

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 983**

51 Int. Cl.:

C07F 9/50 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

C07B 41/06 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2009 E 09789277 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2342210**

54 Título: **Catalizadores para hidroformilación que toleran el acetileno**

30 Prioridad:

12.09.2008 US 209626

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

22.09.2014

73 Titular/es:

**EASTMAN CHEMICAL COMPANY (100.0%)
200 South Wilcox Drive
Kingsport, TN 37660, US**

72 Inventor/es:

PUCKETTE, THOMAS ALLEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 496 983 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

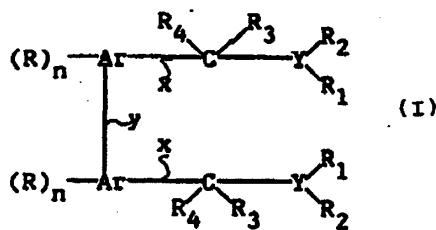
Catalizadores para hidroformilación que toleran el acetileno

Antecedentes de la invención

5 La hidroformilación de etileno para preparar propionaldehído es una reacción industrial bien conocida e importante. La preparación de propionaldehído se logra mediante la reacción de etileno con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de un catalizador que contiene rodio, en condiciones de temperatura y presión elevadas. El etileno de fuentes comerciales tales como refinerías y plantas de craqueo contiene frecuentemente acetileno en diversas cantidades. Típicamente, el acetileno se retira de la corriente de etileno mediante hidrogenación parcial. Sin embargo, durante los tiempos de un funcionamiento alterado, el producto de etileno puede estar contaminado con diversos niveles de acetileno, lo que reduce la actividad del catalizador de una manera no permanente.

10 Los efectos de las impurezas de acetileno sobre la hidroformilación de olefinas, tal como etileno, varían con la naturaleza de ligando de fósforo trivalente que se usa para estabilizar el catalizador de rodio. Los ligandos de fosfina fuertemente básicos son más sensibles a los efectos de envenenamiento reversible por acetileno. Cuando la contaminación por acetileno está en la parte de un único dígito por millón, los efectos negativos del acetileno son pequeños. Sin embargo, cuando los niveles de acetileno sobrepasan números de un único dígito, la pérdida de actividad puede ser catastrófica para la reacción. Por lo tanto, es muy deseable tener un sistema de catalizador que pueda resistir los picos de impurezas de acetileno sin pérdida de actividad del catalizador.

15 El documento de patente WO 87/07600 A2 se refiere a reacciones de hidroformilación en las que al menos una olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono se pone en contacto en una zona de reacción a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 250°C, y a una presión de aproximadamente 15 psig a aproximadamente 800 psig, con hidrógeno, monóxido de carbono y un catalizador que contiene rodio, al menos un ligando con la fórmula (I),



25 en la que cada Ar se selecciona independientemente de compuestos con anillos aromáticos con de 6 a 14 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo, naftilo, fenantrilo y antraceno; los anillos x y los anillos y están unidos a los átomos de carbono adyacentes sobre las estructuras de anillos; cada R, cuando está presente como sustituyente, se selecciona independientemente de alquilo, alcoxi, arilo, aralquilo, alcanilo, alcóxialquilo, cicloalifático, halógeno (excepto Cl, Br o I en la posición orto), alcanilo, alcanilo, alcóxialquilo, alcóxialquilo o formilo; n es un número entero en el intervalo de 0-4 cuando Ar es fenilo; 0-6 cuando Ar es naftilo; y 0-8 cuando Ar es fenantrilo o antraceno; cada R¹ y R² se selecciona independientemente de alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalifático; cada R³ y R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno y los sustituyentes R¹; cada uno de los grupos o restos alquílicos anteriores es de cadena lineal o ramificada de 1-20 átomos de carbono, preferiblemente de 1-8 átomos de carbono; cada grupo arílico contiene 6-10 átomos de carbono de anillo; cada grupo cicloalifático contiene 4-8 átomos de carbono de anillo; y cada Y se selecciona independientemente de los elementos N, P, As, Sb y Bi. También se describen nuevos ligandos en los que uno o ambos de los restos Ar son anillos de fenilo.

30 El documento de patente WO 2005/042458 A2 se refiere a un método para la producción continua de aldehídos que comprenden entre 5 y 21 átomos de carbono, mediante hidroformilación con isomerización en una fase homogénea de composiciones de olefina que comprenden entre 4 y 20 átomos de carbono y que contienen alfa-olefinas y olefinas con dobles enlaces internos, por medio de un gas de síntesis, en presencia de un catalizador de rodio homogéneo que está complejado con un ligando organofosforado que contiene átomos de oxígeno y/o nitrógeno y un ligando libre. Dicha producción se lleva a cabo a una alta temperatura y a una alta presión en un sistema de reacción de múltiples etapas que consiste en al menos dos zonas de reacción. Conforme a dicho método, la composición de olefina se hace reaccionar en primer lugar en una primera zona de reacción o un grupo de varias primeras zonas de reacción, a una presión total de entre 10 y 40 bares, usando un gas de síntesis con una relación molar de CO/H₂ de entre 4:1 y 1:2 hasta que se obtiene una conversión de 40 a 95% de las alfa-olefinas. El producto de hidroformilación de la primera zona de reacción o grupo de varias primeras zonas de reacción se hace reaccionar luego en una zona de reacción o grupo de varias zonas de reacción posterior, a una presión total de entre 5 y 30 bares, usando un gas de síntesis con una relación molar de CO/H₂ de entre 1:4 y 1:1000. La presión total en la zona o zonas de reacción posteriores es respectivamente de 1 a (G1-Gf) bares inferior a la de la zona de reacción precedente, donde G1 representa la presión total en la zona de reacción precedente respectiva y Gf representa la presión total en la zona de reacción respectiva que sucede a dicha primera zona o zonas de reacción, con la

condición de que la diferencia entre G1 y Gf es superior a 1 bar y la presión parcial de CO en la zona o zonas de reacción posteriores es respectivamente inferior a la de la zona de reacción precedente.

