

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 098**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18	(2006.01)
B01J 21/02	(2006.01)
B01J 21/06	(2006.01)
B01J 21/08	(2006.01)
B01J 21/18	(2006.01)
C07C 45/50	(2006.01)
B01J 8/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2014 PCT/EP2014/067061**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028281**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2014 E 14750215 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 3038751**

54 Título: **Composición soportada y su utilización en procedimientos para la hidroformilación de compuestos insaturados**

30 Prioridad:

28.08.2013 DE 102013217174

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**DYBALLA, KATRIN MARIE;
HAHN, HANNA;
FRANKE, ROBERT;
FRIDAG, DIRK y
BECKER, MARC**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 648 098 T3

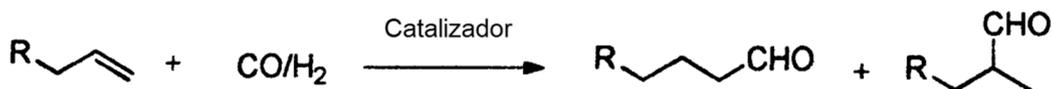
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Composición soportada y su utilización en procedimientos para la hidroformilación de compuestos insaturados

El presente invento se orienta a una composición que comprende: a) por lo menos un material de soporte; b) por lo menos un metal, seleccionado entre el VIII. Subgrupo del sistema periódico de los elementos y c) por lo menos un compuesto de la Fórmula (I), R'-A-R" (I), siendo A, R' y R" en cada caso un radical orgánico teniendo R' y R" el elemento estructural -O-P(-O-)₂ con P trivalente y estando unidos a través de éste con el radical A por enlaces covalentes, con la condición de que R' ≠ R", a un procedimiento para la producción de tal composición, a la utilización de la composición así como a un procedimiento y a un dispositivo para la hidroformilación en los que se utiliza la composición.

Las reacciones entre compuestos olefinicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos más ricos en un átomo de C se conocen como hidroformilación o respectivamente oxiación (esquema 1). Como catalizadores en esta reacción se utilizan con frecuencia compuestos de los metales de transición del VIII. Grupo del sistema periódico de los elementos, particularmente catalizadores de rodio o cobalto. Unos ligandos conocidos son por ejemplo compuestos de las clases de las fosfinas, los fosfitos o los fosfonitos en cada caso con fósforo trivalente P^{III}. Una buena visión de conjunto acerca del estado de la hidroformilación de olefinas se encuentra en B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996 o respectivamente R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.



Esquema 1

En la catálisis homogénea clásica, especialmente en la hidroformilación, como se describe en los documentos de patente de los EE.UU US 4769498 y US 5723641 se utilizan como ligandos preferiblemente unos bisfosfitos constituidos simétricamente. Los bisfosfitos constituidos asimétricamente tienen, en el caso de la utilización como ligandos en la hidroformilación catalizada por metales de transición, unas reactividades manifiestamente más pequeñas y una regioselectividad para *n* más pequeña; véase en Rhodium-catalyzed Hydroformylation, P.W.N.M. van Leeuwen y C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, Países Bajos, páginas 45-46.

Tal como se expone por parte de van Leeuwen, los bisfosfitos simétricos junto a unas más altas selectividades para *n/iso* tienen también una mayor reactividad. Junto al empeño de una alta reactividad y una selectividad para *n/iso* en relación con los compuestos insaturados que se han de carbonilar, la estabilidad – concretamente la vida útil – de la composición activa catalítica, que está constituida a base del metal en cada caso utilizado, de los ligandos así como de otros componentes con efecto activador con vista a los bisfosfitos empleados como ligandos, constituye un problema constante de la investigación. Esto es válido particularmente en lo que se refiere a mezclas que contienen olefinas, especialmente en la hidroformilación de mezclas de olefinas lineales.

Los aldehídos, particularmente aldehídos lineales tales como butiraldehído, valeraldehído, hexanal o respectivamente octanal tienen importancia técnica como productos de partida como alcoholes plastificantes, agentes tensioactivos y compuestos químicos finos.

En total se produjeron en el año 2008 más de 8 millones de toneladas de productos oxo mediante una hidroformilación.

Los catalizadores, que se utilizan generalmente en el marco de la reacción de hidroformilación, son particularmente compuestos de rodio y cobalto en presencia de unos ligandos. Hoy en día, en los procesos de hidroformilación se emplean sobre todo unos catalizadores organometálicos basados en rodio disueltos homogéneamente, puesto que en este caso, al contrario que en los procedimientos basados en cobalto, se pueden escoger unas condiciones de reacción manifiestamente más suaves (véase H.-W. Bohnen, B. Cornils, Adv. Catal. 2002, 47.1).

La hidroformilación de olefinas mediando utilización de sistemas catalizadores que tienen rodio se lleva a cabo esencialmente de acuerdo con dos variantes fundamentales.

En un procedimiento, el de Ruhrchemie/Rhone-Poulenc, el sistema de catalizador, que se compone de rodio y un ligando soluble en agua, en la mayor parte de los casos sales de metales alcalinos de fosfinas sulfonadas, está disuelto en una fase acuosa. La mezcla de eductos y productos forma una segunda fase líquida. Las dos fases se mezclan por agitación y se atraviesan por una corriente de gas de síntesis y una olefina, caso de que sean gaseosas. La separación de la mezcla de eductos y productos con respecto al sistema de catalizador se efectúa mediante una separación de fases. La fase orgánica separada se trata por destilación (véase: C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, Appl. Catal. A Chem. 2001, 221, 219).

Es desventajoso en este procedimiento, junto al alto empleo de capital y los altos costos de funcionamiento, el hecho de que solamente se pueden emplear unos ligandos estables frente al agua, y que las pérdidas de rodio por lixiviación no son evitables. Esto es especialmente problemático, puesto que precisamente los compuestos de rodio constituyen unos complejos de metales nobles comparativamente caros, puesto que el rodio se cuenta generalmente entre los metales más caros.

En la otra variante, el sistema de catalizador que tiene rodio se disuelve homogéneamente en una fase orgánica. En esta fase se introducen un gas de síntesis y la olefina empleada. La mezcla de reacción retirada desde el reactor se separa, por ejemplo mediante una destilación o una separación con membranas, en una fase de productos y eductos y en una fase de compuestos de alto punto de ebullición, que contiene disuelto el sistema de catalizador que tiene rodio. La fase que contiene el sistema de catalizador que tiene rodio se devuelve al reactor, la otra fase se trata por destilación (véase K.-D. Wiese, D. Obst, Hydroformylation en: Catalytic Carbonylation Reactions; M. Beller (coordinador de edición), Topics in Organometallic Chemistry 18, Springer, Heidelberg, Alemania, 2006, 1)).

En el caso de la hidroformilación resultan compuestos que hierven a altas temperaturas. En su mayor parte se trata de productos de condensación de adición aldólica o de condensación aldólica a partir de los aldehídos formados. Para que permanezca limitada la concentración de compuestos que hierven a altas temperaturas en el reactor, se debe descargar una corriente parcial en lo posible una en la que los compuestos que hierven a altas temperaturas han aumentado de concentración. En esta corriente parcial están contenidos unos compuestos de rodio. Con el fin de mantener pequeñas las pérdidas de rodio, el rodio se debe recuperar a partir de esta corriente descargada. La separación de rodio a partir de tales corrientes no es completa y es muy costosa. Otras pérdidas de rodio aparecen por formación de racimos del rodio. Estos racimos de rodio se depositan en las paredes del aparato y forman eventualmente con los materiales del aparato unas aleaciones. Estas cantidades de rodio ya no son activas catalíticamente e incluso después de la parada de la instalación en funcionamiento se pueden recuperar solamente de manera muy costosa y también sólo parcialmente.

