

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 465**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 45/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2009 E 13184322 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2703380**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de una descarga de hidroformilación**

30 Prioridad:

03.07.2008 US 78046 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.02.2016

73 Titular/es:

DOW TECHNOLOGY INVESTMENTS LLC (50.0%)
2020 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
BASF SE (50.0%)

72 Inventor/es:

COX, IRVIN B.;
EISENSCHMID, THOMAS C.;
PETERSON, RONALD R.;
PAPP, RAINER;
HECK, LUDWIG y
ABATJOGLOU, ANTHONY G.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 558 465 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de una descarga de hidroformilación

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de una descarga líquida procedente de una hidroformilación en continuo de una materia prima olefínica en presencia de un catalizador de hidroformilación que comprende un complejo de rodio que tiene al menos un compuesto organofosfórico como ligando, que contiene olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehído, licor de catalizador y subproductos de alto punto de ebullición. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de un aldehído poniendo en contacto una materia prima olefínica con monóxido de carbono e hidrógeno en una zona de hidroformilación en presencia de un catalizador de hidroformilación que comprende un complejo de rodio que tiene al menos un compuesto organofosfórico como ligando, para formar una fase de producto líquido que contiene olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehído, licor de catalizador y subproductos de alto punto de ebullición.

15 Es bien sabido en la técnica que los aldehídos pueden producirse haciendo reaccionar un compuesto olefinicamente insaturado con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de complejo de metal-ligando de organofósforo, y que procedimientos preferentes involucran la hidroformilación continua y el reciclado de una solución de catalizador que contiene un catalizador de complejo de metal-ligando de organofósforo, en el que el metal se selecciona de los grupos 8, 9 o 10. El rodio es un metal del grupo 9 preferente. Dicha técnica se ejemplifica por los documentos US 4.148.830, US 4.717.775 y US 4.769.498. Los aldehídos producidos mediante dichos procedimientos tienen un amplio intervalo de utilidad, por ejemplo, como intermedios para la hidrogenación a alcoholes alifáticos, para la aminación a aminas alifáticas, para la oxidación a ácidos alifáticos y para la condensación de aldol para producir componentes de plastificantes.

25 El documento WO 97/07086 divulga un procedimiento para reciclar una descarga substancialmente líquida procedente de una hidroformilación. De acuerdo con este procedimiento, la descarga de hidroformilación que contiene componente gaseoso y líquido se expande en un recipiente de expansión brusca. La fase líquida procedente del recipiente de expansión se alimenta a la parte superior de una columna y la fase gaseosa se introduce en la parte inferior de la columna, de manera que la fase líquida se trate en contracorriente con la fase gaseosa. Este procedimiento requiere una descarga de hidroformilación que contiene buteno/butano en cantidad suficiente. Los problemas aparecen si se usan alimentaciones ricas en 1-buteno que conducen a altas conversiones en la hidroformilación.

30 El documento WO 01/58844 describe un procedimiento para procesar una descarga de líquido procedente de una hidroformilación continua, en el que la descarga de hidroformilación líquida se despresuriza en una primera etapa de despresurización a una presión que es de 2×10^5 a 20×10^5 Pa (2 a 20 bar) inferior a la presión del reactor, dando como resultado la separación en una fase líquida y una fase gaseosa, y la fase líquida obtenida en la primera etapa de despresurización se despresuriza posteriormente en una segunda etapa de despresurización, dando como resultado la separación en una fase líquida que comprende esencialmente subproductos de alto punto de ebullición, el catalizador de hidroformilación homogéneamente disuelto y pequeñas cantidades de producto de hidroformilación y olefina sin reaccionar y una fase gaseosa que comprende esencialmente la mayor parte del producto de hidroformilación, olefina sin reaccionar y subproductos de bajo punto de ebullición. En este procedimiento, la diferencia de presión entre el reactor de hidroformilación, primer gas desprendido y segundo gas desprendido es menor que en procedimientos con un primer gas desprendido a presión atmosférica y un tratamiento adicional a presión subatmosférica. No obstante, también este procedimiento puede mejorarse adicionalmente con respecto al consumo de energía.

45 La hidroformilación comercial de olefinas de C4 en presencia de un catalizador de complejo de ligando de triorganofosfina-rodio, tal como un catalizador de complejo de rodio-ligando de trifenilfosfina, se realiza normalmente en un sistema de reacción-separación integrado similar al mostrado en la Figura 1. Las olefinas de C4 comprenden corrientes de 1-buteno o 2-buteno esencialmente puras, así como corrientes de refinado I y refinado II de C4 que comprenden 1-buteno, 2-buteno, isobutileno y butano. Con referencia a la figura 1, una corriente de refinado que contiene butenos mixtos (1) se alimenta con una corriente (2) que comprende monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) a un primer reactor (Reactor 1). Una corriente de producto líquido (3) se retira desde el fondo del primer reactor y se alimenta a un segundo reactor (Reactor 2), mientras que la corriente de gas (4) extraída de la parte superior del primer reactor también puede alimentarse al segundo reactor (Reactor 2). Cada reactor contiene una cantidad de catalizador de complejo de rodio-ligando de trifenilfosfina y, opcionalmente, ligando de trifenilfosfina libre. El catalizador de complejo y ligando libre opcional se solubilizan ventajosamente en un subproducto de productos pesados líquido que comprende dímeros, trímeros y oligómeros superiores de condensación de aldehídos derivados de la hidroformilación de la alimentación de C4. Una corriente de producto de gas (5) que sale del último reactor puede reciclarse al primer reactor, o quemarse, o alimentarse como combustible a un procedimiento posterior. Una corriente de producto líquida (6) que sale del último reactor se envía a un vaporizador (también conocido como columna de rectificación) desde el que se retira una corriente de cabeza (7) que comprende uno o más productos de aldehído de C5, una o más olefinas de C4 sin convertir, gas de síntesis sin convertir, compuestos inertes volátiles (por ejemplo, butano) y en algún grado subproductos de productos pesados. La corriente de cabeza

(7) del vaporizador se condensa a aproximadamente 40 °C y 69 kPa (10 psig) y la corriente líquida resultante (8) se envía a una zona de refinación (unidad no mostrada) para la separación y purificación de C5. Una corriente de ventilación (9) retira los compuestos volátiles del condensador. Estos compuestos volátiles comprenden principalmente nitrógeno, monóxido de carbono, hidrógeno y menos del 1 por ciento de productos de aldehído. Los gases de ventilación pueden quemarse, conducirse a una corriente de recuperación de ventilación o conducirse a una corriente de combustible de planta posterior. Una corriente de reciclado de catalizador (10) que contiene el catalizador de complejo de rodio-ligando de trifenilfosfina y, opcionalmente, ligando de trifenilfosfina libre disuelto en un subproducto de productos pesados líquido se obtiene desde el vaporizador como una corriente de cola líquida y se recicla habitualmente al primer reactor de hidroformilación (Reactor 1). Las condiciones de operación de vaporizador se ajustan de modo que la velocidad de producción de productos pesados en el sistema de reacción iguale esencialmente su velocidad de retirada en el vaporizador. El vaporizador se opera a aproximadamente 135 °C y presión sobreatmosférica. En estas condiciones de vaporizador, el catalizador de complejo de rodio-ligando de trifenilfosfina es térmicamente estable. Más aún, la concentración de productos pesados en la corriente de reciclado de catalizador al primer reactor habitualmente permanece constante, evitando la acumulación de subproductos de productos pesados en la corriente de reciclado al o a los reactores de hidroformilación.

Los procedimientos de hidroformilación actuales prefieren reemplazar el ligando de triorganofosfina por un ligando de organofosfito, debido a que este último posee una mayor actividad y produce una proporción superior a la normal de productos de aldehído isoméricos ramificados. La técnica anterior describe varios ligandos de mono-, bis- y poliorganofosfito para usar en procedimientos de hidroformilación actuales. Desventajosamente, los ligandos de organofosfito tienden a ser menos estables en comparación con ligandos de triorganofosfina, es decir, son más sensibles a la degradación térmica. Los catalizadores de rodio-organofosfito, por ejemplo, tienden a degradarse térmicamente en el vaporizador en condiciones de operación adecuadas para el ligando de rodio-trifenilfosfina. En consecuencia, es deseable operar el vaporizador a una temperatura inferior a 135 °C con el fin de minimizar la degradación térmica del ligando de organofosfito.

Operar el vaporizador a una temperatura inferior 135 °C requiere el uso de presiones subatmosféricas con el fin de retirar los productos pesados de cabeza al grado deseado. La cantidad de productos pesados en la corriente de cola del vaporizador debería ser suficiente para solubilizar el catalizador y ligando libre opcional para reciclar en una corriente líquida nuevamente a los reactores de hidroformilación; sin embargo, se evita una acumulación de productos pesados en la corriente de reciclado de manera deseable. De esta manera, los productos pesados se retiran de forma deseable de la cabeza del vaporizador esencialmente a la misma velocidad a la que se forman en la etapa de hidroformilación, con el fin de evitar cantidades crecientes de productos pesados que se hacen retomar a los reactores de hidroformilación, en los que los productos pesados ocuparían un volumen de reactor creciente y reducirían la productividad. Así, si el catalizador de organofosfito va a ser estabilizado y los productos pesados se van a retirar al grado deseable, se requiere que el vaporizador opere a una temperatura inferior a 135 °C y a presión subatmosférica. Desventajosamente, la condensación de la corriente de cabeza extraída del vaporizador se vuelve problemática a presión subatmosférica. Las temperaturas de condensación de 0 °C o inferiores requieren una unidad de refrigeración costosa y añaden complejidad al sistema general. Sería deseable evitar este gasto y esta complejidad usando una unidad de condensación de enfriamiento de agua sencilla para condensar la corriente de cabeza del vaporizador; pero no es evidente a partir de la técnica anterior cómo usar refrigeración con agua convencional cuando se usan ligandos de organofosfito deseables en la etapa de hidroformilación.

Además, el uso de presión subatmosférica requiere un equipo costoso, tal como compresores o turbinas, que tienen un consumo de energía alto. Por lo tanto, sería deseable evitar dichas etapas de procedimiento con alto consumo de energía y/o que confieren un gasto elevado en equipamiento.

Trabajar a presión subatmosférica soporta un cierto riesgo de fuga de aire en el aparato, que puede provocar el deterioro de la actividad del catalizador y/o un aumento de descomposición de catalizador. Por lo tanto, sería deseable prevenir la fuga de aire en el aparato.

Sumario de la invención

En una realización, la invención proporciona un procedimiento que comprende la rectificación de una fase de producto con un gas de rectificación en una columna de rectificación de fase de producto (es decir, un vaporizador), separando de este modo una fase de vapor; enfriar la fase de vapor en un condensador de producto, con lo que las olefinas, alcanos y aldehído se condensan al menos parcialmente fuera del gas de rectificación; y reciclar el gas de rectificación a la columna de rectificación de fase de producto; en el que la columna de rectificación de fase de producto y el condensador de producto se operan esencialmente de manera isobárica.

En una realización, la velocidad de retirada de subproductos de productos pesados en la corriente de gas de cabeza del vaporizador iguala esencialmente la velocidad de producción de subproductos productos pesados en la etapa de hidroformilación.

En una realización, la invención es un procedimiento de tratamiento de una descarga líquida procedente de la hidroformilación en continuo de una materia prima olefínica en presencia de un catalizador de hidroformilación que comprende un complejo de rodio que tiene al menos un compuesto organofosfórico como ligando, que contiene

olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehídos, licor de catalizador y subproductos de alto punto de ebullición; que comprende rectificar una fase de producto líquido con un gas de rectificación en una columna de rectificación de fase de producto, separando de este modo una fase vapor que contiene olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehídos del residuo de catalizador y subproductos de alto punto de ebullición; reciclar al menos una parte del residuo a la zona de hidroformilación; enfriar la fase vapor en un condensador de producto, condensando, de este modo, olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehídos al menos parcialmente fuera del gas de rectificación; y reciclar el gas de rectificación a la columna de rectificación de fase de producto; en el que la columna de rectificación de fase de producto y el condensador de producto se operan de forma esencialmente isobárica.

En una realización, la invención es un procedimiento para la producción de un aldehído poniendo en contacto una materia prima olefínica con monóxido de carbono e hidrógeno en una zona de hidroformilación en presencia de un catalizador de hidroformilación que comprende un complejo de rodio que tiene al menos un compuesto organofosfórico como ligando, para formar una fase de producto líquido que contiene olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehído, licor de catalizador y subproductos de alto punto de ebullición; que comprende someter la fase de producto líquido al tratamiento anterior.

15 Dibujos

La Figura 1 ilustra un procedimiento integrado convencional para la hidroformilación y la separación de un producto de hidroformilación líquido en un vaporizador, con reciclado de una corriente de catalizador líquida a la zona de hidroformilación.

La Figura 2 ilustra un procedimiento integrado de la presente invención para la hidroformilación y la separación subsiguiente de un producto de hidroformilación líquido en un vaporizador, con reciclado de una corriente de catalizador líquido a la zona de hidroformilación.

La Figura 3 es una gráfica de la fracción en moles de monóxido de carbono en la corriente de gas de cabeza de vaporizador como función de la temperatura del condensador en un procedimiento de la presente invención ilustrado en el Ejemplo 1.

La Figura 4 es una gráfica de la fracción en moles de hidrógeno en la corriente de gas de cabeza de vaporizador como función de la temperatura del condensador en un procedimiento de la presente invención ilustrada en el Ejemplo 1.

La Figura 5 es una gráfica de productos pesados en un procedimiento de hidroformilación como función de días en la corriente. La gráfica compara los productos pesados del Ejemplo 2 de la presente invención frente a los del Experimento comparativo A.

La Figura 6 es una gráfica del rendimiento del ligando en un procedimiento de hidroformilación como función de días en la corriente. La gráfica compara el rendimiento del ligando del Ejemplo 2 de la presente invención frente a la del Experimento comparativo A.

La Figura 7 es una gráfica del rendimiento de rodio en un procedimiento de hidroformilación como función de días en la corriente. La gráfica compara el rendimiento de rodio del Ejemplo 2 de la presente invención frente a la del Experimento comparativo A.

La Figura 8 es un diagrama esquemático del procedimiento indicado en el Ejemplo 3.