5 El documento de patente US 2007/219399 A1 se refiere a un procedimiento de hidroformilación que comprende hacer reaccionar una olefina con CO y H₂ en presencia de un catalizador de hidroformilación, en un líquido que se ha expandido volumétricamente con un gas comprimido, tal como dióxido de carbono supercrítico.

10 El documento de patente US 5.675.041 se refiere a un procedimiento para la producción de aldehídos de C3 a C6 mediante hidroformilación de una mezcla que contiene: (a) olefinas de C2 a C5 y sus mezclas, y (b) (i) alquinos de C2 a C5 y sus mezclas o (ii) dienos acumulados de C3 a C5 y sus mezclas o (iii) mezclas de (i) y (ii), con CO, H₂ y una disolución de un catalizador de complejo de rodio preparado mediante la complejación de Rh y un compuesto organofosforado a una concentración de Rh en disolución de 1 a 1000 ppm en peso. Alternativamente, la disolución de catalizador de complejo de rodio puede tener una relación de átomos de P/Rh de al menos 30. Alternativamente, la disolución de catalizador de complejo de rodio puede tener una relación de átomos de P/Rh superior al valor RL definido por la fórmula:

$$R_L = R_B + \frac{(30 - R_B) \cdot 10^{(pK_{aTPP} - pK_{aL})}}{e^{(\Delta S_B/R)}}$$

15 en la que R_B es la relación de P/Rh suficiente para un complejo de Rh catalíticamente activo, pK_{aTPP} es el valor de pKa para trifenilfosfina, pK_{aL} es el valor de pKa para el compuesto triorganofosforado, R es la constante de los gases, y ΔS_B es 35(N-1) cal/mol/°K., N es el número de uniones P-Rh por molécula de ligando. El procedimiento tiene utilidad para la hidroformilación de corrientes que contienen olefinas y alquinos.

20 El documento de patente US 6.049.011 se refiere a un procedimiento continuo para la hidroformilación de una corriente de alimentación de etileno diluido, comprendiendo dicho procedimiento: poner en contacto una corriente de etileno diluido que contiene de 27,5 a 75 por ciento en peso de etileno, basado en el contenido total de hidrocarburos, y con un contenido total máximo de olefina de 80% en peso, basado en el peso total de hidrocarburos, con gas de síntesis en condiciones de hidroformilación, en presencia de un catalizador que contiene rodio, en el que dicha corriente de alimentación permanece sin tratar para la retirada de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en acetileno, etano, propano, propeno y alcadienos; y recuperar un producto de hidroformilación.

Breve resumen de la invención

Una realización conforme a la presente invención hace referencia a un procedimiento para la conversión de olefinas en aldehídos como se define en la reivindicación 1.

30 Descripción detallada

La presente invención hace referencia a ciertas composiciones de catalizadores que pueden resistir impurezas de acetileno en la corriente de alimentación de olefina. Mediante una elección cuidadosa del ligando de fósforo, puede prepararse un catalizador de rodio que no esté afectado por niveles de acetileno de hasta 1000 partes por millón en la alimentación de olefina, y todavía sea operativo con niveles de acetileno de 2000, 5000, 7500 o incluso tan altos como 10000 partes por millón. Estas composiciones de catalizador están basadas en ligandos de fósforo trivalente pobres en electrones y algunos ligandos bidentados específicos.

40 La presente invención presenta un sistema de catalizador que puede producir propionaldehído a partir de etileno, sin sensibilidad al acetileno. El valor de este catalizador es que puede seguir funcionando a pesar de alteraciones de la pureza del suministro de etileno, sin tener que tomar medidas extraordinarias para mantener la productividad del reactor.

Los catalizadores de la presente invención permiten la preparación de aldehídos a partir de corrientes de olefina que contienen de manera intermitente impurezas de alquinos, tales como acetileno. La presente invención permite también la preparación de aldehídos a partir de corrientes de olefinas de calidad inferior, sin el requisito de una etapa extra de elaboración para retirar las impurezas de alquino.

45 En la descripción más amplia, esta invención es un catalizador y un procedimiento para la conversión de etileno que contiene diversas cantidades de acetileno en propionaldehído, en el que la composición del catalizador es un compuesto de rodio en combinación con un ligando triorganofosforado monodentado y un disolvente adecuado, y el procedimiento y el catalizador no están afectados por la adición de acetileno a la corriente de alimentación con niveles de hasta 1000 ppm.

