

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 226**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/18** (2006.01)

**C07C 45/50** (2006.01)

**C07C 45/80** (2006.01)

**C07F 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2012 PCT/US2012/033528**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12145241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012 E 12719145 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2699350**

54 Título: **Métodos para el almacenamiento de catalizadores basados en un ligando organofosforoso de un metal de transición**

30 Prioridad:

**18.04.2011 US 201161476593 P**

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

**07.04.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EISENSCHMID, THOMAS, C.;  
BECKER, MICHAEL, C.;  
CAMPBELL, DONALD, L.;  
BRAMMER, MICHAEL, A.;  
MILLER, GLENN, A.;  
LORD, EDWARD ADRIAN;  
RUDOLPH, JENS y  
REEH, HANS-RUDIGER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 753 226 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

Métodos para el almacenamiento de catalizadores basados en un ligando organofosforoso de un metal de transición

### Antecedentes de la invención

#### 1. Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a procesos de hidroformilación. En un aspecto, la invención se refiere a procesos de hidroformilación que usan catalizadores basados en un bisfosfito de un metal de transición, mientras que en otro aspecto, la invención se refiere a la detención de dichos procesos. En otro aspecto más, la invención se refiere al almacenamiento y la estabilización del catalizador durante dichas detenciones.

#### 2. Descripción de la técnica relacionada

10 Los procesos comerciales de hidroformilación deben ser detenidos periódicamente para actividades tales como el mantenimiento, la inspección o, a veces, cuando el material de suministro disponible es insuficiente o se reduce la demanda del producto. Durante estos periodos de detención, la solución de catalizador debe ser almacenada bien en una parte o bien en su totalidad, en el equipo del proceso, o en uno o más recipientes externos al equipo del proceso. Un problema en particular encontrado durante dichas detenciones es que el catalizador, un metal de transición, normalmente rodio, junto con uno o más ligandos de bisfosfito, deben ser almacenados y estabilizados frente a la desactivación. Los ligandos de bisfosfito son caros y pueden descomponerse con el tiempo si no se almacenan apropiadamente. Esto, por supuesto, puede dar lugar a una pérdida de actividad en el catalizador, y en ciertas circunstancias, incluso dar como resultado alguna precipitación del metal. Sin embargo, determinadas mediciones realizadas antes y durante el almacenamiento de dichas soluciones catalizador pueden reducir la descomposición de los ligandos de bisfosfito.

25 El documento EP 0504814 A2 describe un proceso para la mejora de la actividad catalítica de catalizadores de hidroformilación solubilizados de un complejo de rodio-organofosfina terciaria que han quedado parcialmente desactivados debido a un envenenamiento por un haluro y/o un ácido carboxílico mediante el tratamiento de dichos catalizadores solubilizados parcialmente desactivados de un complejo de rodio-organofosfina terciaria con una solución acuosa de una alcanolamina terciaria.

30 El documento US 5.364.950 describe un proceso para la estabilización de un ligando de fosfito frente a la degradación en una mezcla de reacción homogénea (distinta a la mezcla de reacción de hidroformilación de epóxido) que contiene un catalizador de un metal de transición del Grupo VIII y el ligando de fosfito, comprendiendo dicho proceso la adición a la mezcla de reacción de un epóxido en una cantidad de entre el 0,001 por ciento en peso y el 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción, para reducir la degradación del ligando.

35 El documento US 5.744.649 describe un proceso para la separación de uno o más compuestos ácidos fosforosos de un fluido del producto de una reacción de hidroformilación que contiene entre dichos uno o más compuestos ácidos fosforosos, un catalizador de un complejo de un metal-ligando de organofosfito y opcionalmente ligando de organofosfito libre, proceso que comprende el tratamiento de dicho fluido del producto de una reacción de hidroformilación con agua suficiente para eliminar al menos alguna cantidad de dichos uno o más compuestos ácidos fosforosos de dicho fluido del producto de una reacción de hidroformilación.

40 El documento US 4.599.206 describe ligandos de diorganofosfito y complejos de un metal de transición-diorganofosfito sobre la base de que dichos ligandos pueden ser usados para procesos de carbonilación, especialmente para procesos de hidroformilación. Se menciona que pueden formarse subproductos ácidos indeseables tales como ácidos hidroxil alquilfosfónicos, y que la formación de dichos subproductos puede ser controlada mediante la eliminación de una corriente del medio de reacción líquido de la hidroformilación, el tratamiento de la corriente con una resina de intercambio aniónico débilmente básica y la devolución del medio de reacción tratado a la hidroformilación.

45 El documento EP 0676405 describe una composición, que comprende: (a) un 25-99 % en peso de un fosfito o de un fosfonato orgánico, (b) un 0,01-50 % en peso de una amina orgánica y (c) un 0,01-25 % en peso de una sal metálica de unión a ácido, y un método para la estabilización de los fosfitos y/o de los fosfonitos orgánicos (a) frente a la hidrólisis, mediante la adición de los componentes (b) y (c) en las cantidades mencionadas anteriormente como estabilizantes.

