contiene al menos átomos de carbono e hidrógeno y que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono (C=C). Preferiblemente, la olefina contiene uno o dos enlaces dobles carbono-carbono, más preferiblemente, un enlace doble carbono-carbono. El (los) doble(s) enlace(s) puede(n) estar localizado(s) en una posición terminal a lo largo de la cadena carbonada (alfa olefina) o en una posición interna a lo largo de la cadena (olefina interna). Opcionalmente, la olefina puede comprender elementos diferentes de carbono e hidrógeno incluyendo, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, y halógenos, preferiblemente, cloro y bromo. La olefina puede también ser sustituida con sustituyentes funcionales que incluyen, por ejemplo, hidroxi, alcoxi, alquilo y sustituyentes de cicloalquilo. Preferiblemente, la olefina utilizada en el proceso de esta invención comprende una olefina sustituida o no sustituida que tiene un total de 3 a 10 átomos de carbono. Olefinas ilustrativas adecuadas para el proceso de esta invención incluye isómeros de las siguientes monoolefinas de buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno y deceno, con ejemplos específicos no limitantes que incluyen 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, y 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno ,y similarmente, para hepteno, octeno, noneno, y deceno. Otros ejemplos de olefinas adecuadas incluyen 2-metilpropeno (isobutileno), 2-metilbuteno, ciclohexeno, butadieno, isopreno, 2-etil-1-hexeno, estireno, 4-metil estireno, 4-isopropil estireno, 4-terc-butil estireno, alfa-metil estireno, 3-fenil-1-propeno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno; así como alquenoles, por ejemplo, pentenoles; alquenales, por ejemplo, pentenales; tales especies incluyen el alcohol alílico, butirato de alilo, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, acetato de vinilo, acetato de alilo, acetato de 3-butenilo, propionato de vinilo, propionato de alilo, metacrilato de metilo, vinil etil éter, vinil metil éter, alil etil éter, 3-butenonitrilo, 5-hexenamida, y diciclopentadieno. La olefina puede también ser una mezcla de olefinas de similar o diferentes pesos moleculares o estructuras (opcionalmente con inertes tal como los correspondientes alcanos saturados).

Preferiblemente, la corriente de olefina usada en el proceso de esta invención comprende una mezcla isómera del refinado 1 de C4 o del refinado II de C4 que comprende buteno-1, buteno-2, isobutileno, butano, y opcionalmente, butadieno. La corriente del refinado I de C4 comprende del 15 al 50 por ciento de isobutileno y del 40 al 85 por ciento de butenos normales, en peso, cualquier resto hasta el 100 por ciento comprende principalmente n-butano e isobutano. Los butenos normales son generalmente una mezcla de buteno-1 y buteno-2 (formas cis y trans). Las proporciones relativas de los componentes de la corriente dependen de la composición del petróleo de alimentación, las condiciones empleadas en las operaciones del craqueo de vapor o craqueo catalítico, y en las etapas siguientes del proceso, del cual se deriva la corriente de C4. La corriente del refinado II de C4 comprende de 15 a 55 por ciento de 1-buteno, de 5 a 15 por ciento de 2-buteno (5 a 35 por ciento de trans-2-buteno), de 0,5 a 5 por ciento de isobutileno, y de 1 a 40 por ciento de butano, en volumen. Más preferiblemente la corriente de olefina comprende propileno o mezclas de propileno y propano y otros inertes.

Hidrógeno y monóxido de carbono son también requeridos para la etapa de hidroformilación de esta invención. Estos gases pueden obtenerse de cualquier fuente disponible que incluye craqueo de petróleo y operaciones de refino. Mezclas de gas de síntesis son preferiblemente empleadas. La relación molar de H_2:CO de hidrógeno gaseoso a monóxido de carbono puede variar, preferiblemente de 1:10 a 100:1, lo más preferido la relación molar de H_2:CO es de1:10 a 10:1, y aún más preferiblemente, de 2:1 a 1:2. Los gases son generalmente cuantificados por sus presiones parciales en el reactor basados en su fracción molar en la fase de gas (como se mide por cromatografía gaseosa) y la presión total usando la ley de Dalton. Como se usa en el contexto de esta invención, la "presión parcial del gas de síntesis" es la suma de las presiones parciales de CO y la presión parcial de H_2.

Metales adecuados que forman el catalizador de complejo de metal de transición-ligando incluyen los metales del grupo VIII seleccionados de rodio (Rh), cobalto (Co), iridio (Ir), rutenio (Ru), hierro (Fe), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), osmio (Os) y mezclas de dos o más de estos metales, siendo los metales más preferidos rodio, cobalto,

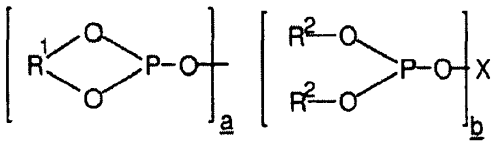
iridio y rutenio, más preferiblemente rodio, cobalto y rutenio, y el más preferido, rodio. Otros metales permitidos incluyen metales seleccionados del grupo VIB seleccionados de cromio (Cr), molibdeno (Mo), wolframio (W), y mezclas de dos o más de estos metales. Mezclas de metales de los grupos VIB y VII pueden también usarse en esta invención.

"Complejo" significa un compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas ricas en electrones o átomos ricos en electrones (o sea, el ligando) con una o más moléculas pobres en electrones o átomos pobres en electrones (o sea el metal de transición). Por ejemplo, el ligando de organomonofosfito usado en la práctica de la invención posee un átomo donador fósforo (III) que tiene un par de electrones no compartidos, que es capaz de formar un enlace covalente coordinado con el metal. El ligando de organopolifosfito usado en la práctica de esta invención posee dos o más átomos donadores de fósforo (III), cada uno tiene un par de electrones no compartidos, cada uno de los cuales es capaz de formar un enlace covalente coordinado independientemente o posiblemente en concierto (por ejemplo vía quelación) con el metal de transición. El monóxido de carbono también puede estar presente y acomplejado con el metal de transición. La última composición del complejo catalizador puede también contener un ligando adicional, por ejemplo, hidrógeno o un anión que satisfaga los lugares de coordinación o carga nuclear del metal. Ligandos ilustrativos adicionales incluyen, por ejemplo, un halógeno (Cl, Br, I), alquilo, arilo, arilo sustituido, acilo, CF_3, C_2F_5, CN, $(R)_2PO$ y $RP(O)(OH)O$ (en donde cada R es igual o diferente y es un radical de hidrocarburo sustituido o no sustituido, por ejemplo, alquilo o arilo), acetato, acetilacetonato, SO_4, PF_4, PF_6, NO_2, NO_3, CH_3O, $CH_2=CHCH_2$, $CH_3CH=CHCH_2$, C_2H_5CN, CH_3CN, NH_3, piridina, $(C_2H_5)_3N$, mono-olefina, diolefina y triolefina y tetrahidrofurano.

El número de lugares de coordinación disponibles en el metal de transición es bien conocido en la técnica y depende del metal de transición particular seleccionado. Las especies catalíticas pueden comprender una mezcla de complejo catalítico en sus formas monomérica, dimérica o de nuclearidad mayor, que preferiblemente están caracterizadas por al menos una molécula que contiene un organofósforo acomplejada con una molécula de metal, por ejemplo, rodio. Por ejemplo, las especies catalíticas del catalizador preferido empleado en la reacción de hidroformilación pueden estar acomplejadas con monóxido de carbono e hidrógeno además de con otro ligando de organopolifosfito o ligando de organomonofosfito.