Puesto que a causa del precio del rodio, extraordinariamente alto, en los últimos años la rentabilidad de un procedimiento técnico de hidroformilación es ampliamente dependiente del consumo específico de rodio, se intentó desarrollar unos procedimientos alternativos que se distinguen por pérdidas específicas de rodio más pequeñas.

En el caso del desarrollo de nuevos procedimientos de hidroformilación se partió de la idea de inmovilizar los sistemas catalizadores que tienen rodio hasta ahora presentes homogéneamente en la mezcla de reacción. Se habla en conexión con esto de la heterogeneización de una reacción llevada a cabo en sí homogéneamente – en este caso la hidroformilación –.

En la última década se han desarrollado numerosas técnicas para inmovilizar catalizadores homogéneos y muchos de estos conceptos se han usado para reacciones de hidroformilación (véase: M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, J. Mol. Catal. 1995, 104, 17).

La heterogeneización de los compuestos complejos catalizadores por inmovilización sobre materiales de soporte porosos se ha investigado detalladamente. Una tal heterogeneización se puede conseguir p.ej. mediante anclaje con enlaces covalentes del compuesto complejo de rodio a través de unos espaciadores- ligandos sobre el soporte (véase: V. A. Likholobov, B. L. Moroz, Hydroformylation on Solid Catalysts en: Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2ª edición.; G. Ertl, H. Knoezinger, F. Schüth, J. Weitkamp (coordinadores de edición), Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2008, 3663).

Junto al concepto de fase acuosa soportada, en inglés Supported-Aqueous-Phase (SAP) (véase: H. Delmas, U. Jaueguy-Haza, A.-M. Wilhelm, Supported Aqueous-Phase Catalysis as the Alternative Method in: Multiphase Homogeneous Catalysis, B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (coordinadores de edición), Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2005), que sin embargo es inapropiado para ligandos sensibles a la hidrólisis, el denominado concepto de fase líquida soportada, en inglés Supported-Liquid-Phase (SLP) constituye otro concepto para la heterogeneización de compuestos complejos catalizadores homogéneos: En este caso se aplica una solución de catalizador sobre un material de soporte poroso. Este concepto es conocido ya desde hace más de 40 años (véase: P. Rony, J. Catal. 1969, 14, 142; G.J.K. Acres, G.C. Bond, B.J. Cooper, J.A. Dawson, J. Catal. 1969, 6, 139)..Para la hidroformilación se emplean entre otras sustancias, unas sales fundidas tales como p.ej. trifenilfosfano (TPP) como fase líquida. El TPP sirve en este caso como disolvente para el compuesto complejo catalizador pero también se emplea como ligando y por lo tanto en un mayor

exceso. Son problemáticas en un exceso muy grande de ligando en el caso de los sistemas catalizadores considerados, las formaciones de diferentes compuestos complejos de metales de transición, que pueden tener como consecuencia una represión de la actividad catalítica.

5 De acuerdo con datos bibliográficos, sin embargo, los catalizadores puramente heterogéneos padecen de una baja actividad de hidroformilación, pero se distinguen por una actividad hidrogenante muy alta indeseada en este caso (véanse: a) M. E. Davis, E. Rode, D. Taylor, B. E. Hanson, J. Catal. 1984, 86, 67; b) S. Naito, M. Tanimoto, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 1403; c) G. Srinivas, S. S. C. Chung, J. Catal. 1993, 144, 131). Sin la presencia de una fase de reacción líquida, en la que se presenta disuelto el compuesto catalizador orgánico metálico, se comprueba con frecuencia una mala regioselectividad.

10 El desarrollo más prometedor hasta ahora es la hidroformilación de olefinas para formar aldehídos, mediante sistemas catalizadores denominados de fase líquida iónica soportada, en inglés Supported-Ionic-Liquid-Phase, denominada abreviadamente SILP. Éstas son unas composiciones activas catalíticamente en un sistema de múltiples fases, que se componen de un material de soporte poroso, inerte, sólido, que está envuelto con un líquido iónico – la denominada fase SILP, en el que está contenido el catalizador que contiene un metal de transición, particularmente rodio (véanse (véase: a) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, J. Catal. 2003, 219, 252; b) M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, Adv. Synth. Catal. 2007, 349, 425; c) S. Shylesh, D. Hanna, S. Werner, A. T. Bell, ACS Catal. 2012, 2, 487; d) M. Jakuttis, A. Schoenweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 4492).).

20 Con sistemas de catalizadores SILP se pueden reunir las ventajas de reacciones de síntesis catalizadas homogénea y heterogéneamente. Esto concierne sobre todo a la separación del producto y a la recuperación del catalizador, particularmente de los metales de transición allí contenidos, que se constituye como difíciles y costosas en el caso de reacciones de síntesis realizadas homogéneamente. En el caso de reacciones de síntesis catalizadas heterogéneamente se puede llegar por el contrario a una limitación del transporte de masas y de calor, con lo que disminuye la actividad del sistema de catalizador sólido; también se observan en el caso de reacciones de síntesis catalizadas heterogéneamente unas más pequeñas quimio- y estereo-selectividades.

30 Para el funcionamiento rentable de un procedimiento continuo destinado a la hidroformilación tiene importancia el aprovechamiento de un sistema de catalizador activo y selectivo. Especialmente las cuestiones del reciclado del catalizador - unido con la separación del producto - y de la estabilidad de los ligandos desempeñan un cometido decisivo - no solamente a la vista de los altos precios del rodio y de los ligandos, sino también la influencia, conocida solamente en parte, de impurezas procedentes de procesos de descomposición de ligandos sobre la actividad y el espectro de productos.

35 Es desventajosa en el caso del procedimiento SILP descrito en este caso la utilización del líquido iónico denominado brevemente IL (acrónimo del inglés ionic liquid); la toxicidad a largo plazo de estos líquidos iónicos no se ha explicado en parte todavía o respectivamente se ha puesto de manifiesto que algunos posibles cationes y aniones son ecotóxicos (tóxicos ecológicamente) así, entre otras cosas, unas cadenas alquilo más largas tienen una toxicidad para las aguas. Otros dos problemas son los costos de producción todavía demasiado altos y la deficiente estabilidad de muchos líquidos iónicos frente a temperaturas más altas.

40 A esto se añade el hecho de que los ILs disponibles comercialmente, a causa de su síntesis pueden contener en la mayor parte de los casos vestigios o incluso mayores cantidades de agua. La desecación de estos líquidos iónicos es por regla general muy costosa y problemática puesto que no tiene éxito en todos los casos.

45 La incorporación adicional de agua a través del líquido iónico es especialmente crítica, puesto que por lo general es conocido que los ligandos de fósforo orgánico están sujetos durante la hidroformilación a un proceso inherente de degradación y desactivación [P. W. N. M. van Leeuwen, en Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Coordinadores de edición), Kluwer, Dordrecht, 2000.]

50 Unas reacciones secundarias y de descomposición pueden ser por ejemplo las de hidrólisis, alcoholisis, transesterificación, transposición de Arbusov, disociación de los enlaces P-O y disociación de los enlaces P-C [P. W. N. M. van Leeuwen, en Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Coordinadores de edición), Kluwer, Dordrecht, 2000.; F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, Tetrahedron 1967, 23, 2067-2080.; E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, R. E. Murray, J. M. Maher, (Union Carbide Corporation), Pat. de los EE.UU. 4.789.753 1988; M. Takai, I. Nakajima, T. Tsukahara, Y. Tanaka, H. Urata, A. Nakanishi, documento EP 1 008 581 B1 2004.]