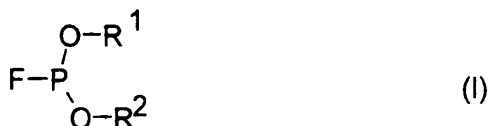
50 Como se usa en la presente invención, la frase "sustancialmente libre" no descarta una ligera reducción en la actividad de conversión del catalizador, y con relación a esto, una reducción inferior a aproximadamente 10%, 5,0% o incluso 1,0% de la actividad de conversión durante un periodo de al menos aproximadamente 3 horas, al menos

aproximadamente 4 horas, o incluso al menos aproximadamente 5 horas se considera como un procedimiento en el que no se reduce la actividad de conversión del catalizador.

Los compuestos de rodio que pueden usarse como fuente de rodio para el catalizador activo incluyen sales de rodio (II) o rodio (III) de ácidos carboxílicos, cuyos ejemplos incluyen tetracetato de dirodio dihidratado, acetato de rodio (II), isobutirato de rodio (II), 2-etilhexanoato de rodio (II), benzoato de rodio (II) y octanoato de rodio (II). También, especies carbonílicas de rodio, tales como $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$ y acetilacetato de rodio (I) dicarbonilo pueden ser alimentaciones adecuadas de rodio. Adicionalmente, pueden usarse complejos de rodio-organofosfina tales como hidruro de tris(trifenilfosfina) rodio carbonilo cuando los restos de fosfina de la alimentación del complejo son desplazados fácilmente por los ligandos de la presente invención. Fuentes de rodio menos deseables son sales de rodio de ácidos minerales fuertes, tales como cloruros, bromuros, nitratos, sulfatos, fosfatos y similares.

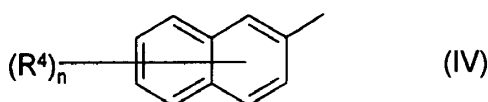
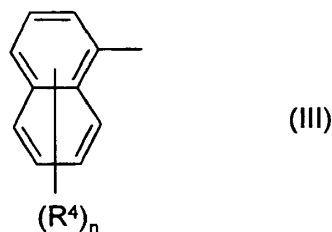
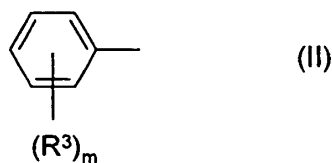
La concentración de rodio y de ligando en el disolvente para hidroformilación o en la mezcla de reacción puede variar. Como se ha mencionado en la presente memoria anteriormente, se mantiene normalmente en la mezcla de reacción una relación de moles de ligando:moles de rodio de al menos 1:1. La concentración absoluta de rodio en la mezcla de reacción o disolución puede variar desde 1 mg/l hasta 5000 mg/l o más. Cuando el procedimiento funciona dentro de las condiciones prácticas de esta invención, la concentración de rodio en la disolución de reacción está normalmente en el intervalo de aproximadamente 10 a 300 mg/l.

Se ha encontrado que los compuestos de éster de fluorofosfito con la fórmula



funcionan como ligandos eficaces cuando se usan en combinación con metales de transición para formar sistemas de catalizadores para los procedimientos descritos anteriormente en la presente memoria. Los grupos de hidrocarbilo representados por R^1 y R^2 pueden ser los mismos o diferentes, separados o combinados, y se seleccionan de grupos de alquilo, cicloalquilo y arilo sin sustituir o sustituidos que contienen un total de hasta aproximadamente 40 átomos de carbono. El contenido total de carbono de los sustituyentes R^1 y R^2 está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2 a 35 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquílicos que pueden representar separada o individualmente R^1 y/o R^2 incluyen etilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, decilo, dodecilo, octadecilo y diversos isómeros de los mismos. Los grupos alquílicos pueden estar sustituidos, por ejemplo, con hasta dos sustituyentes tales como alcoxi, cicloalcoxi, formilo, alcanilo, cicloalquilo, arilo, ariloxi, aroilo, carboxilo, sales de carboxilato, alcocarbonilo, alcanilo, ciano, ácido sulfónico, sales de sulfonato y similares. Ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo son ejemplos de los grupos de cicloalquilo que R^1 y/o R^2 pueden representar individualmente. Los grupos de cicloalquilo pueden estar sustituidos con alquilo o cualquiera de los sustituyentes descritos con respecto a los posibles grupos alquílicos sustituidos. Los grupos de alquilo y cicloalquilo que R^1 y/o R^2 pueden representar individualmente son preferiblemente de alquilo de hasta 8 átomos de carbono, bencilo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

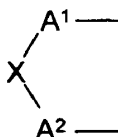
Los ejemplos de los grupos de arilo que R^1 y/o R^2 pueden representar individualmente incluyen de arilo carbocíclico tal como fenilo, naftilo, antraceno y sus derivados sustituidos. Los ejemplos de los grupos de arilo carbocíclico que R^1 y/o R^2 pueden representar individualmente son los radicales con fórmulas



5 en las que R^3 y R^4 pueden representar uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de alquilo, alcoxi, halógeno, cicloalcoxi, formilo, alcanoilo, cicloalquilo, arilo, ariloxi, aroilo, carboxilo, sales de carboxilato, alcocarbonilo, alcanoiloxi, ciano, ácido sulfónico, sales de sulfonato y similares. El resto alquílico de los grupos de alquilo, alcoxi, alcanoilo, alcocarbonilo y alcanoiloxi mencionados anteriormente contiene típicamente hasta aproximadamente 8 átomos de carbono. Aunque es posible que m represente de 0 a 5 y que n represente de 0 a 7, el valor de cada uno de m y n no excederá usualmente de 2. R^3 y R^4 representan preferiblemente grupos alquílicos de bajo peso molecular, es decir, alquilos de cadena lineal y ramificada de hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, y m y n representan cada uno 0, 1 o 2.

