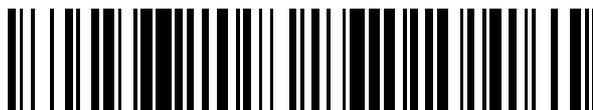


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 069**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013 E 13766563 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2802550**

54 Título: **Procedimiento estable a largo plazo para la preparación de aldehídos de C₅**

30 Prioridad:

12.10.2012 DE 102012218627

12.10.2012 DE 102012218625

12.10.2012 DE 102012218629

12.10.2012 DE 102012218630

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2016

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)

Rellinghauser Strasse 1- 11

45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

FRIDAG, DIRK;

FRANKE, ROBERT;

HESS, DIETER;

SCHWARZ, MARKUS;

DYBALLA, KATRIN MARIE;

LUEKEN, HANS-GERD;

HAMERS, BART y

ERNST, UWE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 566 069 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 estable a largo plazo para la preparación de aldehídos de C₅

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de aldehídos con cinco átomos de carbono, en el que una mezcla de partida empleada que contiene desde 10 % en peso hasta 50 % en peso de butenos lineales y menos que 5 % en peso de 1-buteno, se hidroformila con un gas de síntesis en presencia de un sistema de catalizador que comprende rodio así como de por lo menos un ligando de bisfosfito, efectuándose la hidroformilación en un reactor a partir del que a lo largo de un período de tiempo de funcionamiento se saca continuamente un gas de reciclaje que contiene una parte de los productos así como los eductos de la hidroformilación que no se han convertido químicamente, se condensa parcialmente y las porciones no condensadas de gas de reciclaje se devuelven al reactor, y después de haber transcurrido el período de tiempo de funcionamiento se interrumpe la hidroformilación, el reactor se libera de los residuos de la reacción y se reanuda de nuevo la hidroformilación.

10 A los aldehídos con cinco átomos de carbono (brevemente: aldehídos de C₅) pertenecen el n-pentanal (valeraldehído), el iso-pentanal (isovaleraldehído), el sec-pentanal (2-metil-butanal) y el terc.-pentanal (pivalaldehído).

15 Los pentanales sirven como sustancias de partida para la producción de pentanoles, ácidos pentanoicos y pentilaminas. Mediante una condensación aldólica y una hidrogenación total del condensado aldólico se pueden obtener a partir de ellos unos decanoles, que constituyen unos productos intermedios para la producción de agentes plastificantes, detergentes y agentes lubricantes. Mediante su condensación aldólica, una hidrogenación del doble enlace olefínico del condensado aldólico y una subsiguiente oxidación del grupo aldehídico se pueden obtener unos ácidos decanoicos, que se pueden utilizar por ejemplo para la producción de agentes lubricantes o detergentes.

20 Los pentanales se pueden obtener por hidroformilación de unos compuestos insaturados con cuatro átomos de carbono. Por el concepto de una hidroformilación (reacción de oxo) se entiende por lo general la conversión química de unos compuestos insaturados, tales como en particular unas olefinas (unos alquenos), con un gas de síntesis (hidróxido y monóxido de carbono) en unos aldehídos, cuyo número de átomos de carbono es más alto en 1 que el número de los átomos de carbono de los compuestos de partida. Para la preparación de aldehídos de C₅ se hidroformilan de manera correspondiente unas olefinas de C₄.

Una buena recopilación acerca del estado de la técnica de la hidroformilación de olefinas se encuentra en las referencias de

30 B. Cornils, W. A. Herrmann, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" [Catálisis homogénea aplicada con compuestos organometálicos], Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996

así como de

R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation" [Hidroformilación aplicada], Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

35 En la práctica industrial, las olefinas de C₄, sin embargo, no se emplean como unas sustancias puras de alto precio, sino como unas mezclas en bruto que contienen diferentes olefinas de C₄ isómeras. Puesto que las olefinas de C₄ individuales forman en la hidroformilación diferentes aldehídos de C₅, en el caso de la hidroformilación de estas mezclas de C₄ resulta también una mezcla de diferentes aldehídos de C₅.

40 Concretamente, en el caso de la preparación de pentanales a escala industrial se utilizan unas mezclas de hidrocarburos de C₄, que contienen el 1-buteno, el trans-2-buteno, el cis-2-buteno y el isobuteno. Junto a las mencionadas olefinas de C₄ pueden estar contenidas en la mezcla de partida empleada también unas olefinas con más o menos átomos de carbono o unos alcanos (unas parafinas).

De un modo correspondiente a la posición del doble enlace de C-C en los compuestos de C₄ insaturados y en dependencia de las condiciones de reacción, la hidroformilación de éstos suministra unos aldehídos de C₅ o respectivamente unas mezclas de aldehídos de C₅ lineales y ramificados, con una selectividad diversa.

45 Si a partir de la mezcla de aldehídos de C₅ se deben de producir posteriormente unos agentes plastificantes o detergentes, es importante que la mezcla de pentanales se componga lo más exclusivamente que sea posible a base del compuesto lineal n-pentanal (valeraldehído), o respectivamente que la proporción de aldehídos de C₅ ramificados, tales como en particular el 2-metil-butanal, sea lo más pequeña que resulte posible.

50 Por consiguiente, se trata de optimizar la hidroformilación en dirección a su producto de reacción más deseado - el valeraldehído -.

El 1-buteno se puede hidroformilar para dar el n-pentanal con una selectividad situada por encima del 90 %. Como catalizadores se utilizan para esto, en la mayor parte de los casos, unos compuestos complejos a base de rodio y monofosfinas. Un catalizador clásico es, por ejemplo, un compuesto complejo, que se compone de rodio y de trifetilfosfina. La conversión química se puede llevar a cabo en una fase homogénea, tal como se describe por ejemplo en el documento de patente europea EP0562451, o en una fase heterogénea, tal como se describe por ejemplo en el documento de patente alemana DE02627354.

La preparación selectiva del n-pentanal a partir de unos 2-butenos o de unas mezclas de éstos es esencialmente más difícil. En los documentos DE10108474, DE10108475, DE10108476 y DE10225282 se describe la preparación de unas mezclas de aldehídos de C₅ mediante una hidroformilación de una mezcla de butenos lineales. Las enseñanzas técnicas de todos estos documentos tienen en común el hecho de que en por lo menos una etapa de hidroformilación se utiliza un catalizador de rodio con un ligando de difosfina, que tiene un entramado de xanteno. Con este catalizador se pueden hidroformilar unos 2-butenos en unas condiciones isomerizantes. La relación del n-pentanal al 2-metil-butanal se sitúa en el mejor de los casos en 85 por 15. Los documentos DE10108474 y DE10108475 describen unos procedimientos, en cuyos casos la hidroformilación se efectúa en dos etapas. En la primera etapa de la hidroformilación, mediando utilización de un catalizador, que se compone de rodio y de una monofosfina como ligando, el 1-buteno se convierte químicamente con una selectividad de 90 % en el n-pentanal. Los butenos no convertidos químicamente, principalmente unos 2-butenos, se convierten químicamente en la segunda etapa de la hidroformilación, mediando utilización del compuesto de rodio y bisfosfina que más arriba se ha mencionado. Los documentos DE10108476 y DE10225282 describen unos procedimientos de hidroformilación de una sola etapa.

Unas selectividades más altas para el n-pentanal en el caso de la hidroformilación de los 2-butenos se pueden obtener en el caso de la utilización de un catalizador que se compone de rodio y de unos bisfosfitos aromáticos voluminosos, tal como los que se describen, por ejemplo, en el documento EP0213639. No obstante, la selectividad disminuye grandemente en el transcurso del tiempo.

En el documento DE102005042464 se mencionan para la hidroformilación de olefinas unos sistemas de catalizadores, que contienen un compuesto complejo, que se compone de rodio y de un compuesto orgánico de fósforo, así como una amina secundaria impedida estéricamente. Estos sistemas de catalizadores se distinguen por poseer una alta estabilidad a largo plazo. Ellos se pueden emplear para la hidroformilación de unas olefinas con tres hasta dieciséis átomos de carbono. En los Ejemplos se hidroformiló solamente el 1-octeno. Resultaron unas mezclas de varios aldehídos de C₉, acerca de cuya distribución de isómeros, sin embargo, no se afirma nada.

Junto a la elección del sistema de catalizador, la constitución en cuanto a los aparatos de la instalación de hidroformilación, denominada brevemente "instalación oxo", y su modo de funcionamiento tienen una significativa influencia sobre la rentabilidad del procedimiento.

Una posibilidad para la conversión técnica de hidroformilaciones a la escala industrial es el proceso de gas de reciclaje. En el caso de un proceso de gas de reciclaje (en inglés: gas recycle; stripping reactor process = reciclado de gases; procedimiento de reactor para la separación por arrastre) los productos de la hidroformilación se retiran desde el reactor en forma gaseosa con un gas de síntesis en exceso. Una exposición general de la hidroformilación en el procedimiento de gas de reciclaje se encuentra en la referencia de

Van Leeuwen, Piet W.N.M y Claver, Carmen (Edit.): Rhodium Catalyzed Hydroformylation. Catalysis by Metal Complexes [Hidroformilación catalizada por rodio. Catálisis mediante unos complejos metálicos. Volumen 22. Kluwer, 2000, Páginas 212 y siguientes.

La ventaja de una instalación oxo, que trabaja según el procedimiento de gas de reciclaje, es su sencilla constitución en cuanto a los aparatos. A causa de la volatilidad comparativamente pequeña de los aldehídos de C₅ y en particular de los compuestos que hierven a alta temperatura que se forman en unas reacciones secundarias, los procedimientos de gas de reciclaje para la preparación de pentanales se consideran no obstante como inaceptables, compárese la cita de van Leeuwen antes mencionada.

A pesar de todo esto, ha habido intentos de preparar unos aldehídos de C₅ a partir de unas olefinas de C₄ en un procedimiento de gas de reciclaje:

Así, el documento EP0016285B2 describe un procedimiento de gas de reciclaje para la preparación de valeraldehído a partir de una mezcla que contiene 2,23 % de n-butano, 1,06 % de iso-butano, 69,88 % de 1-buteno, 10,06 % de cis-2-buteno y 15,1 % de trans-2-buteno. Puesto que, evidentemente, a causa de la alta proporción de 1-buteno en la mezcla de partida, no se establecen ningunos altos requisitos en cuanto a la selectividad del sistema de catalizador, se emplea un ligando de triorganofosfina comparativamente simple en el compuesto complejo del catalizador. De esta manera se puede preparar el valeraldehído con una sencilla instalación de gas de reciclaje a la escala industrial. Para la consideración económica de este procedimiento hay que tener en cuenta no obstante que

el 1-buteno es un co-monómero deseado para la preparación de materiales sintéticos de alto valor. Por lo tanto, el valeraldehído está en competencia de materiales en bruto con otros productos que están basados en el 1-buteno. Es económicamente deseable, por lo tanto, la preparación de unas mezclas de aldehídos de C₅, que sean ricas en n-pentanal, a partir de unas mezclas de olefinas de C₄ que sean pobres en 1-buteno.

- 5 Un correspondiente procedimiento del género mencionado al comienzo es conocido a partir del documento EP2280920B1. Los autores del invento parten de este documento como el estado de la técnica más próximo.

10 En el caso de la hidroformilación de un gas de reciclaje, que se practica en el documento EP2280920B1, para la preparación del valeraldehído se utiliza una mezcla de partida empleada, que contiene 35 % de 2-butenos y solamente 1 % de 1-buteno. El resto es butano inerte. La mezcla extremadamente pobre en cuanto al 1-buteno es hidroformilada con ayuda de un ligando de bisfosfito simétrico, que es estabilizado mediante la adición de una amina secundaria impedida estéricamente. Como disolvente se menciona el benzoato de isonilo.

