

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 515 266**

51 Int. Cl.:

B01J 31/24	(2006.01)	C07C 45/50	(2006.01)
B01J 31/28	(2006.01)		
C07C 45/49	(2006.01)		
C07F 9/46	(2006.01)		
C07F 9/50	(2006.01)		
C07F 9/6553	(2006.01)		
C07F 9/6571	(2006.01)		
B01J 31/22	(2006.01)		
B01J 31/18	(2006.01)		
B01J 31/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2010 E 10741425 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2404671**

54 Título: **Composición de catalizador para hidroformilación y procedimiento para la preparación de aldehídos utilizando la misma**

30 Prioridad:

12.02.2009 KR 20090011408

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

29.10.2014

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
20, Yoido-dong Youngdungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**CHOI, JAE-HUI;
KO, DONG-HYUN;
EOM, SUNG-SHIK;
HONG, MOO-HO;
KWON, O-HARK y
KIM, DAE-CHUL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 515 266 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

Composición de catalizador para hidroformilación y procedimiento para la preparación de aldehídos utilizando la misma.

Sector técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas y a un procedimiento para la preparación de aldehídos utilizando la misma, y más específicamente, se refiere a una composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas y a un procedimiento para la preparación de aldehídos utilizando la misma, en el que la composición de catalizador para hidroformilación comprende un ligando de triaril fosfino; un ligando de óxido de fosfino o de sulfuro de fosfino, representados por una fórmula química específica; así como un catalizador de metal de transición.

Antecedentes de la invención

15 En general, una hidroformilación, que es una reacción oxo bien conocida, es un procedimiento para la producción de aldehídos lineales (normales) y ramificados (iso), en el que se aumenta el número de átomos de carbono en una olefina, reaccionado todo tipo de olefinas con un gas de síntesis (CO/H₂) en presencia de un catalizador metálico y un ligando. Otto Roelen, en Alemania, descubrió originalmente la oxo-reacción en 1938, y aproximadamente 840 millones de toneladas de todo tipo de aldehídos (incluyendo derivados alcohol) se han producido y consumido con intermedio de la oxo-reacción en todo el mundo en 2001 (*informe SRI*, Noviembre 2002, 682. 700A).

20 Todo tipo de aldehídos sintetizados por la oxo-reacción son modificados para producir ácido y alcohol que son derivados de aldehídos a través de un proceso de oxidación o reducción. Además, todo tipo de aldehídos sintetizados a partir de oxo-reacción pueden ser modificados para producir varios ácidos y alcoholes, incluyendo grupos alquilo de cadena larga a través de un procedimiento de oxidación o reducción después de una reacción de condensación de aldol, y similares. Los alcoholes y ácidos son utilizados como materia prima de disolventes, aditivos y todo tipo de plastificantes, y similares.

25 Un catalizador utilizado para la oxo-reacción es en la actualidad un tipo de cobalto (Co) y rodio (Rh), y la selectividad N/I (proporción de isómeros lineales (normales) a ramificados (iso)) de los aldehídos producidos se cambia mediante las condiciones operativas y el tipo de ligando que se aplica. En la actualidad, como mínimo, 70% de las fábricas oxo en el mundo utilizan procesos OXO a Baja Presión que se aplican con un catalizador basado en rodio.

30 Como metal central del catalizador oxo, se dispone de iridio (Ir), rutenio (Ru), osmio (Os), platino (Pt), paladio (Pd), hierro (Fe), níquel (Ni), y otros. No obstante, es sabido que el orden de actividad catalizadora de los metales es Rh » Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni y similares, de manera que la mayor parte de procesos e investigaciones están enfocados en el rodio y el cobalto. Se puede disponer, para aplicar como ligando, fosfino (PR₃; en este caso, R es C₆H₅ o n-C₄H₉), óxido de fosfino (O = P (C₆H₅)₃), fosfito, amina, amida, isonitruro, y similares. No obstante, hay muy pocos ligandos que se pueda esperar que superen al triaril fosfino (TAP) en actividad, estabilidad, y precio del catalizador.

35 En especial, es sabido que el rodio metálico (Rh) se utiliza como catalizador y se utiliza TPP como ligando en la mayor parte de procesos oxo.

40 Es sabido que el catalizador Rh es un metal muy caro, de manera que el ligando de triaril fosfino, tal como un ligando de trifenil fosfino, se debe aplicar en una cantidad, como mínimo, de 100 equivalentes, basado en el catalizador Rh a efectos de incrementar la estabilidad del catalizador Rh. No obstante, los equivalentes de ligando basados en el catalizador Rh, aumentan a efectos de incrementar la estabilidad del catalizador, perjudicando por esta razón la actividad del catalizador, de manera que tampoco es preferible utilizar una elevada concentración del ligando por aspectos comerciales.

45 En la actualidad, la importancia industrial de un aldehído normal está aumentando significativamente, de manera que una composición de catalizador que tiene una excelente estabilidad y elevada actividad de catalizador, y elevada selectividad al aldehído normal se requiere con urgencia.

50 En cuanto a la técnica anterior, el documento US 4 238 419A da a conocer actividad catalítica mantenida, prevención esencial del pegado al recipiente del rodio metálico durante la destilación de los productos de reacción a partir de la mezcla de reacción, y mejora del rendimiento de aldehído como resultado (sin descripción alguna respecto a la selectividad N/I) debido a un óxido de fosfino secundario de fórmula general (I) para hidroformilación de compuestos de olefinas.

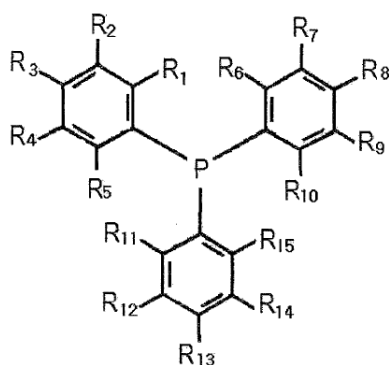
Resumen de la invención

A efectos de solucionar los problemas anteriores de la técnica anterior, un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer una composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas y un procedimiento para la preparación de aldehídos utilizando los mismos, en el que la composición de catalizador tiene excelente actividad y estabilidad de catalizador, así como elevada selectividad con respecto a un aldehído normal.

La presente invención da a conocer una composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas como medio para conseguir el objetivo anterior, en el que la composición de catalizador incluye lo siguiente: (a) un triaril fosfino representado por la siguiente fórmula química 1; (b) un ligando de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino representado por la fórmula química 2 ó 3; y (c) un catalizador de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en acetilacetonatodicarbonilrodio $[Rh (AcAc) (CO)_2]$, y acetilacetonatocarboniltrifenilfosforodio $[Rh (AcAc) (CO) (TPP)]$,

de manera que el compuesto basado en olefinas es, como mínimo, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno.

