

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 425**

51 Int. Cl.:

C07C 45/80 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2011 PCT/US2011/059153**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO12064586**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2011 E 11791085 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2637994**

54 Título: **Mitigación de incrustación en procedimientos de hidroformilación mediante adición de agua**

30 Prioridad:

12.11.2010 US 412983 P

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

10.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MILLER, GLENN, A.;
BRAMMER, MICHAEL, A.;
CAMPBELL, DONALD, L., JR.;
EISENSCHMID, THOMAS, C.;
LORD, ADRIAN;
RUDOLPH, JENS;
REEH, HANS-RUDIGER;
THELEN, HANS-GUNTER y
WALTER, MAXIMILIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 425 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

Mitigación de incrustación en procedimientos de hidroformilación mediante adición de agua

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a procedimientos de hidroformilación. En un aspecto, la invención se refiere a la mitigación de incrustación en procedimientos de hidroformilación mientras, en otro aspecto, la invención se refiere a la mitigación de incrustación en tales procedimientos mediante la adición de agua.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 En la hidroformilación de rodio/bifosfito catalizada de olefinas, el ligando de bifosfito se degrada lenta e inexorablemente en un número de subproductos. Algunos de estos subproductos son ácidos, y pueden retirarse poniendo en contacto la disolución de reacción con un tampón acuoso (por ejemplo, fosfato de sodio). Las sales metálicas resultantes son notoriamente solubles en agua y pueden retirarse de manera efectiva de la fase orgánica. Este procedimiento de extracción se describe en el documento WO 97/20794. El documento EP 0 357 997 A1 describe un procedimiento para mejorar la actividad catalítica de un catalizador de hidroformilación complejo de rodio-organofosfina terciaria solubilizado parcialmente desactivado, que comprende (1) mezclar en condiciones no hidroformilantes, un medio líquido que contiene dicho catalizador de complejo solubilizado parcialmente desactivado, con un reactivo orgánico, y (2) eliminar de dicho producto cualquier inhibidor de catalizador de hidroformilación formado por la etapa 1 para obtener un catalizador de hidroformilación complejo de rodio-organofosfina terciaria, que es más activo catalíticamente que dicho catalizador parcialmente desactivado.

- 20 El documento US 5.741.945 se refiere a procedimientos que comprenden hacer reaccionar uno o más reactivos en presencia de un catalizador de complejo metal-ligando organopolifosfitado y, opcionalmente, ligando organopolifosfitado libre y una cantidad de un ligando organofosforado con impedimento estérico diferente del ligando organopolifosfitado para producir uno o más productos.

- 25 A continuación del contacto con el tampón acuoso, se hace volver la fase orgánica al sistema del reactor. Aunque las dos fases son inmiscibles, puede suceder algún arrastre gradual del tampón acuoso en el reactor. Condiciones perturbadas pueden provocar también arrastre involuntario, episódico, del tampón acuoso en el procedimiento de reacción. El resultado es la formación de sales metálicas ácidas en el sistema de reacción.

- 30 Aunque las sales metálicas ácidas son solubles en agua, son escasamente solubles en la matriz orgánica. Sorprendentemente, también pueden hincharse y/o volverse pegajosas cuando el nivel de agua de la matriz orgánica es 0,1 por ciento en peso o mayor. Este material gelatinoso y pegajoso puede adherirse a superficies frías, por ejemplo, intercambiadores de calor, válvulas de control, distribuidores, etc., y, a su vez, reducir su eficacia de funcionamiento.

Sumario de la invención

- 35 La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción para la retirada de sales metálicas de un fluido de reacción de hidroformilación orgánica ("HRF") antes del regreso del HRF a una zona de reacción de un procedimiento de hidroformilación, comprendiendo el HRF un ligando organofosforado y un complejo de metal-ligando organofosforado, en el que los compuestos organofosforados que sirven como ligando del catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado y/o ligando organofosforado libre del procedimiento de hidroformilación, que también puede estar presente en dichos fluidos de producto de reacción, son compuestos o combinaciones de mono-organofosfito, di-organofosfito, tri-organofosfito y organopolifosfito y mezclas de los mismos u organofosfonitos, fosforamiditas o fluorofosfonitos, comprendiendo el procedimiento de extracción la etapa de poner en contacto el HRF con una disolución de tampón acuoso dentro de una zona de extracción de tampón del procedimiento de hidroformilación, en el que la zona de reacción se ubica aguas arriba de la zona de extracción de tampón, y el procedimiento de extracción se mejora mediante la etapa de poner en contacto el HRF fuera de la zona de extracción de tampón con agua además ("agua añadida") del agua presente en la disolución de tampón acuoso en la que el agua añadida no se tampona o en el que el agua añadida se tampona y la concentración de tampón del agua añadida es menor del 50 por ciento de la concentración de la disolución de tampón acuoso. La disolución de tampón acuoso se usa para estabilizar el ligando organofosforado contra degradación hidrolítica y el complejo de metal-ligando organofosforado contra degradación o desactivación y para retirar o reducir los productos de degradación del HRF.

- 55 En una realización, el agua añadida se pone en contacto con el HRF antes de la zona de extracción del procedimiento de hidroformilación, por ejemplo, en la zona de reacción o una zona de separación, ambas ubicadas aguas arriba de la zona de extracción. En una realización, el procedimiento de hidroformilación comprende además intercambiadores de calor, y el agua añadida se pone en contacto con el HRF aguas arriba de los intercambiadores de calor. En una realización, la concentración de tampón del agua añadida es menor del 20 por ciento de la

concentración de la disolución de tampón acuoso. En una realización, el agua añadida se tampona, pero en una concentración de no más del diez por ciento de la disolución de tampón acuoso.

Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1 es una ilustración esquemática del procedimiento de la invención que muestra las posiciones de las zonas de reacción, extracción del tampón y de separación relativas entre sí, y diversos puntos en el procedimiento para adición de agua.

10 La figura 2 es una ilustración esquemática de una realización del procedimiento de la figura 1, en la que una zona de extracción de sal está alojada en un recipiente independiente y apartado del recipiente que aloja la zona de extracción de tampón, la zona de extracción de sal colocada aguas abajo de la zona de extracción de tampón y aguas arriba de la zona de reacción.

La figura 3 es una ilustración esquemática de una realización del procedimiento de la figura 2, en la que la zona de extracción de sal y la zona de extracción de tampón están alojadas en un único recipiente, y en la que la zona de extracción de sal está aguas abajo de la zona de extracción de tampón.

Descripción detallada de la realización preferida

15 Definiciones

Todas las referencias a la tabla periódica de los elementos y a los diversos grupos dentro de la tabla son a la tabla tal como está publicada en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71^a Ed. (1990-1991), *CRC Press*, págs. 1-10. A menos que se afirme lo contrario, implícitamente a partir del contexto, o de manera habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de prueba están vigentes a la fecha de presentación de esta divulgación.

20 Los intervalos numéricos en esta divulgación son aproximados y, por tanto, pueden incluir valores fuera del intervalo a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores desde, e incluyendo los valores más bajos y más altos, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor más bajo y cualquier valor más alto. A modo de ejemplo, si una propiedad composicional, física u otra propiedad, tal como, por ejemplo, peso molecular, etc., es de 100 a 1.000, entonces todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., están expresamente enumerados. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de diez (por ejemplo, de 1 a 5), se considera normalmente que una unidad es 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se prevé específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el menor valor y el mayor valor enumerados, deben considerarse como indicados expresamente en esta divulgación. Se proporcionan intervalos numéricos en esta divulgación para, entre otras cosas, la cantidad de agua añadida o bien a la masa de reacción de hidroformilación y/o bien al producto.

35 "Hidroformilación" incluye, pero no se limita a, todos los procedimientos de hidroformilación asimétricos y no asimétricos permisibles que implican convertir uno o más compuestos olefínicos sustituidos o insustituidos, o una mezcla de reacción que comprende uno o más compuestos olefínicos sustituidos o insustituidos, en uno o más aldehídos sustituidos o insustituidos o en una mezcla de reacción que comprende uno o más aldehídos sustituidos o insustituidos.