El ligando de organopolifosfito ampliamente comprende una pluralidad de grupos fosfito, cada uno de los cuales contienen un átomo de fósforo trivalente unido a tres radicales de hidrocarbiloxi. Los radicales de hidrocarbiloxi que unen y puentean dos grupos fosfito son más propiamente referidos como "radicales divalentes de hidrocarbildioxi". Estos radicales puente no están limitados a ninguna especie de hidrocarbilo particular. Por otra parte, con los radicales de hidrocarbiloxi que están colgando del átomo de fósforo y que no puentean los dos grupos fosfito (o sea, terminales, no-formadores de puente), se requiere que cada uno consista esencialmente en un radical ariloxi. "Ariloxi" ampliamente se refiere a cada uno de los dos tipos de radicales ariloxi: (1) un radical arilo monovalente unido a una unión éter única, como en -O-arilo, donde el grupo arilo comprende un anillo aromático único o anillos aromáticos múltiples que están fusionados juntos, directamente unidos, o indirectamente unidos (tales que los grupos aromáticos diferentes están unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno), o (2) un radical arileno divalente unido a dos uniones éter, como en -O-arileno-O- o -O-arileno-arileno-O-, en donde el grupo arileno comprende un radical de hidrocarburo divalente que tiene un anillo aromático único o anillos aromáticos múltiples que están fusionados juntos, directamente unidos, o indirectamente unidos (tal que los grupos aromáticos diferentes están unidos a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los grupos ariloxi preferidos contienen un anillo aromático o de 2 a 4 anillos aromáticos unidos o fusionados, que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, fenoxi, naftoxi, o bifenoxi, así como radicales arilenodioxi, tal como, fenilenodioxi, naftilenodioxi, y bifenilenodioxi. Cualquiera de estos radicales y grupos pueden estar sustituidos o no sustituidos.

Los ligandos de organopolifosfito preferidos comprenden dos, tres o mayor número de grupos fosfito. Pueden emplearse mezclas de tales ligandos si se desea. Se prefieren organopolpolifosfitos aquirales. Organopolifosfitos representativos incluyen aquellos de la fórmula (I):

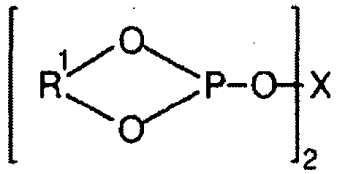


(I)

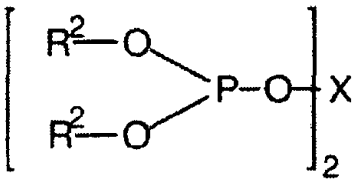
en donde X representa un radical puente orgánico n-valente sustituido o no sustituido que contiene de 2 a 40 átomos de carbono, cada R^1 es igual o diferente y representa un radical arileno divalente que contiene de 6 a 40 átomos de carbono, preferiblemente, de 6 a 20 átomos de carbono; cada R^2 es igual o diferente y representa un radical arilo monovalente sustituido o no sustituido de 6 a 24 átomos de carbono; a y b pueden ser iguales o diferentes y cada uno tiene un valor de 0 a 6, con la condición de que la suma de a+b es de 2 a 6 y n es igual a a+b. Cuando a tiene un valor de 2 o más, cada radical R^1 puede ser igual o diferente, y cuando b tiene un valor de 1 o más, cada radical R^2 puede ser igual o diferente.

Radicales puente de hidrocarburo n-valentes (preferiblemente divalentes) representativos representados por X incluyen tanto radicales acíclicos como radicales aromáticos, tales como alquileno, alquileno-Qm-alquileno, cicloalquileno, arileno, bisarileno, arileno-alquileno, y arileno-$(CH_2)_y$-Q-$(CH_2)_y$-arileno, en donde cada y es igual o diferente y es un valor de 0 o 1. Q representa un grupo puente divalente seleccionado de -$C(R^3)_2$-, -O-, -S-, -NR^4-, -$Si(R^5)_2$- y -CO-, en donde cada R^3 es igual o diferente y representa hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, fenilo, tolilo, y anisilo, R^4 representa hidrógeno o un radical de hidrocarburo monovalente sustituido o no sustituido, por ejemplo, un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; cada R^5 es igual o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo, preferiblemente, un radical alquilo C_{1-10}, y m tiene un valor de 0 o 1. Los radicales acíclicos más preferidos representados por X anteriormente son radicales alquileno divalentes mientras que los radicales aromáticos más preferidos representados por X son arilenos divalentes y radicales bisarilenos, tales como los divulgados más completamente, por ejemplo, en los documentos de patente de los Estados Unidos USP 4.769.498; 4.774.361; 4.885.401; 5.179.055; 5.113.022; 5.202.297; 5.235.113; 5.264.616; 5.364.950; 5.874.640; 5.892.119; 6.090.987; y 6.294.700.

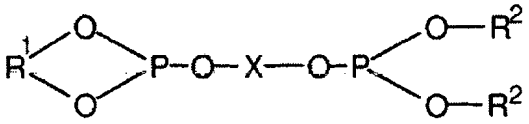
Organopolifosfitos preferidos ilustrativos incluyen bisfosfitos tales como aquellos de la fórmulas (II) a (IV):



(II)



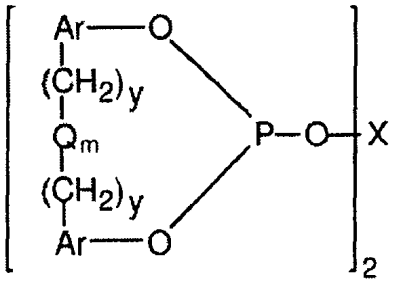
(III)



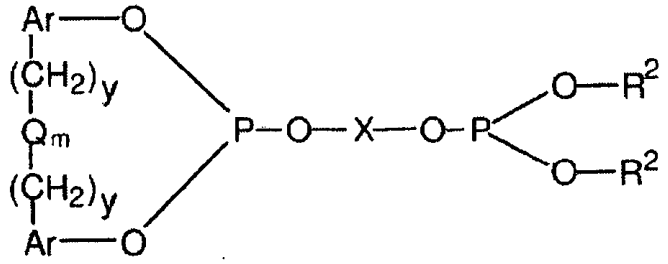
(IV)

en donde R^1, R^2 y X de las fórmulas (II) a (IV) son iguales a como se definió anteriormente para la fórmula (I). La X preferida representa un radical de hidrocarburo divalente seleccionado de alquileno, arileno, arileno-alquileno-arileno, y bisarileno; R^1 representa un radical de hidrocarburo divalente seleccionado de arileno, arileno-alquileno-arileno, y bisarileno; y cada radical R^2 representa un radical arilo monovalente. Los ligandos organopolifosfito de dichas fórmulas (II) a (IV) pueden encontrarse divulgados en, por ejemplo, los documentos de patente de los Estados Unidos USP 4.668.651; 4.748.261; 4.769.498; 4.774.361; 4.885.401; 5.113.022; 5.179.055; 5.202.297; 5.235.113; 5.254.741; 5.264.616; 5.312.996 y 5.364.950.