Con este sistema de catalizador se consiguen unos grados de conversión de los butenos de 60 a 75 %. La distribución porcentual entre el n-pentanal y el 2-metil-butanal, o respectivamente la selectividad para n/iso, fue de 95 % por 5 %.

- 15 Una desventaja de este sistema de catalizador es que, después de un período de tiempo de funcionamiento de aproximadamente 1.000 h, se provoca una precipitación junto a las paredes del reactor con gas de reciclaje. Un análisis del precipitado estableció que en tal caso se trata de unos productos consiguientes que contienen fósforo del ligando de bisfosfito y de la amina empleada.

20 Esto significa que el ligando descrito en el documento EP2280920B1, a pesar de la amina empleada como agente estabilizador, ya después de un período de tiempo de funcionamiento relativamente corto para un procedimiento practicable a escala industrial, se descompone de manera tal que disminuye el grado de conversión de la reacción.

25 En el documento de patente de los EE.UU. US 5364950, así como también en el documento US 5763677 y en la referencia "*Catalyst Separation, Recovery and Recycling*" [*Separación, recuperación y reciclado de catalizadores*], compilada por D.J. Cole-Hamilton, R.P. Tooze, 2006, Países Bajos, páginas 25-26, se describe la formación de los denominados "*Poisoning Phosphites*" = *fosfitos envenenadores* como una reacción secundaria o respectivamente de descomposición del ligando. Estos "*fosfitos envenenadores*" se forman en el caso de la utilización de unos compuestos complejos de rodio modificados con arilfosfitos durante la reacción de hidroformilación. En este caso en el transcurso de la descomposición del ligando se llega a un intercambio de un grupo arilo por un grupo alquilo del producto de la hidroformilación.

30 Junto a la formación de los indeseados "*fosfitos envenenadores*", el ligando de fosfito puede ser descompuesto también en el marco de una reacción de hidrólisis mediante las trazas de agua que se han formado en el caso de la condensación del aldehído. Una consecuencia de estas reacciones de descomposición de los ligandos es que disminuye en el transcurso del tiempo la concentración de la especie química del compuesto complejo con rodio que es activa para la hidroformilación.

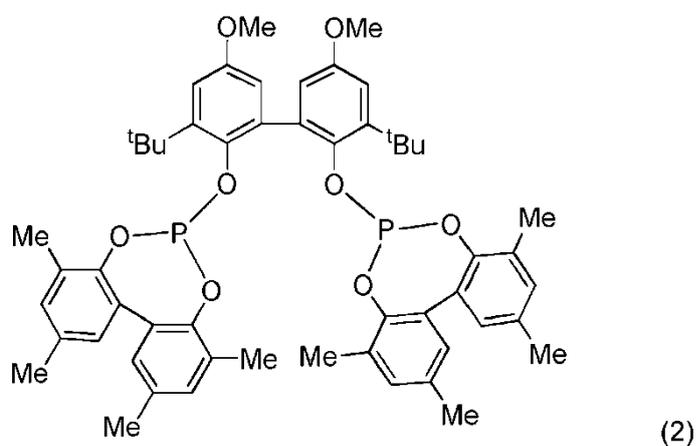
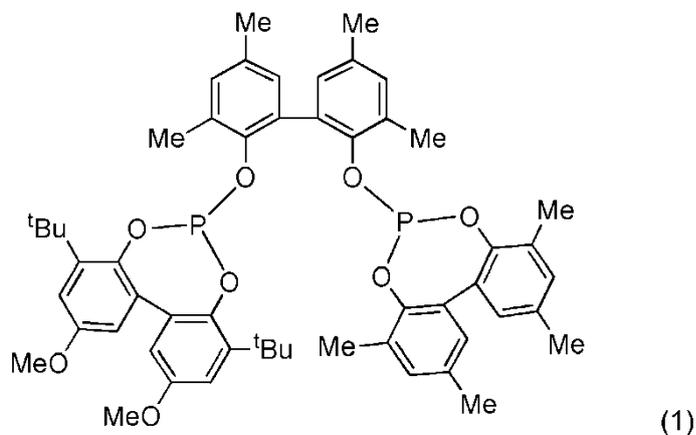
35 Con el fin de prevenir esto, se debe de aportar continuamente un catalizador fresco (de nueva aportación), lo cual naturalmente está vinculado con unos costos adicionales del catalizador. Además de ello la descomposición constante del ligando conduce gradualmente a un encharcamiento del reactor, de manera tal que apenas se puede insuflar todavía gas de reciclaje en el reactor. Por consiguiente, se debe de interrumpir la hidroformilación, el reactor se debe de liberar de unos residuos de la reacción, tales como en particular el precipitado, se debe de alimentar con el catalizador fresco y se debe de reanudar de nuevo la hidroformilación. Desde un punto de vista económico, esto es realmente inaceptable, siempre y cuando que la duración del funcionamiento del proceso sea solamente de 1.000 h, hasta que el precipitado haga necesarias una purificación y una alimentación fresca del reactor.

45 Para la resolución de este problema, el documento EP2280920B1 propone una filtración continua, con el fin de retirar productos consiguientes insolubles del ligando de bisfosfito a partir del sistema de reacción. Esta medida técnica prolonga ciertamente la duración del funcionamiento, pero no hace prescindible la adición de catalizador fresco que comporta fuertes costos. Además de esto, la circulación en el filtro exige un adicional gasto en aparatos

Según todo esto, hasta ahora no se pudo indicar ningún concepto económicamente convincente para la preparación de mezclas de aldehídos de C₅ con una gran proporción de valeraldehído a partir de unas mezclas de olefinas de C₄ con una pequeña proporción de 1-buteno.

- 50 De un modo correspondiente, el invento se basa en la misión de ejecutar más rentable el procedimiento conocido a partir del documento EP2280920B1.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que como ligando se emplea un bisfosfito de las Fórmulas (1) y/o (2).



- 5 de que el período de tiempo de funcionamiento es prolongado a más de 8.000 h y de que durante el período de tiempo de funcionamiento persistente se prescinde de una separación de residuos sólidos de la reacción a partir del reactor.

Es objeto del invento, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de aldehídos con cinco átomos de carbono, en el cual una mezcla de partida empleada, que contiene desde 10 % en peso hasta 50 % en peso de butenos lineales y 5 % en peso de 1-buteno, se hidroformila con un gas de síntesis en presencia de un sistema de catalizador que comprende rodio así como por lo menos un ligando de bisfosfito de la Fórmula (1) y/o de la Fórmula (2), efectuándose la hidroformilación en un reactor, a partir del cual, a la largo de un período de tiempo de funcionamiento que persiste durante 8.000 h, se retira de un modo continuo un gas de reciclaje que contiene por lo menos una parte de los productos así como los eductos de la hidroformilación que no se han convertido químicamente, se condensa parcialmente y las porciones no condensadas del gas de reciclaje se devuelven al reactor, siendo interrumpida la hidroformilación después de haber transcurrido el período de tiempo de funcionamiento, siendo el reactor liberado de residuos de la reacción y reanudándose de nuevo la hidroformilación, y prescindiéndose durante el período de tiempo de funcionamiento persistente de una separación de residuos sólidos de la reacción a partir del reactor.

20 El invento se basa en el reconocimiento de que el ligando reproducido en las Fórmulas (1) y (2) es descompuesto solo insignificamente en el propio sistema de reacción considerado, a lo largo de un largo período de tiempo de funcionamiento de más de 8.000 h, por lo cual los intervalos de funcionamiento entre la purificación (limpieza) y la alimentación fresca del reactor se pueden prolongar significativamente sin depender en tal caso de una separación continua de residuos sólidos de la reacción. De un modo sorprendente, el sistema de catalizador conforme al invento consigue todavía, además de ello, una selectividad para n/iso, que hace posible una preparación de grandes cantidades de n-valeraldehído a partir de unas corrientes de partida empleadas, que contienen manifiestamente más cantidad de los 2-butenos que del 1-buteno. La rentabilidad del procedimiento conforme al invento es, por consiguiente, esencialmente más alta que la del proceso expuesto en el documento EP2280920B1.

El sistema de catalizador basado en Rh, que se emplea conforme al invento, contiene el ligando de bisfosfito de la Fórmula (1) y/o el ligando de bisfosfito de la Fórmula (2). Esto significa que en el sistema de catalizador están contenidos o bien el ligando asimétrico de la Fórmula (1), o el ligando simétrico de la Fórmula (2), o ambos a la vez. De una manera especialmente preferida, el sistema de catalizador contiene ambos ligandos. El sistema de catalizador no necesita contener otros ligandos. Por lo tanto, los ligandos de las Fórmulas (1) y (2) constituyen de manera preferida los únicos ligandos que están presentes en el sistema de reactor.

Por lo demás, se señala que en el sistema de reacción pueden presentarse también unos ligandos libres, por lo tanto unos bisfosfitos que no están coordinados conjuntamente junto a un núcleo de rodio. Estos ligandos libres no son activos catalíticamente y por lo tanto en el sentido del invento no se cuentan dentro del sistema de catalizador.

Tal como ya se ha mencionado, se emplea de manera preferida una mezcla de los ligandos de bisfosfito de la Fórmula (1) y de la Fórmula (2). No obstante, se ha puesto de manifiesto que el ligando de bisfosfito asimétrico de la Fórmula (1) es más activo catalíticamente, más selectivo y más estable que su derivado simétrico según la Fórmula (2). Por este motivo, la relación molar del ligando de bisfosfito de la Fórmula (1) al ligando de bisfosfito de la Fórmula (2) debería estar situada entre 10 y 20. Esta relación se refiere a toda la hidroformilación. Esto significa que en la mezcla de reacción está presente la cantidad de 10 a 30 mayor del ligando (1) referida al contenido total del ligando (2). En el caso del cálculo de esta relación se incluye no solamente una especie química activa catalíticamente, coordinada con rodio, sino que también se incluyen los ligandos libres no coordinados.

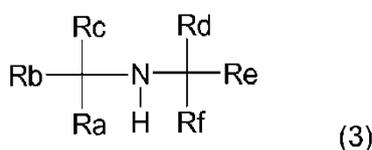
La relación molar del rodio a la suma de los dos ligandos de bisfosfito (1) y (2) - que es la denominada relación de ligando/rodio - se sitúa de manera preferida en un intervalo de 1 a 100. Esto significa que por cada núcleo de rodio se cuentan de 1 a 100 ligandos de bisfosfito. Estos valores son válidos nuevamente para toda la mezcla de reacción. La relación de ligando/rodio se sitúa en particular en el intervalo de 1 a 20, y de manera especialmente preferida se sitúa en el intervalo de 1 a 2.

La concentración del rodio en la mezcla de reacción se sitúa en un intervalo de 1 a 1.000 ppm (partes por millón) en masa, en particular en un intervalo de 20 a 300 ppm en masa y muy especialmente en el intervalo de 40 a 150 ppm en masa.

El sistema de catalizador no puede ser incorporado en el proceso como un compuesto complejo activo presto para su empleo, sino que se debe de producir in situ, es decir dentro del reactor.

Para esto, el complejo activo se prepara dentro del reactor de hidroformilación en unas condiciones de hidroformilación en presencia de los ligandos de bisfosfito (1) y/o (2) a partir de unos compuestos de rodio estables que son fácilmente almacenables. Unos compuestos de rodio apropiados para esto son, por ejemplo, unas sales de rodio(II) y de rodio(III), tales como, por ejemplo, el cloruro de rodio(III), el nitrato de rodio(III), el sulfato de rodio(III), el sulfato de potasio y de rodio, un carboxilato de rodio(II) o respectivamente de rodio(III), un acetato de rodio(II) y de rodio(III), el octanoato de rodio(II), el nonanoato de rodio(II), el óxido de rodio(III), unas sales del ácido de rodio(III), el hexacloro-rodato(III) de trisamonio. Por lo demás, son apropiados unos compuestos complejos de rodio tales como el biscarbonil-acetilacetato de rodio y el acetilacetato-bis-etileno-rodio(I) son especialmente apropiados el acetato de rodio, el octanoato de rodio y el nonanoato de rodio.