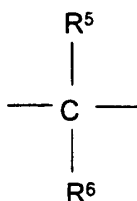
10 Alternativamente, R^1 y R^2 pueden representar, en combinación o colectivamente, un grupo hidrocarbílento divalente que contiene hasta aproximadamente 40 átomos de carbono, preferiblemente desde aproximadamente 12 hasta 36 átomos de carbono. Los ejemplos de tales grupos divalentes incluyen alquileno de aproximadamente 2 a 12 átomos de carbono, ciclohexileno y arileno. Ejemplos específicos de los grupos de alquileno y cicloalquileno incluyen etileno, trimetileno, 1,3-butanodiilo, 2,2-dimetil-1,3-propanodiilo, 1,1,2-trifeniletanodiilo, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiilo, 1,2-ciclohexileno, y similares. Los ejemplos de los grupos de arileno que R^1 y R^2 pueden representar colectivamente se dan en la presente memoria más adelante como las fórmulas (V), (VI) y (VII).

Los grupos divalentes que R^1 y R^2 pueden representar colectivamente incluyen radicales con la fórmula



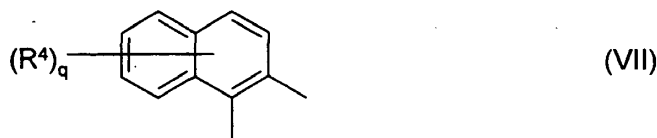
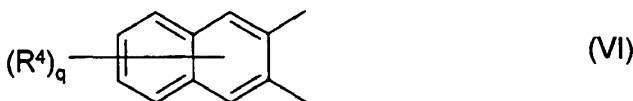
20 en las que cada uno de A^1 y A^2 es un radical de arileno, por ejemplo, un grupo aromático carbocíclico divalente que contiene de 6 a 10 átomos de carbono de anillo, en el que cada átomo de oxígeno de éster del fluorofosfito (I) está unido a un átomo de carbono de anillo de A^1 y A^2 ;

X es (i) un enlace químico directamente entre los átomos de carbono de anillo de A^1 y A^2 ; o (ii) un átomo de oxígeno, un grupo con la fórmula $-(CH_2)_y-$ en la que y es de 2 a 4 o un grupo con la fórmula



25 en la que R^5 es hidrógeno, alquilo o arilo, por ejemplo, los grupos arílicos ilustrados mediante las fórmulas (II), (III) y (IV), y R^6 es hidrógeno o alquilo. El contenido total de carbono del grupo $-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-$ no excederá normalmente de 20 y, está preferiblemente en el intervalo de 1 a 8 átomos de carbono. Normalmente, cuando R^1 y R^2 representan colectivamente un grupo de hidrocarbílento covalente, los átomos de oxígeno del éster de fosfito, es decir, los átomos de oxígeno representados en la fórmula (I), están separados por una cadena de átomos que contienen al menos 3 átomos de carbono.

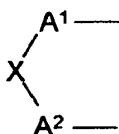
30 Los ejemplos de los grupos de arileno representados por cada uno de A^1 y A^2 incluyen los radicales divalentes con las fórmulas:



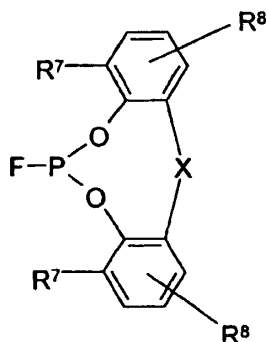
35 en las que R^3 y R^4 pueden representar uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de alquilo, alcoxi, halógeno, cicloalcoxi, formilo, alcanoilo, cicloalquilo, arilo, ariloxi, aroilo, carboxilo, sales de carboxilato, alcocarbonilo, alcanoiloxi, ciano, ácido sulfónico, sales de sulfonato y similares. El resto alquílico de tales grupos

de alquilo, alcoxi, alcanoilo, alcoxycarbonilo, y alcanoiloxi contiene típicamente hasta aproximadamente 8 átomos de carbono. Aunque es posible que p represente de 0 a 4 y que q represente de 0 a 6, el valor de cada uno de p y q no excederá usualmente de 2. R³ y R⁴ representan preferiblemente grupos alquílicos de bajo peso molecular, es decir, alquilos de cadena lineal y ramificada de hasta aproximadamente 4 átomos de carbono, y p y q representan cada uno 0, 1 o 2.