40 "Fluido de reacción de hidroformilación" o "HRF" incluye, pero no se limita a, una mezcla de reacción que contiene una cantidad de uno cualquiera o más de los siguientes: (a) un catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado, (b) ligando organofosforado libre, (c) uno o más compuestos de ácido fosforado formados en la reacción (que puede ser homogénea o heterogénea, y estos compuestos incluyen aquellos adheridos a superficies de equipamiento de procedimiento), (d) producto de aldehído formado en la reacción, (e) reactivos no reaccionados y (f) un agente de solubilización orgánico para dicho catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado y dicho ligando organofosforado libre en el que el ligando es un ligando fosforado hidrolizable. El fluido de producto de reacción abarca, pero no se limita a, (a) el medio de reacción en una zona de reacción, (b) la corriente del medio de reacción en su camino a una zona de separación, (c) el medio de reacción en la zona de separación, (d) la corriente reciclada entre la zona de separación y la zona de reacción, (e) el medio de reacción extraído de la zona de reacción o la zona de separación para el tratamiento con una disolución de tampón acuoso, (f) el medio de reacción extraído tratado con la disolución de tampón acuoso, (g) el medio de reacción tratado retornado a la zona de reacción o la zona de separación, (h) el medio de reacción en un enfriador externo, y (i) productos de descomposición de ligando o sus sales formadas en el HRF y precipitadas o depositadas sobre las superficies del equipamiento de procedimiento.

55 "Ligandos fosforados hidrolizables" son ligandos que contienen al menos un átomo fosforado trivalente y que tiene al menos un enlace P-X, donde X es oxígeno, nitrógeno, cloro, flúor o bromuro. Ejemplos incluyen, pero no se limitan a, fosfitos, bisfosfitos, fosfonitos, bisfosfinitos, fosfinitos, fosforamiditas, bisfosforamiditas, fluorofosfitas, estructuras

de quelato que incluyen fracciones de P-X diferentes, y estructuras quelantes de estructura mixta tales como fosfino-fosfitos, fosfino-fosforamiditas y similares.

5 “Complejo” significa un compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas o átomos electrónicamente ricos capaces de tener existencia independiente con una o más moléculas o átomos electrónicamente pobres, cada uno de los cuales también es capaz de tener existencia independiente.

“Aguas arriba” significa que una zona o etapa de un procedimiento se ubica o se realiza antes de una zona o etapa de referencia, por ejemplo, la zona de reacción del procedimiento de hidroformilación se ubica antes o aguas arriba de la zona de separación que se ubica antes o aguas arriba de la zona de extracción.

10 “Aguas abajo” significa que una zona o etapa de un procedimiento se ubica o se realiza después de una zona o etapa de referencia, por ejemplo, la zona de extracción del procedimiento de hidroformilación se ubica después o aguas abajo de la zona de separación que se ubica después o aguas abajo de la zona de reacción.

Procedimiento de hidroformilación

15 Los procedimientos de hidroformilación de esta invención pueden ser asimétricos o no asimétricos, siendo los procedimientos preferidos no asimétricos, y pueden llevarse a cabo de cualquier manera continua o semicontinua y pueden implicar cualquier líquido catalizador y/u operación de reciclaje de gas deseada. Por tanto, debe quedar claro que el procedimiento de hidroformilación particular para producir tales aldehídos a partir de un compuesto olefínico insaturado, así como las condiciones de reacción y componentes del procedimiento de hidroformilación no son características críticas de esta invención.

20 Procedimientos de hidroformilación de catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado ilustrativos que pueden experimentar tal degradación hidrolítica incluyen aquellos procedimientos como los descritos, por ejemplo, en los documentos USP 4.148.830; 4.593.127; 4.769.498; 4.717.775; 4.774.361; 4.885.401; 5.264.616; 5.288.918; 5.360.938; 5.364.950; 5.491.266 y 7.196.230. Así como otros P-X que contienen especies que probablemente experimentarán degradación hidrolítica similar incluyen organofosfonitos, fosforamiditas, fluorofosfonitos y similares, tal como se describe en los documentos USP 7.009.068, WO 2008/071508 USP 5.710.344, WO 2005/042458, USP 25 7145042, USP 6.440.891, USP 7.586.010, las solicitudes de patente publicadas US 2009/0171121 y 2009/0299099 y USP 6.265.620. Estas especies generarán una variedad de productos de degradación ácidos y/o polares que pueden extraerse mediante el uso de la tecnología de extractor enseñada en el documento USP 5.744.649 y 5.741.944. Por consiguiente, las técnicas de procesamiento de hidroformilación de esta invención pueden corresponderse a cualquier técnica de procesamiento conocida. Procedimientos preferidos son aquellos que 30 implican procedimientos de hidroformilación de reciclaje de líquido catalizador.

En general, tales procedimientos de hidroformilación de reciclaje de líquido catalizador implican la producción de aldehídos mediante la reacción de un compuesto olefínico insaturado con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado en un medio líquido que también 35 contiene un disolvente orgánico para el catalizador y el ligando. También está presente ligando organofosforado libre, preferiblemente, en el medio de reacción de hidroformilación líquido. Por “ligando organofosforado libre” se entiende un ligando organofosforado que no está complejado con (ligado a o unido a) el metal, por ejemplo, átomo de metal, del catalizador de complejo. El procedimiento de reciclaje generalmente implica extraer una porción del medio de reacción líquido que contiene el catalizador y el producto de aldehído del reactor de hidroformilación (es decir, la zona de reacción), o bien continuamente o bien intermitentemente, y recuperar el producto de aldehído del mismo mediante el uso de una membrana compuesta tal como se da a conocer en el documento USP 5.430.194, la 40 fase de separación tal como se da a conocer en los documentos USP 5.932.772 y 5.952.530, o mediante el método más convencional y preferido de destilar el mismo (es decir, separación por vaporización) en una o más etapas a presión normal, reducida o elevada, según sea apropiado, en una zona de destilación separada, conteniendo el catalizador de metal no volatilizado residuo que se recicla a la zona de reacción, tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento USP 5.288.918. La condensación de los materiales volatilizados, y la separación y recuperación adicional de los mismos, por ejemplo, mediante destilación adicional, puede realizarse de cualquier manera convencional, el producto de aldehído sin tratar puede pasarse para purificación adicional y separación de isómeros, si se desea, y cualesquier reactivo recuperado, por ejemplo, material de partida olefínico y gas de síntesis, pueden reciclarse de cualquier manera deseada a la zona de hidroformilación (reactor). El catalizador metálico 45 recuperado que contiene residuo de tal separación por membrana o catalizador metálico no volatilizado recuperado que contiene residuo de tal separación por vaporización puede reciclarse, a la zona de hidroformilación (reactor) de cualquier manera deseada.

50 En una realización preferida, los fluidos de producto de reacción de hidroformilación incluyen cualquier fluido derivado de cualquier procedimiento de hidroformilación correspondiente que contiene al menos alguna cantidad de cuatro componentes principales diferentes, es decir, el producto de aldehído, un catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado, ligando organofosforado libre y un agente de solubilización orgánico para dicho catalizador y dicho ligando libre, correspondiendo dichos componentes a aquellos empleados y/o producidos mediante el procedimiento de hidroformilación de donde puede derivarse la material de partida de mezcla de reacción de hidroformilación. Las composiciones de mezcla de reacción de hidroformilación que pueden emplearse en el 55

presente documento pueden, y normalmente contendrán, cantidades menores de componentes adicionales tales como aquellos que se habrían empleado deliberadamente o bien en el procedimiento de hidroformilación o bien formados *in situ* durante dicho procedimiento. Ejemplos de dichos componentes que también pueden estar presentes incluyen material de partida de olefina no reaccionada, monóxido de carbono y gases de hidrógeno, y productos tipo formados *in situ*, tales como hidrocarburos saturados y/u olefinas isomerizadas no reaccionadas que corresponden a aquellos materiales de partida de olefina y/o productos de degradación ligandos y aductos de los mismos, y subproductos de condensación de aldehído líquido de alto punto de ebullición, así como otros materiales tipo codisolventes inertes o aditivos de hidrocarburo, si se emplean.