55 La desactivación y la descomposición de los ligandos conduce a que esté presente menos cantidad de ligando activo en el sistema, lo cual puede repercutir desventajosamente sobre el rendimiento del catalizador (grado de conversión, rendimiento, selectividad).

Por consiguiente debería evitarse una incorporación adicional de sustancias, que aceleran a esta descomposición del catalizador, tales como por ejemplo una incorporación de agua a través de los IL.

5 Unos sistemas de ligandos conocidos de la bibliografía para la hidroformilación en fase gaseosa con sistemas SILP son, entre otros, bisfosfitos (documento DE 102010041821), mono- y bisfosfinas (Riisager y colaboradores., Catal. Lett. 2003, 90, 149.; Riisager y colaboradores. J. Catal. 2003, 219, 452). Los bisfosfitos se distinguen por una alta estabilidad a largo plazo durante 700 h a una temperatura de reacción de 100°C. Los catalizadores SILP sin IL pueden conseguir por los motivos más arriba mencionados unos períodos de vida útil más largos de hasta 1.000 h y unas selectividades para n/iso mayores que 95 % (Schönweiz y colaboradores., Chem. Cat. Chem., 2013, DOI: 10.1002/cctc.201300305). Las bisfosfinas sulfonadas del tipo Xantphos como catalizador SILP sin IL muestran frente a sistemas con un IL ([BMIM][PF₆]) en unas reacciones de hidroformilación, durante cinco horas, de propeno una actividad manifiestamente aumentada; o respectivamente una relación (TOF(Relación L/Rh = 2,5) = 37,4 h⁻¹ sin IL a 5,1 h⁻¹ con [BMIM][PF₆]; o respectivamente TOF(Relación L/Rh = 10,2 sin IL o respectivamente 10 con [BMIM][PF₆]) = 40,8 h⁻¹ sin IL a 37,0 h⁻¹ con [BMIM][PF₆]) junto con una selectividad para n/iso ligeramente más pequeña (selectividad n/iso (Relación L/Rh = 2,5) = 1,7 % sin IL a 2,0 % con [BMIM][PF₆]; o respectivamente TOF(Relación L/Rh = 10,2 sin IL o respectivamente 10 con [BMIM][PF₆]) = 16,9 % sin IL a 23,3% con [BMIM][PF₆]) (Riisager y colaboradores., J. Catal. 2003, 219, 452). También las Rh-monofosfinas (Riisager y colaboradores., Catal. Lett. 2003, 90, 149.) suministran en reacciones de hidroformilación de propeno como catalizador SILP sin IL's una actividad manifiestamente más alta (frecuencia de renovación = Turn over frequency) así como una selectividad para n/iso comparable.

20 En muchas corrientes técnicas, junto a alquenos terminales frecuentemente se pueden encontrar también olefinas internas. Por lo tanto es importante desarrollar una composición activa catalíticamente que, junto a la conversión química de alquenos terminales, sea apropiada también para la conversión química en una hidroformilación isomerizante. Los ligandos conocidos en la bibliografía del tipo benzopinacol, sin embargo, no son activos en una hidroformilación isomerizante tal como lo divulga ya el documento DE 102006058682.

25 Este tipo de ligandos constituye el sistema que hasta ahora es más estable de una composición activa catalíticamente en la heterogeneización de la reacción de hidroformilación homogénea, tal como lo divulga ya el documento DE 102010041821

30 En este contexto es deseable desarrollar unas composiciones activas catalíticamente, que puedan hidroformilar isomerizantemente y al mismo tiempo sean manifiestamente más estables que el estado de la técnica actual, es decir que se distingan por un período de tiempo de ejecución manifiestamente más largo.

35 Para un proceso de hidroformilación a gran escala técnica tiene una importancia decisiva, junto a la selectividad para n/iso > 90 %, sin embargo también el período de tiempo de vida útil de un catalizador. Por cada cambio de catalizador son necesarios unos períodos de tiempo de preparación de la instalación de producción, en los cuales la instalación de producción no está funcionando. En estos períodos de tiempo, con esta instalación de producción no se puede rentabilizar ningún rendimiento.

Fue misión del presente invento la puesta a disposición de un sistema de catalizador para la hidroformilación que no presente una o varias de las desventajas de los sistemas de catalizadores del estado de la técnica.

40 Particularmente fue misión del presente invento poner a disposición un procedimiento que haga posible tanto una favorable separación del catalizador así como también prescindir de la adición de otros componentes y preferiblemente tenga al mismo tiempo un período de tiempo de vida útil del catalizador mejorado en comparación con los sistemas descritos en el estado de la técnica.

Sorprendentemente se encontró que el problema planteado por esta misión se puede resolver mediante una composición según la reivindicación 1, que tiene un compuesto complejo catalizador sobre un soporte heterogéneo, teniendo el complejo un ligando del tipo de bisfosfito sustituido asimétricamente.

45 La composición conforme al invento tiene la ventaja de que se puede prescindir por ejemplo de la adición de un IL, como lo prevé un sistema de catalizador SILP. De esta manera se pueden ahorrar por un lado costos para la síntesis de los IL o para su adquisición; por otro lado se puede evitar la infiltración de venenos del catalizador, tales como agua, a través de los IL.

50 Otra ventaja de la composición conforme al invento son los largos períodos de tiempo de vida útil del catalizador, particularmente en el caso de unas aplicaciones de la composición como catalizador en reacciones en fase gaseosa, puesto que se puede prescindir de un intercambio múltiple de catalizador en el transcurso de un año de funcionamiento. Así, la heterogeneización de un compuesto complejo ligando homogéneo mediante un sistema SILP estable a largo plazo sin ninguna adición o sin la presencia de líquidos iónicos sobre materiales de soporte porosos conduce a unos períodos de tiempo de vida útil de más de 3.500 h y a unas selectividades para n/iso de en

promedio más de 90 %. Esto significa al mismo tiempo una separación simplificada de los productos y una recuperación del catalizador, particularmente de los metales de transición allí contenidos en comparación con sistemas homogéneos, puesto que se puede utilizar un reactor de lecho fijo.

5 Otra ventaja de la composición al invento consiste en que éstos, junto a la conversión química de alquenos terminales, también catalizan la conversión química en una hidroformilación isomerizante.

La idoneidad de los sistemas catalizadores conformes al invento para la hidroformilación es particularmente sorprendente, puesto que los bisfosfitos constituidos asimétricamente tienen generalmente, en el caso de la utilización como ligando en la hidroformilación catalizada por metales de transición en la fase líquida, unas reactividades manifiestamente más pequeñas y una regioselectividad para n más pequeña que los ligandos del tipo de bisfosfitos sustituidos simétricamente; véase en Rhodium-catalyzed Hydroformylation, coordinado en edición por P.W.N.M. van Leeuwen y C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, NL, páginas 45-46 El ligando de bisfosfito asimétrico utilizado en el sistema reivindicado, no tiene las desventajas que se han descrito en el estado de la técnica. En comparación con todos los bisfosfitos simétricos heterogeneizados que se han mencionado en el estado de la técnica, la composición conforme al invento tiene un período de tiempo de vida útil del catalizador que es el mejor con mucha distancia y por consiguiente se distingue por una alta estabilidad.