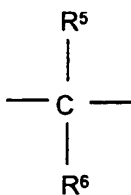
Los ejemplos de ésteres de fluorofosfito que son útiles en la presente invención incluyen los que muestran la mejor estabilidad, son en los que los átomos de oxígeno de éster de fluorofosfito están unidos directamente a un átomo de carbono de anillo de un grupo aromático carbocíclico, por ejemplo, un grupo de arilo o arileno representado por cualquiera de las fórmulas (II) a (VII). Cuando R¹ y R² representan cada uno individualmente un radical de arilo, por ejemplo, un grupo de fenilo, en una realización, 1 o ambos de los átomos de carbono de anillo que están en posición orto con respecto a los átomos de carbono de anillo unidos al oxígeno de éster de fluorofosfito, están sustituidos con un grupo alquílico, especialmente, un grupo de alquilo de cadena ramificada, tal como isopropilo, terc-butilo, terc-octilo y similares. De manera similar, cuando R¹ y R² representan colectivamente un radical con la fórmula



los átomos de carbono de anillo de los radicales arileno A¹ y A² que están en posición orto con respecto a los átomos de carbono de anillo unidos al átomo de oxígeno de éster de fluorofosfito, están sustituidos con un grupo alquílico, preferiblemente un grupo de alquilo de cadena ramificada tal como isopropilo, terc-butilo, terc-octilo y similares. Los ésteres de fluorofosfito usados en el procedimiento conforme a la invención tienen la fórmula general



en la que cada R⁷ es alquilo de 3 a 8 átomos de carbono; cada R⁸ es hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono; y X es (i) un enlace químico directamente entre átomos de carbono de anillo de cada grupo de fenileno al que X está unido; o (ii) un grupo con la fórmula



en la que cada uno de R⁵ y R⁶ es hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono.

Los ésteres de fluorofosfito de fórmula (I) pueden prepararse mediante procedimientos publicados o mediante técnicas análogas a ellos. Véanse, por ejemplo, los procedimientos descritos por Riesel et al., J. Z. Anorg. Allg. Chem., 603, 145 (1991), Tullock et al., J. Org. Chem., 25, 2016 (1960), White et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 7125 (1970) y Meyer et al., Z. Naturforsch., Bi. Chem. Sci., 48, 659 (1993) y en la patente de EE.UU. No. 4.912.155.

También se ha encontrado que ciertos ligandos bidentados son también útiles para la hidroformilación de etileno que contiene diversas cantidades de acetileno. Los ligandos que se ha encontrado que son útiles incluyen BISBI y BIPHEPHOS, que no pertenecen a la invención.

alimentación (al que se hace referencia a menudo como gas de síntesis o sin-gas) pueden cambiarse fácilmente mediante la adición de hidrógeno o monóxido de carbono a la corriente de gas de síntesis.

5 Los catalizadores de la presente invención pueden conseguir con éxito la hidroformilación de etileno contaminado con acetileno para producir propionaldehído sin pérdida de actividad. Niveles de acetileno hasta de 1000 ppm no provocan pérdida de actividad, mientras que niveles de 10.000 ppm provocarán alguna pérdida de actividad.

10 Puede usarse cualquiera de los diseños o configuraciones conocidos de reactor de hidroformilación para llevar a cabo el procedimiento proporcionado por la presente invención. De este modo, puede usarse un diseño de reactor con retirada de vapor, con gas inyectado, como se describe en los ejemplos descritos en la presente memoria. 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 se recoge en la cabeza por los gases sin reaccionar. Los gases de cabeza se enfrían luego en un separador de vapor/líquido para licuar el producto de aldehído, y los gases pueden reciclarse hacia el reactor. El producto líquido se deja descender a presión atmosférica para la separación y purificación mediante técnicas convencionales. El procedimiento puede llevarse también a la práctica de modo discontinuo, poniendo en contacto la olefina, hidrógeno y monóxido de carbono con el catalizador de la presente invención en una autoclave.

15 También es adecuado un diseño de reactor en el que el catalizador y la materia prima se bombean dentro de un reactor, y se permite que rebosen con el producto de aldehído, es decir, un diseño de reactor de rebose líquido. Por ejemplo, pueden prepararse aldehídos de alto punto de ebullición, tales como nonil aldehídos, de manera continua, retirándose el producto de aldehído como líquido de la zona del reactor en combinación con el catalizador. El producto de aldehído puede separarse del catalizador por medios convencionales, tales como mediante destilación o extracción, y luego reciclar el catalizador de vuelta al reactor. Pueden separarse productos de aldehído hidrosolubles, tales como productos de hidroxil-butiraldehído, obtenidos por hidroformilación de alcohol alílico, mediante técnicas de extracción. También es adecuado un reactor de lecho percolador para este procedimiento. Será evidente para los expertos en la técnica que pueden usarse con esta invención otros esquemas de reactores.

20 No se necesitan técnicas especiales o inusuales para preparar los sistemas de catalizadores y disoluciones de la presente invención, aunque, para obtener un catalizador de alta actividad, todas las manipulaciones de los componentes de rodio y ligando de fluorofosfito deben llevarse a cabo en atmósfera inerte, por ejemplo, nitrógeno, argón y similares. Las cantidades deseadas de un compuesto de rodio y ligando adecuados se cargan en el reactor en un disolvente adecuado. La secuencia en la que los diversos componentes del catalizador o agentes reaccionantes se cargan en el reactor no es crítica.

25 La reacción de hidroformilación del etileno para preparar propionaldehído se lleva a la práctica a gran escala industrial. El propionaldehído sirve como materia prima para otros compuestos químicos útiles, que incluyen ácido propiónico y propanol.