Catalizadores de complejo metal-ligando organofosforado ilustrativos empleables en tales reacciones de hidroformilación abarcados por esta invención, así como métodos para su preparación son bien conocidos en la técnica e incluyen aquellos dados a conocer en las patentes anteriormente mencionadas. En general, tales catalizadores pueden ser preformados o formados *in situ* tal y como se describe en tales referencias, y consisten esencialmente en metal en combinación compleja con un ligando organofosforado. También puede estar presente monóxido de carbono y complejarse con el metal en las especies activas. Las especies activas también pueden contener hidrógeno directamente unido al metal.

El catalizador útil en el procedimiento de hidroformilación incluye un catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado que puede ser ópticamente activo o ópticamente inactivo. Los metales permitidos que constituyen el complejo de metal-ligando organofosforados incluyen metales del grupo 7, 8, 9 y 10 seleccionados de rodio (Rh), cobalto (Co), iridio (Ir), rutenio (Ru), hierro (Fe), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), osmio (Os) y renio (Re) siendo los metales preferidos rodio, cobalto, iridio y rutenio, más preferiblemente rodio, cobalto y rutenio, especialmente rodio. Mezclas de metales de los grupos 7, 8, 9 y 10 también pueden usarse en esta invención. Los ligandos de organofosfito permitidos que constituyen los complejos metal-organofosforado ligando y ligando organofosforado libre incluyen mono-, di-, tri- poliorganofosfonitos y mayores, poliorganofosforamidas, poliorganofosfinitos, poliorganofosfonitos, poliorganofluorofosfitas y similares. Pueden emplearse mezclas de tales ligandos si se desea en el catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado y/o ligando libre y tales mezclas pueden ser la misma o diferente. La práctica exitosa de esta invención no depende y no se basa en la estructura exacta de las especies complejas de metal-organofosforado ligando, que pueden estar presentes en sus formas de nuclearidad mononuclear, binuclear y/o mayores. De hecho, no se conoce la estructura exacta. Las especies catalíticas pueden, en su forma más sencilla, consistir esencialmente en el metal en combinación compleja con el ligando organofosforado y monóxido de carbono y/o hidrógeno, cuando se usan.

Los ligandos organofosforados que pueden emplearse en la práctica de esta invención pueden poseer al menos un enlace P-X y uno o más átomos donadores de fósforo, teniendo cada uno un par de electrones disponible o no compartido, cada uno que es capaz de formar un enlace covalente coordinado independientemente o posiblemente de forma concertada (por ejemplo, mediante quelación) con el metal. También puede estar presente monóxido de carbono (que también está adecuadamente clasificado como un ligando) y complejarse con el metal. La última composición del catalizador de complejo puede contener también un ligando adicional, por ejemplo, hidrógeno o un anión que satisface los sitios de coordinación o carga nuclear del metal. Ligandos adicionales ilustrativos incluyen, por ejemplo, halógeno (Cl, Br, I), alquilo, arilo, arilo sustituido, acilo, CF_3 , C_2F_5 , CN, $(R)_2 PO$ y $RP(O)(OH)O$ (donde cada R es la misma o diferente y es un radical de hidrocarburo sustituido o insustituido, por ejemplo, el alquilo o arilo), acetato, acetilacetato, SO_4 , PF_4 , PF_6 , NO_2 , NO_3 , CH_3 , $CH_2=CHCH_2$, $CH_3CH=CHCH_2$, C_6H_5CN , CH_3CN , NH_3 , piridina, $(C_2H_5)_3N$, mono-olefinas, di-olefinas y tri-olefinas, tetrahidrofurano, y similares. Las especies complejas están preferiblemente libres de cualquier ligando orgánico adicional o anión que pueda contaminar el catalizador o que tenga un efecto adverso inapropiado sobre el rendimiento del catalizador. En las reacciones de hidroformilación catalizadas de complejo de metal-ligando organofosforado, preferiblemente los catalizadores activos están libres de azufre directamente unido al metal, aunque puede no ser absolutamente necesario.

El número de sitios de coordinación disponibles en tales metales se conoce bien en la técnica. Por tanto, las especies catalíticas pueden comprender una mezcla de catalizador de complejo, en sus formas de nuclearidad monoméricas, diméricas o superiores, que están caracterizadas preferiblemente por al menos una molécula que contiene organofósforo complejada por una molécula de metal, por ejemplo, rodio. Por ejemplo, las especies catalíticas de los catalizadores preferidos empleados en una reacción de hidroformilación pueden complejarse con monóxido de carbono e hidrógeno además de los ligandos organofosforados en vista del monóxido de carbono y el gas de hidrógeno empleados por la reacción de hidroformilación. El procedimiento de esta invención también puede emplear catalizadores de complejo de hidroformilación que tienen centros de múltiples metales.

Los compuestos organofosforados que pueden servir como ligando del catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado y/o ligando libre de los procedimientos de hidroformilación y fluidos de producto de reacción de esta invención pueden ser del tipo aquiral (ópticamente inactivo) o quiral (ópticamente activo) y son bien conocidos en la técnica. Se prefieren los organofosfitos aquirales.

Entre los compuestos organofosforados que pueden servir como ligando del catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado de esta invención y/o cualquier ligando organofosforado libre del procedimiento de hidroformilación que también puede estar presente en dichos fluidos de producto de reacción son compuestos o combinaciones de mono-organofosfito, di-organofosfito, tri-organofosfito y organopolifosfito y mezclas de los

mismos. Tales ligandos organofosfito empleables en esta invención y/o métodos para su preparación son bien conocidos en la técnica, y se describen ligandos representativos en, entre otras referencias, el documento USP 5.741.944. Asimismo, otras especies que contienen P-X tales como organofosfonitos, fosforamidas, fluorofosfonitos, y similares se preparan fácilmente como se describe en las patentes mencionadas anteriormente.

5 Como se ha señalado anteriormente, los catalizadores de complejo metal-ligando organofosforado empleables en esta invención pueden formarse mediante métodos conocidos en la técnica. Los catalizadores de complejo metal-ligando organofosforado pueden estar en forma homogénea o heterogénea. Por ejemplo, catalizadores ligando hidrido-carbonilo-organofosforado rodio preformados pueden prepararse e introducirse en la mezcla de reacción de un procedimiento de hidroformilación. Más preferiblemente, los catalizadores de complejo ligando rodio-organofosforado pueden derivarse de un precursor de catalizador de rodio que puede introducirse en el medio de reacción para la formación *in situ* del catalizador activo. Por ejemplo, precursores de catalizador de rodio tales como acetilacetato de dicarbonilo de rodio, Rh_2O_3 , $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh(NO_3)_3$ y similares, pueden introducirse en la mezcla de reacción junto con el ligando organofosforado para la formación *in situ* del catalizador activo. En una realización preferida de esta invención, se emplea acetilacetato de dicarbonilo de rodio como precursor de rodio y se hace reaccionar en presencia de un disolvente con el ligando organofosforado para formar un precursor de complejo rodio- ligando organofosforado catalítico que se introduce en el reactor junto con exceso de ligando organofosforado (libre) para la formación *in situ* del catalizador activo. En cualquier caso, para el fin de esta invención, monóxido de carbono, hidrógeno y compuesto organofosforado son todos ligandos que son capaces de complejarse con el metal y que un catalizador metal- ligando organofosforado activo está presente en la mezcla de reacción en las condiciones usadas en la reacción de hidroformilación.

Además del catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado, también puede estar presente en el medio de la reacción de hidroformilación ligando organofosforado libre (es decir, ligando que no está complejado con el metal). El ligando organofosforado libre puede corresponder a cualquier de los ligandos organofosforados definidos anteriormente, comentados anteriormente como empleables en el presente documento. Preferiblemente el ligando organofosforado libre es el mismo que el ligando organofosforado del catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado empleado. Sin embargo, tales ligandos no necesitan ser los mismos en cualquier procedimiento dado. El procedimiento de hidroformilación de esta invención puede suponer desde 0,1 moles o menos, hasta 100 moles o más, de ligando organofosforado libre por mol de metal en el medio de reacción de hidroformilación. Preferiblemente, el procedimiento de hidroformilación de esta invención se lleva a cabo en presencia de desde 1 hasta 50 moles de ligando organofosforado, y más preferiblemente para organopolifosforoso desde 1,1 hasta 4 moles de ligando organopolifosforoso, por mol de metal presente en el medio de reacción; siendo dichas cantidades de ligando organofosforado la suma de ambas cantidades de ligando organofosfito que está unido (complejado) al metal presente y la cantidad de ligando organofosforado (no complejado) presente libre. Puesto que es más preferible producir aldehídos ópticamente inactivos mediante hidroformilación de olefinas aquirales, los ligandos organofosforados más preferidos son ligandos organofosforados de tipo aquiral. Por supuesto, si se desea, ligandos organofosforados constitutivos o adicionales pueden suministrarse al medio de reacción del procedimiento de hidroformilación en cualquier momento y de cualquier manera adecuada, por ejemplo, para mantener un nivel predeterminado de ligando libre en el medio de reacción.