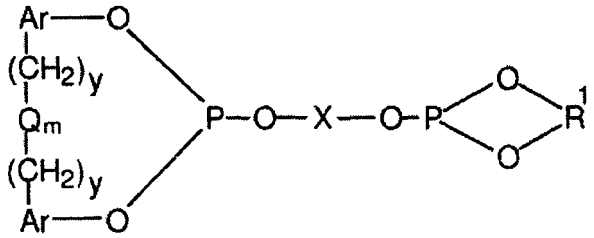
Clases representativas más preferidas de organobisfosfitos son aquellos de las fórmulas (V) a (VII).



(V)



(VI)



(VII)

en los que Q, R^1, R^2, X, m, e y son como se definieron anteriormente, y cada Ar es igual o diferente y representa un radical arilo divalente sustituido o no sustituido. Más preferiblemente, X representa un radical arilo divalente $-(CH_2)_y-(Q)_m-(CH_2)_y$-arilo en donde cada y individualmente tiene un valor de 0 o 1; m tiene un valor de 0 o 1 y Q es -O-, -S- o $-C(R^3)_2$ donde cada R^3 es lo mismo o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo C_{1-10}, preferiblemente, metilo. Más preferiblemente, cada radical arilo de los grupos definidos anteriormente AR, X, R^1 y R^2 de las fórmulas (V) a (VII) pueden contener de 6 a 18 átomos de carbono y los radicales pueden ser iguales o diferentes, mientras que los radicales alquileno preferidos de X pueden contener de 2 a 18 átomos de carbono. Además, preferiblemente los radicales Ar divalentes y los radicales arilo divalentes de X de las fórmulas precedentes son radicales fenileno en los que el grupo puente representado por $-(CH_2)_y-(Q)_m-(CH_2)_y-$ está unido a los radicales fenileno en las posiciones que son orto a los átomos de oxígeno de las fórmulas que conectan los radicales fenileno a su átomo de fósforo. Cualquier radical sustituyente cuando está presente en tales radicales fenileno está preferiblemente unido en las posiciones para y/o orto de los radicales fenileno en relación al átomo de oxígeno que enlaza el radical fenileno sustituido dado a su átomo de fosforo.

Más aún, si se desea, cualquier organopolifosfito dado en las fórmulas anteriores (I) a (VII) puede ser un fosfito iónico, esto es, puede contener uno o más restos iónicos seleccionados del grupo que consiste en $-SO_3M$, en donde M representa un catión orgánico o inorgánico, $-PO_3M$ en donde M representa un catión orgánico o inorgánico, $-N(R^6)3X^1$, en donde cada R^6 es igual o diferente y representa un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo, los radicales alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, y cicloalquilo, y X^1 representa un anión orgánico o inorgánico, $-CO_2M$ en donde M representa un catión orgánico o inorgánico, como se describe, por ejemplo, en los documento de patente de los Estados Unidos USP 5.059.710; 5.113.022; 5.114.473 y 5.449.653. Así, si se desea, tales ligandos de organopolifosfito pueden contener de 1 a 3 de tales restos iónicos; sin embargo, preferiblemente solo uno de tales restos iónicos está sustituido en cualesquiera resto de arilo dado cuando el ligando de organopolifosfito contiene más de uno de tales restos iónicos. Especies catiónicas adecuadas de M incluyen hidrógeno (o sea, un protón), cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio, rubidio, calcio, bario, magnesio y estroncio, el catión amonio y los cationes de amonio cuaternario, cationes de fosfonio, cationes de arsonio y cationes de iminio. Aniones adecuados X^1 incluyen, por ejemplo, sulfato, carbonato, fosfato, cloruro, acetato y oxalato.

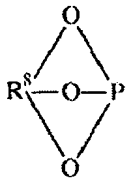
Desde luego que cualquiera de los radicales R^1, R^2, X, Q y Ar de tales organopolifosfitos iónicos y no iónicos de las fórmulas (I) a (VII) precedentes puede estar sustituido si se desea, con cualquier sustituyente adecuado, opcionalmente que contenga de 1 a 30 átomos de carbono, que no afecte adversamente el resultado deseado del proceso de la invención. Sustituyentes que pueden estar en los radicales además, desde luego, de los correspondientes radicales de hidrocarburo tales como los sustituyentes de alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y ciclohexilo, pueden incluir por ejemplo radicales sililo tales como $-Si(R^7)_3$; radicales amino tales como $-N(R^7)_2$; radicales fosfino tales como -aril-$P(R^7)_2$; radicales acilo tales como $-C(O)R^7$; radicales aciloxi tales como $-C(O)R^7$; radicales amido tales como $-CON(R^7)_2$ y $-N(R^7)COR^7$; radicales sulfonilo tales como $-SO_2R^7$, radicales alcoxi tales como $-OR^7$; radicales sulfinilo tales como $-SOR^7$; radicales sulfenilo tales como $-SR^7$; radicales fosfonilo tales como $-P(O)(R^7)_2$; así como halógeno, nitro, ciano, trifluorometilo y radicales hidroxi, en donde preferiblemente cada radical R^7 individualmente representa el mismo o diferente radical de hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono (por ejemplo, radicales alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y ciclohexilo) con la condición de que en los sustituyentes amino tales como $-N(R^7)_2$ cada R^7 tomados juntos pueden también representar un grupo puente divalente que forma un radical heterocíclico con el átomo de nitrógeno, y en los sustituyentes amido tales como -

$C(O)N(R^7)_2$ y $-N(R^7)COR^7$ cada R^7 unido a N puede ser también hidrógeno. Desde luego cualquiera de los grupos radicales de hidrocarburo sustituidos o no sustituidos que forman un organopolifosfito dado específico pueden ser iguales o diferentes.

Más específicamente los sustituyentes ilustrativos incluyen radicales alquilo primarios, secundarios y terciarios tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, t-butilo, neopentilo, n-hexilo, amilo, sec-amilo, t-amilo, iso-octilo, decilo y octadecilo; radicales arilo tal como fenilo y naftilo; radicales aralquilo tal como bencilo, feniletilo, y trifenilmetilo; radicales acarilo tal como tolilo y xililo; radicales alicíclicos tal como ciclopentilo, ciclohexilo, 1-metilciclohexilo, ciclooctilo, y ciclohexiletilo; radicales alcoxi tales como metoxi, etoxi, propoxi, t-butoxi, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2)_2OCH_3$, y $-O(CH_2CH_2)_3OCH_3$; radicales ariloxi tal como fenoxi; asi como radicales xililo tales como $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$, y $-Si(C_3H_7)_3$; radicales amino tales como $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, y $-NH(C_2H_5)$; radicales arilfosfina tal como $-P(C_6H_5)_2$; radicales acilo tales como $-C(O)CH_3$, $-C(O)C_2H_5$, y $-C(O)C_6H_5$; radicales carboniloxi tal como $-C(O)OCH_3$; radicales oxicarbonilo tal como $-O(CO)C_6H_5$; radicales amido tales como $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$, y $-NHC(O)CH_3$; radicales sulfonilo tal como $-S(O)_2C_2H_5$; radicales sulfinilo tal como $-S(O)CH_3$; radicales sulfenilo tal como $-SCH_3$, $-SC_2H_5$, y $-SC_6H_5$; radicales fosfonilo tales como $-P(O)(C_6H_5)_2$, $-P(O)(CH_3)_2$, $-P(O)(C_2H_5)_2$, $-P(O)(C_3H_7)_2$, $-P(O)(C_4H_9)_2$, $-P(O)(C_6H_{13})_2$, $-P(O)CH_3(C_6H_5)$, y $-P(O)(H)(C_6H_5)$.