Las composiciones conformes al invento así como su utilización se describen seguidamente a modo de ejemplo, sin que el invento tenga que estar restringido a estas formas de realización dadas a modo de ejemplo. Si se indican los/las siguientes intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces éstos/as no deben comprender solamente los intervalos o grupos de compuestos correspondientes, que se han mencionado explícitamente, sino que también se pueden obtener los intervalos y conjuntos parciales de compuestos que se pueden obtener por retirada de valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan unos documentos, entonces su contenido, particularmente en referencia a las circunstancias, en conexión con las que se había citado el documento, pertenecen completamente al contenido de divulgación del presente invento. En el caso de datos porcentuales se trata, cuando no se indica otra cosa distinta, de datos en tantos por ciento en peso. Si seguidamente se indican valores medios, se trata, cuando no se indica otra cosa distinta, de medias ponderadas. Si seguidamente se indican unos parámetros, que se habían determinado por medición, entonces las mediciones, cuando no se indica otra cosa, se llevan a cabo a una temperatura de 25 °C y a una presión de 101.325 Pa.

Con el concepto de "inerte" se entiende en el sentido del presente invento la propiedad de las sustancias, los componentes o las mezclas, que se distingue por el hecho de que no se establecen repercusiones desventajas ni efectos en contrasentido al transcurso pretendido de la reacción.

La composición conforme al invento se caracteriza porque ella comprende:

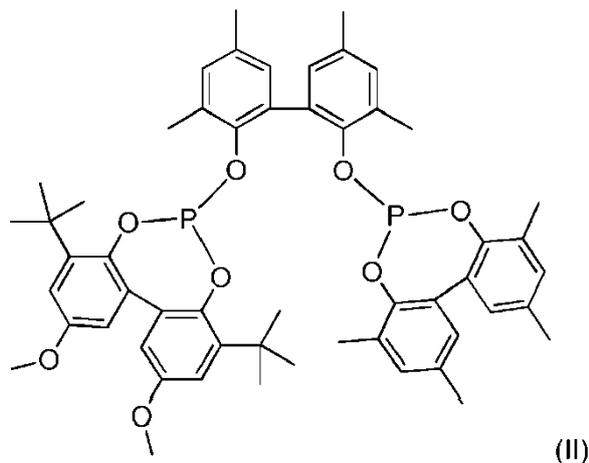
- a) por lo menos un material de soporte, que preferiblemente es poroso;
- b) por lo menos un metal, seleccionado del VIII. Grupo secundario del sistema periódico de los elementos;
- c) por lo menos un compuesto de la Fórmula (II).

35 Como materiales de soporte se pueden emplear todos los conocidos materiales de soporte; preferiblemente materiales de soporte porosos. Preferiblemente, como materiales de soporte porosos se emplean los que son inertes en lo referente a los otros componentes de la composición y a los partícipes y productos de las reacciones, en las que se emplean las composiciones. Unos preferidos materiales de soporte son materiales de soporte inorgánicos, preferiblemente oxídicos. Como materiales de soporte son adecuados particularmente los óxidos de aluminio, silicio, titanio, zirconio o carbón activo o mezclas de ellos, que eventualmente pueden contener todavía otros elementos. Unos materiales de soporte preferidos son p.ej. aluminosilicatos, zeolitas, Al_2O_3 o dióxido de silicio. De manera especialmente preferida el material de soporte contiene dióxido de silicio o se compone de éste.

El material de soporte poroso tiene preferiblemente los siguientes parámetros de superficies:

- i) un diámetro medio de poros situado en un intervalo de 1 a 423 nm;
- 45 ii) un volumen de poros situado en un intervalo de 0,1 a 2 ml/g;
- iii) una superficie según BET situada en un intervalo de 10 a 2.050 m²/g, efectuándose la determinación de estos valores de acuerdo con el método de Hg según la norma DIN 66133 así como la adsorción de N₂ según las normas DIN 66131 y DIN 66135.

El compuesto de la Fórmula (II) en la composición conforme al invento es:



5 pudiendo tener el compuesto de la Fórmula (II) otros componentes, que han de ser atribuidos a impurezas en la síntesis de (II), tal como p.ej. un educto que no ha reaccionado, productos de hidrólisis y de oxidación de (II) u otras impurezas.

En la composición conforme al invento, el metal se selecciona preferiblemente entre: cobalto, rodio, iridio, rutenio, particularmente rodio.

10 La composición conforme al invento se puede producir de cualquier modo conocido, por mezcla de los componentes. Preferiblemente, la composición conforme al invento se produce mediante el procedimiento conforme al invento que se va a describir seguidamente o respectivamente es obtenible de esta manera.

El procedimiento conforme al invento para la producción de la composición conforme al invento se caracteriza por que incorpora las etapas siguientes:

- a) disponer previamente un precursor de por lo menos un compuesto de un metal VIII. Grupo secundario del sistema periódico de los elementos;
 - 15 b) poner en contacto por lo menos un compuesto de un metal VIII. Grupo secundario del sistema periódico de los elementos con un exceso molar de por lo menos un compuesto orgánico que contiene fósforo de la fórmula (II), mediando utilización de un disolvente inerte,
 - c) añadir por lo menos un material de soporte inerte poroso a la mezcla generada en el apartado b);
 - 20 d) retirar el disolvente inerte, mediando obtención de la composición activa catalíticamente;
- pudiendo llevarse a cabo preferiblemente las etapas a) hasta c) en cualquier orden de sucesión y disponiéndose previamente de manera preferida en la etapa a) por lo menos un compuesto de un metal de VIII. Grupo secundario en un disolvente inerte.

25 La composición conforme al invento se puede emplear como una composición activa catalíticamente. Preferiblemente, la composición conforme al invento se utiliza como una composición activa catalíticamente en un procedimiento para la hidroformilación de compuestos insaturados o de mezclas de ellos.

El procedimiento conforme al invento para la hidroformilación de compuestos insaturados se caracteriza por consiguiente por el hecho de que se emplea como catalizador una composición conforme al invento. Preferiblemente, el procedimiento conforme al invento para la hidroformilación de compuestos insaturados o mezclas de ellos se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, que contiene la composición del invento.

30 Los compuestos insaturados se seleccionan preferiblemente entre olefinas de $C_2 - C_4$ y sus mezclas técnicas, tal como ellas se presentan p.ej. en forma de corrientes refinadas - refinada I, II o III - en el caso del tratamiento y la elaboración ulterior en la industria petroquímica, particularmente eteno, propeno, buteno o mezclas que contienen éstos.

35 Otro objeto del presente invento es un dispositivo para la hidroformilación de compuestos insaturados, que se hace funcionar como reactor de lecho fijo y está caracterizado por que él tiene una composición conforme al invento preferiblemente en o como lecho fijo.

Un objeto final del presente invento es una mezcla de reacción multifásica, que contiene:

- 1) por lo menos un compuesto insaturado;
- 2) una mezcla gaseosa, que comprende monóxido de carbono, hidrógeno así como,
- 3) aldehídos y sus productos derivados,

5 en presencia de la composición conforme al invento.

Con ayuda de las Figuras Fig. 1 y Fig. 2 se explica el presente invento con más detalle, sin que el invento, cuya amplitud de aplicación se establece a partir de toda memoria descriptiva y las reivindicaciones, deba estar restringido a las formas de realización mencionadas en los ejemplos.

10 No conforme al invento: La Fig. 1 muestra un diagrama de conversión-tiempo para la hidroformilación de C4 con catalizadores de Rh-(III) (x) así como la selectividad para n/iso (o). Parámetros: $m_{\text{Kat}} = 12\text{g}$, $m_{\text{Rh}} = 0.2\%$ en peso, $L/\text{Rh} = 10$, x, o: $T = 373,15\text{-}393,15\text{ }^\circ\text{K}$; $p = 1\text{ MPa}$; $p(1\text{- y }2\text{-butenos}) = 0,16\text{ MPa}$ (0,13 MPa); $p(\text{butanos}) = 0,06\text{ MPa}$ (0,05 MPa); $p(\text{H}_2) = p(\text{CO}) = 0,39\text{ MPa}$ (0,41 MPa) antes y después de una variación de la relación de H2/1-buteno de 6 a 8 después de un tiempo de reacción de 170 h, tiempo de permanencia = 48 s (43 s). Para la mejor visualización se mostró de los valores medidos determinados frente a la bibliografía (Schönweiz y colaboradores., Chem. Cat. Chem., 2013, DOI: 10.1002/cctc.201300305) solamente uno de cada 10.