El catalizador de hidroformilación puede estar en forma heterogénea durante la reacción y/o durante la separación del producto. Tales catalizadores son particularmente ventajosos en la hidroformilación de olefinas para producir aldehídos de alto punto de ebullición o térmicamente sensibles, de modo que el catalizador puede separarse de los productos mediante filtración o decantación a bajas temperaturas. Por ejemplo, el catalizador de rodio puede unirse a un soporte de modo que el catalizador conserva su forma sólida tanto durante las etapas de hidroformilación como de separación, o es soluble en un medio de reacción líquido a altas temperaturas y después se precipita en refrigeración.

Los reactivos de material de partida insaturados olefínicos sustituidos o no sustituidos que pueden emplearse en los procedimientos de hidroformilación de esta invención incluyen tanto compuestos olefínicos insaturados ópticamente activos (proquirales y quirales) y ópticamente inactivos (aquirales) que contienen de 2 a 40, preferiblemente de 3 a 20, átomos de carbono. Tales compuestos olefínicos insaturados pueden estar terminal o internamente insaturados y ser de cadena lineal, cadena ramificada o estructuras cíclicas, así como mezclas de olefina, tales como las obtenidas de la oligomerización de propeno, buteno, isobuteno, etc. (tal como el denominado propileno dimérico, trimérico o tetramérico y similares, como se da a conocer, por ejemplo, en los documentos USP 4.518.809 y 4.528.403). Además, tales compuestos de olefina pueden contener además uno o más grupos insaturados etilénicos y, por supuesto, pueden emplearse mezclas de dos o más compuestos olefínicos insaturados diferentes como el material de hidroformilación de partida, si se desea. Por ejemplo, olefinas alfa comerciales que contienen cuatro o más átomos de carbono pueden contener menores cantidades de olefinas internas correspondientes y/o su hidrocarburo saturado correspondiente y tales olefinas comerciales no necesitan necesariamente purificarse a partir de las mismas previamente a ser hidroformiladas. Mezclas de materiales de partida olefínicos ilustrativos que pueden emplearse en las reacciones de hidroformilación incluyen, por ejemplo, butenos mezclados, por ejemplo, refinado I, II y III que comprenden generalmente mezclas de C_4 tales como 1-buteno, *cis/trans*-2-buteno e isobuteno, y alcanos tales como butano e isobutano. Adicionalmente, dichos compuestos olefínicos insaturados y los correspondientes productos de aldehído derivados de los mismos pueden contener también uno o más grupos o

sustituyentes que no afectan adversamente en exceso al procedimiento de hidroformilación o al procedimiento de esta invención tal como se describe, por ejemplo, en los documentos USP 3.527.809, 4.769.498 y similares.

5 Olefinas alfa e internas ilustrativas incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 2-buteno, 2-metilpropeno (isobutileno), 2-metilbuteno, 2-penteno, 2-hexeno, 3-hexano, 2-hepteno, 2-octeno, ciclohexeno, dímeros de propileno, trímeros de propileno, tetrámeros de propileno, butadieno, piperileno, isopreno, 2-etil-1-hexeno, estireno, 4-metilestireno, 4-isopropilestireno, 4-tert-butilestireno, alfa-metilestireno, 4-tert-butil-alpha-metilestireno, 1,3-diisopropenilbenceno, 3-fenil-1-propeno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, 3-ciclohexil-1-buteno, y similares, así como 1,3-dienos, butadieno, alquenoatos de alquilo, por ejemplo, pentenoato de metilo, alcanosatos de alqueno, éteres de alquilo de alqueno, alquenoles, por ejemplo, pentenoles, alquenoales, por ejemplo, pentenales, y similares, tales como alcohol de alilo, butirato de alilo, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, acetato de vinilo, acetato de alilo, acetato 3-butenilo, propionato de vinilo, propionato de alilo, metacrilato de metilo, éter de etilo de vinilo, éter de metilo de vinilo, éter de etilo de alilo, n-propil-7-octenoato, 3-butenenitrilo, 5-hexenamida, eugenol, iso-eugenol, safrol, iso-safrol, anetol, 4-allilanol, indeno, 15 limoneno, beta-pineno, dicitlopentadieno, ciclo-octadieno, camfeno, linalool, tetrahidrobencaldehído, cianociclohexeno y similares.

Las condiciones de reacción de los procedimientos de hidroformilación abarcados por esta invención pueden incluir cualquier tipo adecuado de condiciones de hidroformilación empleadas hasta este momento para producir aldehídos ópticamente activos y/o ópticamente inactivos. Por ejemplo, la presión de gas total de compuesto de partida de olefina, monóxido de carbono e hidrógeno, del procedimiento de hidroformilación puede oscilar desde 1 hasta 10.000 psia. En general, sin embargo, se prefiere que el procedimiento se haga funcionar a una presión de gas total de compuesto de partida de olefina, monóxido de carbono e hidrógeno menor de 2000 psia y más preferiblemente menor de 500 psia. La presión mínima total está limitada, predominantemente, por la cantidad de reactivos necesaria para obtener una tasa de reacción deseado. Más específicamente, la presión parcial de monóxido de carbono del procedimiento de hidroformilación de esta invención es preferiblemente desde 1 hasta 1000 psia, y más preferiblemente desde 3 hasta 800 psia, mientras que la presión parcial de hidrógeno es preferiblemente 5 a 500 psia y más preferiblemente desde 10 hasta 300 psia. En general, la relación molar H₂:CO de hidrógeno gaseoso con respecto a monóxido de carbono puede oscilar desde 1:10 hasta 100:1 o más, siendo lo más preferido una relación molar de desde 1:10 hasta 10:1 de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono. Además, el procedimiento de hidroformilación puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción de desde -25°C hasta 200°C. En general, las temperaturas de reacción de hidroformilación de 50°C a 120°C se prefieren para todos los tipos de material de partida olefínicos. Por supuesto, se prefieren productos de aldehído ópticamente inactivos, se emplean materiales de partida de olefina de tipo aciral y ligandos organofosforados, y cuando se prefieren productos de aldehído ópticamente activos se emplean materiales de partida de olefina de tipo quiral o proquiral y ligandos organofosforados. Por supuesto, las condiciones de reacción de hidroformilación empleadas se registrarán por el tipo de producto de aldehído deseado.

Los procedimientos de hidroformilación abarcados por esta invención también se realizan en presencia de un disolvente orgánico para el catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado y ligando organofosforado libre. El disolvente también puede contener agua. Dependiendo del catalizador y reactivos empleados particulares, disolventes orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes, alcanos, alquenos, alquinos, éteres, aldehídos, subproductos de condensación de aldehído a alto punto de ebullición, quetonas, ésteres, amidas, aminas terciarias, de cadena cerrada y similares. Cualquier disolvente adecuado que no interfiera adversamente de forma excesiva con la reacción de hidroformilación deseada puede emplearse y tales disolventes pueden incluir aquellos dados a conocer con anterioridad normalmente empleados en reacciones de hidroformilación catalizadas de metal conocidas. Pueden emplearse mezclas de uno o más disolventes diferentes si se desea. En general, con respecto a la producción de aldehídos acirales (ópticamente inactivos), es preferible emplear compuestos de aldehído que se corresponden con los productos de aldehído que se desean producir y/o subproductos de condensación de líquido de aldehído de punto de ebullición mayor como principales disolventes orgánicos como es habitual en la técnica. Dichos subproductos de condensación de aldehído también pueden preformarse si se desea y usarse como corresponde. Disolventes preferidos ilustrativos que pueden emplearse en la producción de aldehídos incluyen quetonas (por ejemplo, acetona y metiletilo quetona), ésteres (por ejemplo, etilo acetato, di-2-etilhexilo ftalato, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol monoisobutirato), hidrocarburos (por ejemplo, tolueno), nitrohidrocarburos (por ejemplo, nitrobenceno), y éteres (por ejemplo, tetrahidrofurano (THF) y sulfolano). Se dan a conocer disolventes adecuados en el documento USP 5.312.996. La cantidad de disolvente empleada no es crítica y solo se necesita la cantidad suficiente para solubilizar el catalizador y el ligando libre de la mezcla de reacción de hidroformilación a tratar. En general, la cantidad de disolvente puede oscilar desde el 5 por ciento en peso hasta el 99 por ciento en peso o más, basado en el peso total del material de partida de la mezcla de reacción de hidroformilación.