En un perfeccionamiento preferido del invento, la hidroformilación se lleva a cabo en presencia de una amina orgánica de la Fórmula (3)



En la Fórmula (3) Ra, Rb, Rc, Rd, Re y Rf representan unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes, que también pueden estar unidos unos con otros.

A saber, la amina orgánica impide la hidrólisis de los bisfosfitos empleados y por consiguiente actúa como un agente estabilizador. La relación molar de la totalidad de los bisfosfitos a la amina de la Fórmula (3) se sitúa en el intervalo de desde 0,1 por 10 hasta 10 por 1, en particular en un intervalo de desde 5 por 10 hasta 10 por 5 y de manera muy especial en un intervalo de desde 0,8 por 1 hasta 1 por 0,8.

De manera especialmente preferida, la amina orgánica tiene por lo menos una unidad de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina. De manera muy especialmente preferida, en el caso de la amina orgánica se trata de un éster de di-4-(2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo) del ácido sebáico. Este último es obtenible bajo el nombre de marca Tinuvin® de la entidad BASF SE.

Junto a los eductos, el sistema de catalizador y los productos, la mezcla de reacción puede contener también un disolvente adicional para disolver al sistema de catalizador. Dentro de toda la mezcla de reacción, el disolvente puede tomar a su cargo de un 60 a 80 % en peso.

5 Como disolvente se utiliza preferiblemente el benzoato de isononilo. El benzoato de isononilo (INB) es el éster del ácido benzoico con isononanol. Éste es obtenible de la entidad Evonik Industries AG bajo el nombre de marca Vestinol® INB. Él se maneja bajo los números de CAS 27458-94-2, 68515-81-1 o también 3452-97-9. La preparación se efectúa por regla general mediante una esterificación del isononanol con el ácido benzoico, tal como se ha descrito en el documento DE10217186. Las condiciones de esterificación y de tratamiento se pueden hacer variar en tal caso también tal como se describe, por ejemplo, en el documento US6635775 para otros ésteres del ácido benzoico.

La ventaja de la utilización del INB como un disolvente en la hidroformilación consiste en que él tiene una toxicidad ecológica más pequeña en comparación con los disolventes aromáticos que se han empleado tradicionalmente.

La hidroformilación propiamente dicha se lleva a cabo en unas condiciones de reacción usuales, por lo tanto a una presión comprendida entre 1 y 20 MPa y a una temperatura comprendida entre 70 °C y 150 °C.

15 El gas de reciclaje debería ser condensado parcialmente a una temperatura de condensación situada entre 50 °C y 90 °C. Es preferido un intervalo comprendido entre 65 °C y 75 °C, y de una manera muy especialmente preferida el gas de reciclaje es condensado parcialmente a 70 °C. La condensación del gas de reciclaje a esta temperatura es por lo tanto ventajosa, puesto que de esta manera no se condensa una gran parte de los butenos no convertidos químicamente y del butano inerte y la reacción se puede conducir de nuevo a través del gas de reciclaje. Los productos de reacción, sin embargo, se separan por condensación en su mayor parte y por consiguiente no conducen a una indeseada reacción consiguiente en el reactor.

20 Conforme al invento, el período de tiempo de funcionamiento, a lo largo del cual se hace funcionar continuamente la hidroformilación, antes de que ella sea interrumpida y el reactor sea liberado de los residuos de la reacción, es de 8.000 horas. Esto corresponde aproximadamente a un funcionamiento permanente durante un año. El sistema de catalizador empleado conforme al invento muestra, sin embargo, una estabilidad a largo plazo tan alta que el período de tiempo de funcionamiento puede ser incluso de más que 12.000 horas. Tan solo entonces es necesario interrumpir la hidroformilación y liberar al reactor de los residuos de la reacción. A los residuos de la reacción pertenecen no solamente el sistema de catalizador y sus productos sólidos de descomposición, sino también unos eventuales productos secundarios líquidos tales como unos compuestos que hierven a alta temperatura, que no son descargados continuamente desde el proceso con el gas de reciclaje en virtud de su volatilidad.

25 El concepto de "compuestos que hierven a alta temperatura" es en este contexto una denominación colectiva para todos los componentes de la mezcla de reacción que tienen un punto de ebullición más alto que el del disolvente. El sistema de catalizador conforme al invento forma compuestos que hierven a alta temperatura en una medida tan pequeña que incluso se puede prescindir de un equipo dispuesto por separado para la retirada continua de estos compuestos que hierven a alta temperatura. En el caso más sencillo, los compuestos que hierven a alta temperatura permanecen dentro del reactor hasta la interrupción del funcionamiento realizada por turnos y entonces se retiran conjuntamente con los restos del catalizador durante la desconexión. A causa de su pequeña formación de compuestos que hierven a alta temperatura, el sistema de catalizador conforme al invento hace atractiva por primera vez la hidroformilación de olefinas de C₄ en el procedimiento de gas de reciclaje, puesto que con el gas de reciclaje apenas se pueden extraer unos productos secundarios que hierven difícilmente.

35 En el marco de la interrupción del funcionamiento, el reactor es conmutado sin presión, vaciado completamente y limpiado. Después de ello se reanuda de nuevo la hidroformilación por incorporación de los eductos y de un sistema de catalizador fresco.

40 El período de tiempo de funcionamiento que sigue a este proceso puede ser de nuevo de 8.000 o respectivamente 12.000 horas o más.

Otra ventaja más del sistema de catalizador conforme al invento consiste también en el hecho de que él no tiene una regioselectividad para n/iso especialmente alta y por consiguiente está en situación de elaborar unas mezclas de partida empleadas, que contienen una pequeña proporción de 1-buteno y por consiguiente contiene como substrato decisivo para la hidroformilación predominantemente los otros dos butenos lineales cis-2-buteno y trans-2-buteno. De manera preferida la mezcla de partida empleada contiene de 10 a 50 % en peso de butenos lineales, menos que 2 % en peso de 1-buteno y por lo menos 50 % en peso de butanos inertes. Todas las proporciones en peso indicadas se entienden como referidas a la mezcla de partida empleada total. También la proporción de 1-buteno indicada por separado se refiere a toda la mezcla de partida empleada y no meramente a la fracción de los butenos lineales que están contenidos en ella.

El gas de síntesis empleado tiene de manera preferida una relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono que está situada en un intervalo de desde 2 por 1 hasta 1 por 2, en particular en un intervalo de desde 1,1 por 0,9 hasta 0,9 por 1,1.

5 Es objeto del invento también una instalación para la realización del procedimiento conforme al invento, que comprende un reactor para la preparación de aldehídos con cinco átomos de carbono mediante una hidroformilación de butenos lineales y un gas de síntesis, en presencia de un sistema de catalizador, que comprende rodio así como por lo menos un ligando de bisfosfito, y que comprende además unos medios para la retirada desde el reactor de un gas de reciclaje que contiene por lo menos una parte de los productos así como unos eductos de la hidroformilación que no se han convertido químicamente, y que comprende además unos medios para la condensación parcial de 10 gas de reciclaje y para la devolución al reactor de las porciones no condensadas del gas de reciclaje. La instalación se distingue conforme al invento por el hecho de que en su reactor está contenido por lo menos un ligando de bisfosfito de las Fórmulas (1) y/o (2).

Una tal instalación oxo para la realización del procedimiento conforme al invento se representa en la Figura 1.

Figura 1: Instalación oxo para la realización del procedimiento (representada esquemáticamente)

15 La parte central "corazón" de la instalación la constituye un reactor 1. Como reactor 1 se puede usar cualquier tipo constructivo de reactor que sea conocido en el estado de la técnica y que sea capaz de llevar a cabo unas reacciones del tipo de gas/líquido. De manera especialmente preferida, se puede emplear una columna de burbujas o un recipiente con sistema de agitación. En el dibujo se representa un reactor de recipiente con sistema de agitación. Unos apropiados reactores de columnas de burbujas se describen en la obra de Ullmann:

20 Deen, N.G., Mudde, R.F., Kuipers, J.A.M., Zehner, P. y Kraume, M.: Bubble Columns. [Columnas de burbujas] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Published Online 15 January 2010. [Publicado online: el 15 de Enero de 2010] DOI: 10.1002/14356007.b04_275.pub2

Por el concepto de "reactor" se puede entender en este contexto también un gran número de recipientes reactores conectados en serie o en paralelo.

25 La hidroformilación es una reacción de dos fases que comprende una fase líquida 2 y una fase gaseosa 3. Los componentes individuales de la mezcla de reacción, correspondiendo a su solubilidad y a su presión parcial, están distribuidos en la fase líquida 2 y en la fase gaseosa 3. Únicamente el sistema de catalizador está disuelto exclusivamente en la fase líquida 2. A causa de la disolución completa del sistema de catalizador dentro de la fase líquida 2 se habla también de una reacción catalizada homogéneamente.

30 Durante el período de tiempo de funcionamiento los eductos son introducidos continuamente en el reactor 1. Como eductos sirven las olefinas que están contenidas en una mezcla de partida empleada 4 y son introducidas en el reactor 1. No obstante, las olefinas constituyen una proporción minoritaria de la mezcla de partida empleada 4, puesto que la mezcla de partida empleada 4 se compone de un butano en más de un 50 %. Los butanos se comportan de un modo inerte dentro de la hidroformilación y se retiran en un estado inalterado a través del proceso. 35 Son hidroformiladas exclusivamente las olefinas que están contenidas en la mezcla de partida empleada 4.

El segundo educto es un gas de síntesis 5, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en unas cantidades molares casi iguales.

40 La mezcla de partida empleada 4 y el gas de síntesis 5 se insuflan en forma gaseosa desde abajo en el reactor 1, suben a través de la fase líquida 2 y reaccionan en tal caso de modo esencial para dar el valeraldehído. Además de esto, se llega a unas reacciones secundarias que forman unos productos secundarios indeseados, tales como el isovaleraldehído, el 2-metil-butanal y el pivalaldehído así como unos compuestos que hierven a alta temperatura con más de cinco átomos de carbono. La proporción de la formación de productos secundarios es sin embargo pequeña a causa de la alta selectividad del sistema de catalizador que se emplea. El aldehído formado reacciona 45 ulteriormente también de manera parcial con hidrógeno en exceso para dar un alcohol, pero no obstante también en este caso solo en una pequeña extensión.

Los productos de C₅ y los eductos que no se han convertido químicamente se recogen en la fase gaseosa 3 dentro del reactor 1 y se retiran desde allí como un gas de reciclaje 6. Un dispositivo rompedor de aerosoles 7 impide que se arrastren conjuntamente con el gas de reciclaje 6 unas gotitas de la fase líquida 2. Las gotitas retenidas caen de retorno al reactor 1.

50 El gas de reciclaje 6 es enfriado en un condensador 8 hasta llegar a una temperatura de aproximadamente 70 °C, de manera tal que él se condensa parcialmente. En un recipiente 9 para la separación de fases, el condensado 10 es separado con respecto de la porción no condensada 11 del gas de reciclaje.