30 El trabajo descrito en la presente memoria se llevó a cabo en una unidad de banco de operación continua como se describe en la patente de EE.UU. 5.840.647. La hidroformilación del etileno para preparar propionaldehído se llevó a cabo en un reactor con retirada de vapor, que consiste en una tubería de acero inoxidable dispuesta de manera vertical, con diámetro interior de 2,5 cm y una longitud de 1,2 metros. El reactor se revistió con una camisa externa que se conectó a una máquina de aceite caliente. El reactor tenía un elemento de filtro soldado en el lado de abajo, cerca de la parte inferior del reactor, para la entrada de agentes reaccionantes gaseosos. El reactor contenía un pozo termométrico dispuesto de manera axial al reactor en su centro, para una medida precisa de la temperatura de la mezcla de reacción de hidroformilación. La parte inferior del reactor tenía una conexión de tubería de alta presión que se conectó a una pieza en cruz. Una de las conexiones a la pieza en cruz permitió la adición de agentes reaccionantes no gaseosos, tales como 1-octeno o disolvente para relleno, otra conducía a la conexión de alta presión de una célula de presión diferencial (D/P), que se usó para medir el nivel de catalizador en el reactor, y la conexión de la parte inferior se usó para vaciar la disolución del catalizador al final de la tirada.

35 En la hidroformilación de etileno en el modo de operación de retirada de vapor, la mezcla de reacción de hidroformilación o disolución que contenía el catalizador se inyectó a presión con los agentes reaccionantes entrantes de etileno, hidrógeno y monóxido de carbono, así como cualquier alimentación inerte tal como nitrógeno. Mientras se formó propionaldehído en la disolución de catalizador, él y los gases reaccionantes sin reaccionar se retiraron como vapor desde la parte superior del reactor por una puerta lateral. El vapor retirado se enfrió en un separador de alta presión, en el que se condensó el producto de propionaldehído. Los gases sin condensar se dejaron bajar a presión atmosférica por medio de la válvula de control de presión. Estos gases pasaron a través de una serie de trampas de hielo seco en las que se recogió algún otro producto de aldehído. El producto del separador de alta presión se combinó con el de las trampas, y posteriormente se pesó y analizó mediante técnicas habituales de cromatografía en fase gas/líquido (GLC), para determinar el peso neto y el producto de propionaldehído.

40 La alimentación gaseosa hasta el reactor se llevó a cabo mediante distribuidores de dos cilindros y reguladores de alta presión. El hidrógeno pasó a través de un controlador de flujo másico y luego a través de un lecho de catalizador DEOXO® disponible comercialmente (disponible en Engelhard Inc.), para retirar cualquier contaminación de oxígeno. El monóxido de carbono pasó a través de un lecho para la retirada de hierro carbonilo (como se describe

5 en la patente de EE.UU. 4.608.239), un lecho DEOXO® similar calentado a 125°C, y luego por un controlador de flujo másico. Pudo añadirse nitrógeno a la mezcla de alimentación como gas inerte. El nitrógeno, cuando se añadió, se midió, y luego se mezcló con la alimentación de hidrógeno antes del lecho DEOXO® de hidrógeno. Se alimentó el reactor con etileno de los cilindros, y se controló usando un medidor de flujo másico. Todas las alimentaciones de gases se pasaron a través de un precalentador antes de entrar en el reactor.

Esta invención puede ilustrarse adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de realizaciones preferidas de la misma, aunque se entenderá que estos ejemplos están incluidos solamente con fines ilustrativos, y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Ejemplos

10 Se preparó un catalizador en una unidad de banco a partir de 2-etilhexanoato de rodio, disolvente de ftalato de dioctilo, y el ligando de fósforo como se describe en la tabla. El catalizador se cargó en el reactor de la unidad de banco continua, se calentó a una temperatura y se alimentó con los agentes reaccionantes. La unidad operó durante tres horas usando una alimentación de etileno puro como alimentación de olefina. Se tomó la actividad del catalizador en la tercera hora como punto de base para comparaciones adicionales, y luego la alimentación de olefina se cambió de etileno puro a etileno con 1000 ppm de acetileno. Se observó la actividad del catalizador durante las horas siguientes, y se registró en la tabla I.

20 Los datos en la tabla I muestran que los catalizadores basados en fosfina están fuertemente afectados de manera negativa por el acetileno, cuando se comparan con los catalizadores basados en fluorofosfito de la presente invención. En particular, los ligandos más básicos, tales como triciclohexilfosfina y tribencilfosfina están más fuertemente afectados. Las abreviaturas usadas en la tabla son: TBzP es tribencilfosfina; TPP es trifenilfosfina; TCHP es triciclohexilfosfina; y Ethanox 398™ es fluorofosfito de 2,2'-etiliden-bis-(4,6-di-terc-butilfenilo).

Las líneas 3 y 4 de la tabla I ilustran el valor y el efecto estabilizante de aumentar la relación molar entre el ligando y el rodio.