El procedimiento de hidroformilación de esta invención puede llevarse a cabo de modo continuo o discontinuo, pero normalmente se lleva a cabo en un modo continuo. En general, procedimientos de hidroformilación continuos son bien conocidos en la técnica y pueden implicar: (a) hidroformilar el/los material(es) de partida olefínico(s) con monóxido de carbono e hidrógeno en una mezcla de reacción homogénea líquida que comprende un disolvente, el catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado, y ligando organofosforado libre; (b) mantener la temperatura de reacción y condiciones de presión favorables para la hidroformilación del/de los material(es) de

partida olefínico(s); (c) suministrar cantidades de composición del/de los material(es) de partida olefínico(s), monóxido de carbono e hidrógeno al medio de reacción a medida que aquellos reactivos se gasten; (d) recuperar el/los producto(s) de hidroformilación de aldehído deseado(s) de cualquier manera deseada, y (e) devolver el catalizador a la zona de reacción. El procedimiento continuo puede llevarse a cabo en un modo de paso único, es decir, en el que una mezcla vaporosa que comprende material(es) de partida olefínico(s) no reaccionado(s) y producto de aldehído vaporizado se retira de la mezcla de reacción líquida desde donde el producto de aldehído se recupera y se constituyen material(es) de partida olefínico(s) de composición, se suministran monóxido de carbono e hidrógeno al medio de reacción líquido para el siguiente paso único sin reciclar intencionadamente el/los material(es) de partida olefínico(s) no reaccionado(s). Alternativamente, el procedimiento puede reciclar intencionadamente olefina no reaccionada de regreso a la zona de reacción. Tales tipos de procedimiento de reciclaje son bien conocidos en la técnica y pueden implicar el reciclaje del líquido de líquido catalizador de complejo de metal-organofosforado separado del/de los producto(s) de reacción de aldehído deseado(s), tal como se da a conocer, por ejemplo, en el documento USP 4.148.830 o un procedimiento de reciclaje de gas tal como se describe, por ejemplo, en el documento USP 4.247.486, así como una combinación de un procedimiento de reciclaje tanto de líquido como de gas, si se desea. El procedimiento de hidroformilación más preferido de esta invención comprende un procedimiento de reciclaje de catalizador líquido continuo. Procedimientos de reciclaje de catalizador líquido adecuados se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos USP 4.668.651; 4.774.361; 5.102.505 y 5.110.990.

En una realización de esta invención, las mezclas de producto de aldehído pueden separarse de los otros componentes de las mezclas de reacción sin tratar en las que las mezclas de aldehído se producen mediante cualquier método adecuado. Métodos de separación adecuados incluyen, por ejemplo, extracción de disolvente, cristalización, destilación, vaporización, evaporación de película renovada, evaporación de película descendente, separación de fases, filtración y similares. Los productos de aldehído pueden retirarse de la mezcla de reacción sin tratar puesto que se forman mediante el uso de agentes de atrapamiento, como se describe en el documento WO 88/08835. Un método para separar las mezclas de aldehído de otros componentes de la mezcla de reacción sin tratar es mediante separación por membrana. Tal separación por membrana puede conseguirse como se expone en el documento USP 5.430.194. Un método preferido es vaporización a presión reducida, normal o elevada.

La descomposición hidrolítica y desactivación de catalizador de rodio pueden prevenirse o disminuirse tratando al menos una porción del fluido de producto de reacción derivado del procedimiento de hidroformilación y que también contiene compuestos de ácido fosforado formados durante el procedimiento de hidroformilación con una disolución de tampón acuoso en una zona de extracción suficiente para neutralizar y retirar al menos alguna cantidad de los compuestos de ácido fosforado del fluido de producto de reacción.

Tras el contacto con el tampón acuoso, la fase orgánica se devuelve al sistema del reactor. Aunque las dos fases son inmiscibles, puede ocurrir algún arrastre gradual de tampón acuoso en el reactor. Algún tampón, productos de degradación de ligandos y/o sales de los mismos pueden disolverse en la fase orgánica. Condiciones perturbadas pueden causar también arrastre involuntario, episódico, de tampón acuoso en el procedimiento de reacción. El resultado es la formación de sales metálicas ácidas en el sistema de reacción a partir de la reacción de los tampones con productos de degradación de ligandos ácidos. Estas sales metálicas ácidas son normalmente sales de sodio o potasio (no de rodio) del correspondiente ácido conjugado, por ejemplo, fosfato de sodio. Estas sales pueden volverse insolubles o bien debido a una reducción en el contenido de agua en la matriz, menor polaridad de la matriz debido a creciente contenido de producto de olefina o aldehído, o bien a cambios en contraiones (por ejemplo, fosfato que intercambia con fosfonato). La forma física (por ejemplo, de cristal o amorfa) puede cambiar también debido a la formación de hidrato que cambia el carácter de los sólidos suspendidos haciendo que los mismos se vuelvan menos móviles (tamaño más grande, gelatinosos, etc.) y con mayor tendencia a incrustar puntos de temperatura más baja en el sistema tales como enfriadores y tuberías.

Las cantidades residuales del producto de aldehído formarán el correspondiente ácido debido a la oxidación gradual. La introducción de sales metálicas ácidas o tampón en el reactor puede provocar que estos ácidos residuales formen sales metálicas ácidas adicionales, que pueden complicar cuestiones de solubilidad.

De forma similar, en aquellos sistemas donde se añaden aminas, estas sales ácidas de aminas o sales ácidas de amonio pueden también precipitar y causar incrustación. Estas sales de amonio pueden volverse insolubles debido o bien a una reducción en el contenido de agua en la matriz o bien a cambios en contraiones (por ejemplo, fosfato que intercambia con fosfonato). Ejemplos de aditivos de amina incluyen imidazoles, pirazoles, indazoles, 1,2-diazinas, 1,3,5-triazoles, bencimidazoles y piperidinas tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Otras especies polares pueden contribuir también a la incrustación, algunas de las cuales podrían no considerarse formalmente sales. Ejemplos incluyen ácidos fosfónicos de aldehído, tales como ácido hidroxibutilfosfónico (HBPA), ácido hidroxipentilfosfónico (HPPA), ácido fosforado (H_3PO_3), y ácido fosfórico (H_3PO_4), y sales de los mismos. Otros ejemplos incluyen fragmentos de ligando fosforado hidrolizables tales como pirroles, aminas, halidos, ésteres y alcoholes tales como fenoles y bisfenoles (por ejemplo, a partir de ligandos de fosfito y fosfina) y especies derivadas de hidrólisis de aldehídos pesados en ácidos pesados (y sus sales), y similares.