5 El condensado 10 contiene entonces en lo esencial los productos dianos que son objetivos del proceso, es decir los aldehídos de C₅; apenas están presentes unos productos secundarios indeseados, tales como unos compuestos que hierven a alta temperatura. El condensado 10 es aportado entonces a una parte de tratamiento 12 que no se representa aquí con más detalle, en la que el condensado 10 es separado por destilación en sus componentes. Una descripción extensa del tratamiento de unas mezclas de aldehídos de C₅ se encuentra en el documento EP2280920B1, así como en el documento DE102009027406A1. A la parte de tratamiento 12 le puede seguir una parte de condensación aldólica; compárense los documentos DE102009001594A1 y DE102009045139A1.

10 Las porciones no condensadas del gas de reciclaje 11 - esto es, en lo esencial un gas de síntesis en exceso e hidrocarburos de C₄ - se llevan por un medio de compresor 13 del gas de reciclaje de nuevo a la presión de reacción y se devuelven al reactor 1 en común con una mezcla de partida empleada 4 fresca y un gas de síntesis 5.

15 Las porciones no condensadas 11 del gas de reciclaje no deben de ser devueltas completamente. Es conveniente retirar desde el proceso una parte de ellas como gas de escape 14. El motivo de esto es que las porciones no condensadas 11 del gas de reciclaje contienen, junto con un gas de síntesis y unas olefinas no convertidas químicamente, también unos alcanos inertes tales como el butano contenido en la mezcla de partida empleada 4. El butano inerte no es consumido en la reacción y aumenta la potencia necesaria del compresor 13 para el gas de reciclaje. Por consiguiente tiene sentido retirar desde el proceso una parte de las porciones no condensadas 11 como un gas de salida 14. El gas de salida 14 es revalorizado térmica o materialmente, por ejemplo por combustión o por devolución a una instalación para gas de síntesis o a un craqueador.

20 Eventualmente, con el gas de reciclaje devuelto se mezcla todavía un material reciclado 15 procedente de la parte de tratamiento de aldehídos 12. En tal caso se puede tratar por ejemplo de un gas de síntesis, que se presentaba en estado disuelto en el material condensado y que era separado en forma gaseosa tan sólo en el marco del tratamiento térmico 12.

25 Conforme al invento, el reactor 1 contiene disuelto en la fase líquida 2 un sistema de catalizador que comprende ligandos de bisfosfito de las Fórmulas (1) y/o (2); representado en la vista ampliada en un corte de detalle. Los ligandos (1) y (2) se coordinan con un núcleo de rodio para la formación de la especie química activa. A causa de la alta estabilidad de estos ligandos la instalación oxo conforme al invento se contenta sin una filtración continua mediante la cual se separarían en un funcionamiento constante desde el sistema de reactor los eventuales productos de descomposición de los ligandos de bisfosfito. La instalación oxo conforme al invento tiene por lo tanto
30 una construcción sencilla en cuanto a los aparatos y confiable.

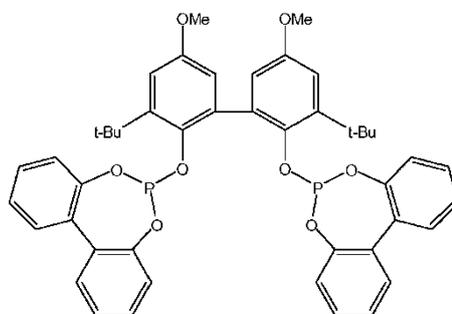
Lista de signos de referencia

	1	reactor
	2	fase líquida
35	3	fase gaseosa
	4	mezcla de partida empleada
	5	gas de síntesis
	6	gas de reciclaje
	7	dispositivo rompedor de aerosoles
40	8	condensador
	9	recipiente para la separación de fases
	10	material condensado
	11	porciones no condensadas de gas de reciclaje
	12	tratamiento
45	13	compresor para el gas de reciclaje
	14	gas de salida
	15	material reciclado

Ejemplos

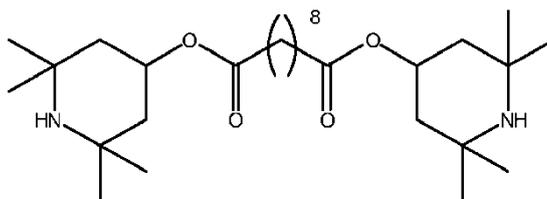
Ejemplo 1: Hidroformilación con el ligando (4), que no es de acuerdo con el invento, a lo largo de 1.200 h

5 El ligando de la Fórmula (4) que no es de acuerdo con el invento, que es conocido a partir del documento EP2280920B1, se empleó en la hidroformilación de una mezcla de butenos y butanos.



(4)

En este caso el ligando (4) fue estabilizado con la amina de la Fórmula (5)



(5)

10 La instalación experimental que se hacía funcionar de una manera continua se componía en lo esencial de un reactor a presión que tenía una capacidad de 20 litros con un condensador conectado posteriormente y un recipiente para la separación de fases (gas/líquido) para la fase gaseosa que procede del reactor así como un compresor para el gas de reciclaje, que conduce a la fase gaseosa desde el recipiente para la separación de fases nuevamente hacia abajo de retorno a la zona de reacción. Una parte de este gas de reciclaje es movida fuera del sistema de reactor como gas de salida después de la separación de fases. Con el fin de realizar una óptima distribución del gas en el sistema de reactor, se construyó en el presente caso un anillo distribuidor de gases provisto de unas perforaciones. A través de unos dispositivos calentadores y enfriadores instalados pudo ser atemperado el reactor.

Antes de la hidroformilación, el sistema se barrió con nitrógeno hasta quedar libre de oxígeno. A continuación, el reactor se llenó con 12 litros de una solución de catalizador.

20 Esta solución de catalizador se componía de 12 kg de una mezcla eutéctica a base de bifenilo y difenil-éter (Diphyl[®], un aceite portador de calor de la entidad Lanxess), 3 g de Rh(acac)(CO)₂, 36 g del ligando de bisfosfito de la Fórmula (4), 67,5 g de una amina de la Fórmula (5) y fue mezclada con anterioridad dentro de un recipiente. La mezcla eutéctica a base de bifenilo y difenil-éter (Diphyl[®]) fue previamente separada por arrastre con nitrógeno, con el fin de eliminar el oxígeno y el agua a partir del aceite portador de calor.

25 A continuación, el sistema de reactor se barrió con un gas de síntesis hasta quedar libre de nitrógeno. Después de que el contenido de nitrógeno hubo descendido hasta por debajo de 10 % en volumen, el sistema de reactor se alimentó a presión con un gas de síntesis hasta 1,0 MPa y a continuación se calentó a 120 °C. Después de haber alcanzado la temperatura de funcionamiento, el sistema de reactor se llevó con un gas de síntesis hasta una presión de reacción de 1,7 MPa.

30 Inmediatamente a continuación se puso en marcha la adición de las sustancias de partida. Para esto, se movió una mezcla de partida empleada a través de un evaporador, con el fin de desplazarla en forma gaseosa dentro del gas de reciclaje. En el caso de la mezcla de partida empleada se trataba de una mezcla que estaba constituida a base de 35 % en peso de 2-butenos y de 1-buteno en una concentración de aproximadamente 1 %. El resto era n-butano.

Se ajustaron los siguientes caudales de paso: 0,3 kg/h de una mezcla de partida empleada, 75 NI/h (litros en condiciones normales de presión y temperatura) de un gas de síntesis (50 % en volumen de H₂ y 50 % en volumen de CO).

5 Para la dosificación diaria del ligando de bisfosfito (4) y de la amina (5) se formuló una solución al 1,4 % de bisfosfito (4) en n-pentanal, que previamente había sido liberada mediante separación por arrastre con nitrógeno de los hidrocarburos de C₄ restantes (< 3 %). La amina (5) se empleó en un exceso molar triple con respecto al ligando de bisfosfito (4). Para la mejor estabilización de esta solución, la amina (5) se añadió a la solución antes que el ligando de bisfosfito (4).

10 Después de aproximadamente 1.000 h, se alcanzó un estado estacionario. Los productos de reacción se retiraron continuamente del reactor a través de la corriente de gas de reciclaje y se separaron parcialmente por condensación en el condensador a 50 °C. La fase separada por condensación se movió continuamente fuera del recipiente para la separación de fases. Para la determinación del grado de conversión se sacaron muestras a partir del gas de reciclaje delante y detrás del reactor.

15 Mediante una dosificación diaria de la solución de ligando más arriba descrita, se pudieron mantener constantes el grado de conversión y la regioselectividad.

20 Para la determinación del contenido del reactor se sacaron muestras a partir del reactor y se investigaron mediante una cromatografía de líquido de alto rendimiento (HLPC). En las condiciones de reacción escogidas se consiguieron unos grados de conversión de los butenos de alrededor de 65 a 70 %. La distribución porcentual entre el n-pentanal y el 2-metil-butanal, o respectivamente la selectividad para n/iso, fue de 95 % por 5 %. En la fase estacionaria del experimento no se pudo registrar ninguna descomposición del rodio.

El rendimiento de los aldehídos de C₅ durante el período de tiempo del ensayo se registra en la Figura 2

Figura 2: Rendimiento de pentanal correspondiente al Ejemplo 1

25 Después de 1.200 h, el reactor se descomprimió y se investigó la solución de catalizador. En el reactor se puso de manifiesto un precipitado. Un análisis de este precipitado dio como resultado que éste se componía de unos productos consiguientes, que contenían fósforo, del ligando de bisfosfito (4) y de la amina empleada (5). No se comprobaron pegamientos de ningún tipo de estos precipitados en el reactor.

30 Una parte del contenido del reactor, después de una separación del precipitado, se concentró por evaporación, a 1,2 KPa absolutos y a una temperatura del sumidero de 220 °C, hasta un 13 % referido a la masa empleada. El residuo obtenido a partir del sumidero era todavía capaz de fluir y no se comprobó ningún precipitado. Un análisis del rodio mostró que todo el rodio procedente de la masa de partida empleada se encontraba en este residuo del sumidero.

Ejemplo 2: Hidroformilación con el ligando (4), que no es conforme al invento, a lo largo de 8.000 h

La realización del ensayo tuvo lugar en la instalación experimental que se ha descrito en el Ejemplo 1. La preparación previa del ensayo y la realización del mismo tuvieron lugar de un modo análogo a las del Ejemplo 1.

35 En este Ejemplo la solución de catalizador se componía de 12 kg de benzoato de isononilo, 4,5 g de Rh(acac)(CO)₂, 55 g del ligando de bisfosfito de la Fórmula (4), 67,5 g de la amina de la Fórmula (5). El benzoato de isononilo fue asimismo previamente separado por arrastre con nitrógeno con el fin de retirar el oxígeno y el agua desde el disolvente.

40 A continuación, el sistema de reactor se barrió con un gas de síntesis hasta quedar libre de nitrógeno. Después de que el contenido de nitrógeno hubo descendido por debajo de 10 % en volumen, el sistema de reactor se alimentó a presión con un gas de síntesis hasta llegar a 1,0 MPa y a continuación se calentó a 120 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de funcionamiento, el sistema de reactor fue llevado con el gas de síntesis hasta una presión de reacción de 1,7 MPa.

45 A continuación se comenzó la adición de las sustancias de partida. Para esto se movió una mezcla empleada a través de un evaporador, con el fin de conducirla en forma gaseosa dentro del gas de reciclaje. En el caso de la mezcla de partida empleada se trataba de una mezcla de 35 % en peso de 2-butenos y de 1-buteno en una concentración de aproximadamente 1 %. El resto era n-butano. Se ajustaron los siguientes caudales de paso: 0,3 kg/h de la mezcla de partida empleada, 75 NI/h de un gas de síntesis (50 % en volumen de H₂ y 50 % en volumen de CO).