Descripción detallada de la invención

Las referencias a la tabla periódica de los elementos en el presente documento se referirán a la tabla periódica de los elementos publicada en Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005 (Nomenclatura de química inorgánica: Recomendaciones de IUPAC de 2005), Royal Society of Chemistry, 2005, ed., N.G. Connelly y T. Damhus. También, cualquier referencia a un grupo o grupos será a un grupo o grupos de los reflejados en dicha tabla periódica de los elementos usando el sistema IUPAC para numerar los grupos.

Todos los porcentajes, cantidades o mediciones preferentes, intervalos y puntos finales están incluidos, es decir, “menos de aproximadamente 10” incluye aproximadamente 10. “Al menos” es equivalente a “mayor que o igual a”, y “cómo máximo” es, de esta manera, equivalente a “menor que o igual a”. Los números no tienen más precisión que la establecida. De esta manera, “115” incluye al menos desde 114,5 hasta 115,49. Todos los intervalos de un parámetro descrito como “al menos”, “mayor que”, “mayor que o igual a”, o de manera similar, a un parámetro descrito como “como máximo”, “hasta”, “menor que”, “menor que o igual a” o de manera similar, son intervalos preferentes sin importar el grado relativo preferentemente indicado para cada parámetro. De esta manera, un intervalo que tiene un límite menor ventajoso combinado con el límite superior más preferente es preferente para la práctica de la presente invención. El término “ventajoso” se usa para denotar un grado de preferencia superior al requerido, pero inferior al denotado por el término “preferentemente”.

En la presente invención, nos referimos de aquí en adelante a un “procedimiento reactivo” o “reacción”, en el que

5 uno o más reactivos se ponen en contacto en presencia de un catalizador de complejo de metal-ligando de organofosfito, uno o más productos ligeros inertes y, opcionalmente, ligando de organofosfito libre para producir una corriente de producto bruto líquida que comprende uno o más productos de reacción, uno o más reactivos sin convertir, el catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito, opcionalmente ligando de organofosfito libre, uno o más subproductos de productos pesados y uno o más productos ligeros inertes.

10 Para los fines de la presente invención, la expresión “productos pesados” se refiere a subproductos líquidos del procedimiento caracterizados como compuestos que tienen un punto de ebullición normal 25 grados centígrados o más superior al punto de ebullición normal del producto deseado del procedimiento reactivo. En una reacción de hidroformilación, por ejemplo, el reactivo comprende una o más olefinas (compuestos olefinicamente insaturados), el producto deseado comprende uno o más aldehídos isoméricos y los subproductos de productos pesados comprenden compuestos que ebullicen a 25 grados centígrados o más por encima del punto de ebullición normal del producto de aldehído.

15 Para los fines de la presente invención, la expresión “productos ligeros” se referirá a reactivos, productos inertes, subproductos del procedimiento, o una combinación de los mismos, caracterizados porque tienen un punto de ebullición normal 25 grados centígrados, preferentemente al menos 50 grados centígrados, inferior al punto de ebullición normal del producto deseado del procedimiento reactivo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión “productos ligeros inertes” o “productos inertes ligeros” se referirá a productos ligeros que no son reactivos en el procedimiento. “Productos ligeros reactivos” se referirá a productos ligeros que son reactivos en el procedimiento. Como ejemplo, en un procedimiento de hidroformilación, los productos ligeros reactivos incluyen monóxido de carbono e hidrógeno; mientras que los productos ligeros incluyen alcanos presentes en la alimentación olefínica para la reacción.

20 “Esencialmente de manera isobárica” y términos similares significan a esencialmente presión constante o dentro de una diferencia de presión de 50 kPa (0,5 bar) o inferior. En otras palabras, en una realización de la invención, la diferencia de presión máxima a través de la columna de rectificación de fase de producto y el condensador de producto es de 50 kPa (0,5 bar) o inferior.

25 Debido a que la columna de rectificación de fase de producto y el condensador de producto pueden operarse a presión esencialmente constante, no se requiere ninguna compresión extensa de corrientes gaseosas en esta realización del procedimiento de la invención. Se usa un soplador o ventilador adecuadamente para la circulación de la fase de vapor desde la columna de rectificación de fase de producto al condensador de producto y del gas de rectificación desde el condensador de producto a la columna de rectificación de fase de producto, respectivamente. En comparación con una unidad de compresión, un soplador o ventilador involucra considerablemente menos gasto de capital y gasto de mantenimiento. En general, la columna de rectificación de fase de producto y condensador de producto se opera a una presión en el intervalo de 150 kPa (1,5 bar) a 400 kPa (4 bar), preferentemente de 200-300 kPa (2-3 bar).

30 En una realización de la presente invención, el ligando de organofosfito comprende un ligando de organobisfosfito.

35 Con referencia a la figura 2, que realiza la invención en lo que se refiere a un procedimiento de hidroformilación con subsiguiente separación de producto-catalizador, una alimentación de olefina que comprende uno o más compuestos olefinicamente insaturados y uno o más productos ligeros inertes, tales como un alcano, se alimenta a un sistema de reactor que comprende uno o más reactores de hidroformilación (reactores Oxo). Concurrentemente, una alimentación de gas de síntesis que comprende monóxido de carbono, hidrógeno y opcionalmente uno o más productos inertes gaseosos también se alimenta al reactor de hidroformilación. Una corriente de catalizador de reciclado (23), que comprende un catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito, preferentemente un catalizador de complejo de ligando de organobisfosfito-rodio y, opcionalmente, ligando de organofosfito libre o no acolegado, solubilizado y disuelto en una fase de subproductos de productos pesados líquida que se describe más adelante en el presente, se alimenta al sistema de reactor de hidroformilación, en el que tiene lugar la hidroformilación de la olefina para producir una corriente de producto de hidroformilación líquido bruto (21) que comprende uno o más productos de aldehído del procedimiento de hidroformilación, uno o más subproductos de productos pesados, uno o más reactivos olefinicos sin convertir, el catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito, ligando de organofosfito opcionalmente libre y productos ligeros que incluyen productos ligeros inertes, monóxido de carbono y, opcionalmente, hidrógeno. El reactor de hidroformilación se muestra en la Figura 2 como una sola unidad; pero puede ser, de hecho, y normalmente es, en la práctica, una serie de reactores de hidroformilación conectados en serie. Una corriente de ventilación (27) que comprende principalmente componentes ligeros, que incluyen productos ligeros inertes, hidrógeno y monóxido de carbono, puede extraerse de la cabeza como una corriente gaseosa del sistema de reactores Oxo de uno cualquiera o de más de los reactores presentes. La corriente de producto de hidroformilación líquida (21) se alimenta a una unidad de vaporizador, a partir de la que se obtiene una corriente de gas de cabeza (22) que comprende uno o más productos de aldehído, uno o más reactivos olefinicos sin convertir, una porción de los subproductos de productos pesados y de productos ligeros que incluyen uno o más productos ligeros inertes, monóxido de carbono y, opcionalmente, hidrógeno. La corriente de gas de cabeza (22) del vaporizador se alimenta a un condensador a partir del que se obtiene una corriente de gas de cabeza (28) que comprende una porción de uno o más reactivos olefinicos y una porción de los productos ligeros inertes, monóxido de carbono y opcionalmente hidrógeno. Desde el

condensador se obtiene una corriente de producto líquida (26) que comprende los, uno o más, productos de aldehído, la porción de subproductos de productos pesados de la corriente de gas de cabeza del vaporizador y el resto del o de los reactivos olefínicos sin convertir. La corriente de gas de cabeza del condensador (28) se divide en una corriente de reciclado (24) que va al vaporizador y una corriente (25) que puede reciclarse al o a los reactores de hidroformilación, o puede quemarse, o puede usarse como un combustible para o en otro procedimiento dispuesto posteriormente. La corriente de reciclado (24) comprende uno o más reactivos de olefina sin convertir y productos ligeros que incluyen uno o más productos ligeros inertes, monóxido de carbono y, opcionalmente, hidrógeno. La corriente (25) comprende uno o más reactivos de olefina sin convertir y productos ligeros que incluyen uno o más productos ligeros inertes, monóxido de carbono y, opcionalmente, hidrógeno. Desde el vaporizador se obtiene una corriente de cola (23) que comprende el resto de los subproductos de productos pesados, el catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito y, opcionalmente, ligando de organofosfito libre, reciclándose la corriente de cola (23) como una corriente de catalizador líquida nuevamente al o a los reactores Oxo.

Los compuestos olefínicamente insaturados que se usan de manera adecuada en el procedimiento de la presente invención son los que son capaces de participar en un procedimiento de hidroformilación para producir el o los productos de aldehído correspondientes y que se pueden separar de la corriente de producto de hidroformilación líquido bruto mediante vaporización. Para los fines de la presente 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). Preferentemente, la olefina contiene uno o dos dobles enlaces carbono-carbono, más preferentemente, un doble enlace carbono-carbono. El o los dobles enlaces pueden estar ubicados en una posición terminal a lo largo de la cadena de carbono (alfa olefina) o en cualquier posición interna a lo largo de la cadena (olefina interna). Opcionalmente, la olefina puede comprender elementos diferentes de carbono e hidrógeno que incluyen, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y halógenos, preferentemente cloro y bromo. La olefina también puede estar sustituida con sustituyentes funcionales que incluyen, por ejemplo, sustituyentes de hidroxilo, alcoxi y alquilo. Preferentemente, la olefina usada en el procedimiento de la presente invención comprende una olefina sustituida o no sustituida que tiene un total de 4 hasta 10 átomos de carbono. Las olefinas ilustrativas adecuadas para el procedimiento de la presente invención incluyen, sin limitación, isómeros de las siguientes monoolefinas de buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno y deceno, con ejemplos no limitantes específicos que incluyen 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno y 1-hexeno, 2-hexano, 3-hexeno y de manera similar, para hepteno, octeno, noneno y deceno. Otros ejemplos no limitantes de olefinas adecuadas incluyen 2-metil-propeno (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; alquenes, por ejemplo, pentenales; especies tales que incluyen 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, viniléter, vinilmetiléter, aliléter, 3-butenonitrilo, 5-hexenamida y dicitropentadieno.

Preferentemente, la corriente de olefina usada en el procedimiento de la presente invención comprende una mezcla isomérica de refinado I de C4 o refinado II de C4 que comprende buteno-1, buteno-2-, isobutileno, butano y opcionalmente butadieno. La corriente de refinado I de C4 comprende desde el 15 hasta el 50 por ciento de isobutileno y desde el 40 hasta el 85 por ciento de butenos normales, en peso, comprendiendo el resto hasta el 100 por ciento 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 componentes de corriente dependen de la composición de la alimentación de petróleo, las condiciones usadas en la operación de craqueo catalítico o craqueo de corriente, y de las etapas de procedimiento subsiguientes, de las que se deriva la corriente de C4. La corriente de refinado II de C4 comprende desde aproximadamente el 15 hasta el 55 por ciento de 1-buteno, desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 15 por ciento de 2-buteno (desde el 5 hasta el 35 por ciento de trans-2-buteno), desde aproximadamente el 0,5 hasta aproximadamente el 5 por ciento de isobutileno, y desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 40 por ciento de butano, en volumen.

También se requieren hidrógeno y monóxido de carbono para la etapa de hidroformilación de la presente invención. Estos gases pueden obtenerse de cualquier fuente disponible, incluidas operaciones de refinería y craqueo de petróleo. Las mezclas de gas de síntesis se usan preferentemente. La proporción molar de H₂:CO de hidrógeno gaseoso con respecto a monóxido de carbono puede variar, preferentemente, desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 100:1, siendo la proporción molar de H₂:CO más preferente desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 10:12, e incluso más preferentemente, desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 1:2.

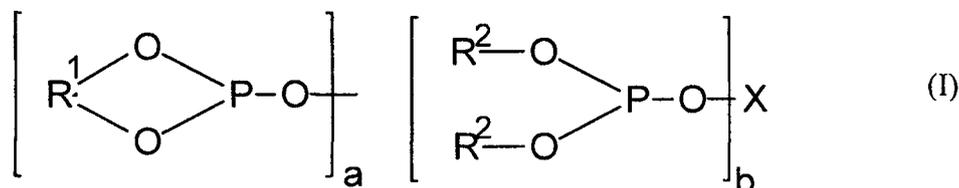
Los catalizadores de complejo de ligando-metal de transición que pueden usarse en el procedimiento de hidroformilación de la presente invención, así como los procedimientos para su preparación, son bien conocidos en la técnica. En general, tales catalizadores pueden preformarse o formarse in situ y consisten esencialmente en un metal de transición en combinación de complejo con un ligando de organofósforo, preferentemente, un ligando de organofosfito. Los metales de transición adecuados, que forman los complejos de metal-ligando incluyen metales de los grupos 8, 9 y 10 seleccionados de rodio (Rh), cobalto (Co), iridio (Ir), rutenio (Ru), hierro (Fe), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), osmio (Os) y mezclas de los mismos, siendo los metales preferentes rodio, cobalto, iridio y rutenio, más preferentemente, rodio, cobalto y rutenio, y del modo más preferente rodio. Otros metales adecuados incluyen metales del grupo 6 seleccionados de cromo (Cr), molibdeno (Mo), tungsteno (W) y mezclas de los mismos. También pueden usarse mezclas de metales de los grupos 6, 8, 9 y 10 en el presente documento invención.

Los ligandos de organofosfito preferentes que forman el complejo de metal-ligando de organofosfito y ligando de organofosfito libre incluyen mono-, di-, tri- y organofosfitos superiores. Pueden usarse mezclas de tales ligandos si se desea en el catalizador de complejo de metal-ligando de organofosfito y/o ligando libre, y tales mezclas pueden ser iguales o diferentes.

- 5 El término "complejo", tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, significa un compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas o átomos electrónicamente ricos con una o más moléculas o átomos electrónicamente pobres. Por ejemplo, los ligandos de organofosfito que pueden usarse en el presente documento poseen uno o más átomos de donantes de fósforo, teniendo cada uno un par de electrones disponible o no compartido, siendo capaz cada uno de los pares de formar un enlace covalente coordinado independientemente o en conjunción (por ejemplo, vía quelación) con el metal. También puede estar presente monóxido de carbono y puede formar complejo con el metal. El catalizador de complejo también puede contener un ligando adicional, por ejemplo, hidrógeno o un anión que satisface los sitios de coordinación o carga nuclear del metal. Los ligandos adicionales ilustrativos incluyen, por ejemplo, halógeno (Cl, Br, I), alquilo, arilo, arilo sustituido, acilo, CF₃, C₂F₅, CN, (R)₂PO y RP(O)(OH)O (en donde cada R es igual o diferente y es radical hidrocarburo sustituido o no sustituido, por ejemplo, alquilo o arilo), acetato, acetilacetato, SO₄, PF₄, PF₆, NO₂, NO₃, CH₃O, CH₂=CHCH₂, CH₃CH=CHCH₂, C₂H₅CN, CH₃CN, NH₃, piridina, (C₂H₅)₃N, monoolefinas, diolefinas y triolefinas, tetrahidrofurano y similares.