Ejemplos específicos de organobisfosfitos son los ligandos A-S en el documento de patente internacional WO 2008/115740.

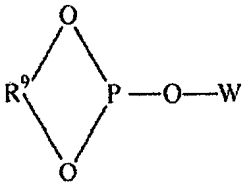
Los organomonofosfitos que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen cualquier compuesto orgánico que comprende un grupo fosfito. Una mezcla de organomonofosfitos puede usarse también. Organomonofosfitos representativos incluyen aquellos de fórmula (VIII).



(VIII)

en la que R^8 representa un radical de hidrocarburo trivalente sustituido o no sustituido que contiene de 4 a 40 átomos de carbono o más, tales como radicales acíclicos trivalentes y radicales cíclicos trivalentes, por ejemplo, radicales alquileno trivalentes, tales como aquellos derivados de 1,2,2-trimetilolpropano, o radicales cicloalquilenos trivalentes tales como aquellos derivados de 1,3,5-trihidroxiciclohexano. Tales organomonofosfitos pueden encontrarse descritos en mayor detalle, por ejemplo en el documento de patente de los Estados Unidos USP 4.567.306.

Diorganofosfitos representativos incluyen aquellos de la fórmula (IX).

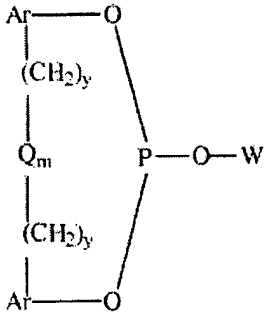


(IX)

en la que R^9 representa un radical de hidrocarburo divalente sustituido o no sustituido que contiene de 4 a 40 átomos de carbono o más y W representa un radical de hidrocarburo monovalente sustituido o no sustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono.

Radicales de hidrocarburo monovalente sustituidos o no sustituidos representativos representados por W en la fórmula IX incluyen radicales alquilo y radicales arilo, mientras que radicales de hidrocarburo divalentes sustituidos o no sustituidos representativos representados por R^9 incluyen radicales acíclicos divalentes y radicales aromáticos divalentes. Radicales acíclicos divalentes ilustrativos incluyen, por ejemplo, alquileno, alquileno-oxi-alquileno, alquileno-NX^2-alquileno en donde X^2 es hidrógeno o un radical de hidrocarburo sustituido o no sustituido, alquileno-S-alquileno, y cicloalquileno. Los radicales acíclicos divalentes más preferidos son los radicales alquileno divalentes, tal como se revelan más completamente, por ejemplo, en los documentos de patente de los Estados Unidos USP 3.415.906 y 4.567.302. Radicales aromáticos divalentes ilustrativos incluyen, con mayor detalle, por ejemplo, arileno bisarileno, arileno-alquileno, arileno-alquileno-arileno, arileno-oxi-arileno, arileno-NX^2-arileno, en donde X^2 es como se definió anteriormente, arileno-S-arileno y arileno-S-alquileno. Más preferiblemente, R^9 es un radical aromático divalente, tal como se divulga más completamente, por ejemplo, en los documentos de patente de los Estados Unidos USP 4.599.206, y 4.717.775.

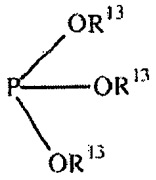
Representantes de una clase más preferida de diorganofosfitos son aquellos de la fórmula (X).



(X)

en la que W es como se definió anteriormente, cada Ar es igual o diferente y representa un radical arilo divalente sustituido o no sustituido, cada y es igual o diferente y tiene el valor de 0 o 1, Q representa un grupo puente divalente seleccionados de $-C(R^{10})_2-$, -O-, -S-, $-NR^{11}-$, $-Si(R^{12})_2-$ y -CO, en el que cada R^1 es igual o diferente y representa hidrógeno, radicales alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, fenilo, tolilo, y anisilo, R^{11} representa hidrógeno o un radical alquilo de desde 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente, metilo, cada R^{12} es igual o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente, metilo, y m es un valor de 0 o 1. Tales diorganomonofosfitos se describen con mayor detalle, por ejemplo, en los documentos de patente de los Estados Unidos USP 4.599.206, 4.717.775 y 4.835.299.

Triorganomonofosfitos representativos incluyen aquellos de la fórmula (XI).

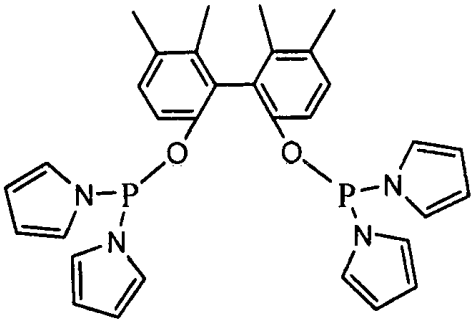


(XI)

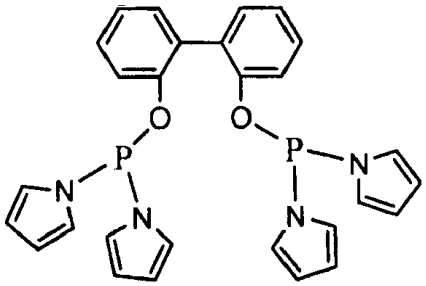
en la que cada R^{13} es el mismo o diferente y es un radical de hidrocarburo monovalente sustituido o no sustituido, por ejemplo, un alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que puede contener de 1 a 24 átomos de carbono. Triorganomonofosfitos representativos incluyen, por ejemplo, trialquilfosfitos, dialquilarilfosfitos, alquildiarilfosfitos, y triarilfosfitos, tales como, trifenilfosfito, tris(2,6-triisopropil)fosfito, tris(2,6-di-terc-butil-4-metoxifenil)fosfito, así como el más preferido tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito. Los restos radicales monovalentes de hidrocarburo mismos pueden estar funcionalizados con la condición de que los grupos funcionales no interaccionen significativamente con el metal de transición o de otra manera inhiban la hidroformilación. Grupos funcionales representativos incluyen radicales alquilo o arilo, éteres, nitrilos, amidas, ésteres, $-N(R^{11})_2$, $-Si(R^{12})_3$ y fosfatos en los que R^{11} y R^{12} son como se definieron anteriormente. Tales triorganomonofosfitos se describen en más detalle en los documentos de patente de Estados Unidos USP 3.527.809 y 5.277.532.

Como una opción adicional puede emplearse cualquier ligando organomonofosfito-monofosfato o ligando organomonofosfito-polifosfato como ligando organomonofosfito en esta invención. Por ejemplo, cualquiera de los ligandos organopolifosfito, incluyendo los ligandos organobisfosfitos preferidos como se han descrito anteriormente, pueden ser sometidos a oxidación tal que todos menos uno de los átomos de fósforo (III) se convierten en átomos de fósforo (V). El ligando oxidado obtenido puede comprender un organomonofosfito-polifosfato o, preferiblemente, un organomonofosfito-monofosfato, que se emplea adecuadamente en un exceso molar de 2/1 en relación al metal de transición para proporcionar así el componente de ligando organomonofosfito usado en la práctica de esta invención. Como se usa en este documento "ligando organomonofosfito" incluye un ligando organomonofosfito-monofosfato y un ligando organomonofosfito-polifosfato (como sea apropiado en el contexto en que se usa el término) a menos que se especifique de otra manera.