[fórmula química 1]

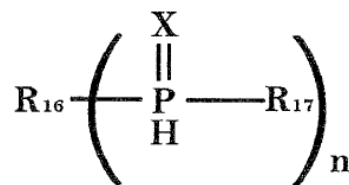


en la anterior fórmula química 1,

R_1 a R_{15} son cada uno de ellos independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido; y un grupo alcoxi C1 a C5 sustituido o no sustituido; y

cuando R_1 a R_{15} están sustituidos por sustituyentes, los sustituyentes son cada uno de ellos independientemente grupo nitro ($-NO_2$), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y grupo sililo ($-SiR_3$; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi),

[fórmula química 2]



en la anterior fórmula química 2,

R_{16} y R_{17} son cada uno de ellos independientemente un grupo alquilo C1 a C20 sustituido o no sustituido; grupo ciclo alquilo o grupo ciclo alqueno C5 a C20 sustituido o no sustituido; grupo arilo C6 a C36 sustituido o no sustituido; grupo hetero alquilo C1 a C20 sustituido o no sustituido; grupo hetero arilo C4 a C36 sustituido o no sustituido; o bien grupo hetero cíclico C4 a C36 sustituido o no sustituido, en este caso, grupo hetero alquilo, grupo hetero arilo, y grupo hetero cíclico tienen cada uno de ellos independientemente, como mínimo, un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, O y S;

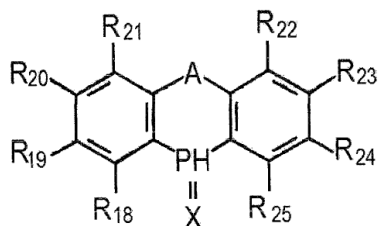
ES 2 515 266 T3

cuando R_{16} y R_{17} están sustituidos por sustituyentes, los sustituyentes son cada uno de ellos independientemente grupo nitro ($-\text{NO}_2$), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), grupo sililo ($-\text{SiR}_3$; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi), grupo alcoxi, grupo carboxilo, grupo carboalcoxi o grupo alquilo C1 a C4 ;

X es O o S, cuando X es O, es óxido de fosfino y cuando X es S, es sulfuro de fosfino; y

5 n es un entero de 1 o 2,

[fórmula química 3]



en la anterior formula química 3,

10 A es O, S o grupo amina (NR' ; en este caso, R' es hidrógeno, grupo alquilo, grupo ciclo alquilo, grupo arilo, grupo hetero alquilo o grupo hetero arilo);

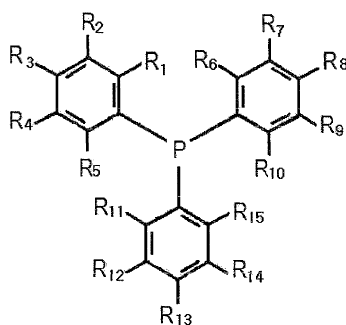
R_{18} a R_{25} son cada uno de ellos independientemente hidrógeno, grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido; grupo alcoxi C1 a C5 sustituido o no sustituido; grupo carboalcoxi; grupo ariloxi, grupo alquilcarbonilo, grupo amida ($-\text{CONH}$), grupo nitro ($-\text{NO}_2$), grupo halógeno, grupo ciano ($-\text{CN}$), grupo sililo ($-\text{SiR}_3$; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi) o grupo tio ($-\text{SR}$; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo, o grupo alcoxi); y

15 X es O o S, cuando X es O, es óxido de fosfino y cuando X es S, es sulfuro de fosfino;

La presente invención da a conocer un procedimiento para la preparación de aldehídos como medio para conseguir el objetivo antes mencionado, en el que el procedimiento comprende la preparación de aldehídos por reacción de un compuesto basado en olefinas con un gas de síntesis (CO/H_2) en presencia de la composición de catalizador de acuerdo con la presente invención.

20 La presente invención se refiere a una composición de catalizador para la hidroformilación de un compuesto basado en olefinas, en la que la composición de catalizado incluye lo siguiente: (a) un triaril fosfino representado por la siguiente fórmula química 1; (b) un ligando de óxido de fosfino o un ligando de sulfuro de fosfino representados por las siguientes fórmulas químicas 2 ó 3; y (c) un catalizador metálico seleccionado entre el grupo que consiste en acetilacetona dicarbonilrodio [$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2$], y acetilacetona carbonil trifenilfosforodiodo [$\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})(\text{TPP})$],
 25 en el que el compuesto basado en olefinas es, como mínimo, uno seleccionado del grupo que consiste en etano, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno.

[fórmula química 1]

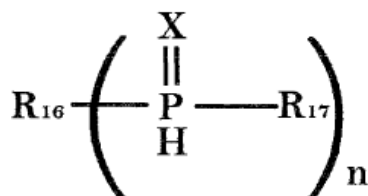


en la anterior fórmula química 1,

30 R_1 a R_{15} son cada uno de ellos hidrógeno, grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido; y un grupo alcoxi C1 a C5 sustituido o no sustituido; y

cuando R₁ a R₁₅ son sustituidos por sustituyentes, los sustituyentes son cada uno de ellos independientemente grupo nitro (-NO₂), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y grupo sililo (-SiR₃; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi), grupo alcoxi, grupo carboxilo, grupo carboalcoxi o grupo alquilo C1 a C4 ;

[fórmula química 2]



5

en la anterior fórmula química 2,

R₁₆ y R₁₇ son cada uno de ellos independientemente un grupo alquilo C1 a C20 sustituido o no sustituido; grupo ciclo alquilo o grupo ciclo alqueno C5 a C20 sustituido o no sustituido; grupo arilo C6 a C36 sustituido o no sustituido; grupo hetero alquilo C1 a C20 sustituido o no sustituido; grupo hetero arilo C4 a C36 sustituido o no sustituido; o bien grupo hetero cíclico C4 a C36 sustituido o no sustituido, en este caso, grupo hetero alquilo, grupo hetero arilo, y grupo hetero cíclico tienen cada uno de ellos independientemente, como mínimo, un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, O y S;

10

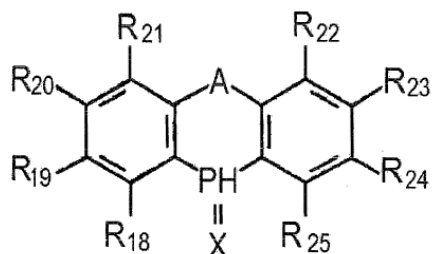
cuando R₁₆ y R₁₇ están sustituidos por sustituyentes, los sustituyentes son cada uno de ellos independientemente grupo nitro (-NO₂), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), grupo sililo (-SiR₃; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi), grupo alcoxi, grupo carboxilo, grupo carboalcoxi o grupo alquilo C1 a C4 ;

15

X es O o S, cuando X es O, es óxido de fosfino y cuando X es S, es sulfuro de fosfino; y

n es un entero de 1 o 2,

[fórmula química 3]