### Sumario de la invención

50 La presente invención se refiere a un método para la preparación de una solución de un catalizador de hidroformilación para su almacenamiento, comprendiendo la solución de catalizador:

- A. Un metal de transición junto con uno o más ligandos de bisfosfito,
- B. Una concentración de especies ácidas indicadas como equivalentes de  $H_3PO_3$ , y
- C. Agua,

5 método que comprende la etapa de mezclar la solución de catalizador con una solución tampón acuosa que comprende uno o más materiales que neutralizarán y/o absorberán al menos un 50 por ciento de las especies ácidas, y en el que la solución de catalizador se almacena bajo una cubierta de un gas de síntesis o en el que la solución de catalizador se almacena bajo una cubierta de un gas de síntesis junto con uno o más gases inertes.

10 En una realización de la invención, en primer lugar, la concentración de ácido, particularmente de los aldehídos y de los ácidos fosforosos, en la solución de catalizador se reduce, se neutraliza o se elimina, y después se almacena la solución de catalizador en una atmósfera de un gas de síntesis. La concentración del ácido puede reducirse mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, una extracción, la adición de una base, una precipitación, etc. y después del almacenamiento de la solución de catalizador, puede tratarse de nuevo para reducir la concentración de ácido antes de reiniciar el proceso.

15 En una realización de la invención, en primer lugar, la concentración de ácido, particularmente de los ácidos aldehído-fosfónico y fosforosos, en la solución de catalizador se reduce, se neutraliza o se elimina, y después la solución de catalizador se almacena en una atmósfera de un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, metano, etc. Este método es particularmente útil en aquellas situaciones en las que no hay disponible una cantidad adecuada de un gas de síntesis por alguna razón en particular, por ejemplo, en una detención no programada debido a una alteración en el reactor.

20 En una realización de la invención, la solución de catalizador se almacena con los materiales presentes bien para neutralizar o bien para absorber las especies ácidas, en particular aldehídos y ácidos fosforosos, que están presentes en la solución de catalizador bien antes del almacenamiento o bien que se forman en la solución de catalizador durante el almacenamiento. En una realización, la solución de catalizador se almacena con una capa individual de tampón acuoso. En una realización, la solución de catalizador se almacena con una base capaz de neutralizar los ácidos sin descomponer el ligando de bisfosfito. Una vez en el almacenamiento con los materiales presentes bien para neutralizar  
25 o bien para absorber las especies ácidas, la solución de catalizador se cubre con una atmósfera de un gas de síntesis o, si no hay disponible un gas de síntesis, entonces con una atmósfera de un gas inerte. En el momento en el que la solución de catalizador se saca del almacenamiento para su uso en un proceso de hidroformilación, el medio de neutralización o de absorción puede ser eliminado, por ejemplo, mediante una separación de fases, una precipitación  
30 o una destilación.

### Descripción detallada de la realización preferida

#### *Definiciones*

35 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y patentada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos debe ser al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando del sistema de la IUPAC para la numeración de grupos. Salvo que se establezca lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la materia, todas las partes y los porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de prueba son actuales en la fecha de presentación de esta divulgación. Para el propósito de la práctica de patente de Estados Unidos, el contenido de cualquier patente,  
40 solicitud o publicación de patente referenciada, se incorpora como referencia en su totalidad (o se incorpora por lo tanto su versión equivalente US como referencia), especialmente con respecto a la divulgación de técnicas sintéticas, definiciones (en tanto en cuanto no sean incoherentes con ninguna definición proporcionada específicamente en esta divulgación) y el conocimiento general en la materia.

45 Todos los porcentajes, cantidades o mediciones preferidas, intervalos y puntos finales son inclusivos, es decir, "hasta 10" incluye 10. "Al menos" es equivalente a "mayor que o igual que", y "como mucho" es, por lo tanto, equivalente "hasta menos que o igual que". Las cifras son aproximadas salvo que específicamente se indique de otro modo. Todos los intervalos desde un parámetro descritos como "al menos", "mayor que", "mayor que o igual que" o de forma similar, hasta un parámetro descrito como "como mucho", "hasta", "menos de", "menor que o igual que" o de forma similar, son los intervalos preferidos independientemente del grado relativo de preferencia indicado para cada parámetro. Por lo tanto, para la práctica de esta invención se prefiere un intervalo que tenga un límite inferior ventajoso combinado  
50 con un límite superior más preferido. El término "ventajoso" se usa para representar un grado de preferencia mayor del necesario, pero menor del representado por el término "preferentemente". Los intervalos numéricos se proporcionan en esta divulgación, entre otras cosas, para la cantidad relativa de reactivos y de condiciones del proceso.

#### *Proceso de hidroformilación*

El proceso de hidroformilación, sus reactivos, condiciones y equipo, son bien conocidos y se describen, entre otras referencias, en el documento USP 4.169.861, en el documento 5.741.945, en el documento 6.153.800 y en el documento 7.615.645, en el documento EP 0590613 A2 y en el documento WO 2008/115740 A1. Normalmente, un compuesto insaturado olefinicamente, por ejemplo, propileno, es suministrado con el gas de síntesis, es decir, monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>), junto con un catalizador tricomponente que comprende un metal de transición, preferentemente rodio, y un ligando organofosforoso, preferentemente un organobisfosfito y un disolvente adecuado, llevándose a cabo el contacto en unas condiciones de hidroformilación en un sistema multireactor acoplado en serie, es decir, la salida de la primera zona de reacción es suministrada como entrada en la zona de reacción posterior. Las técnicas de procesado se pueden corresponder con cualquiera de las técnicas de procesado conocidas empleadas en los procesos convencionales de hidroformilación. Por ejemplo, los procesos pueden llevarse a cabo tanto en estado líquido como gaseoso y de una forma continua, semicontinua o por lotes, e implicar una operación de reciclado del líquido y/o de reciclado del gas, o una combinación de dichos sistemas, según se desee. Asimismo, la forma o el orden de adición de los ingredientes de la reacción, del catalizador y del disolvente tampoco son críticos y pueden realizarse de cualquier forma convencional.