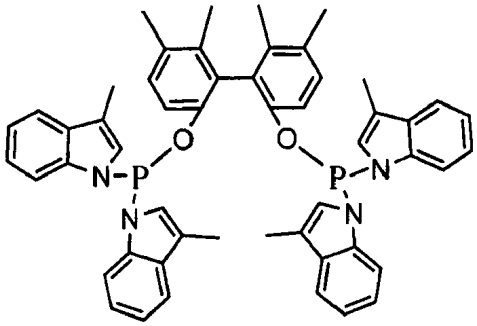
Como una opción adicional puede emplearse cualquier ligando organomonofosforamidita como, o en combinación con, el ligando organomonofosfito usado en la práctica de esta invención, y puede usarse cualquier ligando organopolifosforamidita como, o en combinación con, el ligando organopolifosfito usado en la práctica de esta invención. Se conocen ligandos organofosforamidita, y se usan de la misma manera que los ligandos organofosfitos. Ligandos organofosforamidita representativos son los de las fórmulas (XII-XIV).



(XII)



(XIII)



(XIV)

Las organofosforamiditas se describen adicionalmente en, por ejemplo, el documento de patente de Estados Unidos USP 7.615.645. Como se usa en este documento "ligando organomonofosfito" incluye ligandos organomonofosforamiditas a menos que se especifique de otra manera, y "ligando organopolifosfito" incluye ligandos organopolifosforamiditas a menos que se especifique de otra manera.

El catalizador de hidroformilación comprende un complejo estabilizado de (1) un hidruro de carbonilo de metal de transición; (2) un ligando organobisfosfito que se proporciona en el sistema del catalizador a concentraciones hasta e incluyendo una base molar de1:1 en relación al componente de metal de transición del complejo de catalizador estabilizado; y (3) un ligando de fosfito monodentado que se proporciona en una cantidad de exceso molar en relación al componente del metal rodio del complejo del catalizador estabilizado.

El catalizador puede prepararse *in situ* en una zona de reacción de hidroformilación o, alternativamente, puede prepararse *ex-situ* y a continuación ser introducido en la zona de reacción con los reactivos de hidroformilación apropiados. En una realización se prepara el catalizador mezclando un mol de una fuente de metal de transición adecuada con 0,1 moles de un ligando organobisfosfito y 5-100 moles de un ligando organomonofosfito. En una realización se prepara el catalizador mezclando a una relación de un mol de una fuente de rodio a 5-100 moles del ligando de fosfito monodentado y después de la iniciación de la reacción de hidroformilación, se añade un ligando de bisfosfito (<1 mol).

Las especies catalíticas pueden comprender una mezcla de complejo catalítico en sus formas monomérica, dimérica o de nuclearidad mayor, que preferiblemente están caracterizadas por al menos una molécula que contiene un organofósforo acomplejada con una molécula de metal de transición. Por ejemplo, el metal de transición puede estar acomplejado con monóxido de carbono e hidrógeno además de o un ligando de monofosfito monodentado o un ligando de bisfosfito.

El catalizador y su preparación se describen en más detalle en los documentos de patente de Estados Unidoo USP 4.169.861, 5.741.945, 6.153.800 y 7.615.645, y el documento de patente internacional WO 2008/115740.

Los catalizadores de la hidroformilación pueden estar en forma homogénea o heterogénea durante la reacción y/o durante la separación del producto. La cantidad del catalizador del complejo metal-ligando presente en el medio de la reacción necesita ser solo la cantidad mínima necesaria para catalizar el procedimiento. Si el metal de transición es el rodio, entonces concentraciones en el intervalo de 10 a 1000 partes por millón (ppm), calculadas como rodio libre, en el medio de la reacción de hidroformilación son suficientes para la mayoría de los procesos, aunque generalmente se prefiere utilizar de 10 a 500 ppm de rodio, y más preferiblemente de 25 a 350 ppm de rodio.

Además del catalizador del complejo metal-ligando, puede estar también presente ligando libre (es decir, ligando que no está acomplejado con el metal) en el medio de la reacción de hidroformilación. El ligando de fosfito o fosforamidita libre, mono- o polidentado, es preferiblemente, pero no necesariamente, el mismo que el ligando de fosfito o fosforamidita del catalizador del complejo del ligando de metal-fosfito o metal fosforamidita empleado. El proceso de hidroformilación de esta invención puede envolver desde 0,1 moles o menos a 100 moles o más, de ligando libre por mol de metal en el medio de la reacción de hidroformilación. Preferiblemente el proceso de hidroformilación se lleva a cabo en presencia de desde 1 a 50 moles de ligando, y más preferiblemente de 1,1 a 4 moles de ligando, por mol de metal presente en el medio de la reacción; las cantidades de ligando son la suma de ambas, la cantidad de ligando que está unido (acomplejado) con el metal presente y la cantidad de ligando libre (no acomplejado) presente. Por descontado que, si se desea, puede añadirse ligando que complete o ligando adicional al medio de la reacción del proceso de hidroformilación en cualquier momento y en cualquier forma adecuada, por ejemplo para mantener un nivel predeterminado de ligando libre en el medio de la reacción.

Como procedimiento general el sistema catalizador se forma primero en un medio de disolvente desoxigenado en una zona de reacción de hidroformilación. Un exceso de ligando monodentado puede funcionar como el medio de disolvente. La primera zona de hidroformilación se presuriza con hidrógeno y monóxido de carbono y se calienta hasta una temperatura de reacción seleccionada. Se carga entonces una carga olefínica insaturada a la primera zona de hidroformilación, y la reacción se mantiene hasta que se consigue el rendimiento de conversión y eficiencia deseados en cuyo momento el producto de la zona de la primera reacción se transfiere a la zona de reacción siguiente en la que se añaden reactivos nuevos y/o reciclados. La reacción en esta zona de reacción siguiente (o zonas de reacción siguientes adicionales) continúa hasta que se consigue el rendimiento de conversión y eficiencia deseados en cuyo momento se recupera y purifica el producto de la última zona de reacción. En un sistema continuo el catalizador preferiblemente se recicla de vuelta a la primera zona de reacción.

Las condiciones de reacción del proceso de hidroformilación pueden variar ampliamente. Por ejemplo, la relación molar H_2:CO de hidrógeno gaseoso a monóxido de carbono puede estar ventajosamente en el intervalo de 1:10 a 100:1 o mayor, la relación molar más preferida de hidrógeno a monóxido de carbono es de 1:10 a 10:1. Ventajosamente, puede conducirse el proceso de hidroformilación a una temperatura de reacción mayor de -25° C, más preferiblemente, mayor de 50° C. Ventajosamente, puede conducirse el proceso de hidroformilación a una temperatura de reacción menor de 200° C, preferiblemente, menor de 120° C. Ventajosamente, la presión de gas total que comprende el reactivo olefínico, monóxido de carbono, hidrógeno, y cualquier ligeros inertes puede estar en el intervalo de 6,9 kPa (1 psi) a 68,9 MPa (10,000 psi). Preferiblemente, el proceso puede ser operado a una presión de gas total que comprende el reactivo olefínico, monóxido de carbono e hidrógeno, de menos de 13.800 kPa (2.000 psi), y más preferiblemente, de menos de 3.450 kPa (500 psi). Ventajosamente, la presión parcial del monóxido de carbono varía de 6,9 kPa (1 psi) a 6.900 kPa (1000 psi), y preferiblemente de 20,7 kPa (3 psi) a 5.516 kPa (800 psi), y más preferiblemente, de 103,4 kPa (15 psi) a 689 kPa (100 psi); mientras que la presión parcial de hidrógeno varía preferiblemente de 34,5 kPa (5 psi) a 3.450 kPa (500 psi), y más preferiblemente de 69 kPa (10 psi) a 2.070 kPa (300 psi).