Los tampones acuosos empleados en el documento USP 5.741.944 son generalmente sales de ácidos débiles o bases, pero son habitualmente sales metálicas del grupo 1 o 2 (Na, K, Ca, etc.) de ácidos débiles. En algunos casos donde se usan aminas, las mismas generan sales iónicas (sales de amonio) cuando neutralizan las impurezas

ácidas. Aunque las sales metálicas ácidas y/o de amonio son solubles en agua, son escasamente solubles en la matriz orgánica del reactor. Pequeños cambios en la concentración de agua o composición de la matriz orgánica pueden provocar cambios en la solubilidad de las sales. Por ejemplo, como el alimentador de olefina contiene más alcano saturado u olefinas internas menos reactivas (por ejemplo, 2-buteno), la cantidad de hidrocarburos puede

- 5 aumentar y puede disminuir la polaridad de la fase orgánica. Cambiar el flujo de catalizador a través de la zona de extracción (durante alteraciones, mantenimiento, etc.) puede cambiar la cantidad de agua que se disuelve en la capa de catalizador que resulta en cambios en la concentración de agua en la matriz orgánica en los reactores. La acumulación de aldehídos pesados no polares puede cambiar también la matriz orgánica y su capacidad para mantener sales en disolución.
- 10 Generalmente hablando, la cantidad de agua en la zona de reacción está determinada por varios factores que incluyen, pero no se limitan a, el contenido de agua de los alimentadores, condiciones y modo de separación de producto, y la solubilidad de agua en el fluido de reacción en la zona de extracción. La adición directa de agua al HRF puede permitir mayores concentraciones de agua disuelta en el HRF que las descritas en el documento USP 5.744.649. Mientras que la patente '649 enseña la adición de una disolución de tampón a la zona de reacción que
- 15 aumentaría también el agua, esto también aumenta la concentración de sal en el fluido de reacción que es contraproducente en la disolución y la retirada de sales. La solubilidad se describe normalmente como el producto de solubilidad que es el producto de las veces de [catión] con respecto al [anión], en el que el [catión] es la concentración de metal y el [anión] es la concentración del anión de ácido débil conjugado a partir de la impureza de degradación fosforosa o tampón (normalmente, ácido fosforado o ácido de fosfonio de alquilo ácido). Puesto que
- 20 añadir tampón aumenta la concentración de cationes, añadir agua tamponada reduce la solubilidad de todas las sales metálicas disueltas, incluido el elemento de incrustación. Esto también puede provocar que el propio tampón se precipite, haciendo el problema de incrustación incluso peor.

- Cuando la concentración de agua en el fluido de reacción es baja (por ejemplo, menos del 0,1 % en peso de agua), las sales metálicas de ácido se comportan bien, es decir, son sólidos suspendidos de los que no se espera que se incrusten. Sorprendentemente, a medida que aumenta el nivel de agua, las sales metálicas de ácido se vuelven
- 25 geles voluminosos y sólidos pegajosos que pueden aferrarse a superficies frías y provocar incrustación de intercambiadores de calor.

- Sorprendentemente, se ha descubierto que niveles moderadamente más altos de agua no tamponada disolverán el material depositado y mitigarán la incrustación. Además, esta adición de agua no acelera de manera apreciable la hidrólisis de ligando o tiene impactan negativamente sobre el rendimiento global del sistema. El material depositado que se disuelve ahora, se retira mediante el extractor, por tanto, se mitiga el problema de la incrustación. Sin estar
- 30 ligado a la teoría, se hipotetiza que, ya que los elementos de incrustación ya se han neutralizado, no actúan como ácidos fuertes y no participan en la descomposición catalizada por ácido autocatalítica de los ligandos fosforados hidrolizables. Aunque los niveles de agua pueden ser mayores que aquellos utilizados previamente, no se observa hidrólisis de ligando fosforado hidrolizable significativa. Esto es, en contraste con el documento USP 5.741.944, donde los sólidos son ácidos fuertes y puede ser indeseable disolver los mismos y aumentar su concentración en la disolución. Mientras que el documento USP 5.744.649 añade agua al sistema, esto es para el control de acidez, que no sucede en la presente invención (el control de acidez ya ha sucedido antes de la adición de agua). El documento
- 35 USP 5.744.649 también enseña que el agua debe producir una capa separada que no se necesita en la presente invención.

- La adición de agua puede suceder en cualquier ubicación dentro del sistema de reacción fuera de la zona de extracción acuosa. Esto incluiría los reactores, intercambiadores de calor, zona de separación de productos (separadores de membrana, vaporizadores, etc.), o alimentadores. Aunque se añade agua, el procedimiento es esencialmente "no acuoso" porque el agua presente en el medio de reacción no está presente en una cantidad
- 40 suficiente para provocar o bien la reacción particular o bien que se considere dicho medio como que abarca una capa o fase de agua o acuosa separada significativa además de la fase orgánica.

- Cuando se emplea un extractor de contracorriente tal como en el documento USP 5.741.944, añadir otra zona de extracción aguas abajo de la zona de extracción del tampón acuoso, que contiene agua solamente, es otro ejemplo de la invención actual. En esta realización, el fluido de reacción orgánico creciente atraviesa una capa de agua y,
- 45 así, cualquiera de las sales incrustadas o disueltas se retiran antes del regreso del fluido de reacción orgánico a la zona de reacción. Esta zona de extracción de agua puede ser una unidad separada o una zona separada dentro de un extractor de contracorriente (un extractor de zona dual) en el que en la zona inferior está principalmente una zona de extracción de tampón (retirada de ácidos) y la zona superior es una zona de depuración de sales.

- El agua añadida en la presente invención puede contener tampón para mantener el pH durante el almacenamiento, etc. pero no debe ser más del 50, preferiblemente no más del 20 e incluso más preferiblemente del 10, por ciento de la concentración del tampón usado en la etapa de extracción. Por razones de solubilidad, se prefiere que el tampón diluido en el agua añadida no sea el mismo ion del tampón principal (por ejemplo, el tampón del agua añadida es una sal de carbonato de potasio y el tampón usado en la zona de extracción es una sal de fosfato de sodio). La cantidad de agua añadida introducida en el HRF puede variar, pero es normalmente del 0,1, o 0,2, o 0,3 o 0,4 o 0,5
- 50 o más por ciento basado en el peso del HRF. La cantidad máxima de agua añadida que puede introducirse en el procedimiento es normalmente una función de consideraciones prácticas tales como costes, rendimientos

decrecientes, facilidad de operación, etc., pero normalmente la cantidad máxima de agua añadida que se pone en contacto con el HRF no supera el 5, o 4, o 3, o 2, o 1 por ciento basado en el peso del HRF.

La figura 1 ilustra una realización de un procedimiento de hidroformilación y las diversas ubicaciones en las que puede introducirse agua añadida. El procedimiento comprende una zona 1 de reacción (normalmente contenida o alojada en una o más columnas o reactores de tanque de agitación continua) en la que olefina y gas de síntesis se ponen en contacto en condiciones de hidroformilación para producir un producto de reacción de hidroformilación en un fluido de reacción de hidroformilación. El HRF se transfiere a través de un conducto 2, por ejemplo una tubería, a la zona 3 de separación (también alojada normalmente en una columna) en la que el producto, por ejemplo, aldehídos, son recuperados, determinados subproductos extraídos, y catalizadores y materiales de partida no reaccionados ("HRF de reciclaje") se reciclan de regreso a la zona 1 de reacción por medio de conductos 4, 4b y 7. Algo del HRF de reciclaje en el conducto 4 se extrae y pasa a través del conducto 4a a la zona 5 de extracción de tampón en la que se pone en contacto con disolución de tampón acuoso. La zona 5 de extracción de tampón normalmente se aloja en una columna con el HRF de reciclaje que pasa hacia arriba a través de la columna y la disolución de tampón acuoso que pasa hacia abajo a través de la columna en una manera a contracorriente. El exceso de tampón sale de la zona 5 de extracción de tampón a través de la parte inferior de la columna, y el HRF de reciclaje tamponado sale de la zona 5 de extracción de tampón a través de la parte superior de la columna, a través del conducto 6, en el conducto 7 y de regreso a la zona 1 de reacción. La parte del HRF de reciclaje que no ha pasado a través de la zona 5 de extracción de tampón pasa no tamponado a través del conducto 4b, al conducto 7 en el que se mezcla con HRF de reciclaje tamponado de la zona 5 de extracción de tampón, y de regreso a la zona 1 de reacción. El agua añadida de esta invención puede introducirse en el procedimiento en cualquier punto fuera de la zona 5 de extracción de tampón, es decir, en la zona 1 de reacción, la zona 3 de separación, y/o cualquiera de los conductos 2, 4, 4a, 4b, 6 y/o 7.