15 Conforme al invento: In Fig. 2 se reproducen un diagrama de conversión Tiempo -tiempo para la hidroformilación de C4 con catalizadores de Rh-(II) (-) así como la selectividad para n/iso (◇). Parámetros: $m_{\text{Kat}} = 12\text{ g}$, $m_{\text{Rh}} = 0.2\%$ en peso, $L/\text{Rh} = 10$, -, ◇: $T = 393,15\text{K}$; $p = 1\text{ MPa}$; $p(1\text{- y }2\text{-butenos}) = 0,16\text{ MPa}$; $p(\text{butanos}) = 0,06\text{ MPa}$; $p(\text{H}_2) = p(\text{CO}) = 0,39\text{ MPa}$, relación de H2/1-buteno = 6, tiempo de permanencia = 58 s. Para la mejor visualización se mostraron los valores medidos determinados solamente uno de cada 10. 2106 h: fallo de la instalación a causa de un defecto en la instalación sin irrupción de oxígeno de aire.

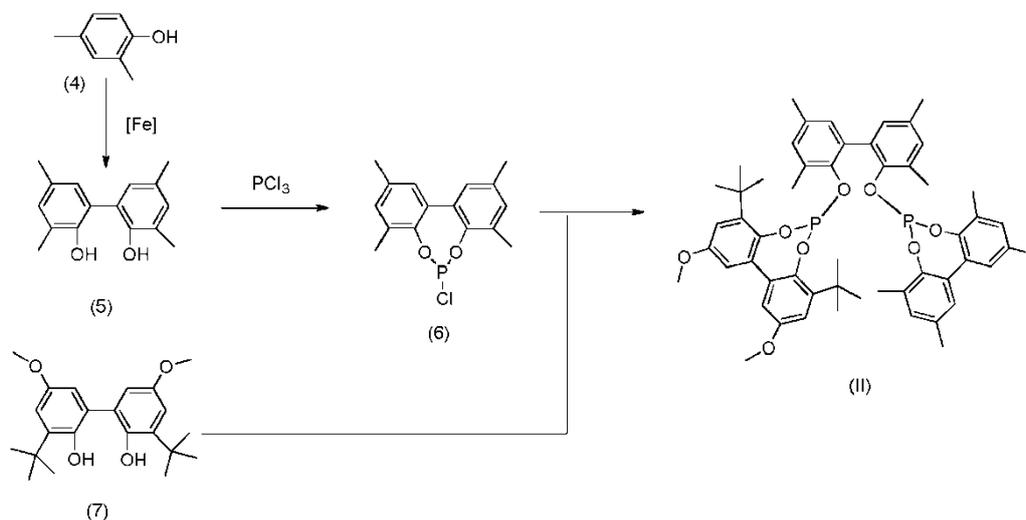
20 En los Ejemplos expuestos seguidamente se describe a modo de ejemplo el presente invento, sin que este invento, cuya amplitud de aplicación se establece a partir de toda la memoria descriptiva y de las reivindicaciones, deba de estar restringido a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

25 **Ejemplos:**

Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con la técnica de Schlenk normalizada bajo un gas protector. Los disolventes, antes del uso, en el caso de que no se señale otra cosa distinta, fueron secados sobre apropiados agentes desecantes (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª Edición, Oxford 2009)..

Productos químicos

35 El (acetilacetonato)dicarbonilrodio – en forma abreviada $(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2)$ - y el diclorometano (pureza HPLC) se utilizaron sin purificación ulterior. El dióxido de silicio de porosidad intermedia es obtenible comercialmente como Kieselgel 100 (0,2-0,5 mm) para la cromatografía en columna de la entidad Merck KGaA. El dióxido de silicio, para la producción de la composición activa catalíticamente se calcinó durante 24 h a 450°C y a continuación se almacenó durante 24 h bajo un vacío a 200 Pa. Un almacenamiento ulterior del dióxido de silicio se efectuó bajo un vacío. El ligando (II) se preparó según el siguiente esquema de reacciones:



Abreviaturas:

Agua VE = agua desmineralizada

KPG = acrónimo de Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät = aparato de vidrio de precisión estirado en el núcleo

5 ACN = acetonitrilo

acac = acetilacetionato

NEt₃ = trietilamina.

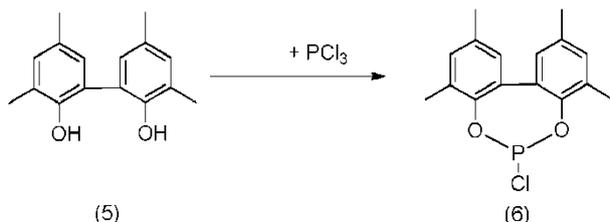
10 Todas las siguientes preparaciones se llevaron a cabo con una técnica de Schlenk normalizada bajo un gas protector. Los disolventes se secaron antes del uso sobre adecuados agentes desecantes. (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª Edición, Oxford 2009).

La caracterización de los productos se efectuó mediante una espectroscopia de RMN. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de ³¹P-RMN se efectuó según:

15 $SR_{31P} = SR_{1H} * (BF_{31P} / BF_{1H}) = SR_{1H} * 0,4048$. (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 ³¹P-RMN se determinó el contenido del ligando (II), siendo caracterizado este ligando asimétrico mediante dos señales de fósforo.

Síntesis del clorofosfito de 2,2'-bis(3,5-dimetilfenol) (6)

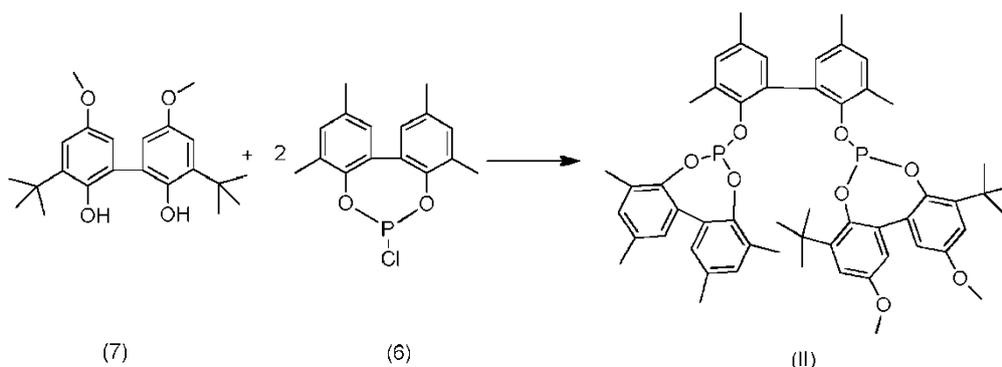
20



25

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

30

Prescripción de síntesis para la preparación del ligando puro (II)

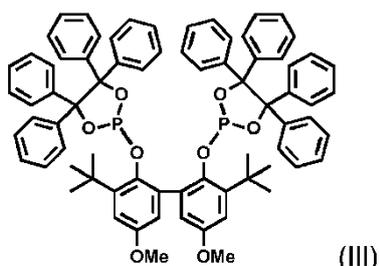
35

En un Schlenk con una capacidad de 1.000 ml se disolvieron bajo un gas protector 38,75 g (0,121 mol) de clorofosfito de 2,2'-bis(3,5-dimetilfenol) en 150 ml de ACN desgasificado y se calentaron a 35°C. En un segundo Schlenk (con una capacidad de 500 ml) se disolvieron 20,1 g (0,056 mol) de 3,3-di-tert.-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol en 150 ml de ACN desgasificado y mediando agitación se mezclaron con 40,9 ml NEt₃ desgasificado (0,29 mol). Luego la solución de bifenol y NEt₃ se añadió gota a gota lentamente 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.