La velocidad de flujo de carga del gas de síntesis (CO + H_2) puede variar ampliamente dentro de cualquier velocidad de flujo operable suficiente para obtener el proceso de hidroformilación deseado. La velocidad de flujo del gas de síntesis depende de la forma específica del catalizador, velocidad de flujo de la olefina, y otras condiciones operativas. De forma similar, la velocidad de flujo de descarga del reactor(es) de oxo puede ser cualquier velocidad de flujo operable suficiente para obtener el proceso de hidroformilación deseado. La velocidad de flujo de descarga es dependiente del tamaño del reactor y la pureza de la carga de reactivos y de la alimentación del gas de síntesis. Velocidades de flujo de gas de síntesis y velocidad de flujo de descarga adecuadas son bien conocidas o fácilmente calculadas por aquellos versados en la técnica. En una realización las presiones parciales de H_2 y CO se controlan de tal forma que la reacción se realiza en condiciones en las que la velocidad de la hidroformilación es de orden positivo para las presiones parciales del gas de síntesis (H_2 y CO) para el catalizador de monofosfito y de orden negativo para la presión parcial de CO para los catalizadores de bisfosfito (tal como se describe en el documento de patente internacional WO 2008/115740 A1).

Puede emplearse un disolvente inerte como diluyente del medio de la reacción de hidroformilación. Pueden emplearse una variedad de disolventes incluyendo cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetofenona, y ciclohexanona; disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno y xilenos; disolventes aromáticos halogenados incluyendo o-diclorobenceno; éteres tales como tetrahidrofurano, dimetoxietano y dioxano; parafinas halogenadas incluyendo cloruro de metileno; e hidrocarburos parafínicos tales como heptano. El disolvente

preferido es el producto de aldehído y/o los oligómeros del producto de aldehído, junto con la olefina u olefinas reactivas.

En una realización el proceso de hidroformilación se lleva a cabo en un reactor de multi etapas tal como se describe en el documento de patente de Estados Unidos USP 5.763.671. Dicho reactor de multi etapas puede diseñarse con barreras físicas internas que crean más de un estado o zona reactivos teóricos por recipiente. El efecto es como tener un número de reactores dentro del recipiente reactor de tanque de agitación continua único. Etapas reactivas múltiples dentro de un recipiente único son una forma de usar el volumen del recipiente del reactor a un costo efectivo. Reduce significativamente el número de recipientes que de otra manera se requieren para conseguir los mismos resultados. Sin embargo, obviamente, si el objetivo es tener presiones parciales diferentes de una mezcla reactiva en etapas diferentes del proceso, entonces se emplean dos o más reactores. Las zonas de reacción pueden estar en paralelo o en serie pero más preferiblemente están en serie.

El proceso de hidroformilación de esta invención se conduce normalmente de forma continua. Dichos procesos son bien conocidos en la técnica y pueden envolver: (a) hidroformilación del material(es) de partida olefínico(s) con monóxido de carbono e hidrógeno en una mezcla de reacción homogénea líquida que comprende un disolvente, el catalizador del complejo de ligando de metal-fosfito, y ligando de fosfito libre; (b) mantener las condiciones de temperatura y presión favorables para la hidroformilación del material(es) de partida olefínico(s); (c) suministrar cantidades para completar el material(es) de partida olefínico(s), monóxido de carbono e hidrógeno al medio de la reacción a medida que los reactivos se usan; y (d) recuperar el producto(s) de hidroformilación aldehídica deseado(s) en cualquier manera deseada. El proceso continuo puede llevarse a cabo en un modo de paso único en el que una mezcla de vapores que comprende material(es) de partida olefínico(s) sin reaccionar y producto aldehídico vaporizado se elimina de la mezcla de reacción líquida de la que se recupera el producto aldehídico y el material(es) de partida olefínico(s) para completar, se proporciona monóxido de carbono e hidrógeno al medio líquido de reacción para la siguiente etapa única sin reciclar el material(es) de partida olefínico(s) sin reaccionar. Dichos tipos de procedimientos de reciclaje son bien conocidos en la técnica y pueden envolver el reciclaje líquido del fluido catalizador del complejo de metal-fosfito separado del producto(s) aldehídico(s) deseado(s), tal como se describe en el documento de patente de Estados Unidos USP 4.148.830 o un procedimiento de reciclaje de gas tal como se describe en el documento de patente de Estados Unidos USP 4.247.486, así como una combinación de ambos, un procedimiento de reciclaje de líquido y gas si se desea. El proceso de hidroformilación más preferido de esta invención comprende un proceso de reciclaje del catalizador líquido continuo. Procedimientos de reciclaje del catalizador líquido adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos de patente de Estados Unidos números 4.668.651; 4.774.361; 5.102.505 y 5.110.990.

En una realización el aumento de la presión parcial del gas de síntesis desplaza el balance de reactividad del ligando de bisfosfito al ligando de fosfito monodentado lo que resulta en un desplazamiento de respuesta rápida a una relación más baja N:I, es decir, de 2-20 unidades a un mínimo basado en la relación N:I del catalizador de metal-ligando monodentado solo. La disminución de la presión parcial del gas de síntesis desplaza el balance de reactividad del ligando de fosfito monodentado al ligando de bifosfito y causa un aumento en la relación N:I, es decir, típicamente de 2-20 unidades hasta el máximo observado con el catalizador de ligando de bisfosfito-metal solo. El aumento de la presión parcial del gas de síntesis también cambia las velocidades relativas de reacción entre los complejos de metal-fosfito monodentado y metal-fosfito bidentado y en los procesos que usan zonas de reacción múltiples, desplaza más reacción de la primera zona de reacción a la segunda zona de reacción, etc., (hasta un 30% de la reacción total). Así, la relación N:I total puede calcularse por la conversión del promedio molar en las zonas de reacción múltiples basado en la cantidad de olefina convertida en cada reactor. El mover la cantidad de reacción de una zona de reacción a otra cambia la conversión del promedio molar y de esta manera la relación N:I final del producto aislado después de la última zona de reacción. Estos cálculos pueden basarse en la cinética de los complejos de metal-fosfito monodentado y metal-fosfito bidentado medida independientemente.