Los compuestos insaturados olefinicamente empleados adecuadamente son aquellos capaces de participar en un proceso de hidroformilación para producir el (los) correspondiente(s) producto(s) de aldehído y susceptibles de ser separados de la corriente del producto líquido en bruto de la hidroformilación a través de una vaporización. Para el propósito de esta divulgación, una "olefina" se define como un compuesto orgánico alifático que contiene al menos átomos de carbono y de hidrógeno y que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono (C=C). Preferiblemente, la olefina contiene uno o dos dobles enlaces carbono-carbono, más preferentemente, un doble enlace carbono-carbono. El (los) doble(s) enlace(s) puede(n) estar ubicado(s) en una posición terminal a lo largo de la cadena carbonada (olefina alfa) o en cualquier posición interna a lo largo de la cadena (olefina interna). Opcionalmente, la olefina puede comprender elementos distintos al carbono y al hidrógeno que incluyen, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y halógenos, preferentemente, cloro y bromo. La olefina también puede estar sustituida con sustituyentes funcionales que incluyen, por ejemplo, sustituyentes hidroxilo, alcoxi, alquilo y cicloalquilo. Preferiblemente, la olefina comprende una olefina sustituida o no sustituida que tiene un total de entre 2 y 10 átomos de carbono. Algunas olefinas ilustrativas incluyen, sin limitación, los isómeros de las siguientes monoolefinas de buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno y deceno, incluyendo algunos ejemplos específicos no limitantes 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno y 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, y de forma similar, para hepteno, octeno, noneno y deceno. Otros ejemplos no limitantes de algunas olefinas adecuadas incluyen etileno, propileno, 2-metil propeno (isobutileno), 2-metilbuteno, ciclohexeno, butadieno, isopreno, 2-etil-1-hexeno, estireno, 4-metil estireno, 4-isopropil estireno, 4-terc-butil estireno, alfa-metil estireno, 3-fenil-1-propeno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno; así como alquenos, por ejemplo, pentenos; alquenes, por ejemplo, pentenales; especies tales que incluyen alcohol alílico, butirato de alilo, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, acetato de vinilo, acetato de alilo, acetato de 3-butenilo, propionato de vinilo, propionato de alilo, metacrilato de metilo, vinil etil éter, vinil metil éter, alil etil éter, 3-butenonitrilo, 5-hexenamida y dicitlopentadieno. La olefina también puede ser una mezcla de olefinas con unos pesos moleculares o unas estructuras similares o diferentes (opcionalmente con inertes tales como los correspondientes alcanos saturados).

Preferiblemente, la corriente de la olefina comprende una mezcla isómera de un refinado C4 I o un refinado C4 II que comprende buteno-1, buteno-2, isobutileno, butano y opcionalmente, butadieno. La corriente de refinado C4 I comprende entre un 15 y un 50 por ciento de isobutileno y entre un 40 y un 85 por ciento de butenos normales, en peso, comprendiendo cualquier remanente hasta el 100 por ciento principalmente n-butano y isobutano. Los butenos normales son generalmente una mezcla de buteno-1 y buteno-2 (formas cis- y trans-). La proporción relativa de componentes depende de la composición del suministro de petróleo, de las condiciones empleadas en la operación de craqueo con vapor o de craqueo catalítico y de las etapas del proceso posteriores, a partir de las cuales deriva la corriente de C4. La corriente de refinado C4 II comprende entre un 15 y un 55 por ciento de 1-buteno, entre un 5 y un 15 por ciento de 2-buteno (entre un 5 y un 35 por ciento de trans-2-buteno), entre un 0,5 y un 5 por ciento de isobutileno y entre un 1 y un 40 por ciento de butano, en volumen. Más preferentemente, la corriente de la olefina comprende propileno o mezclas de propileno y propano y otros inertes.

También son necesarios hidrógeno y monóxido de carbono para el proceso de hidroformilación. Estos gases pueden obtenerse a partir de cualquier fuente disponible que incluye el craqueo del petróleo y operaciones de refinería. Preferentemente se emplean mezclas de gases de síntesis. La proporción molar de H<sub>2</sub>:CO entre el hidrógeno y el monóxido de carbono gaseosos puede variar, preferentemente, entre 1:10 y 100:1, siendo la proporción molar más preferida de H<sub>2</sub>:CO de entre 1:10 y 10:1, e incluso más preferentemente, entre 2:1 y 1:2. Los gases se cuantifican generalmente por sus presiones parciales en el reactor sobre la base de su fracción molar en la fase gaseosa (como se mide mediante una cromatografía de gases) y la presión total usando la ley de Dalton. Según se usa en el contexto de esta divulgación, la "presión parcial de un gas de síntesis" es la suma de la presión parcial del CO y la presión parcial del H<sub>2</sub>.