Este material sólido se suspendió en ACN desgasificado durante 1,5 h a 75°C y se separó y se lavó posteriormente con ACN. A continuación, el producto se suspendió en tolueno durante 1,5 h a 35°C y se lavó posteriormente. El producto diana (II) se pudo obtener como un material sólido de color blanco (33 g, 66 %). ³¹P-RMN (202,4 MHz, tolueno-d₈): 142,5 y 140,9 (100 %)

La preparación del ligando del tipo de bisfosfito simétrico (III) se efectuó de acuerdo con el documento DE 102006058682



El gas de síntesis se compone de una mezcla con una proporción en volumen de 1 : 1 a base de hidrógeno y monóxido de carbono (≥ 99,97 %). Las mezclas técnicas de C4 poseían las composiciones indicadas en la Tabla 2:

Tabla 2:

	Composición de la mezcla de C4 A / % ^[a] Rh-(II): 0-2615 h	Composición de la mezcla de C4 B / % ^[a] Rh-(II): 2615-3506 h	Composición de la mezcla de C4 C / % ^[a] Rh-(III): 0-1195 h
1-buteno + iso-buteno	24,9 (24,8 + < 0,1)	27 (26,9+< 0,1)	27,8 (27,8+< 0,1)
Cis-2-buteno	16	16	16
Trans-2-buteno	33	29	28
n-butano	26	27,9	28
Iso-butano	< 0,1	< 0,1	< 0,1

15 [a] área de superficie de GC en % (columna de la entidad Agilent Technologies longitud 50 m, diámetro interno 0,32 mm, espesor de película 0,5 μm, gas portador helio; detector: FID, temperatura del vaporizador 473,15 °K, relación de división 33,5:1, caudal de helio constante en la columna 91,6 ml min⁻¹, temperatura del detector 523,15 °K, rampa de calentamiento: temperatura del detector 323,15 °K, tiempo de retención 15 min, calentamiento a 473,15 °K con 25 °K min⁻¹, tiempo de retención 40 min, tiempo total por cada medición 61 min)

20 Producción de la composición activa catalíticamente

Todas las preparaciones de la composición activa catalíticamente se efectuaron mediante la técnica de Schlenk bajo argón (≥ 99,99 %). 0,40 mmol de Rh(CO)₂(acac) se disolvieron en aprox. 160 ml de diclorometano y se agitaron durante 10 min. Un exceso décuplo del ligando (II) (relación molar de Ligando/Rodio = 10) se añadió a la solución de precursor de rodio y se agitó durante 10 min. A continuación se añadió la cantidad necesaria de dióxido de silicio calcinado Kieselgel 100 (relación másica de rodio/material de soporte = 0,2 %). La suspensión obtenida se agitó durante 60 min. El diclorometano se retiró a continuación bajo vacío junto a un evaporador rotatorio a 700 hPa y 40°C, y el polvo se secó en un fino vacío (40 Pa) durante 24 h. Antes de que pasase a emplearse la composición activa catalíticamente, ésta se almacenó bajo una atmósfera de argón. La preparación de la composición activa catalíticamente con el ligando (III) se efectúa apoyándose en el documento DE 102010041821, prescindiéndose expresamente de la adición del IL y como otro componente, de la amina orgánica.

Experimentos de catálisis

35 Todos los ensayos de hidroformilación se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo. El material catalizador seco se relleno en el reactor tubular y se fijó por ambos lados con un trozo de lana de vidrio. Toda la instalación se barrió con argón a la temperatura ambiente y a continuación se cargó con la presión de reacción (argón). Caso de no pudiese comprobarse ninguna pérdida de presión, el reactor se calentó a la temperatura de reacción en una corriente de

argón. Después de haber ajustado los respectivos caudales volumétricos se condujo a través del reactor durante 4 horas de un gas de síntesis (CO y H₂, volumen = 1 por 1, $\geq 99,97\%$). La adición dosificada del gas de síntesis se efectúa mediante un regulador del caudal másico pasante (fuente de adquisición la entidad Bronkhorst). La dosificación de los eductos de la mezcla de C4 se efectuó a través de una bomba de HPLC (fuente de adquisición la entidad Knauer). En un mezclador relleno con perlas de vidrio se homogeneizó la corriente gaseosa de eductos antes de que ésta circulase desde arriba a través del reactor junto con la carga a granel de catalizador. El reactor se componía de un acero inoxidable (diámetro 12 mm, longitud 390 mm) y poseía junto al lado de salida una rejilla para la colocación del material catalizador. Mediante un termoelemento situado en el interior se pudo registrar la temperatura en la carga a granel de catalizador. La presión total en la instalación de ensayo se reguló a través de una válvula mantenedora de la presión electrónica (fuente de adquisición la entidad Samson). Por el lado de baja presión la corriente gaseosa de producto se subdividió con ayuda de una válvula, de manera tal que solamente se condujo una pequeña parte de la corriente total al cromatógrafo gaseoso online (fuente de adquisición la entidad Agilent, Modelo 6890). La mayor proporción se condujo directamente a un barril para el producto. Mediante una válvula se inyectó a intervalos de tiempo regulares una muestra de la corriente gaseosa de producto en el cromatógrafo de gases. La evaluación de los datos se efectuó mediante el ChemStation Software de la entidad Agilent.

Analítica

La composición gaseosa del producto se analizó durante el período de tiempo de ejecución del ensayo con un cromatógrafo gaseoso online. El cromatógrafo de gases estaba equipado con una columna revestida con un dimetilpolisiloxano (entidad Agilent Technologies, longitud 50 m, diámetro interno 0,2 mm, espesor de película 0,5 μm) y un detector de la ionización de la llama (FID). Parámetros de medición ajustados: temperatura del inyector 423,15 °K, relación de división 33,5:1, caudal de helio constante en la columna 74 ml min⁻¹, temperatura del detector 523,15 °K, rampa de calentamiento: temperatura inicial 323,15 K, tiempo de retención 15 min, calentamiento a 473,15 °K con 25 °K min⁻¹, tiempo de retención 40 min, Tiempo total por cada medición 61 min.

Resultados

El ligando (III) basado en benzopinacol como composición de Rh-(III) activa catalíticamente muestra en el caso de la reacción con mezclas técnicas de C4 (composición véase la Tabla 1, columna 3) una muy grande selectividad para n/iso de $> 90\%$ con un caudal de butenos lineales que era inicialmente $> 38\%$ (compárese la Fig. 1). Después de un período de tiempo de ejecución de 170 h en el caso de una alta relación de H₂/1-buteno en las condiciones de reacción de 8, la composición de Rh-(III) activa catalíticamente muestra una selectividad para n/iso típicamente alta de 99,4% para el aldehído lineal n-pentanal. Estos altos resultados de selectividad son comparables con resultados para 1-buteno puro (Schönweiz y colaboradores, Chem. Cat. Chem., 2013, DOI: 10.1002/cctc.201300305). Después de una modificación de la relación de H₂/1-buteno tiene lugar una desactivación lenta a lo largo del tiempo de reacción considerado. A continuación se llevó a cabo una variación de la temperatura hasta llegar a una temperatura de reacción de 120°C (compárese la Fig. 1). A una temperatura de 120°C y un tiempo de aproximadamente 1.000 h tiene lugar una drástica desactivación en aprox. 200 h. Con este hundimiento del grado de conversión, la selectividad para n/iso disminuye asimismo a 96 %. Una posible explicación de la desactivación puede ser la formación de agua como producto secundario de la condensación aldólica a partir de los aldehídos formados. El ligando (III) en forma de bisfosfito tiende entre otras cosas a la alcoholisis.