El controlar la velocidad de alimentación del gas de síntesis para mantener la presión de la reacción (como se describe en USSN 60/598.032) no es adecuado para controlar el proceso en condiciones en las que el catalizador de monofosfito domina la cantidad total de la reacción. Esto pasa típicamente con una presión parcial de CO alta (por ejemplo, N:I de 3:1 a 4:1 para el propileno). Si el sistema funciona basado en la demanda de la presión hacia adelante, es decir, a presión constante y control de descarga a velocidades más altas, el compuesto olefínico insaturado, por ejemplo, el propileno, (mantenido a una velocidad de alimentación constante) empieza a desplazar el gas de síntesis. El sistema lentamente se desplaza de alta presión parcial del gas de síntesis a baja presión parcial del gas de síntesis, y la diferencia la completa la olefina. Esto implica que el orden de reacción relativo del propileno y CO son casi equivalentes lo que origina una imposibilidad de sostener presiones parciales constantes. Este es el resultado de dos parámetros controlando una variable.

Primero, puesto que el inventario de gas de síntesis en el reactor es considerablemente más bajo que el inventario de propileno, cualquier perturbación en el sistema (reactividad más alta o más baja), finalmente origina una disminución del inventario (y presión parcial) del gas de síntesis en relación a la olefina.

Segundo, el sistema de control de alimentación del gas de síntesis tiene típicamente un tiempo de demora lo que permite al sistema meterse en un estado de equilibrio de reactividad más baja, mientras que se sigue manteniendo la misma velocidad de alimentación de la olefina.

En una modalidad de demanda de presión, son posibles dos escenarios. En el primer escenario, un pequeño aumento de la temperatura origina una velocidad de reacción más alta (aproximadamente se dobla cada 10° C). A medida que la consumición de gas de síntesis y olefina aumenta, la presión disminuye en los reactores y la reactividad baja instantáneamente debido a la bajada en presiones parciales de los reactivos. El inventario de gas de síntesis se gasta más rápido que el de la olefina. El gas de síntesis para completar arranca entonces a fin de volver al punto de presión de control. Incluso con un retraso muy pequeño en el completar el gas de síntesis, esto origina una presión parcial de gas de síntesis igual o más baja que es completada por la olefina (la alimentación permanece constante durante el ciclo, de manera que no hay retraso). Con el tiempo la disminución de la presión parcial del gas de síntesis desplaza la reacción del ligando monodentado al ligando bidentado lo que tiene el efecto de cambiar la reactividad y la relación N:I por sí mismo.

En un segundo escenario una pequeña disminución de la temperatura origina una velocidad de reacción más baja, aproximadamente una disminución del 50% en la velocidad por cada disminución de 10° C en la temperatura. Esto causa una demanda más baja de gas de síntesis, y de esta modo la presión parcial de la olefina aumenta (se mantiene la alimentación constante) y esto desplaza el gas de síntesis.

Los problemas asociados con el control de la demanda de presión son o reducidos significativamente o eliminados operando en una modalidad de alimentación fija de gas de síntesis, por ejemplo, con un ligero exceso de gas de síntesis (esa parte que normalmente se pierde en un flujo de purga que es necesaria para eliminar productos inertes del sistema). En el primer escenario, un desplazamiento a una velocidad de reacción más alta (por ejemplo, un pequeño aumento de la temperatura) causa una mayor consumición de reactivos, aproximadamente el doble por cada 10° C. El flujo de descarga baja, y la velocidad de reacción disminuye debido al gasto del gas de síntesis. Puesto que la velocidad de reacción ha bajado, la temperatura baja y los reactivos se acumulan, el flujo de descarga baja, y las presiones parciales se recuperan basado en la estequiometría de la alimentación de gas de síntesis/olefina.

En el segundo escenario, un desplazamiento a velocidades de reacción más bajas se origina por una pequeña disminución de la temperatura. Esto consume menos reactivo, el flujo de descarga aumenta, y la estequiometría de la alimentación permanece constante a pesar de que incluso más se está descargando. La composición en el reactor permanece esencialmente igual hasta que vuelve la temperatura.

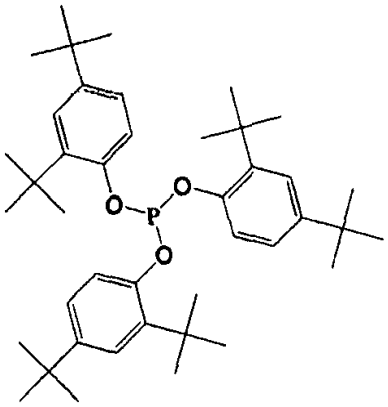
Realizaciones específicas

Control de la relación de producto N:I por medio de cambios en la presión parcial del gas de síntesis

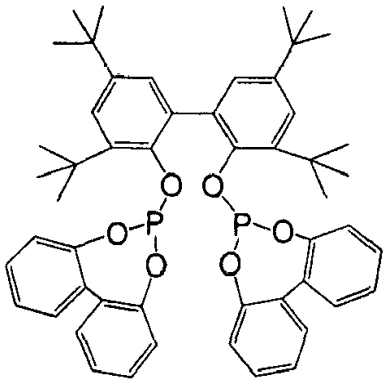
Se combinaron el ligando 1, un organo-monofosfito voluminoso y el ligando 2, un organopolifosfito, con respuestas diferentes a la presión parcial del gas de síntesis con rodio y se evaluaron como un sistema catalizador de selectividad variable.

El proceso de hidroformilación se realiza en un reactor de vidrio a presión operando de forma continua. El reactor consiste en un botella a presión de 85 g (tres onzas) sumergida parcialmente en un baño de aceite con un frente de cristal para la visión. Después de purgar el sistema con nitrógeno, se carga en el reactor con una jeringa 20 ml de una solución recientemente preparada de precursor de catalizador de rodio. La solución de precursor de catalizador de rodio contiene 300 ppm de rodio (introducido como dicarbonil acetilacetonato de rodio), el ligando 1, y tetraglima como disolvente. Después de sellar el reactor, el sistema se purga con nitrógeno y el baño de aceite se calienta para proporcionar una temperatura de reacción de 50° C. La solución de catalizador se activa con una carga de 1:1 CO y H_2 a una presión operativa total de 1.034 kPa (150 psig) durante de 30 a 60 minutos. Después del periodo de activación, la reacción se inicia con la introducción de la olefina (propileno). Los flujos de los gases individuales se ajustan como se desee, y se añade nitrógeno como sea necesario para mantener la presión operativa total deseada de 1.034 kPa (150 psig). Los flujos de los gases de alimentación H_2, CO, propileno, N_2) se controlan individualmente con medidores de flujos de masa y los gases alimentados se dispersan en la solución de precursor del catalizador por medio de rociadores fritados metálicos. Las presiones parciales de N_2, H_2, CO, propileno, y los productos aldehídicos se determinan por análisis del flujo de descarga por análisis de cromatografía de gases (CG) y la ley de Dalton. La parte no reaccionada de los gases de alimentación se elimina con productos de butiraldehídos por el flujo de nitrógeno para mantener sustancialmente niveles líquidos constantes. El gas de salida se analiza periódicamente por CG. Si se desea, pueden tomarse muestras del fluido de reacción (por medio de una jeringa) para análisis por ^{31}P RMN para determinar la velocidad de descomposición de los ligandos en función del tiempo en las condiciones de la reacción. El sistema tarda un día en llegar a condiciones de estado de equilibrio debido a la eliminación de trazas de aire de las líneas de alimentación y a alcanzar el equilibrio térmico de los baños de aceite; por ello los estudios de descomposición de los ligandos se inician solo después de que se consiguen las operaciones en estado de equilibrio. Este equipo permite también generar velocidades de hidroformilación y comportamiento de N/I como una función de la temperatura de la reacción, presiones parciales de CO y H_2, y contenido de Rh para cada sistema de catálisis independientemente.