20 en la anterior fórmula química 3,

A es O, S o grupo amina (NR'); en este caso, R' es hidrógeno, grupo alquilo, grupo ciclo alquilo, grupo arilo, grupo hetero alquilo o grupo hetero arilo);

R₁₈ a R₂₅ son cada uno de ellos independientemente hidrógeno, grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido; grupo alcoxi C1 a C5 sustituido o no sustituido; grupo carboalcoxi; grupo ariloxi, grupo alquilcarbonilo, grupo amida (-CONH), grupo nitro (-NO₂), grupo halógeno, grupo ciano (-CN), grupo sililo (-SiR₃; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi) o grupo tio (-SR; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo, o grupo alcoxi); y

25

X es O o S, cuando X es O, es óxido de fosfino y cuando X es S, es sulfuro de fosfino;

La composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefina, de acuerdo con la presente invención tiene excelente actividad y estabilidad del catalizador, y elevada selectividad a un aldehído normal para hidroformilación de olefinas, incluyendo un óxido de fosfino o un sulfuro de fosfino representados por la anterior fórmula química 2 ó 3 junto con un compuesto de triaril fosfino representado por la anterior fórmula química 1.

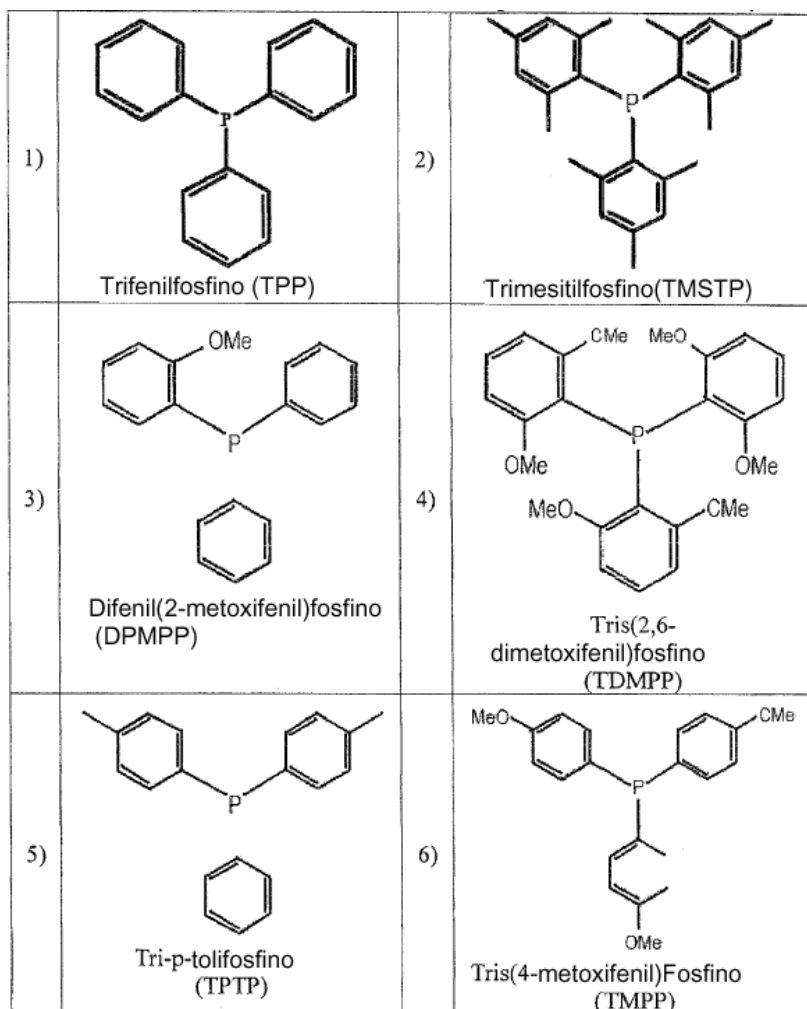
30

A continuación, cada componente de la composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas, de acuerdo con la presente invención, se describirá de manera detallada.

(a) Ligando de triaril fosfino

- La composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas de acuerdo con la presente invención comprende un ligando de triaril fosfino representado por la anterior fórmula química 1. De modo general, el ligando de triaril fosfino tiene excelente actividad y estabilidad del catalizador y es relativamente económico en comparación con otro tipo de compuestos de fosfino, de manera que se utiliza en la mayor parte de hidroformilaciones. No obstante, es sabido que el ligando de triaril fosfino se debe utilizar en una cantidad de, como mínimo, 100 equivalentes basado en el catalizador, a efectos de incrementar la estabilidad basada en el catalizador. Si la proporción equivalente de ligando/catalizador es incrementada a efectos de incrementar la estabilidad basada en el catalizador, la actividad del catalizador disminuye en proporción al incremento de la proporción anterior. Por lo tanto, se requiere el sistema catalizador que mantiene la estabilidad del catalizador en un valor elevado y que incrementa, asimismo, la actividad del catalizador. Los inventores han descubierto el sistema catalizador que mantiene la estabilidad del catalizador y que incrementa asimismo la actividad del catalizador aplicando un ligando de óxido de fosfino o de sulfuro de fosfino, tal como se ha descrito a continuación, junto con el ligando de triaril fosfino de acuerdo con la presente invención.
- 15 El contenido del ligando de triaril fosfino representado por la anterior fórmula química 1 es preferentemente 0,5 a 200 fracciones molares basadas en 1 mol del metal central en el catalizador del metal de transición, y más preferentemente 10 a 150 fracciones molares. Cuando el contenido es menor de 0,5 fracciones molares, es posible no tener la reacción del catalizador debido a la falta de ligandos apropiados; y cuando el contenido supera 200 fracciones molares, no se espera que sea favorable en la velocidad de reacción debido al exceso de ligandos.
- 20 El ligando de triaril fosfino representado por la anterior fórmula química 1 se describirá en mayor detalle a continuación, pero no está limitado a los siguientes ejemplos de compuestos:

[Ejemplos de ligandos representados por la fórmula química 1]



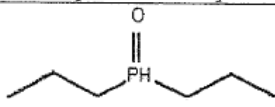
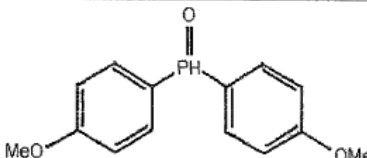
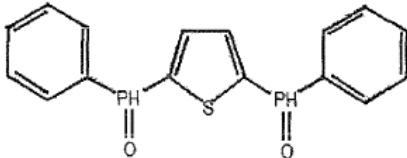
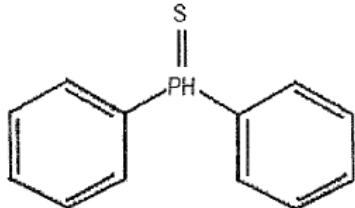
(b) Ligando de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino

5 La composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas según la presente invención, incluye el ligando de óxido de fosfino o de sulfuro de fosfino representado por la anterior fórmula química 2 o 3, junto con el ligando de triaril fosfino representado por la anterior fórmula química 1. La composición de catalizador de acuerdo con la presente invención tiene excelente actividad y estabilidad del catalizador, y alta selectividad a un aldehído normal al incluir el óxido de fosfino o el sulfuro de fosfino junto con el ligando de triaril fosfino. La composición de catalizador de acuerdo con la presente invención puede incluir uno o una combinación de ligando de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino.