La composición de Rh-(II) activa catalíticamente según el invento, con el ligando del tipo de bisfosfito (II) sustituido asimétricamente, una comparación con Rh-(III) una selectividad para n/iso algo más pequeña, de en promedio $> 90\%$ (compárese la Fig. 2), pero un grado de conversión de $> 55\%$ después de 500 h. Éste está situado asombrosamente por encima de los grados de conversión conseguidos por el Rh-(III). Asimismo el Rh-(II) muestra un periodo de tiempo de vida útil manifiestamente más largo de más que 3.500 h. La temperatura de reacción estaba situada en 120°C a lo largo del período de tiempo de ejecución de 3.500 h. La evolución de la reacción con la composición de Rh-(II) activa catalíticamente muestra solamente un lento retroceso del grado de conversión y no presenta ningún hundimiento en el grado de conversión, como se ha representado en la Figura 1 con el sistema de Rh-(III). Incluso después de producirse un defecto en la instalación sin ningún hundimiento del oxígeno del aire a 2.106 h, la selectividad para n/iso de la composición de Rh-(II) activa catalíticamente de $< 83\%$ se regenera de nuevo a $> 90\%$.

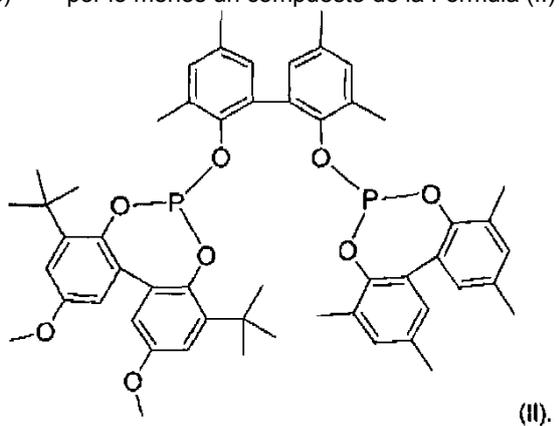
Este resultado es sorprendente, puesto que los bisfosfitos sustituidos asimétricamente merman asimétricamente en cuanto a selectividad en comparación con los sustituidos simétricamente, como ya se expone en Rhodium-catalyzed Hydroformylation, coordinado en edición por P.W.N.M. van Leeuwen y C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, Países Bajos, páginas 45-46. Por lo demás la composición de Rh-(II) según el invento se muestra como manifiestamente más estable en las temperaturas que el Rh-(III). Además de ello la estabilidad a largo plazo de un ligando (II) apunta a una mejor estabilidad de (II) frente al agua. Mediante la más alta temperatura de reacción de la composición Rh-(II) activa catalíticamente, la condensación aldólica asimismo inducida térmicamente se refuerza frente a los resultados del Rh-(III) en el período de tiempo de ensayo de 0 h hasta 829 h. El ligando (II) en la composición activa catalíticamente se distingue por lo tanto por un lado por una estabilidad a largo plazo manifiestamente mejor que todos los ligandos descritos en el estado de la técnica hasta ahora y por otro lado se

5 caracteriza por que él, teniendo buenas selectividades para n/iso, puede adicionalmente hidroformilar isomerizantemente y cumple por consiguiente toda la misión establecida. Una óptima estabilidad a largo plazo de la composición activa catalíticamente tiene importancia en particular en la aplicación a gran escala técnica, puesto que mediante la heterogeneización del proceso de catálisis, al contrario que la hidroformilación llevada a cabo en fase homogénea, no son posibles ninguna adición dosificada posterior de esta composición y sus componentes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- a) por lo menos un material de soporte, que es poroso;
- b) por lo menos un metal, seleccionado entre el VIII. Grupo secundario del sistema periódico de los elementos;
- c) por lo menos un compuesto de la Fórmula (II)



2. Una composición según la reivindicación 1, teniendo el material de soporte poroso los siguientes parámetros de superficies:

- i) un diámetro medio de poros situado en un intervalo de 1 a 423 nm;
- ii) un volumen de poros situado en un intervalo de 0,1 a 2 ml/g;
- iii) una superficie según BET situado en un intervalo de 10 a 2.050 m²/g

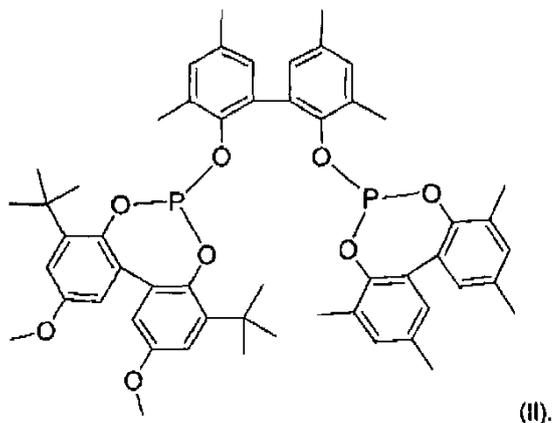
3. Una composición de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 - 2, conteniendo el material de soporte poroso óxidos de silicio, aluminio, titanio, zirconio o carbón activo o componiéndose de mezclas de ellos.

4. Una composición de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, estando el metal seleccionado entre cobalto, rodio, indio, rutenio.

5. Una composición según la reivindicación 4, siendo el metal rodio.

6. Un procedimiento para la producción de una composición según las reivindicaciones 1 hasta 5, que tiene las etapas siguientes:

- A) disponer previamente un precursor de por lo menos un compuesto de un metal del VIII. Grupo secundario del sistema periódico de los elementos;
- B) poner en contacto por lo menos un compuesto de un metal del VIII. Grupo secundario del sistema periódico de los elementos con un exceso molar de por lo menos un compuesto orgánico que contiene fósforo de la Fórmula (II),



- C) añadiendo un disolvente inerte, añadir por lo menos un material de soporte inerte poroso a la mezcla mencionada bajo B);
- D) retirar el disolvente inerte mediante obtención de la composición.

7. Una utilización de una composición según las reivindicaciones 1 hasta 5, como catalizador en un procedimiento para la hidroformilación de compuestos insaturados.
8. Un procedimiento para la hidroformilación de compuestos insaturados, caracterizado por que se emplea como catalizador la composición según las reivindicaciones 1 - 5.
- 5 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que se utiliza un reactor de lecho fijo, que contiene la composición.
10. Un procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque los compuestos insaturados se seleccionan entre olefinas de C₂ - C₄ y sus mezclas técnicas.
- 10 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque los compuestos orgánicos se seleccionan entre etano, propeno, butenos o sus mezclas técnicas.
12. Un dispositivo para la hidroformilación de compuestos insaturados, que se hace funcionar como reactor de lecho fijo, caracterizado por que él contiene una composición según las reivindicaciones 1 - 5.