Tabla I. Hidroformilación de etileno que contiene 1000 partes por millón de acetileno

| Ligando | milimoles de ligando usados | miligramos de rodio | relación molar de ligando/Rh | actividad del catalizador, gramos de propionaldehído de | | | Referencia |
|--|-----------------------------|---------------------|------------------------------|---|----------------|----------------|-----------------|
| | | | | (% actividad a las 3 horas retenida) | | | |
| | | | | Hora 3 | Hora 4 | Hora 5 | |
| Ethanox 398™ | 8,0 | 3,0 | 275 | 83,1 | 84,3 (101%) | 84,1 (101%) | X-29055-022 |
| Ethanox 398™ | 8,0 | 3,0 | 275 | 60,6 | 57,1 (94%) | 55,2 (91%) | X-29055-0520 |
| fluorofosfito de 2,2'-etiliden-bis-(6-di-terc-butyl-4-dimetilfenilo) | 8,0 | 3,0 | 274 | 67,0 | 70 (104%) | 67,4 (101%) | X-29055-092 |
| fluorofosfito de 2,2'-etiliden-bis-(6-di-terc-butyl-4-dimetilfenilo) | 544 (1,2) | 3,0 | 41 | 126,3 | 106,1 | 31,4 | X-29055-090 |
| TBzP, | 5,3 | 4.536 (10,0) | 55 | 44,6 | 36,5 (82%) | 19,4 (43%) | X-29055-024 |
| TCHP | 5,3 | 4.536 (10,0) | 55 | 25,0 | 7,6 (30%) | 2,4 (10%) | X-29055-028 |
| TPP | 17,0 | 5,0 | 24,65 | 96,0 | 32,8 (34%) | 7,2 (8%) | X-29055-108 |
| TPP | 29,1 | 5,0 | 599 | 162,5 | 48,5 (30%) | 19,4 (12%) | X-29055-114 |
| TPP | 40,0 | 6,0 | 687 | 100,8 | 90,3 | 60,2 | X-29055- --- |

| Ligando | milimoles de ligando usados | miligramos de rodio | relación molar de ligando/Rh | actividad del catalizador, gramos de propionaldehído de | | | Referencia |
|------------|-----------------------------|---------------------|------------------------------|---|------------|-----------|-------------|
| | | | | Hora 3 | Hora 4 | Hora 5 | |
| | | | | | (90%) | (60%) | 026 |
| TCHP y TBP | 2,7 mmoles de cada uno | 20 | 28 | 20,7 | 13,4 (65%) | 6.2 (30%) | X-29055-038 |

Todas las series se llevaron a cabo a 105°C, 18,9 barg (bares relativos, del inglés bar gauge); (260 psig) con 1:1 de gas de síntesis (13,2 bara (bares absolutos, del inglés bar absolute); 192 psia), N₂ (2 bara; 29 psia), C₂H₄ (3,7 bara; 54 psia) con un caudal total de gas de 9,6 l/min en 190 mililitros de disolvente de DOP

Los ligandos TBzP, TCHP, TPP, TCHP y TBP son para comparación.

5 La tabla muestra que todos los ligandos distintos a los fluorofosfitos (Ethanox 398™ y fluorofosfito de 2,2'-metilidibis-(6-di-terc-butil-4-dimetilfenilo)) muestran algún grado de pérdida de actividad catalítica con la introducción de acetileno. La intensidad de la pérdida de actividad del catalizador es función del ligando. El ligando fuertemente básico, TCHP, muestra la pérdida de actividad más significativa. Los sistemas de catalizadores basados en trifenilfosfina muestran menos pérdida de actividad a mayores cargas de ligando, como enseñan Fell y Beutler y también en la patente de EE.UU. 5.675.041.

10 También se ha encontrado que ciertos ligandos bidentados pueden usarse para la hidroformilación de etileno, y que el acetileno a 1000 ppm no tiene efecto sobre estos ligandos bidentados. Las entradas en la tabla II son de dos ligandos bidentados. BISBI es el ligando bidentado de fosfina, 1,1'-(2,2'-bis(difenilfosfinometil) bifenilo). El ligando BIPHEPHOS es un ligando bidentado de bisfosfito, 2,2'-bis[(1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito]-3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenilo; número de registro CAS, 121627-17-6. Ninguno de estos ligandos bidentados fue afectado fuertemente por el contaminante de acetileno a 1000 ppm. Se repitió el trabajo experimental de la tabla I anterior usando una alimentación de etileno a la que se añadieron 1.000 ppm de acetileno. Las reacciones se siguieron durante dos intervalos de media hora después de la introducción de la alimentación que contenía acetileno. Los datos de estas series se presentan en la tabla II (ejemplos comparativos).

Tabla II - Resistencia al acetileno de catalizadores basados en ligandos bidentados

| Ligando | milimoles de ligando usados | miligramos de rodio | actividad del catalizador, gramos de propionaldehído de | | | Referencia |
|-----------|-----------------------------|---------------------|---|-------------|-------------|-------------|
| | | | Hora 3 | Hora 3,5 | Hora 4,0 | |
| BISBI | 3,0 | 4,0 | 75,3 | 71,5 (95%) | 75,3 (100%) | X-29055-036 |
| BIPHEPHOS | 2,5 | 3,0 | 48,4 | 52,2 (107%) | 51,2 (105%) | X-29055-040 |

Todas las series se llevaron a cabo a 105°C (18,9 barg; 260 psig) con gas de síntesis 1:1 (13,2 bara; 192 psia), N₂ (2 bara; 29 psia), C₂H₄ (3,7 bara; 54 psia) con un caudal total de gas de 9,6 l/min en 190 mililitros de disolvente de DOP

20 Se repitió el trabajo experimental de la tabla I anterior usando una alimentación de etileno a la que se añadieron 10.000 ppm de acetileno. Las reacciones se siguieron durante dos intervalos de media hora después de la introducción de la alimentación que contenía acetileno. El acetileno a 10.000 ppm fue suficiente para tener un efecto negativo sobre todos los catalizadores incluyendo el catalizador basado en Ethanox 398™. Sin embargo, el catalizador basado en Ethanox 398™ muestra la mayor retención de actividad después de dos horas de operación con la alimentación de 10.000 ppm de acetileno. Los resultados de estos experimentos se presentan en la tabla siguiente, en la que el ligando TPP está para comparación.