10 El ligando de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino representados por la anterior fórmula química 2 ó 3, se describirán de manera más detallada a continuación, pero no existe limitación a los ejemplos de compuestos siguientes:

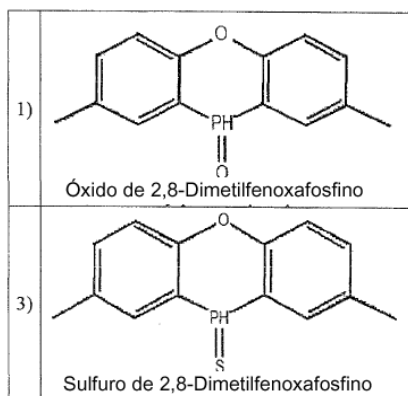
[Tabla 1]

[Ejemplos de ligandos representados por la fórmula química 2]

1)	 <p>Óxido de dipropilfosfino</p>
3)	 <p>óxido de Bis(4-metoxifenil)fosfino</p>
5)	 <p>Bis(fenilfosfinoil)oligotiofeno</p>
7)	 <p>Sulfuro de difenilfosfino</p>

[Tabla 2]

15 [Ejemplos de ligandos representados por la fórmula química 3]



El contenido de los ligandos de óxido de fosfina o sulfuro de fosfina representados por la anterior fórmula química 2 ó 3, es preferentemente de 0,5 a 100 moles, basado en 1 mol del metal central del catalizador de metal de transición, y más preferentemente de 1 a 20 moles. Cuando el contenido es menor de 0,5 moles, es posible que sea menos efectivo en el efecto padecido por mezcla del ligando de triaril fosfina con el ligando; y cuando el contenido supera a 100 moles, se espera que aumenten los costes operativos debido a la utilización de un exceso de ligando sin efectos adicionales.

(c) Catalizador de metal de transición

La composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas, de acuerdo con la presente invención, incluye un catalizador de metal de transición.

El catalizador de metal de transición es seleccionado entre el grupo que consiste en acetilacetona dicarbonilrodio $[Rh (AcAc) (CO)_2]$, y acetilacetona carbonil trifenilfosfina rodio $[Rh (AcAc) (CO) (TPP)]$, y la presente invención puede utilizar uno o una combinación de los anteriores. Se utiliza preferentemente acetilacetona carbonil trifenilfosfina rodio $[Rh (AcAc) (CO) (TPP)]$.

En el catalizador de metal de transición, el contenido de metal central es de 10 a 1000 ppm, y más preferentemente de 50 a 500 ppm basado en el peso o volumen de la composición de catalizador. Cuando el contenido del metal central es menor de 10 ppm, la velocidad de hidroformilación se hace lenta, de manera que no es preferible, y cuando el contenido de metal central supera 500 ppm, el coste aumenta debido al costoso metal central y no se tiene un efecto excelente en la velocidad de reacción.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de aldehídos, en el que el procedimiento comprende la obtención de aldehídos por reacción de un compuesto basado en olefinas y un gas de síntesis (CO/H_2) con presencia de la composición de catalizador de acuerdo con la presente invención.

Los componentes específicos y contenidos de la composición de catalizador de acuerdo con la presente invención se han indicado anteriormente. La composición de catalizador, de acuerdo con la presente invención, puede ser preparada por disolución del componente antes mencionado en un disolvente. El disolvente que se puede utilizar para la presente invención no está limitado, pero preferentemente es del tipo de un aldehído, tal como propano aldehído, butiraldehído, pentil aldehído, valeraldehído, y similares, y más preferentemente es el aldehído preparado después de hidroformilación.

De manera específica, el compuesto basado en olefinas es eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, y similares, y se puede utilizar uno o una combinación de un mínimo de dos compuestos anteriormente mencionados.

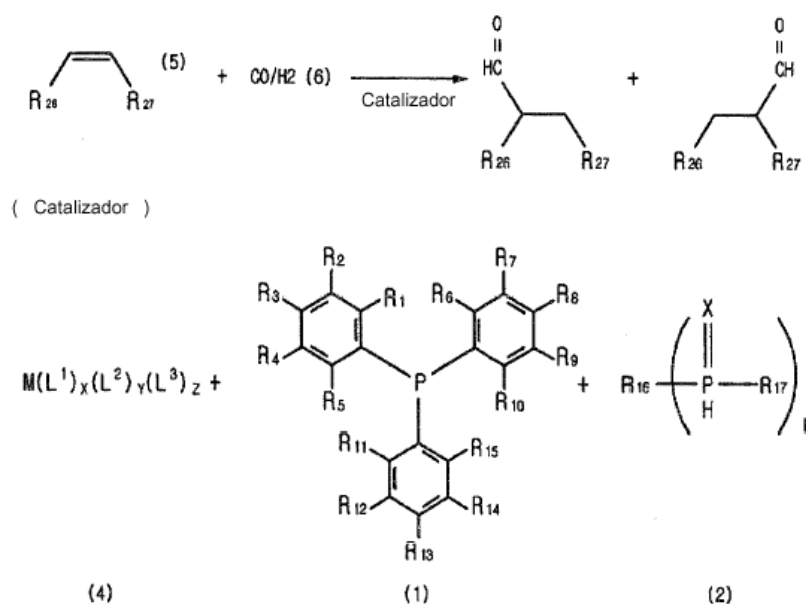
El gas de síntesis utilizado para el procedimiento para preparar aldehídos de acuerdo con la presente invención es la mezcla gaseosa de CO e hidrógeno, y la proporción de mezcla de $CO:H_2$ es preferentemente de 30:70 a 70:30, más preferentemente de 40:60 a 60:40, y todavía más preferentemente de 50:50 a 40:60, pero no está limitada a estas. Cuando la proporción de mezcla del gas de síntesis ($CO:H_2$) es menor de 30:70 o supera 70:30, existe el riesgo de que la reactividad del catalizador disminuya, puesto que el gas que no es utilizado en la reacción se acumula en exceso.

El procedimiento para preparar aldehídos de acuerdo con la presente invención, se pueden utilizar los procedimientos generalmente conocidos con otras condiciones de reacción, además de las condiciones de reacción para la composición de catalizador de acuerdo con la presente invención.