En el método de la invención, la solución de catalizador comprende como componente A. un metal de transición junto con uno o más ligandos de bisfosfito. Algunos metales adecuados que componen el catalizador complejo de metal de transición-ligando incluyen metales del Grupo VIII seleccionados entre rodio (Rh), cobalto (Co), iridio (Ir), rutenio (Ru), hierro (Fe), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), osmio (Os) y mezclas de dos o más de estos metales, siendo los

metales preferidos rodio, cobalto, iridio y rutenio, más preferentemente rodio, cobalto y rutenio, y lo más preferentemente, rodio. Otros metales permisibles influyen metales del Grupo VIB seleccionados entre cromo (Cr), molibdeno (Mo), wolframio (W) y mezclas de dos o más de estos metales. También pueden usarse mezclas de metales de los Grupos VIB y VIII en esta invención.

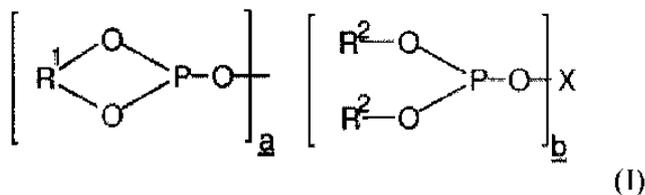
5 “Complejo” y los términos similares significan un compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas o átomos ricos en electrones (es decir, un ligando) con una o más moléculas o átomos pobres en electrones (por ejemplo, un metal de transición). Por ejemplo, el ligando organofosforoso usado en la práctica de esta invención posee al menos un átomo donante de fósforo (III) que tiene un par de electrones sin compartir, que es capaz de formar un enlace covalente coordinado con el metal. Un ligando de organopolifosfito posee dos o más átomos donantes de fósforo (III), teniendo cada uno un par de electrones sin compartir, cada uno de los cuales es capaz de formar un enlace covalente coordinado independientemente o posiblemente en concierto (por ejemplo, a través de una quelación) con el metal de transición. También puede haber presente monóxido de carbono y estar complejado con el metal de transición. La composición final del catalizador complejo también puede contener un ligando adicional, por ejemplo, hidrógeno o un anión que satisfice los sitios de coordinación o la carga nuclear del metal. Algunos ligandos ilustrativos adicionales incluyen, por ejemplo, halógeno (Cl, Br, I), alquilo, arilo, arilo sustituido, acilo,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ , CN,  $(R)_2PO$  y  $RP(O)(OH)O$  (en los que cada R es igual o diferente y es un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido, por ejemplo, alquilo o arilo), acetato, acetilacetato,  $SO_4$ ,  $PF_4$ ,  $PF_6$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_2=CHCH_2$ ,  $CH_3CH=CHCH_2$ ,  $C_2H_5CN$ ,  $CH_3CN$ ,  $NH_3$ , piridina,  $(C_2H_5)_3N$ , monoolefina, diolefina y triolefina, tetrahidrofurano y similares.

El número de sitios de coordinación disponibles en el metal de transición es bien conocido en la materia y depende del metal de transición en particular seleccionado. Las especies catalíticas pueden comprender una mezcla del catalizador complejo en sus formas monómera, dímera o con una nuclearidad mayor, que preferentemente se caracterizan por al menos una molécula que contiene organofósforo complejada por una molécula del metal, por ejemplo, rodio. Por ejemplo, la especie catalítica del catalizador preferido empleado en la reacción de hidroformilación puede estar complejada con monóxido de carbono e hidrógeno además de con el ligando de organopolifosfito o con el ligando de organomonofosfito.

El término “ligandos organofosforosos” en el sentido de esta divulgación comprende “ligandos de fósforo hidrolizables” que son ligandos de fósforo trivalente que contienen al menos un enlace P-X\* en el que X\* es oxígeno, nitrógeno, cloruro, fluoruro o bromuro. Algunos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, organofosfitos (organomonofosfitos o triorganomonofosfitos), diorganofosfitos (diorganomonofosfitos), fosfino-fosfitos, bisfosfitos, organopolifosfitos, fosfonitos, bisfosfonitos, fosfinitos, fosforamiditos, fosfino-fosforamiditos, bisfosforamiditos, fluorofosfitos y similares. Los ligandos pueden incluir estructuras de quelato y/o pueden contener múltiples fracciones P-X\* tales como polifosfitos, organopolifosfitos, polifosforamiditos, etc. y estar mezclados con fracciones P-X\* tales como fosfito-fosforamiditos, fluorofosfito-fosfitos y similares. Algunos procesos de hidroformilación ilustrativos catalizados por un complejo de metal-ligando organofosforoso que pueden experimentar dicha degradación hidrolítica incluyen los procesos que se describen, por ejemplo, en el documento USP 4.148.830; en el documento 4.593.127; en el documento 4.769.498; en el documento 4.717.775; en el documento 4.774.361; en el documento 4.885.401; en el documento 5.264.616; en el documento 5.288.918; en el documento 5.360.938; en el documento 5.364.950; en el documento 5.491.266 y en el documento 7.196.230. Asimismo, otros P-X\* que contienen especies que probablemente experimentarán una degradación hidrolítica similar incluyen organofosfonitos, fosforamiditos, fluorofosfonitos y similares tales como los que se describen en el documento USP 7.009.068, en el documento WO 2008/071508, en el documento USP 5.710.344, en el documento WO 2005/042458, en el documento USP 7145042, en el documento USP 6.440.891, en el documento en el documento USP 7.586.010, en las Solicitudes de Patente Publicadas de Estados Unidos 2009/0171121 y 2009/0299099 y en el documento USP 6.265.620.