50 Para la dosificación diaria del ligando de bisfosfito (4) y de la amina (5), se formuló una solución al 1,4 % del ligando de bisfosfito (4) en n-pentanal, que con anterioridad se había liberado de los hidrocarburos de C₄ restantes (< 3 %)

mediante una separación por arrastre con nitrógeno. La amina (5) se empleó en un exceso molar triple con respecto al ligando de bisfosfito (4). Para la mejor estabilización de esta solución, la amina (5) se añadió a la solución antes que el ligando de bisfosfito (4)

5 Como en el Ejemplo 1, después de aproximadamente 1.000 h se alcanzó un estado estacionario. Los productos de la reacción se retiraron continuamente desde el reactor a través de la corriente del gas de reciclaje y se separaron por condensación parcialmente a 50 °C en el condensador. La fase separada por condensación se movió continuamente fuera del recipiente para la separación de fases. Para la determinación del grado de conversión se sacaron muestras a partir del gas de reciclaje delante y detrás del reactor.

10 Mediante una dosificación diaria de la solución de ligando más arriba descrita, se pudieron mantener constantes el grado de conversión y la regioselectividad.

15 Para la determinación del contenido del reactor se sacaron muestras a partir del reactor y se investigaron mediante una cromatografía de fase líquida de alto rendimiento (HPLC). En las condiciones de reacción escogidas se alcanzaron unos grados de conversión de los butenos de alrededor de 65 hasta 70 %. La distribución porcentual entre el n-pentanal y el 2-metil-butanal, o respectivamente la selectividad para n/iso fue de 95 % por 5 %. En la fase estacionaria del ensayo no se pudo registrar ninguna descomposición del rodio.

El rendimiento de los aldehídos de C₅ a lo largo del período de tiempo del ensayo se registra en la Figura 3.

Figura 3: Rendimiento de pentanal correspondiente al Ejemplo 2.

20 Después de 1.500 h se pusieron de manifiesto en las muestras procedentes del reactor unos primeros precipitados. El análisis de estos precipitados dio como resultado que éstos, al igual que en el Ejemplo 1, se componían de unos productos consiguientes que contenían fósforo, del ligando de bisfosfito (4) y de la amina empleada (5).

La reacción se realizó en total durante 8.100 h, las pérdidas de rodio debidas a las tomas de muestras se compensaron por la adición de unas correspondientes cantidades de Rh(acac)(CO)₂ a la solución de dosificación diaria de ligandos.

25 En el transcurso, después de aproximadamente 7.000 h se observó un retroceso de la actividad en la reacción y la solución de reacción tenía tendencia a formar espuma. El proceso ya no se pudo realizar y el ensayo tuvo que ser terminado.

30 Después del final de la reacción, el reactor fue descomprimido y la mezcla de reacción fue investigada. Se pusieron de manifiesto grandes cantidades de un material sólido. 250 ml de la solución de reacción se agitaron durante 4 h bajo una atmósfera de N₂ a 40 °C y a continuación se midió la viscosidad del residuo. La viscosidad fue de 300 mPas.

Ejemplo 3: Preparación de los ligandos (1) y (2) empleados conforme al invento

La ecuación general de reacción para la preparación de un sistema de catalizador empleado de acuerdo con el invento se representa en la Figura 4.

35 Figura 4: Preparación de los ligandos conformes al invento

A continuación se utilizaron esas abreviaturas:

VE-agua = agua desmineralizada

KPG = aparato de vidrio de precisión estirado en el núcleo

ACN = acetonitrilo

40 EtOAc = acetato de etilo

DMAB = dimetilaminobutano

NMP = N-metil-pirrolidona

ÖV = vacío de aceite

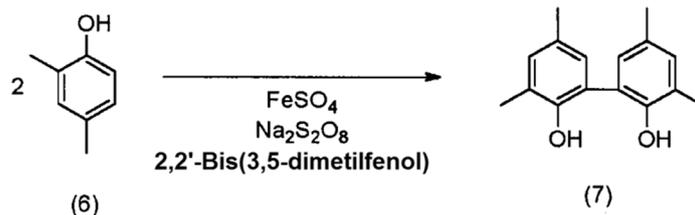
acac = acetilacetato

NEt₃ = trietilamina

45 TIPB = 1,2,4,5-tetraisopropil-benceno

Síntesis del 2,2'-bis(3,5-dimetil-fenol) de acuerdo con la Fórmula (7):

El bifenol (7) empleado como compuesto precursor se preparó de acuerdo con la siguiente prescripción de síntesis



5 En un matraz de Schlenk con una capacidad de 500 ml, que estaba provisto de un agitador de KPG, de un suplemento superpuesto intermedio y de un agitador de vidrio, se dispusieron previamente 1,42 g (0,005 mol) de sulfato de hierro(II) heptahidrato y 12,35 g (0,1 moles) de 2,4-dimetil-fenol (6) en 150 ml de VE-agua y 5 ml de ciclohexano y se calentaron a 40 °C.

En un vaso de precipitados con una capacidad de 100 ml se disolvieron 25,36 g (0,146 moles) del peroxodisulfato de sodio en 80 ml de VE-agua. Al comienzo de la reacción se le añadió al fenol una porción de una solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. A continuación, cada 10 min se le añadió a esto una porción más pequeña de la solución. Después de 30 min se había añadido a esto la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

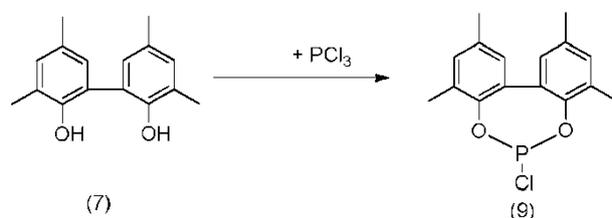
10 Después de un período de tiempo de reacción de 5 h se añadieron a la solución de reacción 300 ml de ciclohexano y 200 ml de agua, se dejó agitar durante 20 min y luego se transfirió en estado caliente al embudo de separación.

La fase orgánica se separó y se concentró por evaporación hasta sequedad. El producto se pudo obtener en un rendimiento de 69 % (10,6 g).

15 Todas las subsiguientes preparaciones se llevaron a cabo según la técnica de Schlenk normal bajo un gas protector. Los disolventes fueron secados antes del uso sobre unos apropiados medios de desecación (Purification of Laboratory Chemicals [Purificación de productos químicos de laboratorio], W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autora), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª. Edición, Oxford 2009).

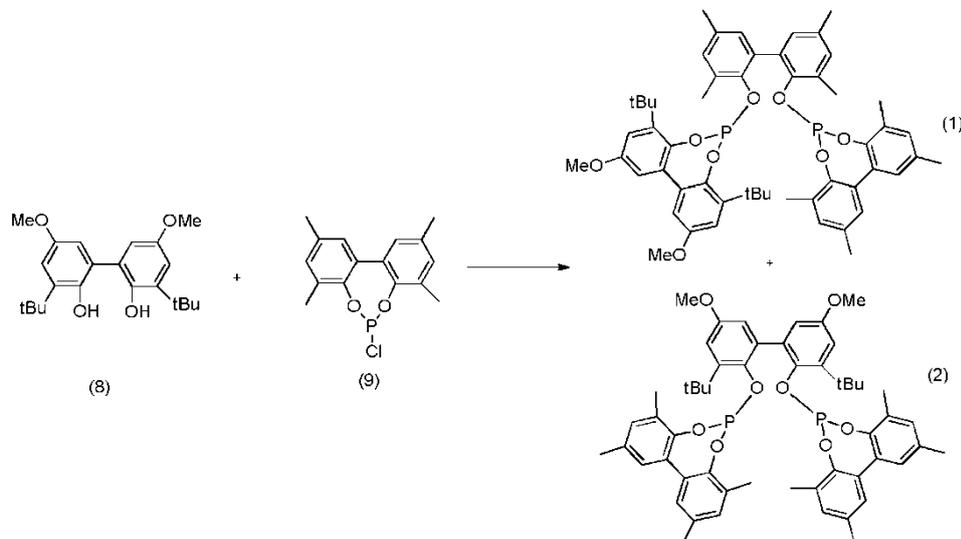
20 La caracterización del producto se efectuó mediante una espectroscopia de RMN (con un espectrómetro de RMN Bruker Avance 500 MHz FT). Los desplazamientos químicos (δ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de ^{31}P -RMN se efectuó de acuerdo con el siguiente esquema: $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, y Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795 - 1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman y Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).. Mediante la ^{31}P - RMN se determinó la relación cuantitativa de ambos ligandos (el ligando (1) y el ligando (2)) entre sí. El ligando asimétrico (1) es caracterizado mediante dos señales de fósforo en el intervalo de desde (δ) = 140,6 ppm hasta (δ) = 142,8 ppm, frente a lo cual para el ligando simétrico (2) se presenta solamente una señal de fósforo en el intervalo de desde (δ) = 139, 1 ppm hasta (δ) = 139,8 ppm.

Síntesis del clorofosfito de 2,2'-bis-(3,5-dimetil-fenol) (9):



30 En un matraz de Schlenk segurizado con una capacidad de 2 l, que está provisto de un agitador magnético, se dispusieron previamente 440 ml (692,56 g) del tricloruro de fósforo. En un segundo matraz de Schlenk segurizado con una capacidad de 1 l se pesaron inicialmente 120 g del 2,2'-bis-(3,5-dimetil-fenol) y mediando agitación se añadieron a esto 500 ml de tolueno secado. La suspensión de bifenol y de tolueno se añadió dosificadamente en el transcurso de 4 h a 63 °C al tricloruro de fósforo. Después de la adición completa, la mezcla de reacción se agitó durante una noche a la temperatura. A la siguiente mañana, la solución se concentró en caliente (a 45 °C) y del producto se pudieron obtener en un rendimiento de 96,5 % (153 g). ^{31}P -RMN: 175,59 (94,8 % de clorofosfito de 2,2'-bis-(3,5-dimetil-fenol)), 4,4 % de diversos compuestos con PCl, 0,8 % de un compuesto con P-H-

Preparación de la mezcla de isómeros, que se compone de los ligandos (1) y (2):



En un matraz de Schlenk con una capacidad de 1.000 ml se disolvieron, bajo un gas protector, 38,75 g (0,121 moles) del clorofosfito de 2,2'-bis-(3,5-dimetil-fenilo) en 150 ml de ACN desgasificado y se calentaron a 35 °C. En un segundo matraz de Schlenk (con una capacidad de 500 ml) se disolvieron 20,1 g (0,056 moles) del 3,3'-di-terc.-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol en 150 ml de ACN desgasificado y se reunieron mediando agitación con 40,9 ml de trietilamina desgasificada (0,29 moles). Luego la solución de bifenol y trietilamina se añadió gota a gota con lentitud a la solución del clorofosfito. Después de un período de tiempo de reacción posterior de 1 h, la solución de reacción se agitó durante una noche a 45 °C.

A continuación, la solución se filtró y el material sólido se lavó con 100 ml de ACN caliente (a 45 °C). El producto diano se pudo obtener como un material sólido de color blanco (43,3 g, 86 %). ³¹P-RMN (202,4 MHz, tolueno-d8): 142,5 y 140,9 (95,4 %) 139,2 (4,6 %).

Ejemplo 4: Hidroformilación con un sistema de catalizador conforme al invento

Se empleó la misma instalación de ensayo que en el Ejemplo 1. Se utilizaron la misma mezcla de partida empleada y el mismo gas de síntesis. Como ligando se utilizó en este caso una mezcla de los dos ligandos de bisfosfito (1) y (2) que se había preparado de acuerdo con el Ejemplo 3. El ligando de la Fórmula (4), conocido a partir del documento EP2280920B1, no estaba contenido en la mezcla de reacción. Se utilizó como agente estabilizador la misma amina (5) que en el Ejemplo comparativo 1. Como disolvente se empleó el benzoato de isononilo.