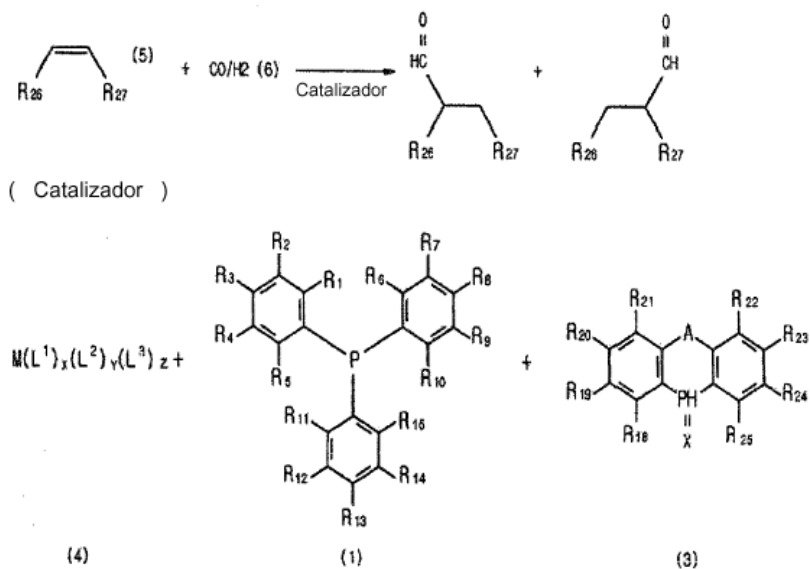
5 Para el procedimiento para la preparación de aldehídos de acuerdo con la presente invención, la temperatura de
 10 reacción del compuesto basado en olefinas y gas de síntesis (CO/H₂) en presencia de la composición de catalizador
 es preferentemente de 20 a 180 °C, más preferentemente de 50 a 150 °C, y de forma más preferente, de 65 a 125
 °C, pero no está limitada a estos valores. Cuando la temperatura de reacción es menor de 20°C, existe el problema
 de que no tiene lugar la hidroformilación, y cuando la temperatura de reacción supera 180°C, existe el problema de
 que la estabilidad del catalizador se deteriora mucho, de manera que se reduce la actividad del catalizador. Además,
 la presión de la reacción es preferentemente de 1 a 700 bar, más preferentemente de 1 a 300 bar, y todavía más
 preferentemente de 5 a 30 bar. Cuando la presión de reacción es menor de 1 bar, no se produce hidroformilación, y
 cuando la presión de reacción supera 700 bar, ello no es preferible en el aspecto industrial porque se debería utilizar
 un reactor oneroso debido al riesgo de explosión en el proceso sin ventajas específicas de actividad.

De manera específica, el procedimiento para la preparación de aldehídos de acuerdo con la presente invención
 puede ser mostrado en principio por la siguiente fórmula de reacción 1 o fórmula de reacción 2:

[Fórmula de Reacción 1]



[Fórmula de Reacción 2]



En primer lugar, el catalizador de metal de transición (4), el ligando (1), el ligando (2) o (3) son disueltos en un disolvente tal como butiraldehído o pentil aldehído para preparar una solución mixta del catalizador de metal de transición y el ligando. A partir de ello, el aldehído puede ser preparado llevando a cabo hidroformilación del modo siguiente: el compuesto basado en olefinas (5) y el gas de síntesis de CO e hidrógeno (6), junto con la solución mixta anterior se añadieron en un reactor; y se incrementa la temperatura del reactor y el reactor se somete a presión con agitación.

Para la composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas, de acuerdo con la presente invención, el ligando comprende el compuesto de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino, junto con triaril fosfino, y la hidroformilación de la olefina utilizando el ligando tiene alta selectividad para un aldehído normal y excelente actividad y estabilidad del catalizador. Además, si la composición de catalizador comprende una pequeña cantidad de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino, la composición de catalizador tiene el efecto más pronunciado, de manera que existe la ventaja de que puede ser aplicado al oxo-proceso que utiliza el ligando de triaril fosfino.

Mejores formas de llevar a cabo la invención

A continuación, se describirán en detalle, haciendo referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos adjuntos las realizaciones de la presente invención, pero ello está destinado solamente para la comprensión de la presente invención y el alcance técnico de la misma no está limitado a los ejemplos.

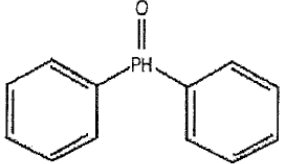
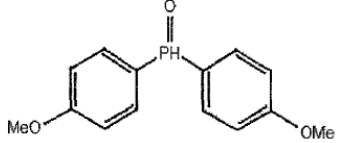
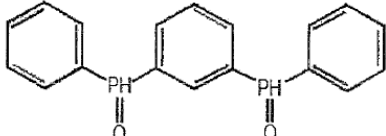
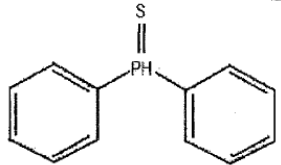
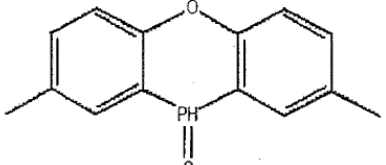
[Ejemplo]

1. Selectividad N/I y actividad del catalizador en la hidroformilación

[Ejemplos 1 a 13]

0,101g (0,205 mmol) de acetilacetonatocarboniltrifenilfosfinorodio { [Rh (AcAc) (CO) (TPP)] : ROPAC} como catalizador, TPP que es un compuesto de triaril fosfino (L1), y los siguientes ligando I, ligando II, ligando III, ligando IV, ligando V o ligando VI que son un óxido de fosfino o un sulfuro de fosfino (L2) disueltos en un disolvente de butiraldehído normal, se añadieron a un reactor de autoclave de 600 ml de volumen para completar 100g de la solución total. Se inyectó en el reactor, propileno y gas de síntesis (CO/H₂) (relación mixta de CO y H₂ = 1:1) para mantener una presión de 6 bar en el reactor, y se hizo reaccionar durante 1,5 horas con agitación.

[Tabla 3]

Ligando I	 <p>Óxido de difenilfosfino</p>
Ligando II	 <p>Óxido de Bis(4-metoxifenil)fosfino</p>
Ligando III	 <p>Bis(fenilfosfinoilo)benceno</p>
Ligando IV	 <p>Sulfuro de difenilfosfino</p>
Ligando V	 <p>Óxido de 2,8-Dimetilfenoxafosfino</p>

El catalizador de metal de transición para la reacción anterior, los tipos de ligandos, la relación molar de los ligandos con respecto al catalizador, selectividad N/I y la actividad del catalizador se han mostrado en la siguiente tabla 4. La selectividad N/I es el valor de la división de la cantidad de butiraldehído normal producido por la reacción por la cantidad de iso-butiraldehído producido y la cantidad de aldehído producido es obtenida por cromatografía gaseosa (GC) y masas en solución antes y después de la reacción. La actividad del catalizador es el valor dividido de la cantidad total de aldehído producida por la reacción en el volumen de catalizador utilizado y tiempo de reacción. En esta ocasión, la unidad de actividad del catalizador es $\text{gmol}_{(\text{BAL})}/\text{L}_{(\text{Cat})}/\text{h}$.