El ligando de organopolifosfito preferido comprende ampliamente una pluralidad de grupos fosfito, cada uno de los cuales contiene un átomo de fósforo trivalente unido a tres radicales hidrocarbiloxi. Los radicales hidrocarbiloxi que se unen y hacen de puente con dos grupos fosfito se denominan más apropiadamente “radicales hidrocarbiloxi divalentes”. Estos dirradicales de puente no están limitados a ninguna especie de hidrocarbilo en particular. Por otro lado, es necesario que los radicales hidrocarbiloxi que cuelgan de un átomo de fósforo y que no hacen de puente entre dos grupos fosfito (es decir, terminales, no hacen de puente), consistan esencialmente en un radical ariloxi. “Ariloxi” se refiere ampliamente a cualquiera de los dos tipos de radicales ariloxi: (1) un radical arilo monovalente unido a un único enlace éter, como en -O-arilo, en el que el grupo arilo comprende un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están fusionados entre sí, unidos directamente o unidos indirectamente (de forma que los diferentes grupos aromáticos están unidos a un grupo común tal como una fracción metileno o etileno), o (2) un radical arileno divalente unido a dos enlaces éter, como en -O-arileno-O- o en -O-arileno-arileno-O-, en los que el grupo arileno comprende un radical hidrocarbonado divalente que tiene un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están fusionados entre sí, unidos directamente o unidos indirectamente (de forma que los diferentes grupos aromáticos están unidos a un grupo común tal como una fracción metileno o etileno). Los grupos ariloxi preferidos contienen un anillo aromático o entre 2 y 4 anillos aromáticos fusionados o unidos, que tienen entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20 átomos de carbono, por ejemplo, fenoxi, naftiloxi o bifenoxi, así como radicales arilenodioxi, tales como fenilenodioxi, naftilenodioxi y bifenilenodioxi. Cualquiera de estos radicales y grupos puede estar sin sustituir o sustituido.

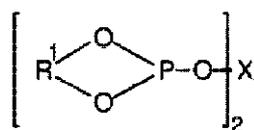
Según la invención, se emplean los ligandos de organopolifosfito que comprenden dos grupos fosfito. Pueden emplearse mezclas de ligandos de organopolifosfito que comprenden dos, tres o una cifra mayor de grupos fosfito, si se desea. Se prefieren los organopolifosfitos aquirales. Algunos organopolifosfitos representativos incluyen aquellos de fórmula (I):



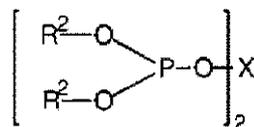
5 en la que X representa un radical orgánico de puente n-valente sustituido o no sustituido que contiene entre 2 y 40 átomos de carbono, cada R<sup>1</sup> es igual o diferente y representa un radical arileno divalente que contiene entre 6 y 40 átomos de carbono, preferentemente, entre 6 y 20 átomos de carbono; cada R<sup>2</sup> es igual o diferente y representa un radical arilo monovalente sustituido o no sustituido que contiene entre 6 y 24 átomos de carbono; a y b pueden ser iguales o diferentes, y cada uno tiene un valor de entre 0 y 6, con la condición de que la suma de a + b sea entre 2 y 6 y n sea igual a a + b. Cuando a tiene un valor de 2 o más, cada radical R<sup>1</sup> puede ser igual o diferente, y cuando b tiene un valor de 1 o más, cada radical R<sup>2</sup> puede ser igual o diferente.

15 Algunos radicales hidrocarbonados n-valentes representativos (preferentemente divalentes) de puente y representados por X incluyen tanto radicales acíclicos como radicales aromáticos, tales como radicales alquileno, alquileno-Qm-alquileno, cicloalquileno, arileno, bisarileno, arileno-alquileno y arileno-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-Q-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-arileno, en los que cada y es igual o diferente y es un valor de 0 o de 1. Q representa un grupo divalente de puente seleccionado entre -C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>-, -O-, -S-, -NR<sup>4</sup>-, -Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>- y -CO-, en los que cada R<sup>3</sup> es igual o diferente y representa hidrógeno, un radical alquilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, fenilo, toliolo y anisilo, R<sup>4</sup> representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente sustituido o no sustituido, por ejemplo, un radical alquilo que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono; cada R<sup>5</sup> es igual o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo, preferentemente, un radical alquilo C<sub>1-10</sub> y m es un valor de 0 o de 1. Los radicales acíclicos más preferidos representados por el anterior X son radicales alquileno divalentes, mientras que los radicales aromáticos más preferidos representados por X son radicales arileno y bisarileno divalentes, tales como los que se divulgan más completamente, por ejemplo, en el documento USP 4.769.498; en el documento 4.774.361; en el documento 4.885.401; en el documento 5.179.055; en el documento 5.113.022; en el documento 5.202.297; en el documento 5.235.113; en el documento 5.264.616; en el documento 5.364.950; en el documento 5.874.640; en el documento 5.892.119; en el documento 6.090.987; y en el documento 6.294.700.