La figura 2 ilustra una variación en la realización de la figura 1 en la que la zona 8 de extracción de sal se ubica por encima y aguas abajo de la zona 5 de extracción. En esta variación, HRF de reciclaje tamponado sale de la parte superior de la columna que aloja la zona 5 de extracción de tampón a la zona 8 de extracción de sal (en esta realización, alojada en una columna separada y aparte de la columna que aloja la zona 5 de extracción de tampón). El HRF de reciclaje tamponado pasa hacia arriba a través de la columna que aloja la zona 8 de extracción de sal haciendo contacto con el agua añadida que pasa por debajo a través de la columna de manera a contracorriente. El agua en exceso se retira de la parte inferior de la columna que aloja la zona 8 de separación de sal. Como se muestra en la figura 2, el agua añadida puede introducirse también en el procedimiento en los mismos puntos como se muestra en la figura 1 aunque con la introducción del agua añadida a la zona 8 de separación de sal, cualquier adición de agua añadida adicional normalmente es innecesaria para obtener los beneficios de esta invención.

La figura 3 ilustra una variación en la realización ilustrada en la figura 2, es decir, que aloja la zona 8 de extracción de sal ubicada dentro del mismo recipiente (por ejemplo, una columna) que aloja la zona 5 de extracción de tampón. En esta realización, la zona de extracción de sal aún está ubicada por encima y aguas abajo de la zona 5 de extracción de tampón, es decir, el HRF de reciclaje tamponado sale de la zona 5 de extracción de tampón a la zona 8 de extracción de sal, y aunque las dos zonas pueden estar separadas físicamente por medios mecánicos, por ejemplo, un deflector, normalmente no están separados por ningún medio físico. La diferencia principal entre las dos zonas es que el agua añadida, o bien solo ligeramente tamponada o bien no tamponada, se añade a la zona de separación de sal, mientras que el agua tamponada (no agua añadida) se añade a la zona de extracción de tampón. El agua añadida normalmente se introduce en la parte superior de la columna, mientras que la corriente acuosa tamponada se añade en la columna en un punto por debajo del que se añade el agua añadida, por ejemplo, cerca o en el centro de la columna. Tanto el agua añadida en exceso como la disolución acuosa tamponada se recuperan de la parte inferior de la columna.

El nivel de agua en el fluido de reacción de hidroformilación puede determinarse fácilmente por medios convencionales tales como método de Karl-Fischer o métodos espectroscópicos en línea tales como infrarrojos (IR) o infrarrojos cercanos (NIR). Los niveles de sal disuelta u ocluida en el fluido de reacción de hidroformilación o elementos finales del reactor pueden determinarse mediante cromatografía iónica, NMR (^{31}P o ^{13}C), absorción atómica (para Na, por ejemplo), u otros medios convencionales. La incrustación puede manifestarse mediante eficiencia de transferencia de calor menor que la de diseño de intercambiadores de calor, mayores descensos de presión a través de equipamiento (o flujo restringido) y problemas de procedimiento similares que normalmente empeoran con el tiempo. En algunos casos, las muestras tomadas del fluido de reacción pueden presentar opacidad, enturbiamiento o sólidos al enfriarse. La concentración de ligando en el fluido de reacción de hidroformilación puede medirse por medios convencionales tales como ^{31}P NMR, GC, GPC, UV-Vis o HPLC, que permiten el cálculo de la tasa de descomposición de ligando a lo largo del tiempo. Asimismo, la tasa de formación de productos pesados puede determinarse mediante análisis de GC de muestras de fluido de reacción de hidroformilación tomadas a lo largo del tiempo.

La invención se describe adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

60 Realizaciones específicas

5 Valeraldehído se destiló recientemente a presión reducida antes de su uso. Se obtuvieron trímeros de valeraldehído mediante destilación a vacío de una muestra de reciclaje de catalizador comercial. Se determinó que el destilado era una mezcla de 75% de trímeros de valeraldehído y 25% de dímeros de valeraldehído mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS). Se saturó con agua una porción tanto de valeraldehídos como de trímeros de valeraldehído, y después se mezcló con material recién destilado para proporcionar disoluciones de niveles de agua variables. A menos que se especifique lo contrario, todas las concentraciones de agua se determinaron mediante valoración de Karl-Fischer.

Ejemplo comparativo 1

10 Se cargó una pequeña porción (15 mg) de una sal de sodio de ácido hidroxipentilfosfónico (HPPA-Na₂) en un vial de vidrio de 20 ml de bajo nitrógeno. Se añadió valeraldehído anhídrido (3,52 g; 0,0961% en peso de agua) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente. Tras agitar durante dos horas, los sólidos permanecieron fluyendo libremente, como material particulado suspendido.

Ejemplos 1-3

15 Se cargó una pequeña porción (70 mg) de una sal de sodio de ácido hidroxipentilfosfónico (HPPA-Na₂) en cada uno de los tres recipientes a presión de vidrio de 85,05 g. Después se añadieron valeraldehído, trímeros de valeraldehído (2:1 de relación de peso) y 1-buteno mediante jeringuilla y se agitaron a temperatura ambiente durante dos horas. Las observaciones se notifican en la tabla 1:

Tabla 1

Observaciones de los ejemplos 1-3				
Ejemplo	val/ trímero de val	1 -buteno	Agua	Observaciones
	(g)	(g)	(%)	
1	8,42	2,41	0,29	Material voluminoso, gelatinoso
2	8,94	2,26	0,87	Mezcla de gel y sólidos pegajosos
3	8,97	2,22	1,47	Material pegajoso sobre la superficie de vidrio

20 **Ejemplos 4-6**

25 Se cargó una pequeña porción (130-160 mg) de la sal de sodio de ácido hidroxipentilfosfónico (HPPA-Na₂) en cada uno de los tres recipientes a presión de vidrio de 85,05 g. Después se añadieron valeraldehído, trímeros de valeraldehído y 1 -buteno mediante jeringuilla y las mezclas resultantes (que contenían diversos niveles de agua) se agitaron enérgicamente a 70°C durante dos horas. Las muestras se retiraron después a temperatura, se filtraron rápidamente, y el filtrado se extrajo dos veces con agua para facilitar la cuantificación de la solubilidad de HPPA-Na₂ mediante cromatografía iónica. Los resultados se notifican en la tabla 2.

Tabla 2

Observaciones de los ejemplos 4-6						
Ej.	Val. (% en peso)	Trímero de val (% en peso)	1-buteno (% en peso)	Agua (% en peso)	Descripción	Solubilidad HPPA-Na ₂ (ppm)
4	52,0	26,0	21,2	0,103	Disolución acuosa muy turbia	4,8
5	52,1	26,0	21,1	0,380	Líquido muy turbio	15,5
6	52,7	26,4	20,8	0,860	Gel sólido	21,3

5 Las disoluciones de los ejemplos 4-6 se pensaron para ejemplificar las condiciones de disolución de hidroformilación reales. Los ejemplos 4-6 muestran claramente que pequeños incrementos en el contenido de agua tienen un impacto drástico sobre la solubilidad de HPPA-Na₂ hasta el punto de que la concentración de HPPA-Na₂ puede retirarse a o por encima de la tasa a la que se forma.

Ejemplo 7

10 Se cargó una pequeña porción (67 mg) de la sal de sodio de ácido hidroxipentilfosfónico (HPPA-Na₂) en un recipiente a presión de vidrio de 85,05 g. Se añadió una mezcla 2:1 de valeraldehído y trimeros de valeraldehído (4,07 g), y se inició la agitación a temperatura ambiente. Se añadió buteno-1 (1,22 g) mediante jeringuilla, y el tubo se colocó en un baño de aceite a 70°C. Se añadió lentamente agua adicional para determinar propiedades de solubilidad en condiciones de reacción de hidroformilación simuladas. El contenido de agua total se basa en el nivel de agua inicial (determinado por valoración de K-F) más las adiciones de agua incrementales realizadas a lo largo del procedimiento. Los resultados se notifican en la tabla 3.

Tabla 3

Observaciones del ejemplo 7			
Temperatura (°C)	Contenido de agua (%)	Aditivos	Resultado
22	0,86	Ninguno	Opaco con sólidos gelatinosos y pegajosos en el matraz y líquido turbio.
22	0,86	1,22 g de 1-buteno	Sin cambios
70	0,86	Ninguno	Sin cambios
70	3,19	0,1 ml de agua	Sin cambios
70	5,54	0,1 ml de agua	Menos turbio
70	7,72	0,1 ml de agua	Mucho menos turbio; desaparición de sólidos
70	9,8	0,1 ml de agua	Disolución clara

15 El material gelatinoso formado por ácido hidroxipentilfosfónico de sodio en presencia de bajos niveles de agua (<1%) a temperatura ambiente no se disolvió de nuevo tras un calentamiento a condiciones de reacción, por tanto, se esperaría que sales formadas o precipitadas a temperaturas de extractor continuaran en los reactores y se adhirieran a las superficies de equipamiento de procedimiento. El ejemplo 7 muestra claramente que la adición de agua disuelve las sales precipitadas en condiciones de procedimiento.