20 El número de sitios de coordinación disponibles en los metales de transición antes mencionados es bien conocido en la técnica. Así, la especie catalítica puede comprender una mezcla de catalizador de complejo en formas de nuclearidad monoméricas, diméricas y/o superiores, que se caracterizan preferentemente por al menos una molécula que contiene organofósforo en complejo por una molécula de metal de transición, por ejemplo, rodio. La especie catalítica del catalizador preferente usada en la reacción de hidroformilación puede acomplejarse con monóxido de carbono e hidrógeno además del o de los ligandos de organofosfito en vista del monóxido de carbono y gas de hidrógeno usados por la reacción de hidroformilación.

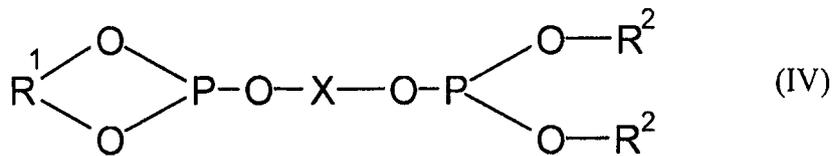
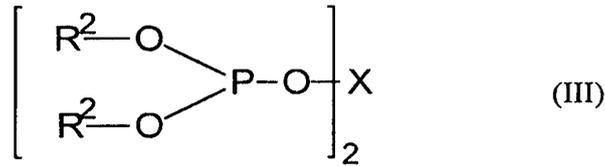
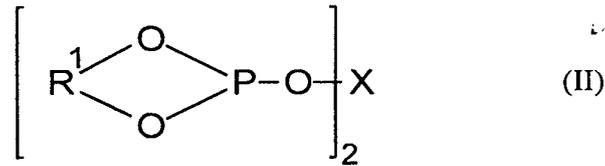
25 Los organopolifosfitos preferentes que pueden servir como el ligando del catalizador de complejo de metal-ligando de organofosfito y/o ligando de organofosfito libre pueden ser aquirales (ópticamente inactivos) o quirales (ópticamente activos) y son bien conocidos en la técnica. Son preferentes los organopolifosfitos aquirales. Los organopolifosfito representativos contienen dos o más átomos de fósforo terciario (trivalente) y pueden incluir los que tienen la fórmula:



30 en la que X representa un radical de puente orgánico n-valente sustituido o no sustituido que contiene desde 2 hasta 40 átomos de carbono, cada R¹ es igual o diferente y representa un radical orgánico divalente que contiene desde 4 hasta 40 átomos de carbono, cada R² es igual o diferente y representa un radical de hidrocarburo monovalente sustituido o no sustituido que contiene desde 1 hasta 24 átomos de carbono, a y b pueden ser iguales o diferentes y cada uno tiene un valor de 0 hasta 6, con la condición de que la suma de a+b sea 2 a 6 y n sea igual a a+b. Se entenderá que cuando a tiene un valor de 2 o más, cada radical R¹ puede ser igual o diferente, y cuando b tiene un valor de 1 o más, cada radical R² puede ser igual o diferente.

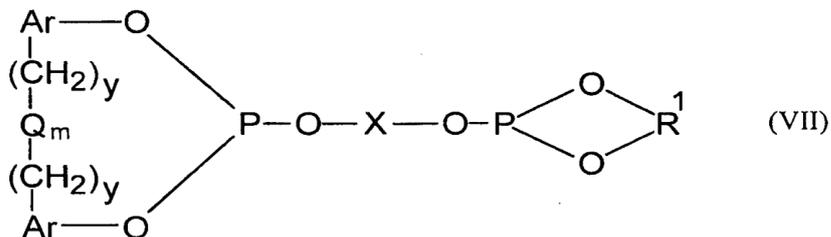
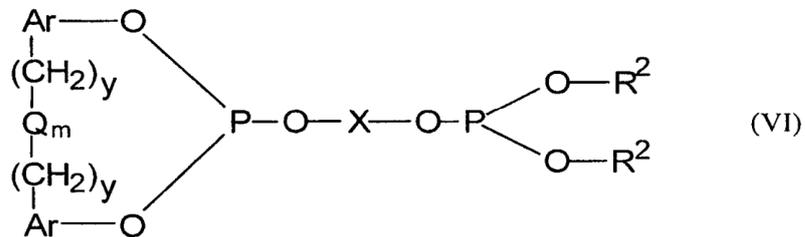
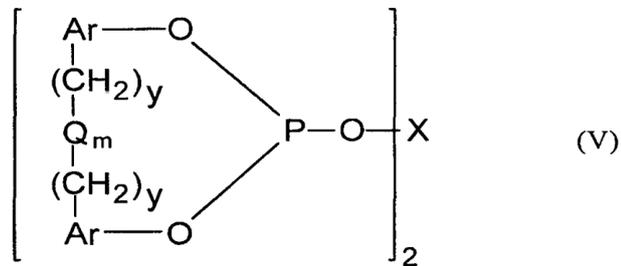
Los radicales de puente de hidrocarburo n-valentes representativos (preferentemente divalentes) representados por X y radicales orgánicos divalentes representativos representados por R¹ anteriores, incluyen tanto radicales acíclicos como radicales aromáticos, tales como radicales alquileno, alquilen-Q_m-alquileno, cicloalquileno, arileno, bisarileno, arileno-alquileno y arilen-(CH₂)_y-Q_m-(CH₂)_y-arileno, en los que cada y es igual o diferente y es un valor de 0 o 1. Q representa un resto de puente divalente seleccionado de -C(R³)₂-, -O-, -S-, -NR⁴-, -Si(R⁵)₂- y -CO-, en los que cada R³ es igual o diferente y representa hidrógeno, un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, fenilo, toliilo o anisilo, R⁴ representa hidrógeno o un radical hidrocarburo monovalente sustituido o no sustituido, por ejemplo, un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; cada R⁵ es igual o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo, y m tiene el valor de 0 o 1. Los radicales acíclicos más preferentes representados por X y R¹ anteriores son radicales alquileno divalentes, mientras que los radicales aromáticos más preferentes representados por X y R¹ anteriores son radicales arileno y bisarileno divalentes, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos 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. Los radicales de hidrocarburo monovalentes preferentes representados por cada radical R² anterior incluyen radicales alquilo y aromáticos.

Los organopolifosfitos preferentes pueden incluir bisfosfitos tales como los de Fórmulas (II) a (IV) a continuación:



5 en las que cada R¹, R² y X de las Fórmulas (II) a (IV) es igual a como se ha definido anteriormente para la Fórmula (I). Preferentemente, cada uno de R¹ y X representa un radical hidrocarburo divalente seleccionado de alquileno, arileno, arilen-alquilen-arileno, y bisarileno, mientras que cada radical R² representa un radical hidrocarburo monovalente seleccionado de radicales alquilo y arilo. Ligandos de organopolifosfito de tales Fórmulas (II) a (IV) pueden encontrarse divulgados, por ejemplo, en los documentos 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; 5.364.950 y 5.391.801.

Son representativos de más clases preferentes de organobisfosfitos los de las Fórmulas (VI) a (VII) siguientes:



en las que Q, R¹, R², X, m e y son como se han definido anteriormente en el presente documento, y cada Ar es igual o diferente y representa un radical arilo sustituido o no sustituido. Del modo más preferente, X representa un radical aril-(CH₂)_y-(Q)_m-(CH₂)_y-arilo divalente, en el que 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(R³)₂, en el que cada R³ es igual o diferente y representa hidrógeno o un radical metilo. Más preferentemente, cada radical alquilo de los restos R² definidos anteriormente puede contener desde 1 hasta 24 átomos de carbono y cada radical arilo de los restos AR, X, R¹ y R² definidos anteriormente de las Fórmulas anteriores (V) a (VII) puede contener desde 6 hasta 18 átomos de carbono y dichos radicales pueden ser iguales o diferentes, mientras que los radicales de alquileo preferentes de X pueden contener desde 2 hasta 18 átomos de carbono y los radicales de alquileo preferentes de R¹ pueden contener desde 5 hasta 18 átomos de carbono. Además, preferentemente los radicales Ar divalentes y radicales arilo divalentes de X de las fórmulas anteriores son radicales de fenileno en los que la porción de puente representada por -(CH₂)_y-(Q)_m-(CH₂)_y- está unida a dichos radicales de fenileno en posiciones que son orto a los átomos de oxígeno de las fórmulas que conectan los radicales de fenileno a su átomo de fósforo de las fórmulas. También es preferente que cualquier radical sustituyente, cuando esté presente en tales radicales de fenileno, esté unido en la posición para y/u orto de los radicales de fenileno con relación al átomo de oxígeno que une el radical de fenileno sustituido dado a su átomo de fósforo.

Opcionalmente, cualquier organopolifosfito dado en las Fórmulas (I) a (VII) puede ser un fosfito iónico, es decir, puede contener una o más restos iónicos seleccionados del resto que consiste en: -SO₃M, en el que M representa un catión inorgánico u orgánico, -PO₃M en el que M representa un catión inorgánico u orgánico, N(R⁶)₃X¹, en el que cada R⁶ es igual o diferente y representa un radical hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo, radicales alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalquilo, y X¹ representa un anión inorgánico u orgánico, -CO₂M, en el que M representa un catión inorgánico u orgánico, como se describe, por ejemplo, en los documentos USP 5.059.710; 5.113.022; 5.114.473 y US 5.449.653. De esta manera, si se desea, tales ligandos de organopolifosfito pueden contener desde 1 hasta 3 de tales restos iónicos, mientras que preferentemente solo uno de tales restos iónicos está sustituida en cualquier resto arilo dado en el ligando de organopolifosfito, cuando el ligando contiene más de uno de tales restos iónicos. Como contraiones adecuados, M y X¹, para los restos aniónicos de los organopolifosfitos iónicos pueden mencionarse hidrógeno (que es un protón), los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio, rubidio, calcio, bario, magnesio y estroncio, el catión de amonio y cationes de amonio cuaternario, cationes de fosfonio, cationes de arsonio y cationes de iminio. Los átomos aniónicos adecuados de radicales incluyen, por ejemplo, sulfato, carbonato, fosfato, cloruro, acetato, oxalato y similares.

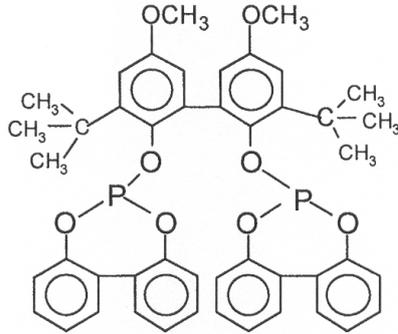
Por supuesto, cualquiera de los radicales R¹, R², X, Q y Ar de tales organopolifosfitos no iónicos y iónicos de Fórmulas (I) a (VII) anteriores puede estar sustituido, si se desea, con cualquier sustituyente adecuado que contiene desde 1 hasta 30 átomos de carbono que no afecte adversamente al resultado deseado del procedimiento de la presente invención. Ejemplos no limitantes de sustituyentes adecuados incluyen, sin limitación, radicales de hidrocarburo, tales como sustituyentes de alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y ciclohexilo; radicales sililo, tales como -Si(R⁷)₃; radicales amino, tales como -N(R⁷)₂; radicales de fosfina, tales como -aril-P(R⁷)₂; radicales acilo, tal como -C(O)R⁷; radicales aciloxi, tal como -OC(O)R⁷; radicales amido, tales como -CON(R⁷)₂ y -N(R⁷)COR⁷; radicales sulfonilo, tales como -SO₂R⁷, radicales alcoxi, tal como -OR⁷; radicales sulfinilo, tal como -SOR⁷; radicales sulfenilo, tal como -SR⁷; radicales fosfonilo, tal como -P(O)(R⁷)₂; así como radicales halógeno, nitro, ciano, trifluorometilo e hidroxilo, en los que cada R⁷ representa individualmente radicales de hidrocarburo monovalentes iguales o diferentes que tienen desde 1 hasta 18 átomos de carbono (por ejemplo, radicales alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y ciclohexilo), con la condición de que en sustituyentes amino, tales como -N(R⁷)₂ cada R⁷ tomado junto también pueda representar un resto de puente divalente que forme un radical heterocíclico con el átomo de nitrógeno, y en sustituyentes amido tales como -C(O)N(R⁷)₂ cada R⁷ unido a N también pueda ser hidrógeno. Por supuesto, se entiende que cualquiera de los radicales hidrocarburo sustituidos o no sustituidos que constituyen un organopolifosfito dado particular puede ser igual o diferente.

De manera más específica, los sustituyentes ilustrativos incluyen radicales alquilo primarios, secundarios y terciarios, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, t-butilo, neo-pentilo, n-hexilo, amilo, sec-amilo, t-amilo, iso-octilo, decilo y octadecilo; radicales arilo, tales como fenilo y naftilo; radicales aralquilo, tales como bencilo, feniletilo y trifenilmetilo; radicales alcarilo, tales como toliilo y xililo; radicales alicíclicos, tales como ciclohexilo, ciclohexilo, 1-meiltciclohexilo, ciclooctilo y ciclohexiletilo; radicales alcoxi, tales como metoxi, etoxi, propoxi, t-butoxi, -OCH₂CH₂OCH₃, -O(CH₂CH₂)₂OCH₃ y -O(CH₂CH₂)₃OCH₃; radicales ariloxi, tal como fenoxi; así como radicales sililo, tales como -Si(CH₃)₃, -Si(OCH₃)₃ y Si(C₃H₇)₃; radicales amino, tales como -NH₂, -N(CH₃)₂, -NHCH₃ y -NH(C₂H₅); radicales arilfosfina, tales como -P(C₆H₅)₂; radicales acilo, tales como -C(O)CH₃, -C(O)C₂H₅ y -C(O)C₆H₅; radicales carboniloxi, tal como -C(O)OCH₃; radicales oxicarbonilo, tal como -O(CO)C₆H₅; radicales amido, tales como -CONH₂, -CON(CH₃)₂ y -NHC(O)CH₃; radicales sulfonilo, tales como -S(O)₂ y C₂H₅; radicales sulfinilo, tal como -S(O)CH₃; radicales sulfenilo, tales como -SCH₃, -SC₂H₅, -SC₆H₅; y radicales fosfonilo, tales como -P(O)(C₆H₅)₂, -P(O)(CH₃)₂, -P(O)(C₂H₅)₂, -P(O)(C₃H₇)₂, -P(O)(C₄H₉)₂, -P(O)(C₆H₁₃)₂, -P(O)CH₃(C₆H₅) y -P(O)(H)(C₆H₅).