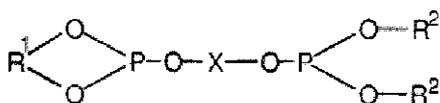
Algunos organopolifosfitos ilustrativos preferidos incluyen bisfosfitos, tales como aquellos de las fórmulas (II) hasta (IV):



(II)



(III)

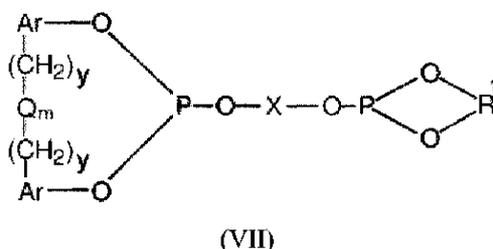
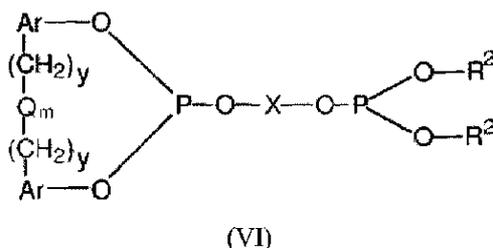
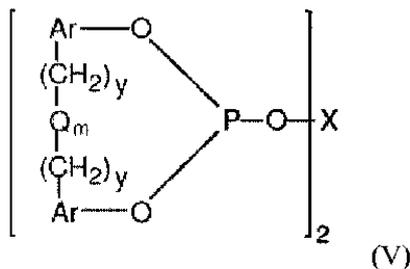


(IV)

30 en las que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y X de las fórmulas (II) hasta (IV) son los mismos a los definidos más arriba para la fórmula (I).

Preferiblemente, X representa un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alquileno, arileno, arileno-alquileno-arileno y bisarileno; R<sup>1</sup> representa un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre arileno, arileno-alquileno-arileno y bisarileno; y cada radical R<sup>2</sup> representa un radical arilo monovalente. Los ligandos de organopolifosfito de dichas fórmulas (II) hasta (IV) pueden encontrarse divulgados, por ejemplo, en el documento USP 4.668.651; en el documento 4.748.261; en el documento 4.769.498; en el documento 4.774.361; en el documento 4.885.401; en el documento 5.113.022; en el documento 5.179.055; en el documento 5.202.297; en el documento 5.235.113; en el documento 5.254.741; en el documento 5.264.616; en el documento 5.312.996 y en el documento 5.364.950.

Algunos representativos de las clases más preferidas de organobisfosfitos son aquellos de las fórmulas (V) hasta (VII).



en las que Q, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X, m e y son como se han definido anteriormente, y cada Ar es igual o diferente y representa un radical arilo divalente sustituido o no sustituido. Lo más preferentemente, X representa un radical divalente aril-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-(Q)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-arilo en el que cada y tiene individualmente un valor de 0 o de 1; m tiene un valor de 0 o de 1 y Q es -O-, -S- o -C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub> en los que cada R<sup>3</sup> es igual o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo, preferentemente, metilo. Más preferentemente, cada radical arilo de los anteriormente definidos grupos Ar, X, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> de las fórmulas (V) hasta (VII) pueden contener entre 6 y 18 átomos de carbono y los radicales pueden ser iguales o diferentes, mientras que los radicales alquileno preferidos de X pueden contener entre 2 y 18 átomos de carbono. Además, preferentemente los radicales Ar divalentes y los radicales arilo divalentes de X de las anteriores fórmulas son radicales fenileno en los que el grupo de puente representado por -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-(Q)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>- está unido a los radicales fenileno en las posiciones que están en orto con respecto a los átomos de oxígeno de las fórmulas que conectan los radicales fenileno con su átomo de fósforo. Cualquier radical sustituyente, cuando está presente en dichos radicales fenileno, está unido preferentemente en la posición para y/u orto de los radicales fenileno en relación con el átomo de oxígeno que une el radical fenileno sustituido dado a su átomo de fósforo.

Además, si se desea, cualquier organopolifosfito dado en las anteriores fórmulas (I) hasta (VII) puede ser un fosfito iónico, es decir, puede contener una o más fracciones iónicas seleccionadas entre el grupo que consiste en: -SO<sub>3</sub>M, en la que M representa un catión inorgánico u orgánico, -PO<sub>3</sub>M en la que M representa un catión inorgánico u orgánico, -N(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>X<sup>1</sup>, en la que cada R<sup>6</sup> es igual o diferente y representa un radical hidrocarbonado que contiene entre 1 y 30 átomos de carbono, por ejemplo, radicales alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalquilo, y X<sup>1</sup> representa un anión inorgánico u orgánico, -CO<sub>2</sub>M en la que M representa un catión inorgánico u orgánico, según se describe, por ejemplo, en el documento USP 5.059.710; en el documento 5.113.022; en el documento 5.114.473 y en el documento

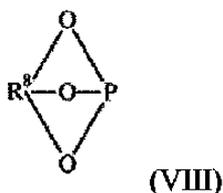
5.449.653. Por lo tanto, si se desea, dichos ligandos de organopolifosfitos pueden contener entre 1 y 3 de dichas fracciones iónicas; sin embargo, preferentemente únicamente una de dichas fracciones iónicas está sustituida en cualquier fracción arilo dada cuando el ligando de organopolifosfito contiene más de una de dichas fracciones iónicas. Algunas especies catiónicas de M adecuadas incluyen, sin limitación, hidrógeno (es decir, un protón), los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, de litio, de sodio, de potasio, de cesio, de rubidio, de calcio, de bario, de magnesio y de estroncio, el catión amonio y los cationes de amonio cuaternario, cationes de fosfonio, cationes de arsonio y cationes de iminio. Algunos aniones  $X^1$  adecuados incluyen, por ejemplo, sulfato, carbonato, fosfato, cloruro, acetato, oxalato y similares.