Antes de la hidroformilación, el sistema se barió con nitrógeno hasta quedar libre de oxígeno. A continuación, el reactor se llenó con 12 litros de una solución de catalizador.

Esta solución de catalizador se componía de 12 kg del benzoato de isononilo, 4,5 g del Rh(acac)(CO)₂, 63 g de una mezcla de isómeros de los ligandos de las Fórmulas (1) y (2), 200 g de una amina de la Fórmula (5), y fue previamente mezclada dentro de un recipiente. El benzoato de isononilo fue previamente separado por arrastre con nitrógeno, con el fin de retirar el oxígeno y el agua a partir del disolvente.

A continuación, el sistema de reactor se barió con un gas de síntesis hasta quedar libre de nitrógeno. Después de que el contenido de nitrógeno hubo descendido hasta por debajo de 10 % en volumen, el sistema de reactor se alimentó a presión con un gas de síntesis hasta llegar a 1,0 MPa y a continuación se calentó a 120 °C. Después de haberse alcanzado la temperatura de funcionamiento, el sistema de reactor se llevó con el gas de síntesis hasta una presión de reacción de 1,7 MPa.

Luego se comenzó la adición de la sustancias de partida. La mezcla de partida empleada se movió a través de un evaporador, con el fin de conducirla en forma gaseosa dentro de gas de reciclaje. Se ajustaron los siguientes caudales de paso: 0,3 kg/h de la mezcla de partida empleada, 75 NI/h del gas de síntesis.

Para la dosificación diaria de la mezcla de isómeros que se componía de (1) y (2) y de la amina (5), se formuló una solución al 1,4 % de las mezclas de ligandos procedentes de los ligandos de bisfosfito (1) y (2) en n-pentanal, que previamente había sido liberada de los restantes hidrocarburos de C₄ (< 3 %) mediando separación por arrastre con nitrógeno. La amina (5) se empleó en un exceso molar triple con respecto a la mezcla de isómeros de ligandos que

se componía de (1) y (2). Para la mejor estabilización de esta solución, la amina (5) se añadió a la solución antes que la mezcla de isómeros de ligandos de bisfosfito.

5 Los productos de reacción se retiraron continuamente a través de la corriente del gas de reciclaje desde el reactor y se separaron parcialmente por condensación en el condensador a 50 °C. La fase separada por condensación se condujo continuamente fuera del recipiente para la separación de fases. Para la determinación del rendimiento, se sacaron muestras a partir de gas de reciclaje delante y detrás del reactor y se analizaron mediante un cromatógrafo de gases.

10 Mediante una dosificación diaria de la solución de ligandos más arriba descrita, se pudieron mantener constantes el grado de conversión y la regioselectividad. Para la determinación del contenido del reactor se sacaron unas muestras desde el reactor y se investigaron mediante una cromatografía de fase líquida de alto rendimiento (HPLC).

15 En las condiciones de reacción escogidas, se ajustó al comienzo de la reacción un rendimiento de aldehídos comprendido entre 80 % y 90 %. Después de un período de tiempo de funcionamiento de 8.000 h, el rendimiento descendió hasta aproximadamente 65 %, debido a las pérdidas de rodio causadas por las tomas de muestras. No se pudo comprobar en este caso una formación de espuma por la solución de reacción. La distribución porcentual entre el n-pentanal y el 2-metil-butanal, o respectivamente la regio-selectividad, fue de 92 % por 8 %.

El rendimiento de aldehídos y la regio-selectividad se registran en la Figura 5 a lo largo de la duración del ensayo.

Figura 5: Rendimiento de aldehídos y regio-selectividad correspondientes al Ejemplo 4

En la fase estacionaria del ensayo, dejando aparte las pérdidas de rodio por causa de la toma de muestras, no se pudo registrar ninguna descomposición adicional del rodio.

20 La concentración de rodio en el reactor a lo largo de la duración del ensayo se registra en la Figura 6.

Figura 6: Concentración de Rh correspondiente al Ejemplo 4

Después del final de la reacción, el reactor se descomprimió y la mezcla de reacción se investigó. No se puso de manifiesto ningún material sólido. 250 ml de la solución de reacción se agitaron 4 horas a 40 °C bajo una atmósfera de N₂ y a continuación se midió la viscosidad del residuo. La viscosidad fue de 20 mPas.

25 Comparación de los Ejemplos 1, 2 y 4

Si se comparan los correspondientes Ejemplos, entonces el Ejemplo 4 llevado a cabo de manera conforme al invento se diferencia manifiestamente de los Ejemplos 1 y 2, que se reproducen en el estado de la técnica, por las siguientes características:

30 El Ejemplo 4 conforme al invento no muestra ninguna fase de puesta en marcha, es decir que el sistema no muestra ningún retroceso de la actividad en los primeras 1.000 h del período de tiempo de funcionamiento y por consiguiente la instalación produce manifiestamente más cantidad de productos en el Ejemplo conforme al invento en el mismo período de tiempo.

35 En el Ejemplo comparativo 2 resulta en el marco de la reacción un material sólido que se puede eliminar solamente a través de una costosa filtración. El Ejemplo 4 conforme al invento no muestra, ni siquiera después de más de 8.000 h, ninguna formación de materiales sólidos, por consiguiente en este procedimiento se puede prescindir de la filtración.

40 El Ejemplo comparativo 2 muestra una manifiesta formación de espuma por la solución de reacción al final del ensayo, de manera tal que el proceso ya no se puede realizar. Un tal comportamiento se podría evitar solamente mediante un costoso dispositivo rompedor de la espuma. El procedimiento conforme al invento se contenta sin este medio auxiliar.

REIVINDICACIONES

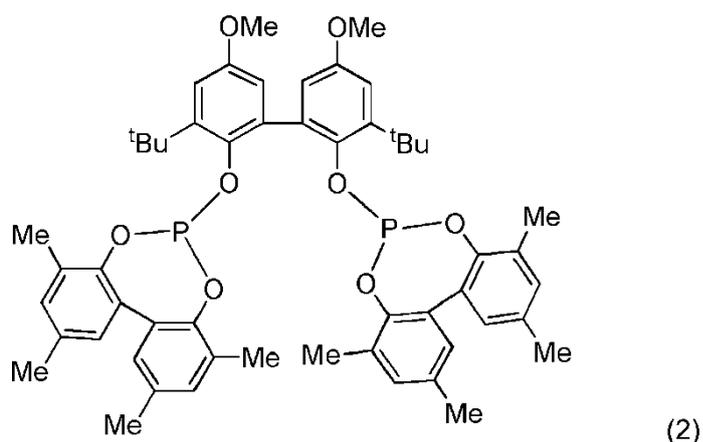
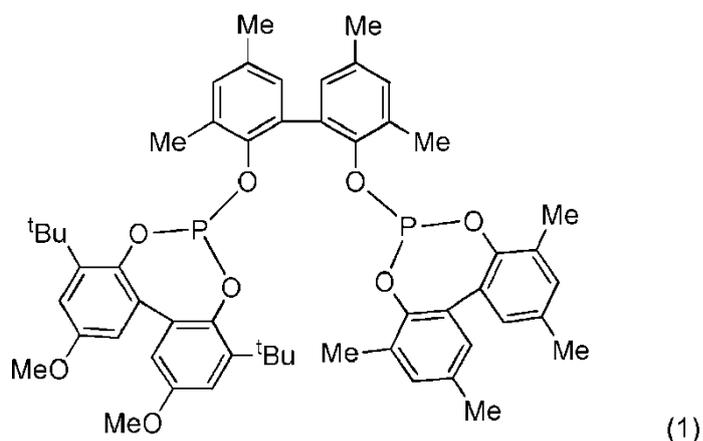
1. Procedimiento para la preparación de aldehídos con cinco átomos de carbono, en cuyo caso una mezcla de partida empleada, que contiene desde 10 % en peso hasta 50 % en peso de butenos lineales y menos que 5 % en peso de 1-buteno, se hidroformila con un gas de síntesis en presencia de un sistema de catalizador que comprende rodio así como por lo menos un ligando de bisfosfito, efectuándose la hidroformilación en un reactor, a partir del cual a lo largo de un período de tiempo de funcionamiento se retira continuamente un gas de reciclaje que contiene por lo menos una parte de los productos así como unos eductos de la hidroformilación que no se han convertido químicamente, se condensa parcialmente y las porciones no condensadas de gas de reciclaje se devuelven al reactor, y después de haber transcurrido el período de tiempo de funcionamiento se interrumpe la hidroformilación, el reactor se libera de los residuos de la reacción y se reanuda de nuevo la hidroformilación,

caracterizado

por que el período de tiempo de funcionamiento dura por lo menos 8.000 h,

por que durante el período de tiempo de reacción persistente se prescinde de una separación de residuos sólidos de la reacción desde el reactor

15 y por que el sistema de catalizador comprende el ligando de bisfosfito de la Fórmula (1) y/o el ligando de bisfosfito de la Fórmula (2):



2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

20 caracterizado

por que el sistema de catalizador comprende tanto el ligando de bisfosfito de la Fórmula (1) como también el ligando de bisfosfito de la Fórmula (2).

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2,

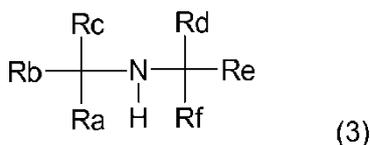
caracterizado

por que en la hidroformilación la relación molar del ligando de bisfosfito de la Fórmula (1) al ligando de bisfosfito de la Fórmula (2) se sitúa entre 10 y 30.

5 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3,

caracterizado

por que la hidroformilación se lleva a cabo en presencia de una amina orgánica de la Fórmula 3,



10 en la que Ra, Rb, Rc, Rd, Re y Rf representan unos radicales hidrocarbilo iguales o diferentes, que también pueden estar unidos unos con otros.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4,

caracterizado

por que la amina orgánica contiene por lo menos una unidad de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina.

15 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5,

caracterizado

por que la amina orgánica es un éster de di-4-(2,2,6,6-tetrametil-piperidinilo) del ácido sebácico.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6,

caracterizado

20 por que la hidroformilación se lleva a cabo en presencia del benzoato de isononilo.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7,

caracterizado

25 por que el gas de reciclaje se condensa parcialmente a una temperatura de condensación de desde 50 °C hasta 90 °C; de manera preferida, por que la temperatura de condensación se sitúa entre 65 °C y 75 °C; de manera muy especialmente preferida por que ella se sitúa en 70 °C.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8,

caracterizado

por que el período de tiempo de funcionamiento es de 12.000 h o más.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9,
caracterizado

por que la mezcla de partida empleada contiene de 10 a 50 % en peso de butenos lineales, menos que 2 % en peso de 1-buteno y por lo menos 50 % en peso de butanos.

5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10,
caracterizado

por que la hidroformilación se lleva a cabo en las siguientes condiciones de reacción:

Presión : desde 1 MPa hasta 20 MPa;

Temperatura: desde 70 °C hasta 150 °C;

10 Concentración de rodio: desde 1 ppm en peso hasta 1.000 ppm en peso;

Relación de ligandos/rodio: desde 1 hasta 100.

15 12. Instalación para la realización de un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que comprende un reactor para la preparación de aldehídos con cinco átomos de carbono mediante una hidroformilación de butenos lineales con un gas de síntesis en presencia de un sistema de catalizador que comprende rodio así como por lo menos un ligando de bisfosfito, que comprende además unos medios para la retirada desde el reactor de un gas de reciclaje que contiene por lo menos una parte de los productos así como unos eductos de la hidroformilación que no se han convertido químicamente, que comprende además unos medios para la condensación parcial del gas de reciclaje y para la devolución al reactor de las porciones no condensadas del gas de reciclaje,

caracterizado

20 por que el reactor contiene el ligando de bisfosfito de la Fórmula (1) y/o el ligando de bisfosfito de la Fórmula (2).