Ejemplos ilustrativos específicos de tales ligandos de organobisfosfito incluyen los siguientes:

60 6,6'-[[4,4'-bis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-binaftil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina (Ligando A)
6,6'-[[3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina que tiene

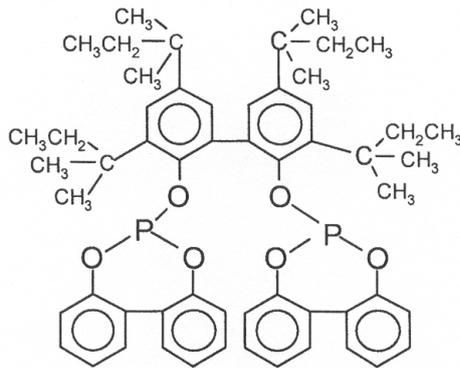
la fórmula:



Ligando B

5

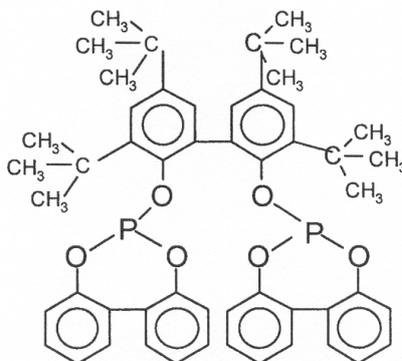
6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetilpropil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina que tiene la fórmula:



Ligando C

10

6,6'-[[3,3',5,5'-tetraquis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina que tiene la fórmula:



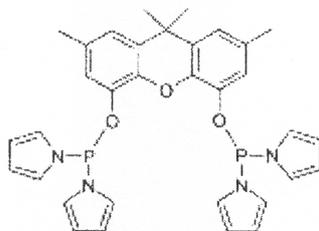
Ligando D

15

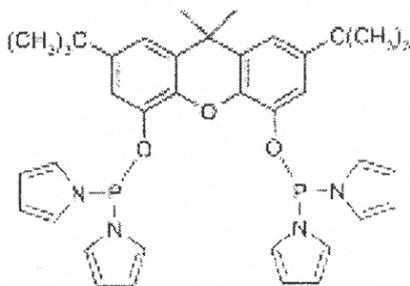
2,4-pentildifosfito de (2R,4R)-di[2,2'-(3,3',5,5'-tetrakis-terc-amil-1,1'-bifenilo)]-(Ligando E).

- 2,4-pentildifosfito de (2R,4R)-di[2,2'-(3,3',5,5'-tetraquis-terc-butil-1,2'-bifenilo)](Ligando F).
- 2,4-pentildifosfito de (2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-amil-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenilo)] (Ligando G).
- 2,4-pentildifosfito de (2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetil-1,1'-bifenilo)] (Ligando H).
- 2,4-pentildifosfito de (2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dietoxi-1,1'-bifenilo)] (Ligando I).
- 5 2,4-pentildifosfito de (2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dietil-1,1'-bifenilo)] (Ligando J).
- 2,4-pentildifosfito de (2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenilo)] (Ligando K).
- 6-[[2'-[(4,6-bis(1,1-dimetiletil)-1,3,2-benzodioxafosfol-2-il)oxi]-3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il]oxi]-4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (Ligando L).
- 10 6-[[2'-[1,3,2-benzodioxafosfol-2-il)oxi]-3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il]oxi]-4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (Ligando M).
- 6-[[2'-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)oxi]-3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il]oxi]-4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina (Ligando N).
- éster 2'-[[4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il]oxi]-3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il-bis(4-hexilfenílico) de ácido fosforoso (Ligando O).
- 15 éster 2-[2-[[4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxofosfepin-6-il]oxi]-3-(1,1-dimetiletil)-5-metoxifenil]metil]-4-metoxi,6-(1,1-dimetiletil)fenil-difenílico de ácido fosforoso (Ligando P).
- éster 3-metoxi-1,3-ciclohexameten-tetraquis[3,6-bis(1,1-dimetiletil)-2-naftalenílico] de ácido fosforoso (Ligando Q).
- éster 2,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,4-fenileno-tetraquis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenílico] de ácido fosforoso (Ligando R).
- éster metilendi-2,1-fenilen-tetraquis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenílico] de ácido fosforoso (Ligando S).
- 20 éster [1,1'-bifenil]-2,2'-diil-tetraquis[2-(1,1-dimetiletil)-4-metoxifenílico] de ácido fosforoso (Ligando T).

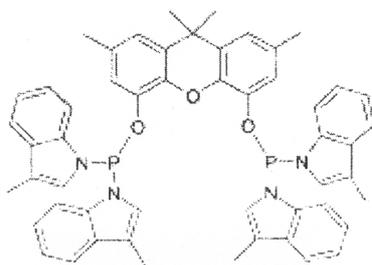
En una realización, los ligandos quelantes o bidentados son ligandos de fosforoamidita bidentada como se divulga en, entre otros, el documento WO 0056451 A1. Son representativos de estos ligandos:



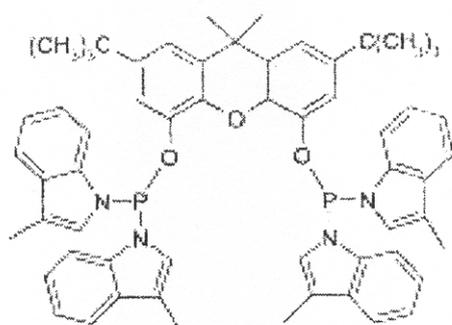
Ligando U



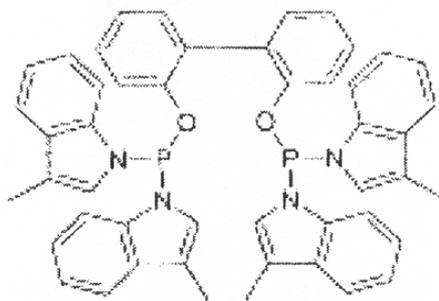
Ligando V



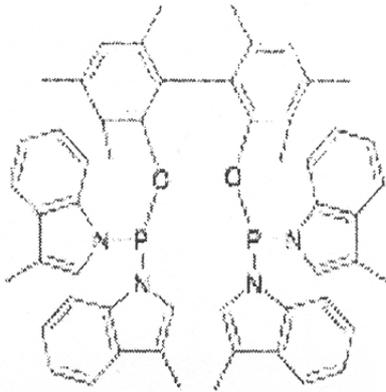
Ligando W



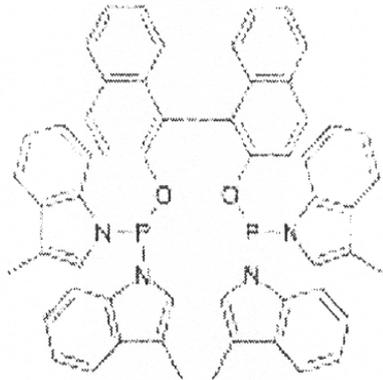
Ligando X



Ligando Y



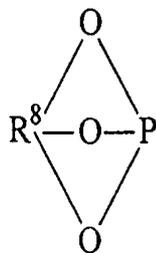
Ligando Z



Ligando AA

5

Los ligandos de organomonofosfito que pueden usarse en el procedimiento de la presente invención comprenden cualquier compuesto orgánico que tenga un resto de fosfito. Organomonofosfitos representativos incluyen los que tienen la fórmula:



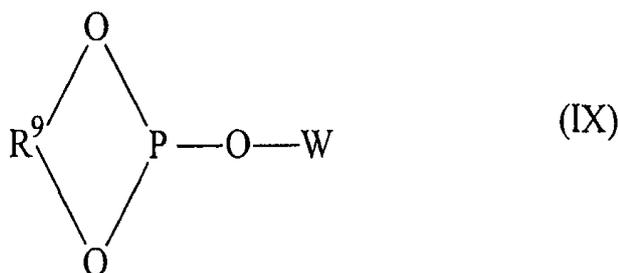
VIII

10

en la que R⁸ representa un radical hidrocarburo trivalente sustituido o no sustituido que contiene desde aproximadamente 4 hasta 40 átomos de carbono, tal como radicales acíclicos trivalentes y cíclicos trivalentes, por ejemplo, radicales alquilenos trivalentes, tales como los derivados de 1,2,2-trimetilolpropano, o radicales de cicloalquilenos trivalentes, tales como los derivados de 1,3,5-trihidroxiciclohexano. Tales organomonofosfitos se describen, por ejemplo, en el documento USP 4.567.306.

15

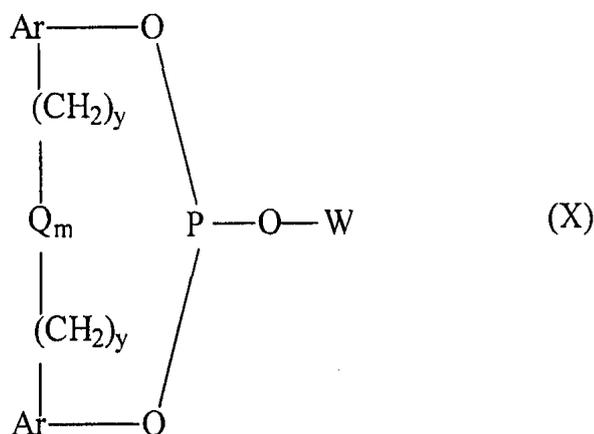
Los diorganomonofosfitos representativos pueden incluir los que tienen la fórmula siguiente:



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

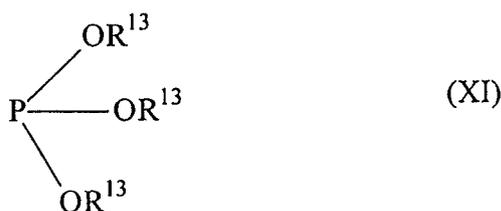
- 5 Los radicales hidrocarburo monovalentes sustituidos y no sustituidos representativos representados por W en la fórmula anterior incluyen radicales alquilo y arilo, mientras que los radicales hidrocarburo divalentes sustituidos y no sustituidos representativos representados por R^9 incluyen radicales acíclicos divalentes y radicales aromáticos divalentes. Radicales acíclicos divalentes ilustrativos incluyen, por ejemplo, radicales alquileno, alquilen-oxi-
- 10 alquileno, alquilen- NX^2 -alquileno, en el que X^2 es hidrógeno o un radical hidrocarburo sustituido o no sustituido, alquilen-S-alquileno y cicloalquileno. Los radicales acíclicos divalentes más preferentes son los radicales alquileno divalentes, tales como los divulgados en los documentos USP 3.415.906 y 4.567.302. Los radicales aromáticos divalentes ilustrativos incluyen, por ejemplo, arilen-bisarileno, arilen-alquileno, arilen-alquilen-arileno, arilen-oxi-
- 15 arileno, arilen- NX^2 -arileno, en el que X^2 es como se ha definido anteriormente, arilen-S-arileno y arilen-S-alquileno. Más preferentemente, R^9 es un radical aromático divalente, tal como los divulgados en los documentos SUP 4.599.206 y 4.717.775.

Son representativos de una clase más preferente de diorganomonofosfitos los de la fórmula:



- en la que W es como se ha define anteriormente, cada Ar es igual o diferente y representa un radical arilo divalente sustituido o no sustituido, cada y es igual o diferente y es un valor de 0 o 1; Q representa un resto de puente
- 20 divalente seleccionado de $-C(R^{10})_2-$, $-O-$, $-S-$, $-NR^{11}-$, $-SI(R^{12})_2-$ y $-CO$, en las que cada R^{10} es igual o diferente y representa hidrógeno, radicales alquilo que tienen desde 1 hasta 12 átomos de carbono, fenilo, toliilo y anisilo; R^{11} representa hidrógeno o un radical alquilo desde 1 hasta 10 átomos de carbono, preferentemente, metilo; siendo cada R^{12} igual o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo que tiene desde 1 hasta aproximadamente 10
- 25 átomos de carbono, preferentemente metilo; y m es un valor de 0 o 1. Tales diorganomonofosfitos se describen con detalle, por ejemplo, en los documentos USP 4.599.206; 4.717.775; 4.789.753 y 4.835.299.

Los triorganomonofosfitos representativos pueden incluir los que tienen la fórmula:



en el que cada R^{13} es igual o diferente y es un radical hidrocarburo monovalente sustituido o no sustituido, por ejemplo, un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que puede contener desde 1 hasta 24 átomos de carbono. Los triorganomonofosfitos ilustrativos 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 tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito más preferente. Los restos de radicales de hidrocarburo monovalentes por sí mismos pueden estar sustituidos, siempre que dichos sustituyentes no interactúen significativamente con el metal de transición o inhiban de otra manera la hidroformilación. Los sustituyentes representativos incluyen, por ejemplo, radicales alquilo y 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 han definido anteriormente en el presente documento. Tales triorganomonofosfitos se describen con detalle en los documentos USP 3.527.809 y 5.277.532.

Cualquiera de los restos R^9 a R^{13} puede estar sustituido con uno o más sustituyentes inertes. De manera más específica, los sustituyentes ilustrativos incluyen, por ejemplo, radicales alquilo primarios, secundarios y terciarios, tales como, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, t-butilo, neo-pentilo, n-hexilo, amilo, sec-amilo, t-amilo, iso-octilo, decilo y octadecilo; radicales arilo, tales como fenilo y naftilo; radicales aralquilo, tales como bencilo, feniletilo y trifenilmetilo; radicales alcarilo, tales como toliolo y xililo; radicales alicíclicos, tales como ciclo-pentilo, 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 tales como fenoxi; así como radicales sililo, 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 carbonilo, tal como $-C(O)OCH_3$; radicales oxicarbonilo, tales como $-O(CO)C_6H_5$; radicales amido, tales como $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$ y $-NHC(O)CH_3$; radicales sulfonilo, tales como $-S(O)_2C_2H_5$; radicales sulfinilo, tales como $-S(O)CH_3$; radicales sulfenilo, tales 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 $-P(O)(H)(C_6H_5)$. Un ligando de diorganofósforo más preferente comprende metil[3,3'-di-t-butil-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil-2,2'-diil]fosfato (Ligando BB).