5

10 [Ejemplos Comparativos 1 a 4]

Los ejemplos comparativos 1 a 4 fueron llevados a cabo con los mismos procedimientos que los ejemplos 1 a 13 de acuerdo con la relación molar tal como se da a conocer en la siguiente tabla 4, utilizando el compuesto de trifenilfosfino (TPP) como ligando, y los resultados se han mostrado en la siguiente tabla 4.

[Ejemplos Comparativos 5 a 7]

15 A efectos de excluir el efecto del compuesto de trifenilfosfino, se llevaron a cabo los ejemplos comparativos 5 a 7 utilizando 0,053g (0,205mmol) de acetilacetona dicarbonilrodio $\{[\text{Rh}(\text{AcAc})(\text{CO})_2] : \text{Rh}(\text{AcAc})\}$ como catalizador y el ligando I y el ligando IV como ligandos, respectivamente, con los mismos procedimientos que los ejemplos 1 a 13 de acuerdo con la relación molar que se ha dado a conocer en la siguiente tabla 4, y los resultados se han mostrado en la siguiente tabla 4.

20

[Tabla 4]

Compuesto	Catalizador de metal de transición	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	N/I	Actividad de Catalizador (gmol(BAL)/L(Cat)/h)
Ejemplo 1	ROPAC	TPP	Ligando I	115	3,7	3,0	0,93
Ejemplo 2	ROPAC	TPP	Ligando I	115	7,5	3,5	0,99
Ejemplo 3	ROPAC	TPP	Ligando I	155	7,5	4,4	0,85
Ejemplo 4	ROPAC	TPP	Ligando II	115	7,5	3,4	0,97
Ejemplo 5	ROPAC	TPP	Ligando II	155	7,5	4,3	0,83
Ejemplo 6	ROPAC	TPP	Ligando III	115	7,5	3,7	1,06
Ejemplo 7	ROPAC	TPP	Ligando III	155	7,5	4,6	0,9
Ejemplo 8	ROPAC	TPP	Ligando IV	115	7,5	3,1	0,84
Ejemplo 9	ROPAC	TPP	Ligando IV	155	7,5	4,0	0,72
Ejemplo 10	ROPAC	TPP	Ligando V	115	7,5	3,8	0,97
Ejemplo 11	ROPAC	TPP	Ligando V	155	7,5	4,8	0,84
Ejemplo 12	ROPAC	TPP	Ligando VI	115	5	4,1	0,94
Ejemplo 13	ROPAC	TPP	Ligando VI	155	5	4,4	0,82
Ejemplo Comparativo 1	ROPAC	TPP	-	115	-	2,5	0,76
Ejemplo Comparativo 2	ROPAC	TPP	-	122,5	-	2,7	0,74
Ejemplo Comparativo 3	ROPAC	TPP	-	155	-	3,6	0,65

(continuación)

Compuesto	Catalizador de metal de transición	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	N/I	Actividad de Catalizador (gmol(BAL)/L(Cat)/h)
Ejemplo Comparativo 4	ROPAC	TPP	-	162,5	-	3,8	0,62
Ejemplo Comparativo 5	Rh(AcAc)		Ligando I	-	3,5	-	0,0
Ejemplo Comparativo 6	Rh(AcAc)		Ligando I	-	7,5	-	0,0
Ejemplo Comparativo 7	Rh(AcAc)		Ligando IV	-	7,5	-	0,0
L1: Compuesto de trifenilfosfino							
L2: Compuesto de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino							

[Ejemplos 14 a 24]

5 0,05g (0,194mmol) de acetilacetona-carbonilrodio {[Rh (AcAc) (CO)₂] : Rh (AcAc)} como catalizador; TPP, TMSTP, DPMPP, TDMPP, TPTP o TMPP, es decir, un compuesto de triaril fosfino (L1); y los siguientes ligando I o ligando III, es decir, un compuesto de óxido de fosfino (L2) que fueron disueltos en un disolvente de butiraldehído normal, fueron añadidos a un reactor de autoclave con un volumen de 600 ml para conseguir 100g de la solución total. Se inyectaron propileno, e hidrógeno y CO en una proporción de 1:0,85:0,75. Se instaló en la parte superior del reactor un condensador con BPR (BACK PRESSURE REGULATOR) (“REGULADOR DE CONTRAPRESIÓN”), de manera que una cierta parte de gas no reactivo se puede encontrar fuera del reactor y la presión parcial del H₂/CO en el reactor se puede mantener de manera regular. Mientras la presión total se mantuvo en un valor de 8 bar en el reactor y la solución en el reactor fue agitada a 90 °C, la reacción fue llevada a cabo durante 1,5 horas.

El catalizador de metal de transición para la reacción anterior, los tipos de ligandos, la relación molar de los ligandos con respecto al catalizador, la selectividad N/I y la actividad del catalizador se muestran en la siguiente tabla 5.

15 [Ejemplos Comparativos 8 a 17]

Los ejemplos comparativos 8 a 17 han sido llevados a cabo con los mismos procedimientos que los ejemplos 14 a 24 de acuerdo con la relación molar tal como se da a conocer en la siguiente tabla 5, utilizando TPP, TMSTP, DPMPP, TDMPP, TPTP o TMPP, es decir, el compuesto de trifenilfosfino (TPP) como ligando, y los resultados se han mostrado en la siguiente tabla 5.

20 [Ejemplos Comparativos 18 y 19]

A efectos de excluir el efecto del compuesto de trifenilfosfino, se llevaron a cabo los ejemplos comparativos 18 y 19 utilizando ligando I y ligando III como ligando, respectivamente, con los mismos procedimientos que los ejemplos 14 a 24 de acuerdo con la relación molar dada a conocer en la siguiente tabla 5, y los resultados se han mostrado en la siguiente tabla 5.

[Tabla 5]

Compuesto	Catalizador de metal de transición	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	N/I	Actividad de Catalizador (gmol(BAL)/L(Cat)/h)
Ejemplo 14	Rh(AcAc)	TPP	Ligando I	117	7,5	12,5	1,78
Ejemplo 15	Rh(AcAc)	TPP	Ligando I	117	50	12,6	1,74
Ejemplo 16	Rh(AcAc)	TPP	Ligando III	117	7,5	13,9	1,90
Ejemplo 17	Rh(AcAc)	TMSTP	Ligando I	117	7,5	18,2	1,69
Ejemplo 18	Rh(AcAc)	TMSTP	Ligando III	117	7,5	20,3	1,82
Ejemplo 19	Rh(AcAc)	DPMPP	Ligando I	117	7,5	15,6	1,90
Ejemplo 20	Rh(AcAc)	TDMPP	Ligando III	117	7,5	19,4	2,23
Ejemplo 21	Rh(AcAc)	TPTP	Ligando I	100	0,5	5,0	0,98
Ejemplo 22	Rh(AcAc)	TPTP	Ligando I	100	7,5	5,7	1,08
Ejemplo 23	Rh(AcAc)	TPTP	Ligando I	100	50	5,8	1,05
Ejemplo 24	Rh(AcAc)	TDMPP	Ligando III	100	7,5	5,1	0,97
Ejemplo Comparativo 8	Rh(AcAc)	TPP	-	58	-	7,1	1,79
Ejemplo Comparativo 9	Rh(AcAc)	TPP	-	117	-	9,2	1,38
Ejemplo Comparativo 10	Rh(AcAc)	TPP	-	123,5	-	9,3	1,36
Ejemplo Comparativo 11	Rh(AcAc)	TPP	-	190	-	11,5	1,12