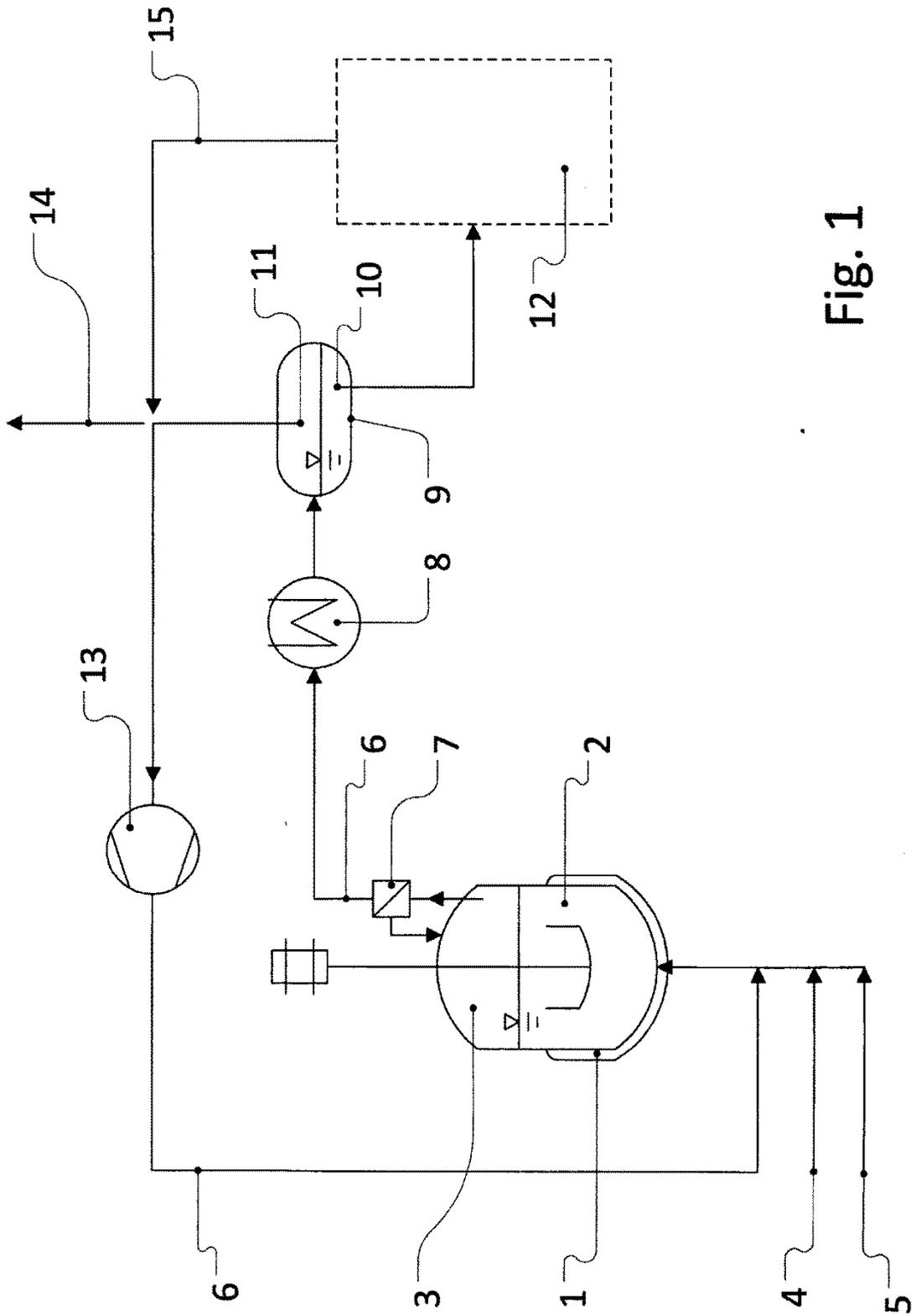


Fig. 1

Rendimiento de aldehídos de C5

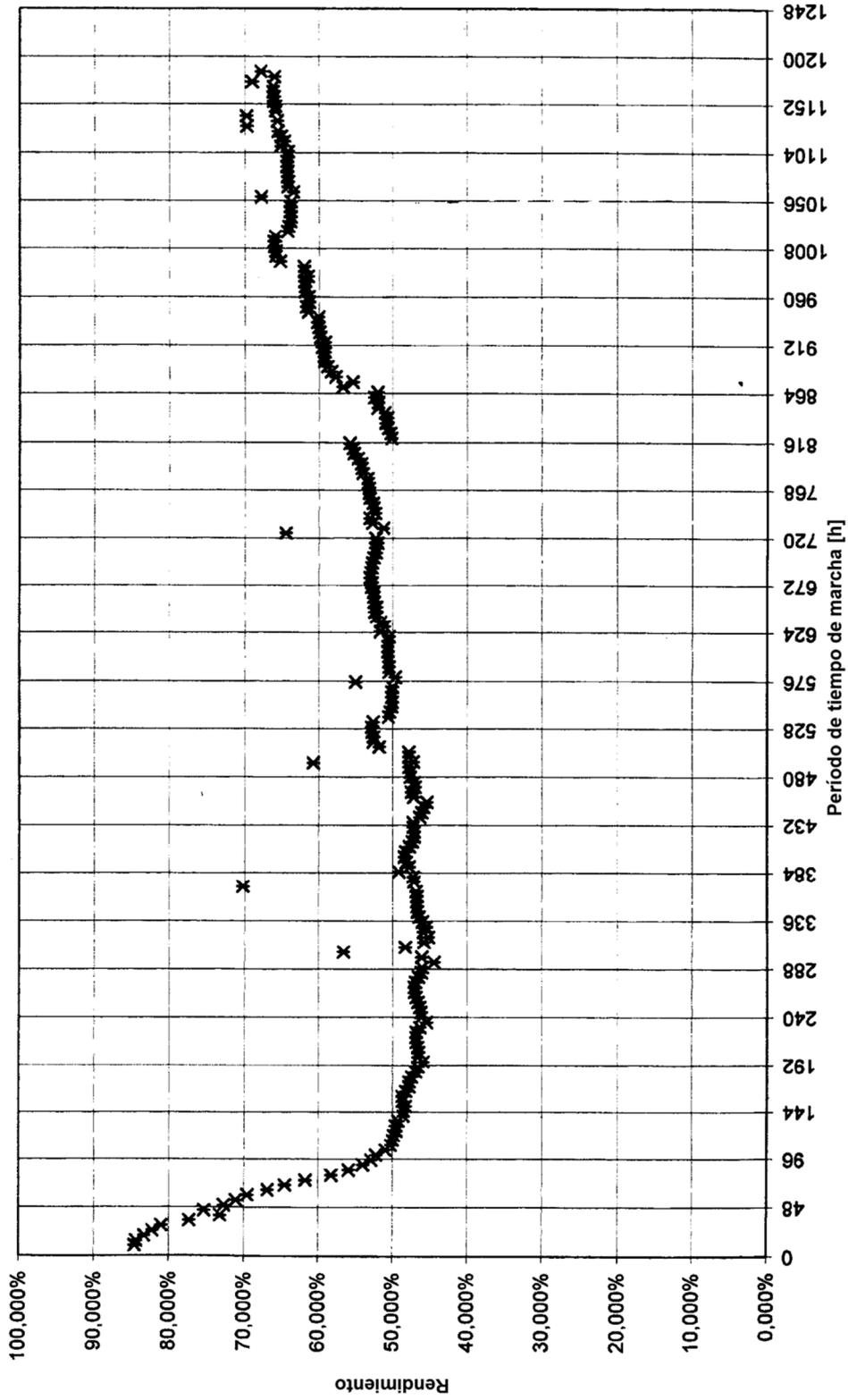


Fig. 2 (estado de la técnica)

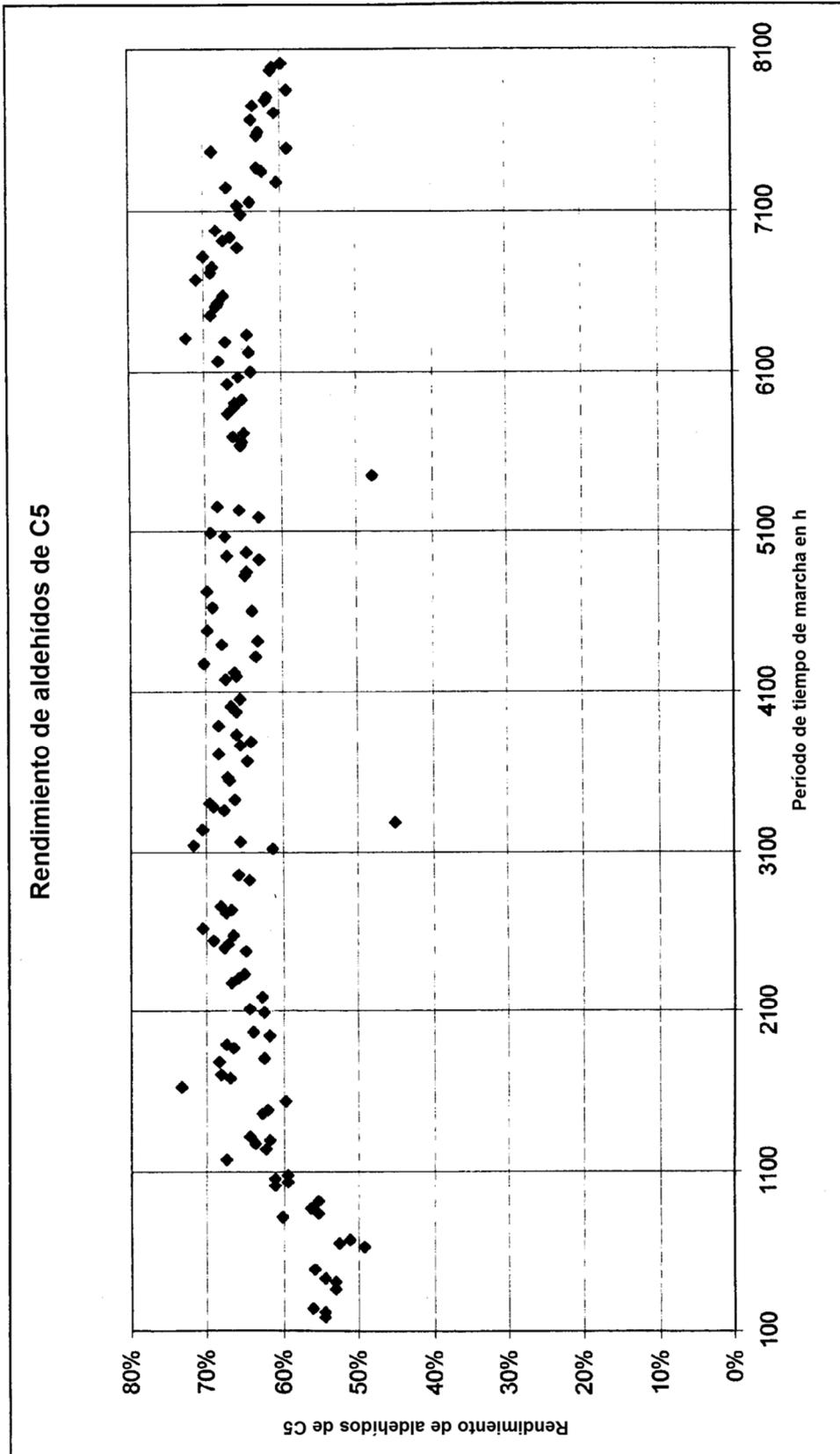


Fig.3 (estado de la técnica)