El ligando de triorgano-monofosfito más preferente comprende tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (Ligando CC).

La cantidad de catalizador de complejo de ligando-metal de transición presente en la etapa de hidroformilación es la cantidad mínima necesaria para proporcionar una concentración de metal necesaria para catalizar el procedimiento de hidroformilación seleccionado. En general, una concentración de metal, por ejemplo, concentración de rodio, en un intervalo de aproximadamente 10 partes por millón a aproximadamente 1000 partes por millón, calculadas como metal libre en el fluido de reacción de hidroformilación es suficiente para la mayor parte de los procedimientos; aunque generalmente se prefiere usar desde aproximadamente 10 hasta 500 partes por millón de metal, y más preferentemente desde 25 hasta 350 partes por millón de metal.

Opcionalmente, el ligando libre (es decir, ligando que no forma complejo con el metal) también puede estar presente en el fluido de reacción de hidroformilación. El ligando libre puede corresponder a cualquiera de los ligandos de organofosfito antes mencionados. El procedimiento de hidroformilación de la presente invención puede involucrar ventajosamente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 100 moles de ligando libre por mol de metal en el fluido de reacción de hidroformilación. Preferentemente, la hidroformilación se realiza en presencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 moles de ligando, y más preferentemente de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 4 moles de ligando, por mol de metal presente en el fluido de reacción; dichas cantidades de ligando son la suma tanto de la cantidad de ligando unido en complejo con el metal presente como de la cantidad de ligando libre (no en complejo) presente. Si se desea, el ligando de constituyente o adicional puede suministrarse al procedimiento de hidroformilación en cualquier momento y en cualquier forma adecuada, por ejemplo, para mantener un nivel predeterminado de ligando libre en el fluido de reacción.

Las condiciones de reacción del procedimiento de hidroformilación pueden variar ampliamente. Por ejemplo, la proporción molar de $H_2:CO$ de hidrógeno gaseoso con respecto a monóxido de carbono ventajosamente puede variar desde aproximadamente 1:10 hasta 100:1 o mayor, siendo la proporción molar de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono más preferente desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 10:1. Ventajosamente, el procedimiento de hidroformilación puede realizarse a una temperatura de reacción superior a aproximadamente $-25^\circ C$, más preferentemente, superior a aproximadamente $50^\circ C$. El procedimiento de hidroformilación puede realizarse ventajosamente a una temperatura de reacción inferior a aproximadamente $200^\circ C$, preferentemente, inferior a aproximadamente $120^\circ C$. Ventajosamente, la presión de gas total que comprende reactivo olefínico,

monóxido de carbono, hidrógeno y cualquier producto ligero inerte puede variar desde aproximadamente 6,8 kPa (1 psia) hasta aproximadamente 68,9 MPa (10.000 psia). Preferentemente, el procedimiento se realiza a una presión de gas total que comprende reactivo olefinico, monóxido de carbono e hidrógeno inferior a aproximadamente 6.895 kPa (2.000 psia) y más preferentemente, inferior a aproximadamente 34,5 kPa (500 psia). Ventajosamente, la presión parcial de monóxido de carbono varía desde aproximadamente 6,8 kPa (1 psia) hasta aproximadamente 6.800 kPa (1.000 psia) y preferentemente desde aproximadamente 20,7 kPa (3 psia) hasta aproximadamente 5.516 kPa (800 psia), y más preferentemente, desde aproximadamente 103,4 kPa (15 psia) hasta aproximadamente 689 kPa (100 psia); mientras que la presión parcial de hidrogeno varía preferentemente desde aproximadamente 34,5 kPa (5 psia) hasta aproximadamente 3.450 kPa (500 psia) y más preferentemente desde 68,0 kPa (10 psia) hasta aproximadamente 2.070 kPa (300 psia).

El caudal de alimentación de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) puede variar ampliamente sobre cualquier caudal operable suficiente para obtener el procedimiento de hidroformilación deseado. El caudal de alimentación de gas de síntesis depende de la forma específica de catalizador, caudal de alimentación de olefina y otras condiciones de operación. De igual manera, el caudal de ventilación del o de los reactores Oxo puede ser cualquier caudal que puede operarse suficientemente para obtener el procedimiento de hidroformilación deseado. El caudal de ventilación depende de la escala del reactor y la pureza de las alimentaciones de reactivo y gas de síntesis. Cualquier caudal de alimentación de gas de síntesis y velocidades de flujo de ventilación se describen en la siguiente referencia: "Process Economics Program Report 21D: Oxo Alcohols 21d" (Programa de economía de procedimiento Informe 21D: Oxo alcoholes 21d), SRI Consulting, Menlo Park, California, publicada en diciembre de 1999. Otras velocidades de flujo de ventilación y gas de síntesis pueden ser adecuadas dependiendo del diseño del procedimiento tal como se determina por parte de un experto en la técnica.

La descarga de líquido bruto del sistema de reactor de hidroformilación puede alimentarse directamente al vaporizador. Si se desea, la descarga de líquido bruto del sistema de reactor de hidroformilación puede alimentarse primero a una columna de vaporización para bajar la presión y retirar una pequeña corriente de ventilación de compuestos volátiles de peso molecular bajo (productos ligeros), tales como monóxido de carbono, hidrógeno y productos ligeros inertes; después de lo que el producto líquido a granel restante se retira del fondo de la columna de vaporización y se alimenta al vaporizador. La composición de la descarga de líquido bruto del reactor de hidroformilación, exclusiva del catalizador de metal de transición-ligando de organofosfito y cualquier ligando libre, ventajosamente comprende desde aproximadamente el 38 hasta aproximadamente el 58 por ciento de uno o más productos de aldehído, desde aproximadamente el 16 hasta aproximadamente el 36 por ciento de subproductos de productos pesados, desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 22 por ciento de reactivos olefinicos sin convertir, desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 22 por ciento de productos ligeros inertes, desde aproximadamente el 0,02 hasta aproximadamente el 0,5 por ciento de monóxido de carbono, y menos de aproximadamente 100 partes por millón de hidrógeno, en peso.

El gas de rectificación usado en el vaporizador o en la columna de rectificación en general puede ser un gas que no pueda condensarse en las condiciones de procedimiento, por ejemplo, nitrógeno o un gas inerte diferente, gas de síntesis, metano o un gas que pueda condensarse en las condiciones de procedimiento, por ejemplo, una olefina sin reaccionar o un alcano que no sea metano. Cuando el gas de rectificación es nitrógeno, el gas de síntesis u otro gas no condensable, las olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehído contenidos en la fase de vapor pueden condensarse completa o casi completamente. Cuando el gas de rectificación comprende olefinas sin reaccionar y/o alcanos, las condiciones de operación del condensador de producto se controlan preferentemente de manera que la presión deseada en la columna de rectificación de fase de producto y condensador de producto se mantenga. En otras palabras, algunas olefinas o alcanos preferentemente permanecen sin condensar en el condensador de producto y se reciclan como el gas de rectificación a la columna de rectificación de fase de producto. En una realización adecuada, un gas que no es condensable en las condiciones del procedimiento, por ejemplo, nitrógeno o un gas inerte diferente, se usa como gas de rectificación para el inicio del procedimiento. A continuación, después de la fase de inicio, se usa un gas de rectificación diferente, tal como se ha define anteriormente, por ejemplo, una olefina y/o alcano (como butenos y butanos sin reaccionar).

Con el fin de prevenir la acumulación de gases no deseados (por ejemplo, alcanos y/o gases inertes) en la columna de rectificación de fase de producto/reciclado de condensador de producto, puede ser deseable descargar una subcorriente del gas de rectificación reciclado por medio de una corriente de purga. El aldehído, olefinas sin reaccionar y alcanos atrapados en la corriente de purga pueden recuperarse mediante condensación, por ejemplo, usando agua enfriada como refrigerante o mediante condensación criogénica usando como refrigerante, por ejemplo, salmuera u otra solución de sal.

El vaporizador es convencional en diseño como es sabido por el experto en la técnica. Los vaporizadores se diseñan ventajosamente como un intercambiador de calor tubular, vertical con un medio de calentamiento. Las dimensiones del vaporizador (número de tubos, diámetro y longitud) se determinan por la capacidad de la planta y están limitadas solo por las capacidades de fabricación del vendedor. Habitualmente no existen elementos internos diferentes de un distribuidor de gas y líquido que esté construido en la cabeza de entrada del intercambiador de calor para asegurar una buena distribución de las alimentaciones. La corriente de producto bruto líquida, que comprende uno o más productos, uno o más subproductos de productos pesados, un catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito, uno o más reactivos sin convertir, uno o más productos ligeros reactivos y, opcionalmente,

uno o más productos ligeros inertes, se alimenta ventajosamente en el tercio superior, preferentemente, la cabeza superior del vaporizador a una temperatura y una presión apropiadas para la obtención de la corriente de gas de cabeza deseada que comprende una porción de los subproductos de productos pesados y corriente de cola de reciclado líquida que comprende el resto de los subproductos de productos pesados y el catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito. En la realización preferente de la presente invención, en la que la entrada es una corriente de producto de hidroformilación líquida que comprende uno o más productos de aldehído, uno o más subproductos de productos pesados, uno o más reactivos olefínicos sin convertir, un catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito, ligando de organofosfito opcionalmente libre, monóxido de carbono, hidrógeno y productos ligeros inertes, el vaporizador se opera a una temperatura lo suficientemente alta como para retirar al menos una porción de los productos pesados en la corriente de cabeza de gas mientras que es lo suficientemente baja como para asegurar la estabilidad del catalizador y el ligando de organofosfito en el vaporizador. Preferentemente, la temperatura de vaporizador es superior a aproximadamente 80 °C, más preferentemente superior a aproximadamente 90 °C. Preferentemente, la temperatura de vaporizador es inferior a aproximadamente 130 °C, más preferentemente inferior a aproximadamente 120 °C. La presión de vaporizador ventajosamente es superior a aproximadamente 96,5 kPa (14 psia), preferentemente superior a aproximadamente 138 kPa (20 psia). La presión de vaporizador es ventajosamente inferior a aproximadamente 689 kPa (100 psia), preferentemente inferior a aproximadamente 414 kPa (60 psia). El vaporizador opera ventajosamente con una proporción de masa de alimentación de producto líquido bruto con respecto a colas líquidas que varía desde aproximadamente 2/1 hasta aproximadamente 5/1, preferentemente desde aproximadamente 2,0/1 hasta aproximadamente 3,0/1. La proporción de masa de alimentación de producto líquido bruto con respecto a alimentación de gas de reciclado al vaporizador preferentemente es mayor que aproximadamente 0,1/1, más preferentemente, mayor que aproximadamente 0,5/1, pero preferentemente, menor que 2/1, y más preferentemente, menor que aproximadamente 1/1.

La corriente de gas de cabeza del vaporizador comprende ventajosamente desde aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 35 por ciento de productos de aldehído, desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 35 por ciento de reactivos olefínicos sin convertir, desde aproximadamente el 25 hasta el 35 por ciento de productos ligeros inertes, desde aproximadamente el 1 hasta el 5 por ciento de monóxido de carbono, desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 0,2 por ciento de subproductos de productos pesados, y opcionalmente, desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 1 por ciento de hidrógeno, en peso.

La corriente de gas de cabeza del vaporizador se alimenta a un condensador. El condensador usa ventajosamente enfriamiento de agua convencional; no se requiere ninguna unidad de refrigeración especial. El agua es el líquido de enfriamiento preferente a una temperatura de operación que varía desde superior a la congelación (es decir, superior a 0 °C (34 °F)) hasta aproximadamente 10 °C (50 °F), preferentemente desde aproximadamente 1,1 °C (34 °F) hasta aproximadamente 7,2 °C (45 °F). La corriente de cabeza del condensador se divide en una corriente de salida de gas (Fig. 2 (línea 25)) y una corriente de reciclado de gas al vaporizador (Fig. 2 (línea 24)). La división lleva ventajosamente del 25 al 40 por ciento (preferentemente, aproximadamente el 33 por ciento) de los productos ligeros inertes, aproximadamente del 25 hasta el 40 por ciento (preferentemente, aproximadamente el 33 por ciento) de los reactivos olefínicos sin convertir, y aproximadamente del 85 hasta el 95 por ciento del monóxido de carbono a la corriente de salida (25), mientras que recicla en la corriente 4 aproximadamente del 60 hasta el 75 por ciento (preferentemente, aproximadamente el 66 por ciento de los productos ligeros inertes), aproximadamente del 60 hasta el 75 por ciento (preferentemente, aproximadamente el 66 por ciento) de los reactivos olefínicos sin convertir, y desde aproximadamente el 5 hasta el 15 por ciento del monóxido de carbono. Ventajosamente, la composición de la corriente de salida (25) comprende desde aproximadamente el 40 hasta el 50 por ciento de monóxido de carbono, desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 25 por ciento de reactivos olefínicos sin convertir, desde aproximadamente el 26 hasta aproximadamente el 46 por ciento de productos ligeros inertes y, opcionalmente, desde aproximadamente el 0,01 hasta el 3 por ciento de hidrógeno, en peso. La composición de la corriente de reciclado (24) al vaporizador comprende ventajosamente desde aproximadamente el 35 hasta el 55 por ciento de reactivos olefínicos sin convertir, desde aproximadamente el 33 hasta el 43 por ciento de productos ligeros inertes, desde aproximadamente el 1 hasta el 20 por ciento de monóxido de carbono y, opcionalmente, desde aproximadamente el 0,01 hasta el 3 por ciento de hidrógeno, en peso. Los productos de aldehído en la corriente de reciclado de gas de cabeza (24) del condensador al vaporizador comprenden menos de aproximadamente el 5 por ciento, en peso, de la corriente total.