(continuación)

Compuesto	Catalizador de metal de transición	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	N/I	Actividad de Catalizador (gmol(BAL)/L(Cat)/h)
Ejemplo Comparativo 12	Rh(AcAc)	TMSTP	-	117	-	13,8	1,30
Ejemplo Comparativo 13	Rh(AcAc)	TMSTP	-	123,5	-	14,0	1,27
Ejemplo Comparativo 14	Rh(AcAc)	DPMPP	-	117	-	11,5	1,49
Ejemplo Comparativo 15	Rh(AcAc)	TDMPP	-	117	-	13,5	1,63
Ejemplo Comparativo 16	Rh(AcAc)	TPTP	-	100	-	4,9	0,83
Ejemplo Comparativo 17	Rh(AcAc)	TMPP	-	100	-	4,0	0,69
Ejemplo Comparativo 18	Rh(AcAc)	-	Ligando I	-	7,5	-	0,0
Ejemplo Comparativo 19	Rh(AcAc)	-	Ligando I	-	50	-	0,0
Ejemplo Comparativo 20	Rh(AcAc)	-	Ligando III	-	7,5	-	0,0
L1: Compuesto de triaril fosfino							
L2: Compuesto de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino							

[Ejemplo 25]

5 0,100 mg (0,390mmol) de Rh (AcAc) (CO)₂, es decir, un catalizador; 4 ml (255 mmol) de 1-octeno, 0,2 ml de hexadecano, es decir, un material representativo de análisis GC; y TPP, que es un ligando de triarilfosfino y ligando I, que es un compuesto de óxido de fosfino (L2) de acuerdo con la relación molar de rodio, tal como se da a conocer en la siguiente tabla 6, se disolvieron en un disolvente de tolueno para conseguir 100g de la solución total, y a continuación, se inyectó en un reactor de autoclave en un volumen de 600 ml. El gas de reacción que tiene una relación molar 1:1 de CO:H₂ fue inyectado a la solución en el reactor, de manera que la presión en el reactor se mantuvo en un valor de 10 bar. La solución en el reactor se agitó a 85, y a continuación, la reacción fue llevada a cabo durante 4 horas. Después de la reacción, la solución de la reacción fue analizada por cromatografía de gas (GC) y los resultados se muestran en la siguiente tabla 6.

[Ejemplos Comparativos 21 y 22]

La prueba de la actividad del catalizador fue llevada a cabo con el mismo procedimiento que el del ejemplo 25 utilizando TPP como ligando, y los resultados se han mostrado en la siguiente tabla 6.

[Tabla 6]

Compuesto	Metal transición catalizador	L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	Conversión (%)	total nonanal (rendimiento(%))	Fracción de n-nonanal (%)
Ejemplo 25	Rh(Ac) Ac)	TPP	Ligando I	117	7,5	97	91	90
Ejemplo Comparativo 21	Rh(Ac) Ac)	TPP	-	117	-	92	86	80
Ejemplo Comparativo 22	Rh(Ac) Ac)	TPP	-	123	-	91	86	82

- 5 0,101g (0,205 mmol) de ROPAC, TPP, es decir, compuesto de trifenil fosfino (L1), y ligandos I que es un compuesto de óxido de fosfino (L2) fueron disueltos en un disolvente de butiraldehído normal de acuerdo con la relación molar (L/Rh) de ligando a un metal (Rh) de ROPAC, tal como se da a conocer en la siguiente tabla 7, y a continuación, se añadió un reactor de autoclave de 300 ml de volumen para conseguir 100 g de la solución total. El gas de síntesis, que tiene una proporción molar de 1:1 de CO:H₂ fue inyectada en la solución, de manera que se mantuvo la presión en el reactor en 6 bar. La prueba de envejecimiento fue llevada a cabo con agitación a 125 °C. Cuando se alcanzó el tiempo, tal como se indica en la siguiente tabla 7, después de calentamiento, se disminuyó la temperatura de la solución, el gas interno fue eliminado, se inyectaron propileno y gas mixto (CO/H₂) para mantener la presión en el reactor en un valor de 6 bar, y a continuación, la reacción fue llevada a cabo durante 1,5 horas agitando a 90°C. Las actividades del catalizador obtenidas para cada estado se muestran en la siguiente tabla 7. Los valores dentro de paréntesis fueron los valores relativos de pérdidas de actividades del catalizador de acuerdo con el tiempo, basándose en 100 de actividad de la solución de catalizador reciente que no se llevó a cabo para la prueba de envejecimiento.

[Ejemplos Comparativos 23 y 24]

- 20 Excepto en la aplicación de TPP como ligando, la composición de catalizador fue preparada utilizando el mismo procedimiento que el procedimiento del ejemplo 26. Y a continuación, se llevaron a cabo la prueba de envejecimiento y la prueba de actividad del catalizador, y los resultados se han mostrado en la siguiente tabla 7:

[Tabla 7]

Compuesto	Catalizador		L1	L2	L1/Rh mol/mol	L2/Rh mol/mol	Actividad del catalizador (gmol(BAL)/L(Cat)/h) (Proporción de pérdida de actividad del catalizador, %)			
							Reciente	2.5 horas	3.5 horas	5 horas
Ejemplo 26	ROPA C	TP P	Ligando		115	7.5	0.992(10 0)	0.531(5 4)	0.499(5 0)	0.489(4 9)
Ejemplo comparativo 23	ROPA C	TP P	-		115	-	0.763(10 0)	0.425(5 6)	0.391(5 1)	0.377(4 9)
Ejemplo comparativo 24	ROPA C	TP P			57		0.992(10 0)	0.396(4 0)	0.358(3 6)	0.328(3 3)

L1: Compuesto de trifenilfosfina
L2: Compuesto de óxido de fosfina

Haciendo referencia a los anteriores ejemplos y ejemplos comparativos, ejemplos 1 a 11, que han sido aplicados con el ligando de triaril fosfina, y el ligando de óxido de fosfina o el de sulfuro de fosfina al mismo tiempo, se tuvo una excelente actividad de catalizador 1,1 a 1,4 veces, y elevada selectividad con respecto al aldehído normal en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4 y 8 a 17, que han sido aplicados solamente con el triaril fosfina (TAP) bajo las mismas condiciones. Los ejemplo comparativos 3 y 4 tenían la misma selectividad que la selectividad de los ejemplos 1 a 11. No obstante, las actividades del catalizador en los ejemplos comparativos 3 y 4 se redujeron, y la cantidad utilizada de ligando de triaril fosfina fue elevada. En los ejemplos comparativos 5 a 7 y 18 a 20, que fueron aplicados solamente con el ligando de óxido de fosfina o sulfuro de fosfina, no el ligando de triaril fosfina, no se produjeron hidroformilaciones. Además, el ejemplo 26, que fue aplicado con el ligando de triaril fosfina y ligando de óxido de fosfina o de sulfuro de fosfina al mismo tiempo, tenía excelente actividad y estabilidad de catalizador, en comparación con los ejemplos comparativos 23 y 24, que se aplicaron solamente con ligando de triaril fosfina.