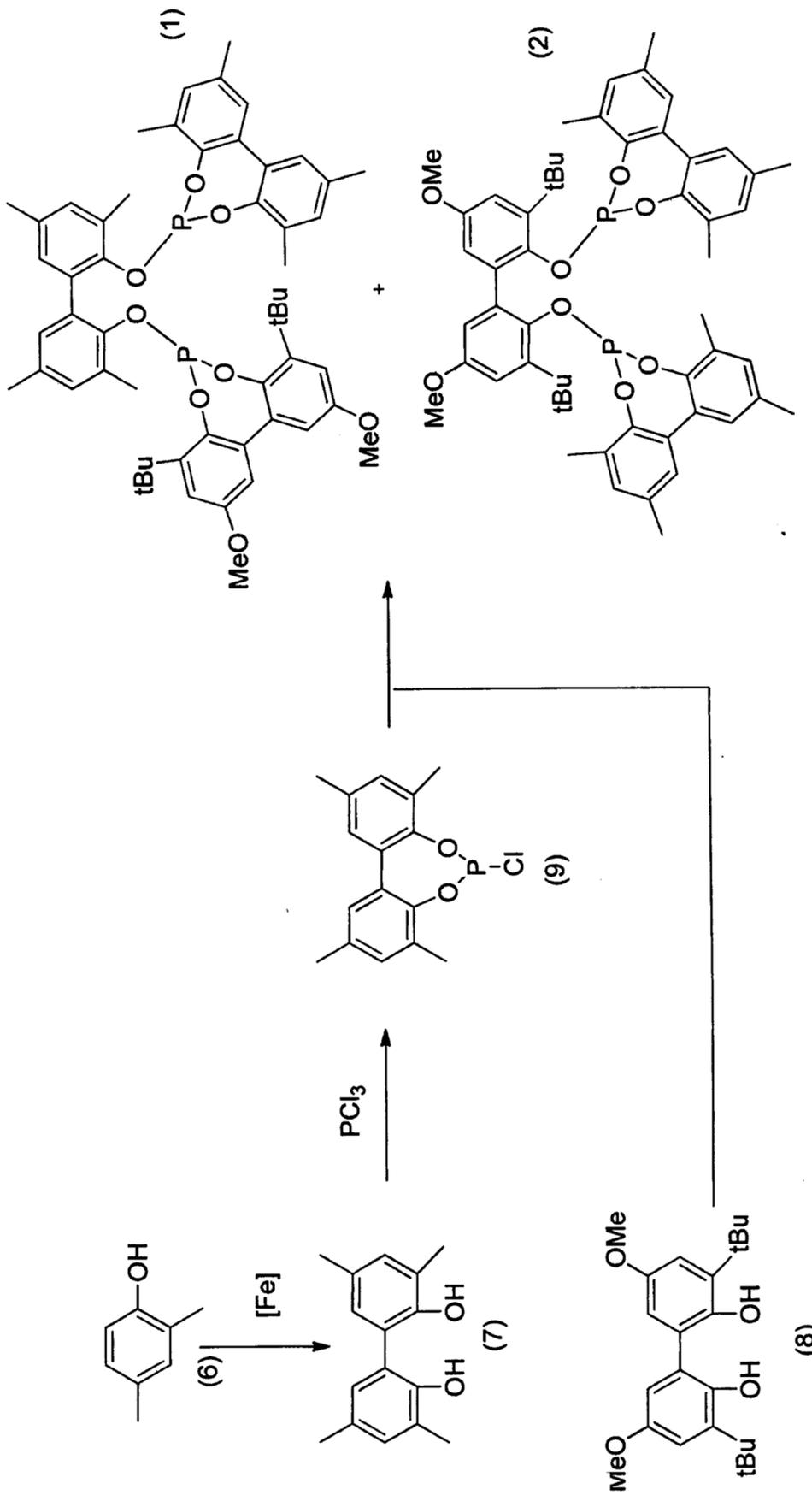


Fig. 4

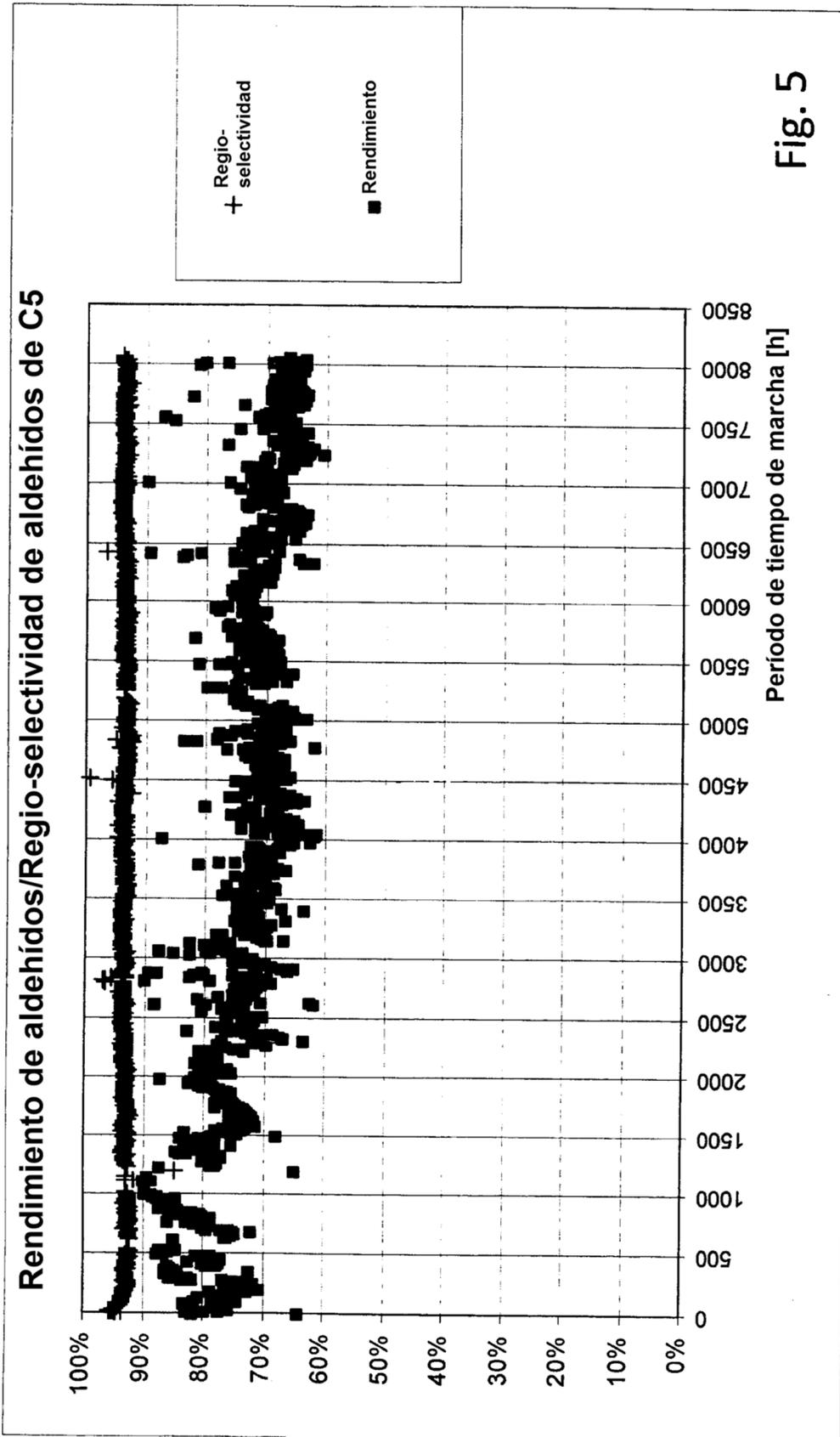


Fig. 5

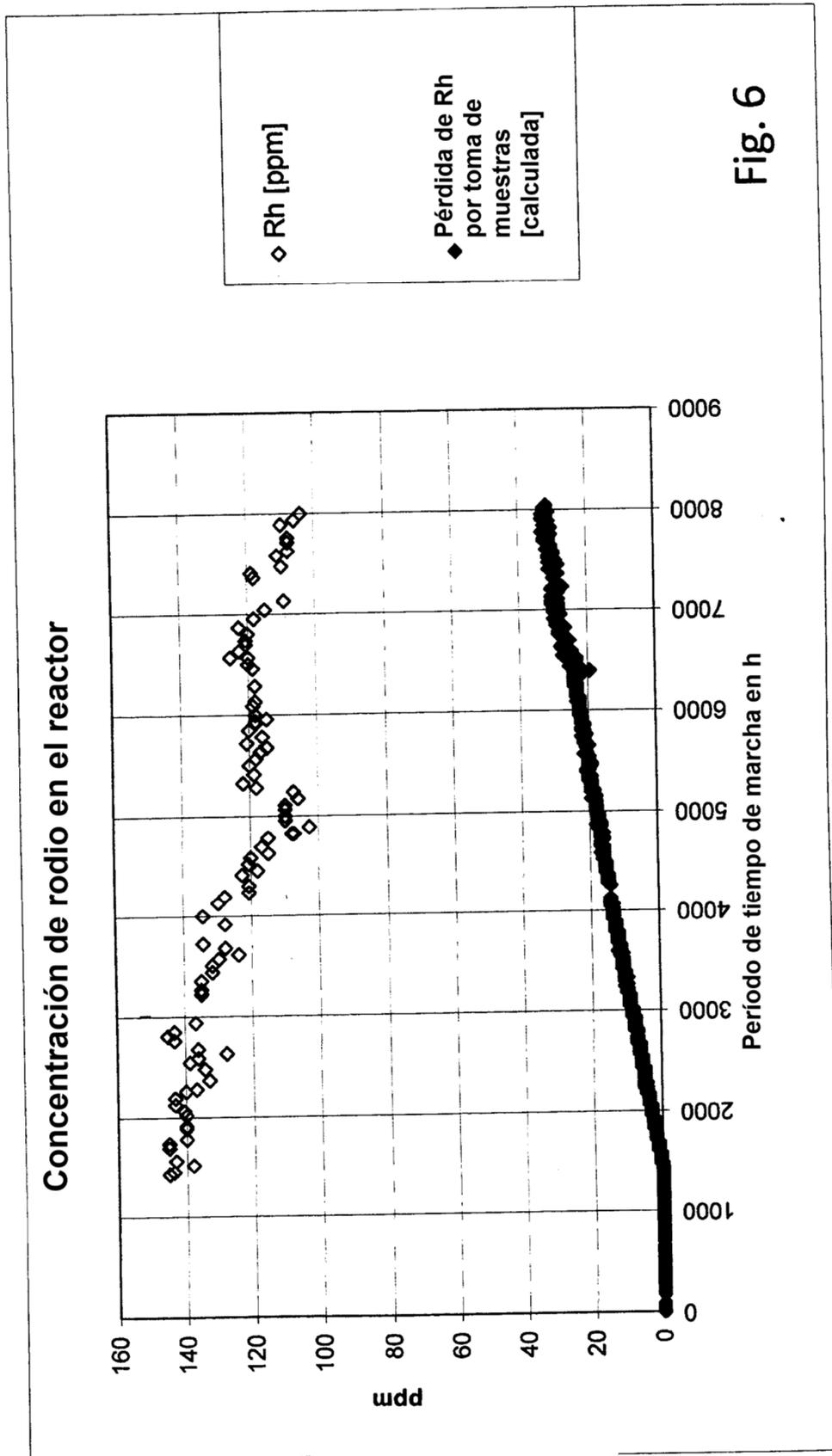


Fig. 6