La presión parcial del monóxido de carbono en la corriente de reciclado de gas de cabeza (24) varía ampliamente como función de solo un cambio estrecho en la temperatura de operación del condensador. Se hace referencia a la Figura 3, en la que la fracción en moles de monóxido de carbono en la corriente de reciclado de gas (24) del condensador al vaporizador se representa como función de la temperatura de operación del condensador. Se observa que la fracción de monóxido de carbono en la corriente de reciclado de gas (24), que es una medida de la presión parcial de CO, varía desde aproximadamente del 6 hasta el 16 por ciento en moles cuando el condensador se opera a una temperatura más preferente de aproximadamente 2,2 °C (36 °F) hasta 6,7 °C (44 °F). Se cree que el monóxido de carbono es particularmente útil para estabilizar el catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito en el vaporizador, aunque tal teoría no debería ligarse a la invención en manera alguna. De acuerdo con esto, la manipulación de la temperatura de operación del condensador proporciona un control sobre la cantidad deseada de monóxido de carbono reciclada al vaporizador para la estabilización del catalizador de

hidroformilación. Se hace referencia a la Figura 4, que ilustra una gráfica de la fracción en moles de hidrógeno en la corriente de reciclado (24) como función de la temperatura de operación del condensador. Se observa que la fracción en moles de hidrógeno en la corriente de reciclado de gas (24) se ve afectada solo moderadamente por la temperatura de condensador, de manera específica, variando de solo el 0,5 al 2,3 por ciento en moles sobre el intervalo de temperatura de operación más preferente del condensador de aproximadamente 2,2 °C (36 °F) hasta 6,7 °C (44 °F).

La corriente de colas líquida (Fig. 2 (26)) del condensador comprende predominantemente uno o más productos de aldehído, una porción de los reactivos olefínicos sin convertir, una porción de los productos ligeros inertes y una porción de los subproductos de productos pesados. Ventajosamente, la corriente líquida (26) del condensador comprende desde aproximadamente el 55 hasta aproximadamente el 75 por ciento de productos de aldehído, desde aproximadamente el 8 hasta aproximadamente el 28 por ciento de reactivos olefínicos sin convertir, desde aproximadamente el 6 hasta aproximadamente el 26 por ciento de productos ligeros inertes, predominantemente, alcanos inertes, y desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 0,2 por ciento de subproductos de productos pesados, en peso. Aunque los subproductos de productos pesados que salen del condensador de la corriente de colas (26) en cualquier unidad de tiempo dada comprenden una pequeña fracción de la corriente líquida del condensador, esta descarga de productos pesados es responsable de reducir la acumulación de subproductos de productos pesados en el paso de hidroformilación. Preferentemente, la fracción de productos pesados en la corriente de salida (26) por unidad de tiempo es esencialmente equivalente a la fracción de subproductos de productos pesados producidos por unidad de tiempo idéntica en el procedimiento de hidroformilación. En este caso, los productos pesados se retiran del sistema de reacción esencialmente a la misma velocidad a la que están siendo producidos. Así, no existe un aumento indeseable en los productos pesados reciclados a la etapa de hidroformilación; y los productos pesados reciclados a la etapa de hidroformilación pueden permanecer esencialmente en un estado estable justo a la cantidad deseada necesaria para solubilizar el catalizador.

Con referencia a la Figura 2, la corriente de colas líquidas (23) obtenida del vaporizador comprende predominantemente productos pesados y el catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito y puede comprender además uno o más productos de aldehído y/o ligando de organofosfito libre. En general, la corriente de colas líquida (23), a la que nos referimos como la corriente de reciclado de catalizador líquida, comprende desde aproximadamente el 68 hasta aproximadamente el 88 por ciento de subproductos de productos pesados y desde aproximadamente el 7 hasta aproximadamente el 27 por ciento de producto(s) de aldehído, en peso, exclusivos del peso del catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito y cualquier ligando de organofosfito libre opcional. La corriente también puede comprender pequeñas cantidades de reactivos olefínicos sin convertir y alcanos inertes. Claramente, el catalizador y ligando de complejo no son volátiles, y por lo tanto, esencialmente todo el catalizador y ligando se reciclan al reactor de hidroformilación en la corriente de reciclado de catalizador líquida (23).

Cuando el procedimiento de la presente invención se realiza como se ha descrito anteriormente en el presente documento, se obtiene después una corriente de reciclado de catalizador con una cantidad controlada, preferentemente, una cantidad reducida de productos pesados, en comparación con un procedimiento de línea de base (procedimiento comparativo) idéntico al procedimiento de la presente invención, con la excepción de que no se recicla nada de gas de la corriente de gas de cabeza del condensador nuevamente al vaporizador. Para el procedimiento de línea de base referirse a la Figura 1, que ilustra la alimentación de producto bruto al vaporizador, una corriente de gas de cabeza desde el vaporizador al condensador y descarga de cabeza de gas desde el condensador, sin reciclado de cualquier porción de la misma nuevamente al vaporizador. En el procedimiento de línea de base, especialmente cuando la temperatura del vaporizador debe reducirse para acomodar la estabilidad menor del catalizador de complejo de metal de transición-ligando de organofosfito y ligando de organofosfito libre, los productos pesados no abandonan el vaporizador en cantidad suficiente, y como tal una mayor cantidad de subproductos de productos pesados se recicla perjudicialmente a la etapa de hidroformilación. El procedimiento de la presente invención retira más subproductos de productos pesados en la corriente de gas de cabeza de vaporizador, permitiendo la operación del vaporizador a una menor temperatura de forma beneficiosa para la longevidad de catalizador y el uso de un condensador de enfriamiento de agua convencional sin un refrigerante costoso y aparato de refrigeración.

Los objetos y ventajas de la presente invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que también aclaran adicionalmente la invención. Los materiales particulares y las cantidades de los mismos, así como otras condiciones y detalles mencionados en estos ejemplos no deben usarse como limitantes de la presente invención. Más bien, son ilustrativos de la totalidad de la invención. Otras realizaciones de la invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la presente memoria descriptiva y de la puesta en práctica de la invención tal como se divulgan en el presente documento. Los ejemplos de la invención están numerados; mientras que muestras comparativas, que no son ejemplos de la invención, se designan alfabéticamente.

Realizaciones específicas

Ejemplo 1 (E-1)

Con referencia a la Figura 2, se presenta un diagrama de flujo que ilustra una realización de la presente invención para un procedimiento de hidroformilación con subsiguiente separación de catalizador y producto de aldehído desde la corriente de producto de hidroformilación y con reciclado de una corriente de catalizador líquida nuevamente al procedimiento de hidroformilación. El procedimiento ilustrado en la Figura 2 se modela usando el programa informático ASPEN Plus disponible de ASPEN Technology, Inc. de Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos. El modelo asume la hidroformilación de una corriente de refinado II de C4 que comprende 1-buteno, 44 por ciento; cis-2-buteno, 10 por ciento; trans-2-buteno, 24 por ciento; isobutileno, 2 por ciento; y butano, 20 por ciento, en peso, con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de complejo de ligando de organobisfosfito-rodio de Ligando D. Como se muestra en la Tabla 1, el modelo ASPEN proporciona balances de masa para cada corriente de la Figura 2.

Haciendo referencia a la Figura 2 y la Tabla 1, la unidad Oxo comprende dos reactores conectados en serie. La corriente de refinado II de C4 que comprende el 80 por ciento de butenos reactivos y el 20 por ciento de butano, en peso, se alimenta al primer reactor Oxo en serie. Una corriente de gas de síntesis que comprende el 90,5 por ciento de monóxido de carbono, el 6,6 por ciento de hidrógeno, el 2,2 por ciento de agua y el 0,7 por ciento de productos inertes de gas, en peso, también se alimenta al primer reactor Oxo en serie. El primer reactor Oxo opera a 75 °C y 1200 kPa (12 bar) de presión total. El segundo reactor Oxo opera a 75 °C y 1000 kPa (10 bar) de presión total. Una corriente de ventilación de gas (27) que comprende predominantemente butenos, butanos, monóxido de carbono, hidrógeno y algunos productos inertes ligeros se extrae de la unidad Oxo. La corriente de producto líquida (21) se obtiene como la descarga del último reactor de la unidad Oxo. La corriente (21) se envía a una columna de vaporización previa (no mostrada) que opera a 73 °C y 600 kPa (6 bar). Una corriente de cabeza de compuestos no condensables, que comprende una pequeña cantidad de butano y gas de síntesis, se obtiene de la columna de vaporización previa; pero el resto del líquido se envía al vaporizador, que opera a 110,5 °C y 270 kPa (2,7 bar). El vaporizador genera una corriente de vapor (22) que comprende el 36,2 por ciento de butenos sin reaccionar, el 34,5 por ciento de butano, el 24,1 por ciento de aldehídos de C5, el 3,8 por ciento de monóxido de carbono, el 0,8 por ciento de otros productos ligeros inertes y el 0,1 por ciento de subproductos de productos pesados, en peso. Una corriente de reciclado de catalizador líquida (23) del vaporizador comprende el 78,6 por ciento de productos pesados, el 17,5 por ciento de aldehídos de C5, en peso. Todo el catalizador de complejo de ligando de organobisfosfito-rodio y cualquier ligando libre residen en la corriente líquida (23) y no se calculan en el balance de masa antes mencionado de la corriente. La corriente (23) se recicla nuevamente a la unidad Oxo. La masa total de productos pesados en la corriente de producto bruto (21) es superior a la masa de productos pesados en la corriente de reciclado líquida (23), lo que indica que los productos pesados se retiran del sistema de reacción. La corriente de gas de cabeza (22) del vaporizador se condensa en una unidad de condensador a 40 °C usando agua de enfriamiento. La composición de vapor de gas del condensador que comprende butenos, butano, monóxido de carbono, una cantidad de aldehídos de C5 y una pequeña cantidad de hidrógeno se divide en la corriente de gas de reciclado (24) y la corriente de salida (25). La corriente de gas de reciclado (24) comprende el 45,1 por ciento de butenos, el 43,4 por ciento de butano, el 5,6 por ciento de monóxido de carbono y el 4,2 por ciento de productos de aldehído C5. La corriente de salida de gas (25) comprende el 43,5 por ciento de monóxido de carbono, el 18,2 por ciento de productos inertes gaseosos, el 18,4 por ciento de butano y el 17,9 por ciento de butenos sin convertir. Del fondo del condensador se obtiene una corriente de reciclado de catalizador líquida (26) que comprende principalmente productos de aldehído de C5, el 0,1 por ciento de subproductos de productos pesados, el 16,5 por ciento de butano y el 18,3 por ciento de butenos sin convertir. Incluso aunque la masa de los subproductos productos pesados en la corriente de producto líquida (26) parece ser baja, esta cantidad representa todos los subproductos productos pesados producidos en el reactor (en este caso, específicamente 19 kg/h).

Tabla 1

Balances de masa de corrientes de entrada y salida									
Corriente N°	Alimenta- ción de olefina	Alimenta- ción de gas de síntesis	21	22	23	24	25	26	27
Flujo, kg/h	22.505	6.901	43.554	88.403	14.518	60.000	88	28.948	370
Fracción de masa:									
Gases inertes (N ₂ , Ar, CH ₄)	0,00	0,007	0,001	0,008	0,000	0,012	0,182	0,000	0,071
Hidrógeno	0,00	0,066	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000	0,011
Monóxido de carbono	0,00	0,905	0,002	0,038	0,000	0,056	0,435	0,001	0,147
Olefinas reactivas (butenos)	0,80	0,00	0,127	0,362	0,020	0,451	0,179	0,183	0,421
Alcano (butano)	0,20	0,00	0,116	0,345	0,019	0,434	0,184	0,165	0,290
Productos de aldehído de C5	0,00	0,00	0,487	0,241	0,175	0,042	0,000	0,645	0,054
Subproductos productos pesados	0,0	0,00	0,263	0,001	0,786	0,000	0,000	0,001*	0,000
Agua	0,00	0,022	0,004	0,005	0,000	0,005	0,007	0,005	0,006
Suma de fracción de masa	1,00	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Catalizador de hidroformilación presente	No	No	Sí	No	Sí	No	No	No	No

5 En la Tabla 2 y las Figuras 3 y 4, la fracción en moles de monóxido de carbono e hidrógeno, respectivamente, en la corriente de reciclado de gas de rectificación (24) se ilustra como función de temperatura de condensador. Se observa que la fracción en moles de monóxido de carbono aumenta o disminuye en un intervalo relativamente amplio ajustando la temperatura del condensador del vaporizador dentro de 40 ± 5 °C. El monóxido de carbono presente en el vaporizador puede facilitar la estabilidad de ligando (es decir, disminuir la descomposición del catalizador); por lo tanto, el ajuste de la presión parcial de CO en el vaporizador mediante un simple ajuste de la temperatura de operación de condensador beneficia el procedimiento. Por otra parte, la variación en la composición de hidrógeno de la corriente de reciclado de gas (24) no es tan pronunciada dentro del mismo intervalo de temperatura de operación estrecho.

10

Tabla 2

H₂ y CO de reciclado en la corriente (4) como función de la temperatura del condensador		
Condensador de vaporizador °C	CO de reciclado % en moles	H₂ de reciclado % en moles
36	16,1	2,3
38	13,3	1,7
40	10,5	1,2
42	7,8	0,8
44	5,4	0,5

Ejemplo 2 (E-2)

5 La hidroformilación de una mezcla de refinado de C4 que comprende 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno y butano se realiza en un sistema de reactor idéntico al mostrado en la Figura 2. La unidad Oxo comprende dos reactores conectados en serie. La mezcla de reacción comprende aproximadamente el 30 por ciento de butano; siendo el resto butenos en una proporción de 70/30 de trans-2-buteno con respecto a cis-2-buteno, en peso. El catalizador comprende un catalizador de complejo de ligando de dioorganofosfito-rodio de Ligando U. Las condiciones de reacción de hidroformilación y condiciones de vaporizador se indican en la Tabla 3.

10

Tabla 3

Condiciones de procedimiento de ejemplo 2		
Condiciones de hidroformilación	Reactor 1	Reactor 2
Ligando, % en peso	3,6	2,7
Rodio, ppmw	108	80
Temperatura, °C	80	60
Presión, kPa (psig)	1413 (205)	1386 (201)
Presión parcial de CO, kPa (psi)	448 (65)	400 (58)
Presión parcial de H ₂ , kPa (psi)	476 (69)	476 (69)
1-buteno, presión parcial, kPa (psi)	2,00 (0,29)	0,90 (0,13)
Trans-2-buteno, presión parcial, psi	190 (27,6)	43,4 (6,3)
Cis-2-buteno, presión parcial, kPa (psi)	57,2 (8,3)	29,6 (4,3)
Butano, presión, parcial, kPa (psi)	221 (32)*	414 (60)*
CONDICIONES DEL VAPORIZADOR		
	Unidad 1	-
Temperatura, °C	115	-
Presión, kPa (psia)	345 (50)	-
Proporción alimentación/colas	2,7/1	-
Proporción de reciclado de gas	4/1	-
*La presión parcial de butano es una estimación derivada del balance después de presiones parciales de productos inertes y todos los demás reactivos diferentes de butano se sustraen de la presión total, permitiendo también una presión parcial medible para los productos de aldehído.		