Por supuesto, cualquiera de los radicales  $R^1$ ,  $R^2$ , X, Q y Ar de dichos organopolifosfitos no iónicos e iónicos de las anteriores fórmulas (I) hasta (VII) puede estar sustituido, si se desea, con cualquier sustituyente adecuado, que contiene opcionalmente entre 1 y 30 átomos de carbono, que no afecte negativamente al resultado deseado del proceso de esta invención. Algunos sustituyentes que pueden estar en los radicales además, por supuesto, de los correspondientes radicales hidrocarbonados tales como los sustituyentes alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y ciclohexilo, pueden incluir por ejemplo, radicales sililo tales como  $-Si(R^7)_3$ ; radicales amino tales como  $-N(R^7)_2$ ; radicales fosfino tales como  $-aril-P(R^7)_2$ ; radicales acilo tales como  $-C(O)R^7$ ; radicales aciloxi tales como  $-OC(O)R^7$ ; radicales amido tales como  $-CON(R^7)_2$  y  $-N(R^7)COR^7$ ; radicales sulfonilo tales como  $-SO_2R^7$ , radicales alcoxi tales como  $-OR^7$ ; radicales sulfínilo tales como  $-SOR^7$ ; radicales sulfenilo tales como  $-SR^7$ ; radicales fosfonilo tales como  $-P(O)(R^7)_2$ ; así como radicales halógeno, nitro, ciano, trifluorometilo, hidroxilo y similares, en los que preferentemente cada radical  $R^7$  representa individualmente el mismo radical hidrocarbonado monovalente o uno diferente que tiene entre 1 y aproximadamente 18 átomos de carbono (por ejemplo, radicales alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y ciclohexilo) con la condición de que en los sustituyentes amino, tales como  $-N(R^7)_2$  cada  $R^7$  tomado en conjunto también puede representar un grupo divalente de puente que forma un radical heterocíclico con el átomo de nitrógeno, y en los sustituyentes amido tales como  $-C(O)N(R^7)_2$  y  $-N(R^7)COR^7$  cada  $R^7$  unido al N también puede ser hidrógeno. Por supuesto, cualquiera de los grupos radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos que forman un organopolifosfito dado en particular puede ser igual o diferente.

Más específicamente, algunos sustituyentes ilustrativos incluyen radicales alquilo primarios, secundarios y terciarios tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, t-butilo, neopentilo, n-hexilo, amilo, sec-amilo, t-amilo, isooctilo, decilo, octadecilo y similares; radicales arilo tales como fenilo y naftilo; radicales aralquilo tales como bencilo, feniletilo y trifenilmetilo; radicales alcarilo tales como toloilo y xililo; radicales alicíclicos tales como ciclopentilo, ciclohexilo, 1-metilciclohexilo, ciclooctilo y ciclohexiletilo; radicales alcoxi tales como metoxi, etoxi, propoxi, t-butoxi,  $-OCH_2CH_2OCH_3$ ,  $-O(CH_2CH_2)_2OCH_3$  y  $-O(CH_2CH_2)_3OCH_3$ ; radicales ariloxi tales como fenoxi; así como radicales sililo tales como  $-Si(CH_3)_3$ ,  $-Si(OCH_3)_3$  y  $-Si(C_3H_7)_3$ ; radicales amino tales como  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-NHCH_3$  y  $-NH(C_2H_5)$ ; radicales arilfosfina tales como  $-P(C_6H_5)_2$ ; radicales acilo tales como  $-C(O)CH_3$ ,  $-C(O)C_2H_5$  y  $-C(O)C_6H_5$ ; radicales carboniloxi tales como  $-C(O)OCH_3$ ; radicales oxicarbonilo tales como  $-O(CO)C_6H_5$ ; radicales amido tales como  $-CONH_2$ ,  $-CON(CH_3)_2$  y  $-NHC(O)CH_3$ ; radicales sulfonilo tales como  $-S(O)_2C_2H_5$ ; radicales sulfínilo tales como  $-S(O)CH_3$ ; radicales sulfenilo tales como  $-SCH_3$ ,  $-SC_2H_5$  y  $-SC_6H_5$ ; radicales fosfonilo tales como  $-P(O)(C_6H_5)_2$ ,  $-P(O)(CH_3)_2$ ,  $-P(O)(C_2H_5)_2$ ,  $-P(O)(C_3H_7)_2$ ,  $-P(O)(C_4H_9)_2$ ,  $-P(O)(C_6H_{13})_2$ ,  $-P(O)CH_3(C_6H_5)$  y  $-P(O)(H)(C_6H_5)$ .

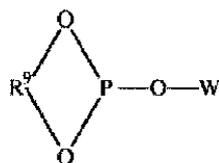
Algunos ejemplos específicos de organobisfosfitos son los Ligandos A-S del documento WO 2008/115740.