ES 2 496 983 T3

Tabla II. Hidroformilación de etileno que contiene 10.000 partes por millón de acetileno

| Ligando, temperatura de reacción | milimoles de ligando usados | Relación molar entre ligando y Rh | miligramos de rodio | actividad del catalizador, gramos de propionaldehído (% actividad a las 3 horas retenida) | | | Referencia |
|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|---------------------|---|------------|-----------------|-------------|
| | | | | Hora 3 | Hora 3½ | Hora 4 | |
| TPP, 105°C | 17,0 | 87 | 5 | 43,000 (94,8) | 32,9 (69%) | 448 (7,0) (15%) | X-29055-108 |
| TPP, 105°C | 29,1 | 150 | 5 | 78,7 | 28,8 (73%) | 9,1 (23%) | X-29055-112 |
| TPP, 115°C | 29,1 | 150 | 5 | 162,5 | 48,5 (60%) | 19,4 (24%) | X-29055-114 |
| Ethanox 398™, 120°C | 8,0 | 412 | 2 | 81,5 | 22,0 (54%) | 15,7 (39%) | X-29055-116 |
| Ethanox 398™, 110°C | 8,0 | 274 | 3 | 85,4 | 79,0 (93%) | 38,2 (45%) | X-29055-098 |

Todas las series se llevaron a cabo a (18,9 barg; 260 psig) con gas de síntesis 1:1 (13,2 bara; 192 psia), N₂ (2 bara; 29 psia), C₂H₄ (3,7 bara, 54 psia) con un caudal total de gas de 9,6 l/min en 190 mililitros de disolvente de DOP

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la conversión de olefinas en aldehídos, que comprende poner en contacto una corriente de olefina con un catalizador en un disolvente, para formar al menos un aldehído,

en el que

5 el catalizador es un compuesto de rodio en combinación con un ligando,

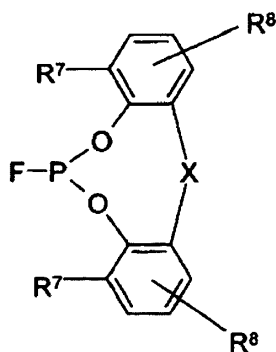
la relación molar entre el ligando y el rodio es desde 1 : 1 hasta 1000 : 1, y

dicha corriente de olefina contiene acetileno, en el que dicho acetileno no reduce la actividad de conversión del catalizador, lo que significa que la actividad de conversión del catalizador se reduce menos de 1,0%, 5,0% o 10% durante un periodo de al menos 3 horas, al menos 4 horas o al menos 5 horas;

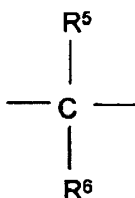
10 la olefina es etileno y el aldehído es propionaldehído;

la concentración de rodio en la disolución de la reacción está en el intervalo de 10 a 300 mg/l;

el ligando es un éster de fluorofosfito con la fórmula general



15 en la que cada R^7 es alquilo de 3 a 8 átomos de carbono; cada R^8 es hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono; y X es (i) un enlace químico directamente entre átomos de carbono de anillo de cada grupo de fenileno al que X está unido; o (ii) un grupo con la fórmula



en la que cada uno de R^5 y R^6 es hidrógeno o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono;

20 la relación de moles de fósforo : moles de rodio está en el intervalo desde 100 : 1 hasta 750 : 1, o desde 200 : 1 hasta 400 : 1 o desde 250 : 1 hasta 300 : 1;

el procedimiento necesita que el etileno esté en contacto con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia del catalizador;

el procedimiento se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 20°C a 200°C, o las temperaturas de reacción son desde 50°C hasta 135°C, o con temperaturas de reacción que varían desde 75°C hasta 125°C;

25 la relación molar de hidrógeno : monóxido de carbono varía de 10 : 1 a 1 : 10, y la suma de las presiones parciales absolutas de hidrógeno y monóxido de carbono es de 0,3 a 36 bares absolutos, en la que la presión parcial de hidrógeno se mantiene en el intervalo de 1,4 a 13,8 bares absolutos, la presión parcial de monóxido de carbono se mantiene dentro del intervalo de 1,4 a 13,8 bares absolutos o de 4 a 9 bares absolutos, y puede variarse independientemente de la presión parcial de hidrógeno; y

30 en el que el límite superior del nivel de acetileno es de 10.000 ppm.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ligando es fluorofosfito de 2,2'-etiliden-bis-(4,6-di-terc-butilfenilo) o fluorofosfito de 2,2'-metiliden-bis-(6-di-terc-butil-4-dimetilfenilo).