El procedimiento se lleva a cabo continuamente durante 44 días. Los resultados promedio para la operación se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Resultados de hidroformilación para el Ejemplo 2		
Conversión (% en moles)	Reactor 1	Reactor 2
1-buteno	80,5	64,0
Trans-2-buteno	43,5	79,3
Cis-2-buteno	67,8	56,9
Conversión global	51,7	78,1
Composición de producto (% en peso)		
Productos de aldehído de C5	53,0	64,1
De C4 disueltos	19,4	15,9
Productos pesados: dímeros	0,1	0,2
Productos pesados: trímeros	26,9	19,3
Productos pesados: más pesados que trímeros	0,6	0,5

- 5 La Tabla 5 tabula el contenido de productos pesados en el reactor de hidroformilación como función de días de operación; los datos se representan en la Figura 5. Debido a que los productos pesados estaban siendo retirados de la corriente de reciclado, un producto pesado de trímero de n-valeraldehído líquido se añadió al reactor de hidroformilación para mantener el contenido de productos pesados necesario para la solubilización del catalizador. De manera significativa, después de cada adición de productos pesados, la concentración de productos pesados disminuye rápidamente, como evidencia la retirada de productos pesados del sistema de reactores mediante el procedimiento de la invención.
- 10

Tabla 5

Contenidos de productos pesados (% en peso) como función de días de operación		
Días de operación	Ejemplo 2	Ej. comparativo A
1	21,0	24,0
2	34,0 n-Val adicionado	23,0
4	32,0	23,5
6	32,5	22,5
8	27,0	22,9
11	26,0	23,5
13	33,0 n-Val adicionado	27,0
15	31,8	26,5
17	31,0	29,0
21	38,0 n-Val adicionado	33,0
25	27,0	35,0

La Tabla 6 presenta datos que ilustran el rendimiento del ligando como función de días de operación. Los datos se presentan en la Figura 6.

Tabla 6

Rendimiento de ligando como función de días de operación*		
Días de operación	Ejemplo 2	Ej. comparativo A
1	94,0	102,0
2	91,0	103,0
4	99,0	103,5
6	89,5	96,5
8	96,0	87,0
11	96,0	92,5
13	95,5	94,0
15	92,5	94,5
17	94,0	95,5
21	95,0	87,0
25	96,0	89,0
*El rendimiento se da en porcentaje de carga inicial al reactor		

5 La Tabla 7 presenta datos que ilustran el rendimiento de metal de rodio como función de días de operación. Los datos se representan en la Figura 7.

Tabla 7

Rendimiento de rodio como función de días de operación*		
Días de operación	Ejemplo 2	Ej. comparativo A
1	93	108
2	88	114
4	90	102
6	86	103
8	83	109
11	90	105
13	88	100
15	86	94
17	90	92
21	85	94
25	88	87
*El rendimiento se da en porcentaje de carga inicial al reactor		

Experimento comparativo a

En este experimento comparativo, el Ejemplo 2 se repite con la excepción de que no se usa nada de corriente de gas de reciclado (4) del condensador al vaporizador. Se hace referencia a la Figura 1 para el ajuste de reactor. De manera más específica, la corriente de cabeza de gas del vaporizador se toma completamente como corriente de salida (Fig. 1, (7)), sin reciclar ninguna porción del mismo al vaporizador como se hace en el Ejemplo 2. La temperatura del vaporizador se mantiene a 135 °C con el fin de retirar la mayor cantidad de productos pesados que sea posible. Sin embargo, a esta temperatura, el catalizador está en riesgo de un tiempo de vida más corto. La Tabla 5 y la Figura 5 (CE-A) ilustran el contenido de productos pesados en el reactor de hidroformilación como función de días de operación. Se ve que a desde el Día 1 hasta el Día 25, los productos pesados aumentan en el reactor de hidroformilación, dando como resultado menos productos pesados que abandona el sistema a través del vaporizador y más productos pesados que se reciclan con el catalizador y el ligando en la corriente de colas líquida del vaporizador al reactor de hidroformilación. De acuerdo con esto, el volumen de reactor ocupado por productos pesados aumenta con el tiempo, lo que puede conducir a menores velocidades de producción de aldehído. Este resultado contrasta con el procedimiento de la invención, en el que se observa que el contenido de productos pesados cae rápidamente con el tiempo y no se acumula en el reciclado al reactor de hidroformilación. De hecho, en esta ilustración de la invención, los productos pesados son necesarios para añadirlos a la corriente de reciclado en los Días 2, 13 y 21 para mantener la solubilidad del catalizador.

La Tabla 6 y Figura 6 ilustran el rendimiento del ligando como función de días de operación para CE-A comparativo, en comparación con el Ejemplo 2. Se observa que la temperatura de vaporizador mayor del experimento comparativo conduce a la degradación de ligando incrementada en el Día 25, en comparación con el ejemplo de la invención, que opera a una temperatura del vaporizador menor para aumentar la estabilidad del ligando.

La Tabla 7 y la Figura 7 ilustran el rendimiento de metal de rodio como función de días de operación para CE-A comparativo en comparación con el Ejemplo 2. Nuevamente, se ve que la concentración de rodio permanece estable con el ejemplo de la invención debido a la estabilidad de catalizador incrementada, mientras que la concentración de rodio disminuye en el experimento comparativo conforme el catalizador se degrada más rápido.

Ejemplo 3

Haciendo referencia a la Figura 8, una corriente líquida de medio de reacción dejó el reactor de hidroformilación a través de la línea (82), se hizo pasar a través de una válvula de reducción de presión y penetrar en el recipiente de flash (83), operado a 600 kPa (6 bar). El gas de salida de reactor se introdujo en el recipiente (83) a través de la línea (81) que comprende también una válvula de reducción de presión. Una corriente de gas de purga (84) se extrajo del recipiente de flash (83). Estos gases (que consisten principalmente en gas de síntesis, buteno y butano) se enviaron a un condensador operado con agua enfriada para recuperar butenos y butanos y después se enviaron al cabezal de gas de salida. La fase líquida restante (aproximadamente 70 °C, 43,5 t/h) se extrajo del recipiente separador (83) y se transportó a través de la línea (85) hacia el evaporador de película descendente (86), calentado con agua caliente. Un gas de rectificación (50 t/h), que consiste esencialmente en butenos y butanos sin reaccionar, se introduce en el evaporador de película descendente (86) a través de la línea (87). El evaporador de película descendente (86) se mantiene a aproximadamente 250 kPa (2,5 bar) y aproximadamente 110 °C. Sustancialmente todos los aldehídos valéricos se evaporan. La fase líquida y la fase de vapor que abandonan el evaporador de película descendente (86) a través de la línea (88) se separan en el separador vapor-líquido (89). La fase líquida que contiene licor de catalizador (catalizador disuelto en subproductos de alto punto de ebullición de la hidroformilación, y pequeñas cantidades de butano, butano, aldehído) se extrae del fondo del separador vapor-líquido (89) a través de la línea (90), el calor se extrae del intercambiador de calor (91). La mayor parte del líquido se recicla al separador de vapor-líquido con el fin de enfriar la fase líquida tan rápido como sea posible. La parte restante (12,9 t/h) se recicla al reactor de hidroformilación. La fase de vapor del separador de vapor-líquido (89), que contiene el gas de rectificación cargado con butenos, butanos sin reaccionar, aldehído valérico, se lleva mediante la línea al intercambiador de calor gas-a-gas (93). En el intercambiador de calor (93), se realiza el intercambio de calor del gas de rectificación cargado con los componentes gaseosos no condensados extraídos en la parte superior del separador de vapor-líquido (97), se reciclan mediante la línea (98), soplador (99), intercambiador de calor y línea (87) al evaporador de película descendente (86). De manera opcional, parte del gas de rectificación cargado puede ventilarse o retirarse de otra manera a través del sistema a través de la línea 101. La extracción cargada se enfría así mediante intercambio de calor indirecto en contraflujo con gas de rectificación reciclado.

El gas de rectificación cargado, enfriado, se lleva mediante la línea (94) al condensador de producto (95). El condensador de producto (95) se suministra con agua de enfriamiento (no mostrada) y sirve para enfriar y condensar parcialmente la fase de vapor. La fase líquida y el separador gaseoso no condensado (97).

De acuerdo con la invención, los componentes gaseosos no condensados extraídos de la parte superior del separador de vapor-líquido (97) se usan como un gas de rectificación para rectificar la línea líquida (87) al evaporador de película descendente (86).

Una corriente de producto líquido (30,8 t/h) que contiene aldehídos valéricos de producto, butenos sin reaccionar y butanos se recupera a través de la línea (100) en el fondo del agua de separador de vapor-líquido para recuperar

butenos y butanos y se envía al cabezal de gas de salida.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de tratamiento de una descarga líquida procedente de la hidroformilación en continuo de una materia prima olefínica en presencia de un catalizador de hidroformilación que comprende un complejo de rodio que tiene al menos un compuesto organofosfórico como ligando, que contiene olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehídos, licor de catalizador y subproductos de alto punto de ebullición; que comprende rectificar la fase de producto líquido con un gas de rectificación en una columna de rectificación de fase de producto, separando de este modo una fase vapor que contiene olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehídos del residuo de catalizador y subproductos de alto punto de ebullición; reciclar al menos una parte del residuo a la zona de hidroformilación; enfriar la fase vapor en un condensador de producto, condensando, de este modo, olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehídos al menos parcialmente fuera del gas de rectificación; y reciclar el gas de rectificación a la columna de rectificación de fase de producto; en el que la columna de rectificación de fase de producto y el condensador de producto se operan dentro de una diferencia de presión de 50 kPa o inferior y en el que la columna de rectificación de fase de producto se opera a una presión superior a 96,5 kPa e inferior a 689 kPa.
2. Un procedimiento de producción de un aldehído poniendo en contacto una materia prima olefínica con monóxido de carbono e hidrógeno en una zona de hidroformilación en presencia de un catalizador de hidroformilación que comprende un complejo de rodio que tiene al menos un compuesto organofosfórico como ligando, para formar una fase de producto líquido que contiene olefinas sin reaccionar, alcanos, aldehído, licor de catalizador y subproductos de alto punto de ebullición; que comprende someter la fase de producto líquido a un tratamiento tal como se ha definido en la reivindicación 1.
3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la columna de rectificación se opera a una temperatura superior a 80 °C e inferior a 130 °C y una presión superior a 96,5 kPa e inferior a 689 kPa.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la columna de rectificación de fase de producto y el condensador de producto se operan a una presión en el intervalo de 150 kPa (1,5 bar) a 400 kPa.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la columna de rectificación opera con una proporción en masa de alimentación de producto bruto líquido con respecto a colas líquidas que varía de 2/1 a 5/1.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la columna de rectificación opera con una proporción en masa de alimentación de producto bruto líquido con respecto a la alimentación de gas de reciclado a la columna de rectificación superior a 0,1/1 e inferior a 2/1.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de rectificación comprende olefinas sin reaccionar y alcanos.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la columna de rectificación de fase de producto es un evaporador de película descendente.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el gas de rectificación se alimenta a la columna de rectificación de película descendente de forma concurrente con la fase de producto líquida.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de rectificación reciclado se calienta mediante intercambio de calor indirecto con la fase de vapor que abandona la columna de rectificación de fase de producto.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la velocidad de retirada de subproductos de productos pesados en la corriente de gas de cabeza de la columna de rectificación iguala esencialmente la velocidad de producción de subproductos de productos pesados en el reactor de hidroformilación.
12. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que se usa una olefina que comprende una mezcla isomérica de refinado I de C4 o refinado II de C4 que comprende buteno-1, buteno-2, isobutileno, butano y, opcionalmente, butadieno.
13. El procedimiento de una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que se usan hidrógeno y monóxido de carbono en la etapa (a) en una relación molar de H₂:CO en el intervalo de 1:10 a 100:1.