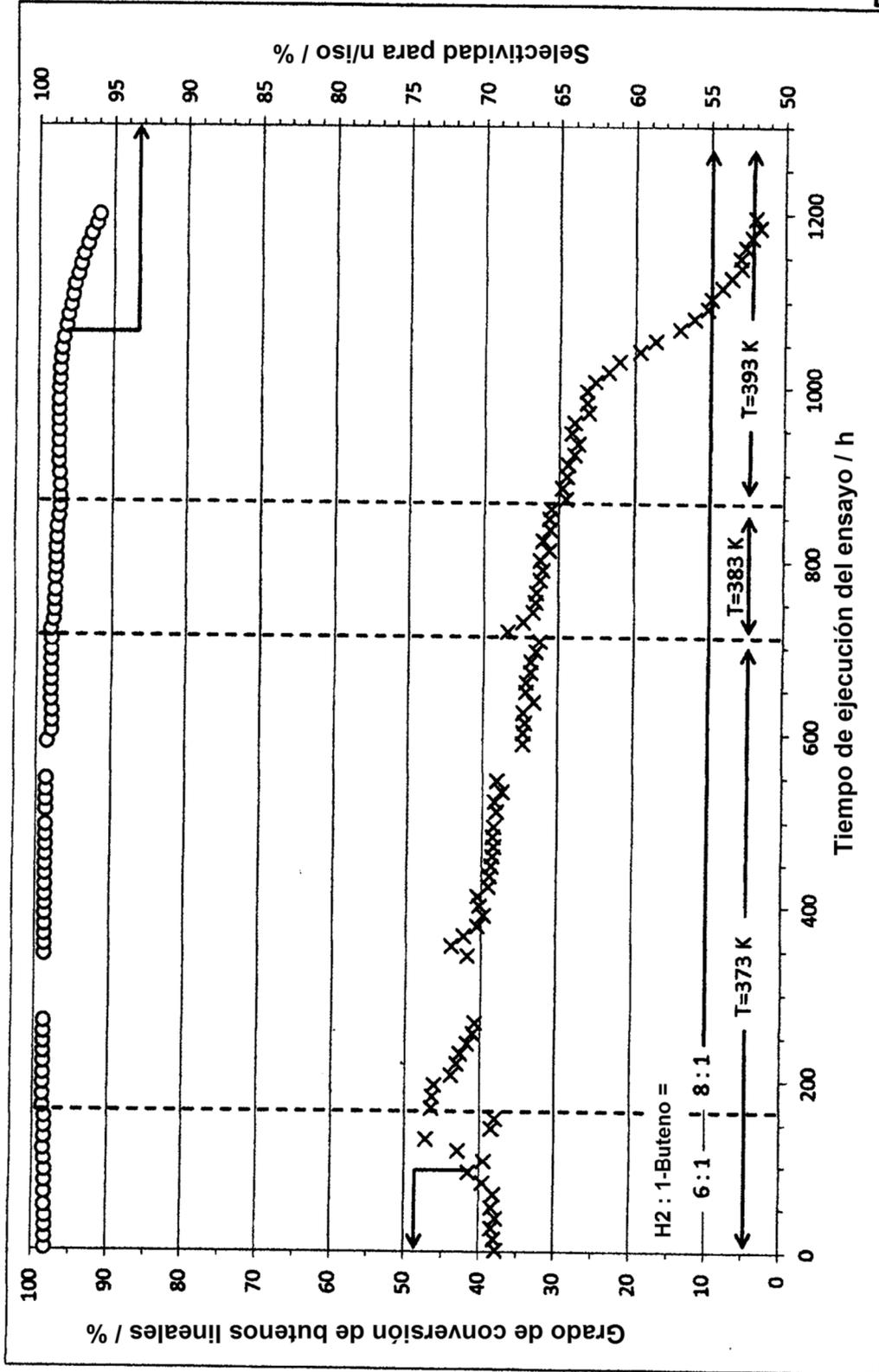


Fig. 1

Ejemplo comparativo: x Grado de conversión de Rh-(III), selectividad para n/iso de Rh-(III)

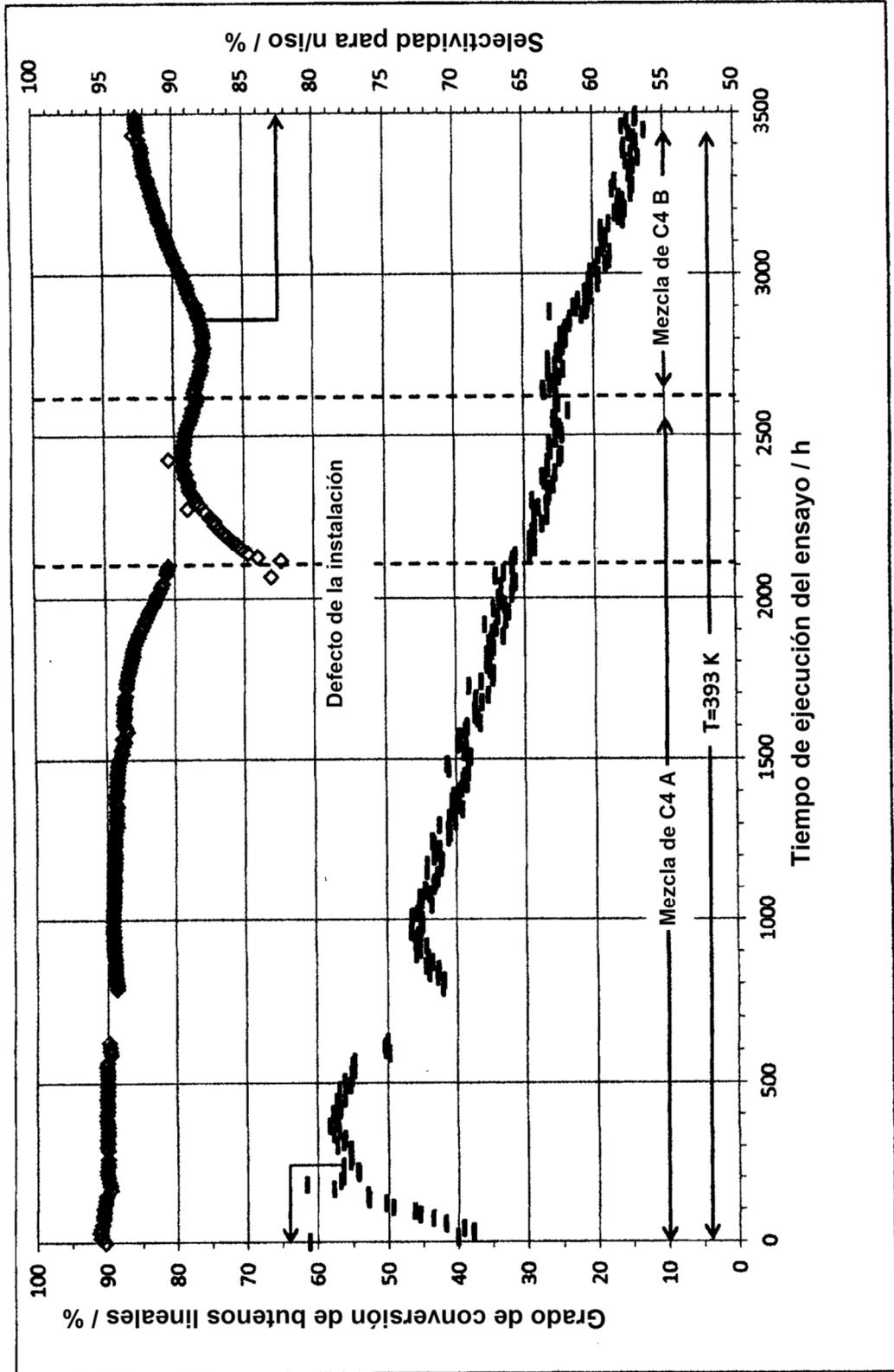


Fig. 2

Según el invento : — Conversión de Rh-(II)
 ◇ Selectividad para n/iso de Rh-(II)