REIVINDICACIONES

1. Composición de catalizador para hidroformilación de un compuesto basado en olefinas, que comprende:

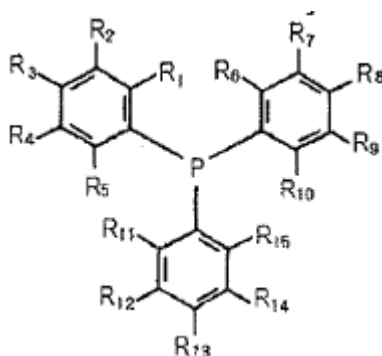
(a) un ligando de triaril fosfino representado por la siguiente fórmula química 1;

(b) un ligando de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino representados por las siguientes fórmulas químicas 2 ó 3; y

5 (c) un catalizador de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en acetilacetona dicarbonilrodio [Rh (AcAc) (CO)₂], y acetilacetona carboniltrifenilfosforodiodo [Rh (AcAc) (CO) (TPP)],

en el que el compuesto basado en olefinas es, como mínimo, un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno,

[fórmula química 1]



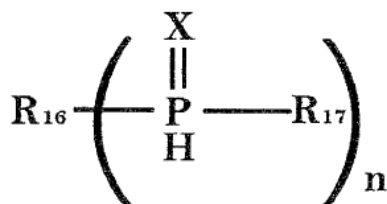
10

en la anterior fórmula química 1,

R₁ a R₁₅ son cada uno de ellos independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido, y un grupo alcoxi C1 a C5 sustituido o no sustituido; y

15 cuando R₁ a R₁₅ están sustituidos por sustituyentes, los sustituyentes son cada uno de ellos independientemente grupo nitro (-NO₂), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y grupo sililo (-SiR₃; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi).

[fórmula química 2]



en la anterior fórmula química 2,

20 R₁₆ y R₁₇ son cada uno de ellos independientemente un grupo alquilo C1 a C20 sustituido o no sustituido; grupo ciclo alquilo o grupo ciclo alqueno C5 a C20 sustituido o no sustituido; grupo arilo C6 a C36 sustituido o no sustituido; grupo hetero alquilo C1 a C20 sustituido o no sustituido; grupo hetero arilo C4 a C36 sustituido o no sustituido; o bien grupo hetero cíclico C4 a C36 sustituido o no sustituido, en este caso, grupo hetero alquilo, grupo hetero arilo, y grupo hetero cíclico tienen cada uno de ellos independientemente, como mínimo, un átomo seleccionado del grupo que consiste en N, O y S;

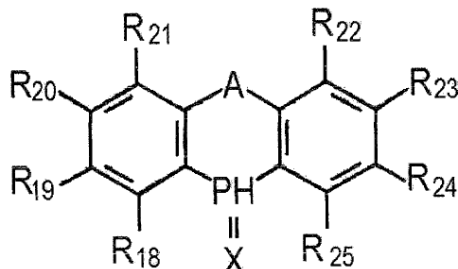
25

cuando R₁₆ y R₁₇ están sustituidos por sustituyentes, los sustituyentes son cada uno de ellos independientemente grupo nitro (-NO₂), flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), grupo sililo (-SiR₃; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi), grupo alcoxi, grupo carboxilo, grupo carboalcoxi o grupo alquilo C1 a C4 ;

X es O o S, cuando X es O, es un óxido de fosfino y cuando X es S, es un sulfuro de fosfino; y

n es un entero de 1 o 2;

[fórmula química 3]



5 en la anterior fórmula química 3,

A es O, S o grupo amina (NR'); en este caso, R' es hidrógeno, grupo alquilo, grupo ciclo alquilo, grupo arilo, grupo hetero alquilo o grupo hetero arilo);

10 R₁₈ a R₂₅ son cada uno de ellos independientemente hidrógeno, grupo alquilo C1 a C5 sustituido o no sustituido; grupo alcoxi C1 a C5 sustituido o no sustituido; grupo carboalcoxi; grupo ariloxi, grupo alquilcarbonilo, grupo amida (-CONH), grupo nitro (-NO₂), grupo halógeno, grupo ciano (-CN), grupo sililo (-SiR₃; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo o grupo alcoxi) o grupo tio (-SR; en este caso, R es hidrógeno, grupo alquilo, o grupo alcoxi); y

X es O o S, cuando X es O, es un óxido de fosfino y cuando X es S, es un sulfuro de fosfino.

15 2. Composición de catalizador para hidroformilación, según la reivindicación 1, en la que el triaril fosfino es seleccionado entre el grupo que consiste en trifenilfosfino, trimesitilfosfino, difenil(2-metoxifenil)fosfino, tris(2,6-dimetoxifenil)fosfino, tri-p-tolilfosfino, y tris(4-metoxifenil) fosfino.

3. Composición de catalizador para hidroformilación, según la reivindicación 1, en la que el ligando de triaril fosfino es 0,5 a 200 fracciones molares basadas en 1 mol de un metal central en el catalizador de metal de transición.

20 4. Composición de catalizador para hidroformilación, según la reivindicación 1, en la que el ligando de óxido de fosfino o sulfuro de fosfino es 0,5 a 100 moles basado en 1 mol de un metal central en el catalizador de metal de transición.

5. Composición de catalizador para hidroformilación, según la reivindicación 1, en la que un metal central en el catalizador de metal de transición es de 10 a 500 ppm basado en el peso o volumen de la composición del catalizador.

6. Procedimiento para la preparación de aldehídos, que comprende:

25 obtener aldehído por reacción de un compuesto basado en olefinas y un gas de síntesis (CO/H₂) en presencia de la composición de catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Procedimiento para la preparación de aldehídos, según la reivindicación 6, en el que el compuesto basado en olefinas es, como mínimo, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1- octeno y estireno.

30 8. Procedimiento para la preparación de aldehídos, según la reivindicación 6, en el que la proporción de mezcla del gas de síntesis (CO:H₂) es de 30:70 a 70:30.

9. Procedimiento para la preparación de aldehídos, según la reivindicación 6, en el que la temperatura de la reacción es de 20 a 180°C.

35 10. Procedimiento para la preparación de aldehídos, según la reivindicación 6, en el que la presión de la reacción es de 1 a 700 bar.