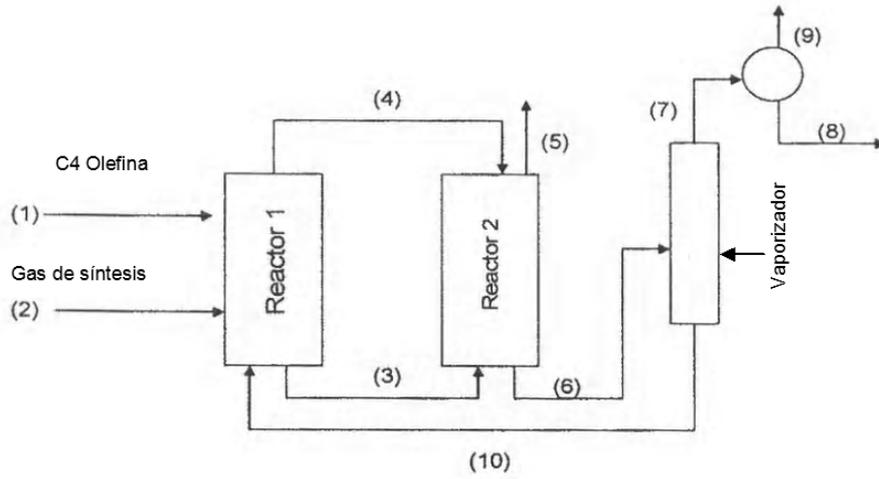


FIG. 1

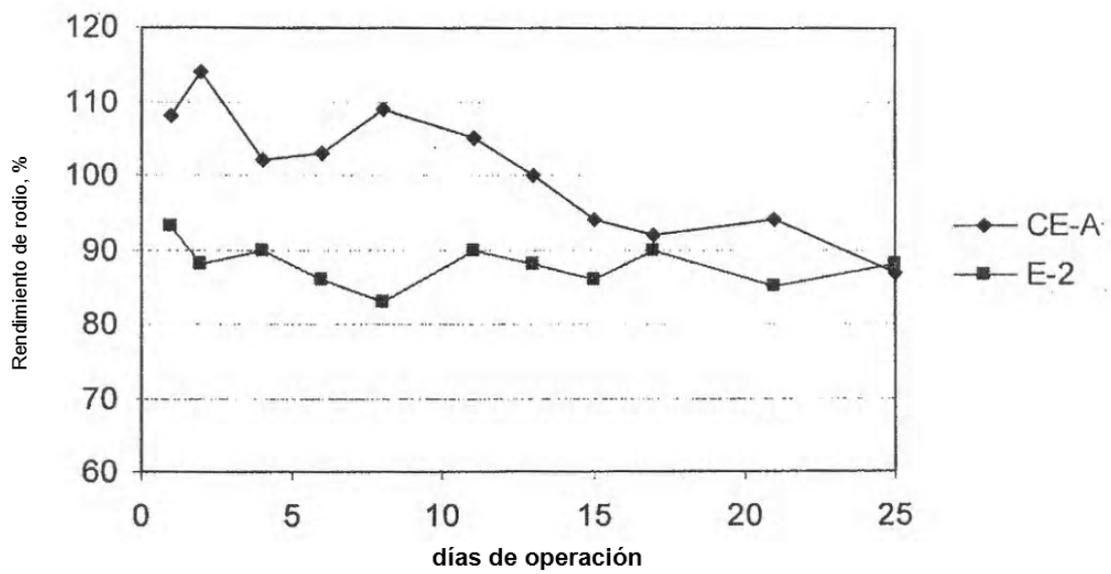


FIG. 7

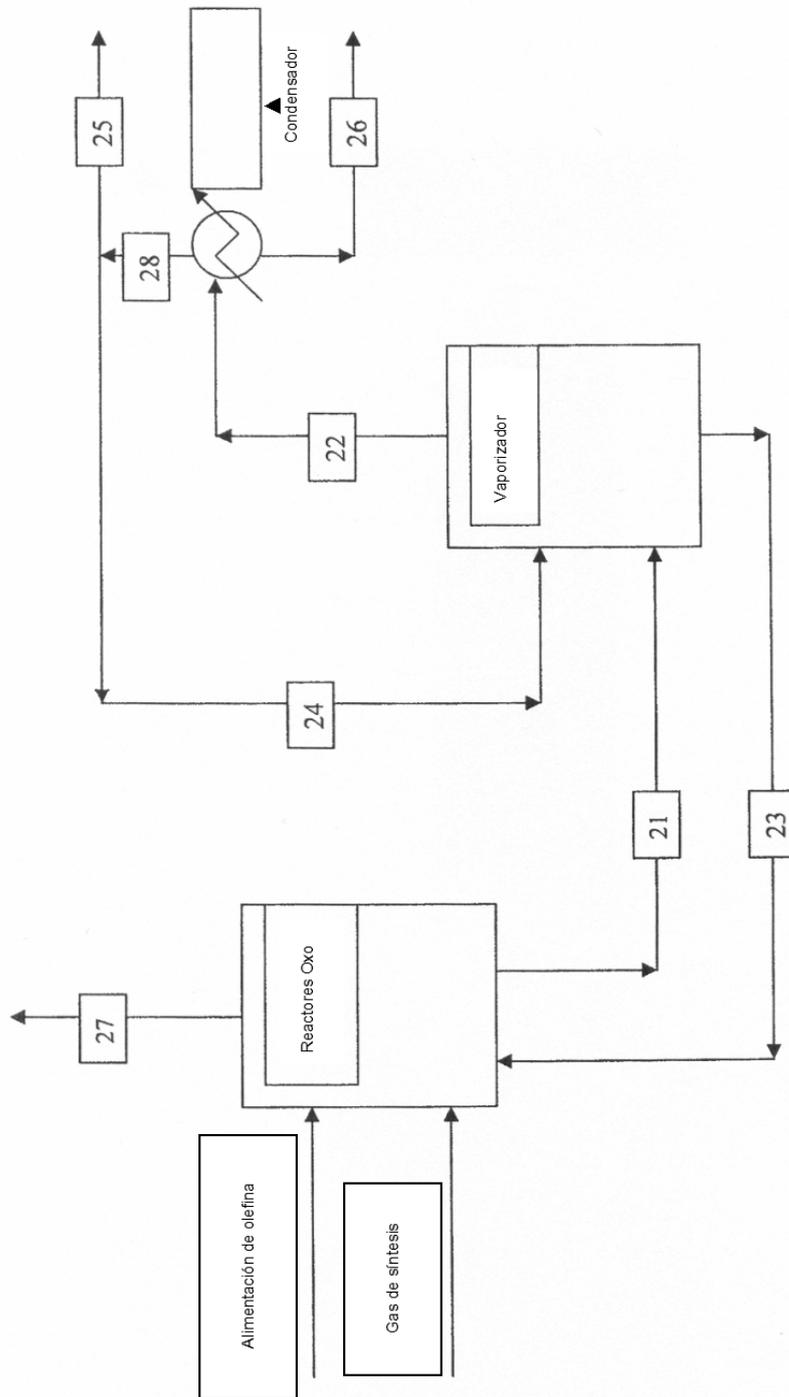


FIG. 2

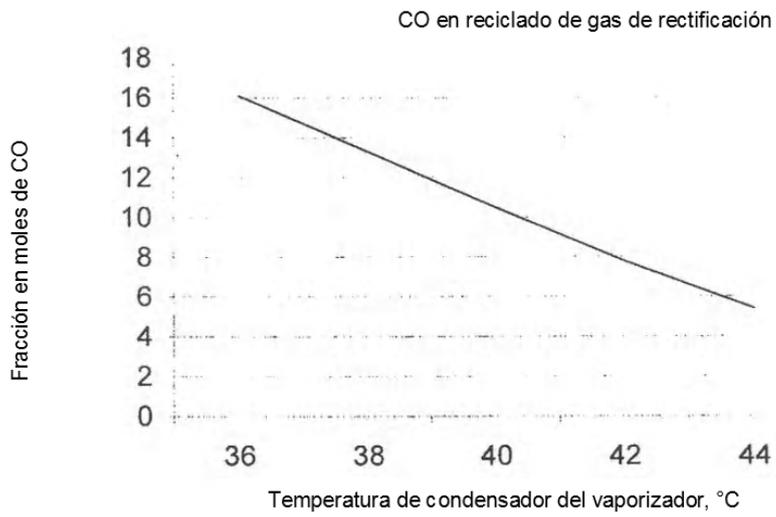


FIG. 3

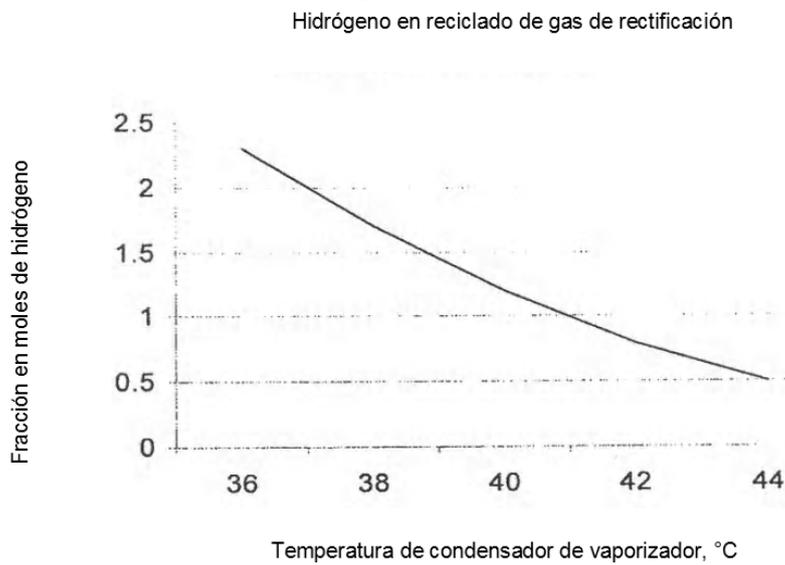


FIG. 4

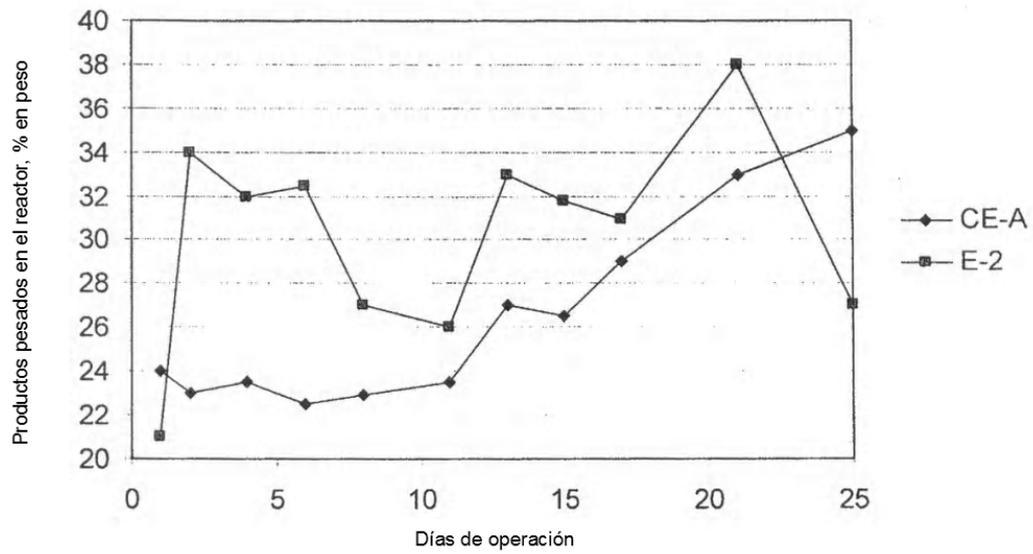


FIG. 5

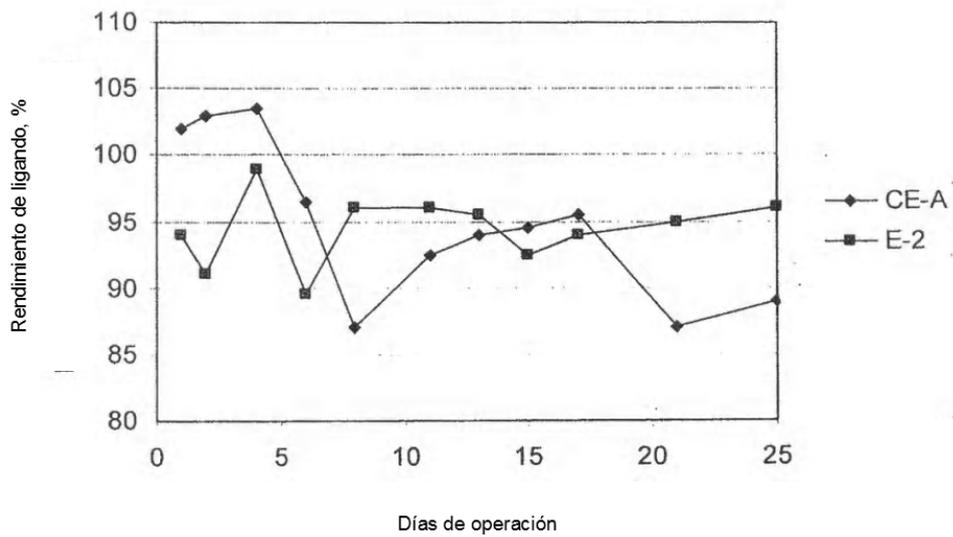


FIG. 6

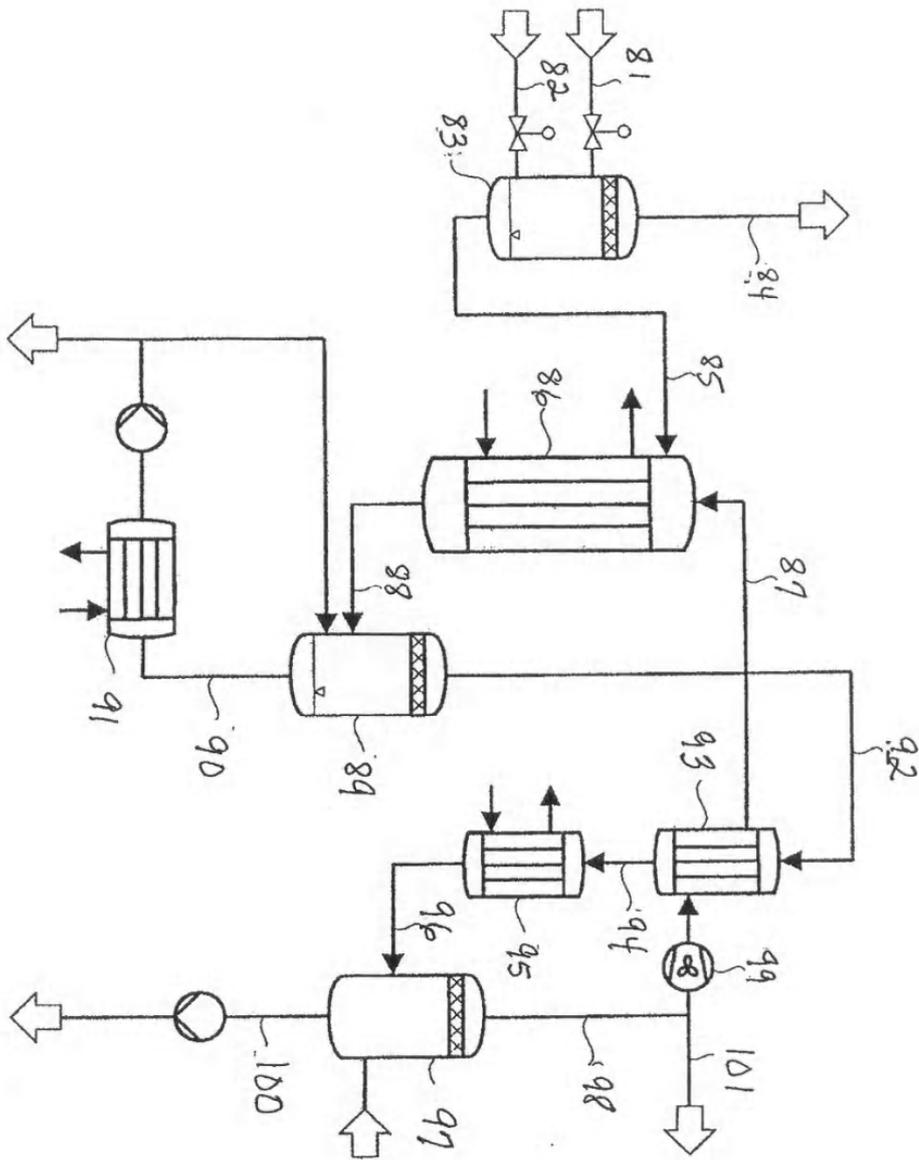


FIG. 8