20 Combinando las observaciones de los ejemplos 1-3 y 4-6 con el ejemplo 7, se observa una tendencia en la que la apariencia física y la naturaleza de la mezcla cambia como una función del contenido de agua. En un contenido de agua muy bajo (por ejemplo, 0,1 % en peso) en relación con el HRF, sal metálica ácida, HPPA-Na₂ es un sólido suspendido que es improbable que provoque incrustación. A medida que el nivel de agua se incrementa, se forma un material gelatinoso y voluminoso que puede ser capaz de incrustarse en superficies. Incrementos adicionales en el contenido de agua convierte el gel en un sólido pegajoso que puede depositarse fácilmente e incrustarse en superficies de reactor. A niveles incluso mayores, los sólidos se disuelven o quedan suspendidos en la matriz orgánica de tal modo que se transportarían a la zona de extracción en un sistema de reciclaje continuo donde se retirarían.

25 Como se puede observar a partir de los datos, en algunas circunstancias donde la tasa de descomposición de ligando y/o formación de ácido y/o sal es mayor que su tasa de retirada, la concentración de estos materiales puede ser mayor que su solubilidad en el fluido de reacción de hidroformilación y puede dar como resultado incrustación. En el caso en el que se supera la solubilidad, los materiales pueden provocar incrustación en el sistema y pueden no retirarse adecuadamente en la zona de extracción. La presente invención permite tanto incrementar la solubilidad de estas sales incrementando el contenido de agua del fluido de reacción de hidroformilación (sin incrementar la

30 concentración de ion común) o retirando fuera (depurando) iones comunes, incrementando de ese modo la solubilidad de sal. Se esperaría retirar los elementos de incrustación solubilizados en la zona de extracción.

35

Ejemplo 8

- 5 Se hidroformiló refinado 2 de manera continua en un reactor de columna de burbujeo equipado con un bucle de enfriamiento en presencia de un catalizador de rodio complejoado con un ligando organobisfosfito, ligando libre, hidrógeno, monóxido de carbono y disolvente (2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol monoisobutirato) para dar una mezcla de n-valeraldehído con 2-metilbutanal y 3-metilbutanal (isovaleraldehídos). El calor de reacción se retiró por medio de un intercambiador de calor enfriador de agua instalado dentro del bucle de enfriamiento. El fluido de reacción de hidroformilación descargado del reactor de hidroformilación se transfirió a una zona de separación para la recuperación de los valeraldehídos formados. El fluido de reacción de hidroformilación que permaneció tras la separación de valeraldehído se extrajo con disolución de tampón de fosfato de sodio y después se devolvió al reactor de hidroformilación, como se representa en la figura 1. Dos días después de encender la planta, se detectó incrustación en el intercambiador de calor. La planta se hizo funcionar durante cuatro más días. Durante estos cuatro días, la incrustación se incrementó hasta el punto de que el calor de reacción ya no se podía retirarse de manera suficiente, provocando de ese modo un incremento en la temperatura en el reactor de hidroformilación y el fluido de reacción de hidroformilación. Esta pérdida de retirada de calor necesitó un apagado de la planta.
- 10
- 15 Tras una limpieza exhaustiva del reactor, conductos, intercambiador de calor, válvulas de control, bombas y otro equipamiento de la planta que había estado en contacto con el fluido de reacción de hidroformilación, la planta se encendió de nuevo en las mismas condiciones de procedimiento que se usaron anteriormente. Tras dos días de funcionamiento, volvió a producirse incrustación en el intercambiador de calor.
- 20 Tras la producción de nuevo de incrustación, se realizaron cambios de equipamiento para permitir la adición continua de agua desionizada al reactor hasta que el contenido de agua en el fluido de reacción de hidroformilación (HRF) hubiera incrementado en aproximadamente el 0,15%. Un día después de esa adición de agua, se pudo notificar una disminución importante de incrustación en el intercambiador de calor y disolución del precipitado gelatinoso y pegajoso en las placas del intercambiador de calor. Se pudo continuar el funcionamiento de la planta sin necesidad de apagado como resultado de transferencia de calor insuficiente provocada por incrustación. El contenido de agua del fluido de hidroformilación se mantuvo a este nivel y no volvió a producirse incrustación.
- 25

Aunque la invención se ha descrito con cierto detalle a través de la descripción anterior de las realizaciones preferidas, este detalle es con el fin principal de ilustración.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de extracción para la retirada de sales metálicas de un fluido de reacción de hidroformilación (“HRF”) orgánico antes del regreso del HRF a una zona de reacción de un procedimiento de hidroformilación, comprendiendo el HRF un ligando organofosforado y un complejo de metal-ligando organofosforado, en el que los compuestos organofosforados que sirven como ligando del catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado y/o ligando organofosforado libre del procedimiento de hidroformilación que también pueden estar presentes en dichos fluidos de producto de reacción son compuestos o combinaciones de mono-organofosfito, di-organofosfito, tri-organofosfito y organopolifosfito y mezclas de los mismos u organofosfonitos, fluorofosfonitos,
- 5
- 10 comprendiendo el procedimiento de extracción la etapa de poner en contacto el HRF con una disolución de tampón acuoso dentro de una zona de extracción de tampón del procedimiento de hidroformilación, en el que la zona de reacción se ubica aguas arriba de la zona de extracción de tampón, y el procedimiento de extracción se mejora mediante la etapa de poner en contacto fuera de la zona de extracción de tampón el HRF con agua además (“agua añadida”) del agua presente en la disolución de tampón acuoso en la que el agua añadida no está tamponada o en la que el agua añadida está tamponada y la concentración de tampón del agua añadida es menor del 50 por ciento de la concentración de la disolución de tampón acuoso.
- 15
2. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, en el que el procedimiento de hidroformilación comprende además una zona de separación de producto ubicada aguas abajo de la zona de reacción y aguas arriba de la zona de extracción, y el agua añadida y el HRF se ponen en contacto entre sí en al menos una de la zona de reacción o la zona de separación.
- 20
3. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos organofosforados que sirven como ligando del catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado y/o ligando organofosforado libre del procedimiento de hidroformilación que también pueden estar presentes en dichos fluidos de producto de reacción son compuestos o combinaciones de mono-organofosfito, di-organofosfito, tri-organofosfito y organopolifosfito y mezclas de los mismos.
- 25
4. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ligando organofosforado libre es el mismo que el ligando organofosforado del catalizador de complejo de metal-ligando organofosforado empleado.
5. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, en el que el agua añadida se pone en contacto con el HRF aguas abajo de la zona de extracción y antes del regreso del HRF a la zona de reacción.
- 30
6. Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, que comprende además una zona de extracción de sal ubicada aguas abajo de la zona de extracción de tampón, y el HRF se pone en contacto con el agua añadida en la zona de extracción de sal y antes del regreso del HRF a la zona de reacción.
7. Procedimiento de extracción según la reivindicación 6, en el que la zona de extracción de sal y la zona de extracción de tampón se ubican en recipientes independientes.
- 35
8. Procedimiento de extracción según la reivindicación 6, en el que la zona de extracción de sal y la zona de extracción de tampón se ubican en un único recipiente.
9. Procedimiento de extracción según la reivindicación 6, en el que el procedimiento de hidroformilación comprende además intercambiadores de calor y el agua añadida se pone en contacto con el HRF antes de la entrada del HRF en los intercambiadores de calor.
- 40
10. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la concentración de tampón del agua añadida es menor del 20 por ciento de la concentración de la disolución de tampón acuoso.
11. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de agua añadida es el 0,1 por ciento o más basado en el peso del HRF.
- 45
12. Procedimiento de extracción según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución de tampón acuoso comprende una sal metálica de un ácido débil.