El sistema de reacción se inicia con rodio/ligando 1 para establecer una operación preliminar de equilibrio y después se ajusta la relación de isómeros a la relación diana deseada con la adición lenta del ligando 2.



1



2

El sistema de reactor de vidrio se carga con una solución catalítica consistente en $Rh(CO)_2(acac)$ (300 ppm Rh), ligando 1 (10 equivalentes/Rh) y tetraglima (20 ml). Las siguientes condiciones se establecen entonces y se mantiene a una presión operativa total de 1.034 kPa (150 psi):

Temperatura del baño de aceite (°C)	50
Presión de H_2 ((kPa)(psig))	241 (35)
Presión de CO ((kPa)(psig))	241 (35)
Presión de propileno ((kPa)(psig))	41 (6)
Presión de Nitrógeno ((kPa)(psig))	el resto

Después de varios días de operación continua, se añade una alícuota de ligando 2 con una jeringa (0,5 equivalentes/Rh en THF), seguido de la adición continua de una solución diluida del ligando 2 (2,5 x 10^{-5} M en THF, 0,017 ml/min) por medio de una bomba Gilson de HPLC. Cuando se establece una relación N:I consistente, se cambia la presión parcial del gas de síntesis y se determinan los cambios resultantes.

Durante un periodo de 1080 minutos, se mantiene cada uno de H_2 y CO a una presión parcial de 241 kPa (35 psi) y el promedio de la relación N:I es de 9,4. Las presiones parciales de H_2 y CO se bajan entonces a lo largo de 80 minutes a 72 kPa (10,5 psi) y se mantienen a esta presión durante 350 minutos durante cuyo tiempo el promedio de la relación N:I es de 17,95. Las presiones parciales de H_2 y CO se suben entonces a lo largo de 80 minutes de vuelta a 241 kPa (35 psi) y se mantienen a esta presión durante 880 minutos durante cuyo tiempo el promedio de la relación N:I es de 11,6. Las presiones parciales de H_2 y CO se suben entonces a lo largo de 80 minutes de vuelta a 407 kPa (59 psi) y se mantienen a esta presión durante 1160 minutos durante cuyo tiempo el promedio de la relación N:I es de 8,6. Las presiones parciales de H_2 y CO se bajan entonces de nuevo a lo largo de 80 minutes de vuelta a 241 kPa (35 psi) y se mantienen a esta presión durante 1.200 minutos durante cuyo tiempo el promedio de la relación N:I es de 12,4.

La velocidad de adición del ligando 2 era ligeramente mayor que la velocidad de descomposición, por lo tanto la relación N:I a 482 kPa (70 psig) 1:1 $CO:H_2$ variaba un poco con el tiempo. Sin embargo, el ejemplo muestra claramente que para este sistema catalítico de rodio/organo-monofosfito voluminoso/organopolifosfito, la relación de normal a isoaldehído puede variarse simplemente aumentando o disminuyendo la presión parcial del gas de síntesis.

En general la relación inherente N/I para un catalizador que comprende únicamente rodio y ligando I es aproximadamente1, y el cambio de la relación N/I está limitado a entre más o menos 1 en los intervalos de presión del gas de síntesis del ejemplo anterior, y la relación inherente N/I para un catalizador que comprende únicamente rodio y ligando 2 es aproximadamente 30, y el cambio de la relación N/I está limitado a entre más o menos 5.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar un proceso de hidroformilación para producir aldehídos normal (N) y isoaldehídos (I) en una relación N:I, el proceso comprende poner en contacto un compuesto olefínico insaturado con un gas de síntesis y un catalizador que comprende un metal de transición y un ligando de organopolifosfito y un ligando de organomonofosfito, el contacto se lleva a cabo en condiciones de hidroformilación que comprenden una presión parcial del gas de síntesis, el método comprende aumentar la presión parcial del gas de síntesis para disminuir la relación N:I o disminuir la presión parcial del gas de síntesis para aumentar la relación N:I.

2. El método de la reivindicación 1, en el cual el compuesto olefínico insaturado es una olefina que tiene un total de 3 a 10 átomos de carbono.

3. El método de la reivindicación 1, en el cual el compuesto olefínico insaturado es una mezcla isómera de refinado I de C_4 o refinado II de C_4 que comprende buteno-1, buteno-2, isobutileno, butano, y optionalmente, butadieno.

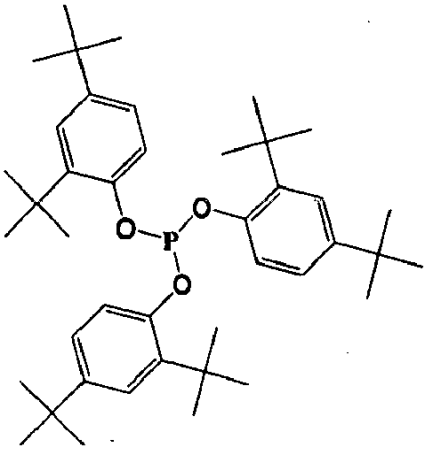
4. El método de la reivindicación 1, en el cual el compuesto olefínico insaturado es el propileno.

5. El método de la reivindicación 1, en el cual el gas de síntesis comprende monóxido de carbono e hidrógeno a una relación molar H_2:CO de 10:1 a 1:10.

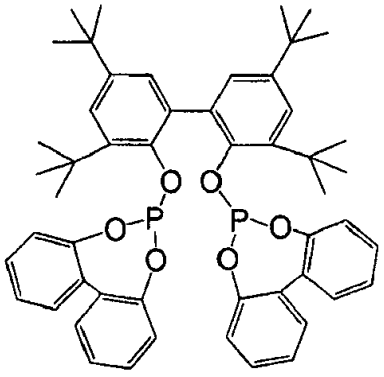
6. El método de la reivindicación 1, en el cual el catalizador comprende un complejo estabilizado de (1) hidruro de carbonilo de rodio; (2) un ligando bisfosfito que se proporciona en el sistema catalizador a concentraciones hasta e incluyendo una base molar 1:1 en relación al componente de metal de rodio del complejo de catalizador estabilizado; y (3) un ligando de fosfito monodentado que se proporciona en una cantidad de exceso molar en relación al componente de metal rodio del complejo de catalizador estabilizado.

7. El método de la reivindicación 1, en el cual el catalizador se prepara mezclando a una relación de un mol de una fuente de rodio a 5-100 moles del ligando de fosfito monodentado y después de la iniciación de la reacción de hidroformilación, añadiendo 0,1 a menos de un mol del ligando de bisfosfito.

8. El método de la reivindicación 6, en el cual el ligando de fosfito monodentado es de la fórmula



y el ligando de bisfosfito es de la fórmula



9. El método de la reivindicación 1, en el cual las condiciones de hidroformilación incluyen una temperatura de reacción mayor de -25° C y menor de 200° C, y una presión de gas total que comprende el reactivo olefínico, monóxido de carbono, hidrógeno, y cualquier ligeros inertes de 1 psi (6,8 kPa) a 10.000 psi (68,9 MPa).

10. El método de la reivindicación 1, en el cual el proceso de hidroformilación se realiza de forma continua.