Los organomonofosfitos incluyen cualquier compuesto orgánico que comprenda un grupo fosfito. También puede usarse una mezcla de organomonofosfitos. Algunos organomonofosfitos representativos incluyen aquellos de fórmula (VIII).



en la que  $R^8$  representa un radical hidrocarbonado trivalente sustituido o no sustituido que contiene entre 4 y 40 átomos de carbono o más, tales como radicales trivalentes acíclicos y trivalentes cíclicos, por ejemplo, radicales alquileno trivalentes tales como los derivados del 1,2,2-trimetilopropano, o radicales cicloalquileno trivalentes, tales como los derivados del 1,3,5-trihidroxociclohexano. Dichos organomonofosfitos pueden encontrarse descritos con más detalle, por ejemplo, en el documento USP 4.567.306.

Algunos representativos de diorganofosfitos incluyen aquellos de fórmula (IX).

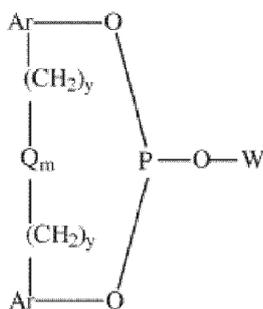


(IX)

en la que  $R^9$  representa un radical hidrocarbonado divalente sustituido o no sustituido que contiene entre 4 y 40 átomos de carbono o más, y W representa un radical hidrocarbonado monovalente sustituido o no sustituido que contiene entre 1 y 18 átomos de carbono.

- 5 Algunos radicales hidrocarbonados monovalentes representativos sustituidos y no sustituidos representados por W en la fórmula IX incluyen radicales alquilo y arilo, mientras que algunos radicales hidrocarbonados divalentes representativos sustituidos y no sustituidos representados por  $R^9$  incluyen radicales divalentes acíclicos y radicales divalentes aromáticos. Algunos radicales acíclicos divalentes ilustrativos incluyen, por ejemplo, alquileno, alquileno-oxi-alquileno, alquileno- $NX^2$ -alquileno, en la que  $X^2$  es hidrógeno o un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido, radicales alquileno-S-alquileno y cicloalquileno. Los radicales divalentes acíclicos más preferidos son los radicales alquileno divalentes, tales como los divulgados más completamente, por ejemplo, en el documento USP 3.415.906 y en el documento 4.567.302. Algunos radicales divalentes aromáticos ilustrativos incluyen, por ejemplo, arileno bisarileno, arileno-alquileno, arileno-alquileno-arileno, arileno-oxi-arileno, arileno- $NX^2$ -arileno, en los que  $X^2$  es como se ha definido anteriormente, arileno-S-arileno y arileno-S-alquileno. Más preferentemente,  $R^9$  es un radical divalente aromático, tal como se divulga más completamente, por ejemplo, en el documento USP 4.599.206 y en el documento 4.717.775.

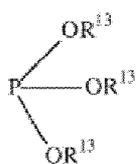
Algunos representativos de una clase más preferida de diorganomonofosfitos son aquellos de fórmula (X).



(X)

- 20 en la que W es como se ha definido anteriormente, cada Ar es igual o diferente y representa un radical divalente arilo sustituido o no sustituido, cada y es igual o diferente y es un valor de 0 o de 1, Q representa un grupo de puente divalente seleccionado entre  $-C(R^{10})_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^{11}-$ ,  $-Si(R^{12})_2-$  y  $-CO-$ , en las que cada  $R^{10}$  es igual o diferente y representa hidrógeno, radicales alquilo que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono, fenilo, toliilo y anisilo,  $R^{11}$  representa hidrógeno o un radical alquilo de entre 1 y 10 átomos de carbono, preferentemente, metilo, cada  $R^{12}$  es igual o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, preferentemente, metilo, y m es un valor de 0 o de 1. Dichos diorganomonofosfitos se describen con más detalle, por ejemplo, en el documento USP 4.599.206, en el documento 4.717.775 y en el documento 4.835.299.

Algunos triorganomonofosfitos representativos incluyen aquellos de fórmula (XI).

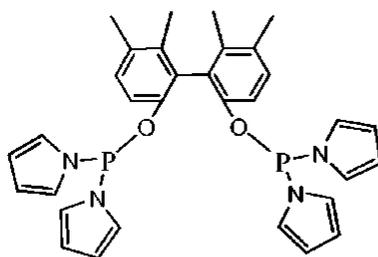


(XI)

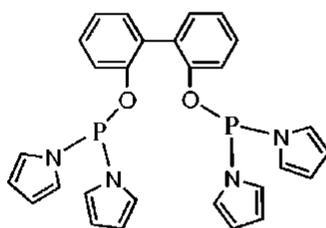
en la que cada  $R^{13}$  es igual o diferente y es un radical hidrocarbonado monovalente sustituido o no sustituido, por ejemplo, un radical alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo, que puede contener entre 1 y 24 átomos de carbono. Algunos triorganomonofosfitos ilustrativos incluyen, por ejemplo, trialquilfosfitos, dialquilarilfosfitos, alquildiarilfosfitos y triarilfosfitos, tales como, trifenilfosfito, tris(2,6-trisopropil)fosfito, tris(2,6-di-terc-butil-4-metoxifenil)fosfito, así como el más preferido tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito. Las propias fracciones del radical hidrocarbonado monovalente pueden estar funcionalizadas, con la condición de que los grupos funcionales no interactúen significativamente con el metal de transición ni inhiban de otro modo la hidroformilación. Algunos grupos funcionales representativos incluyen radicales alquilo o arilo, éteres, nitrilos, amidas, ésteres,  $-N(R^{11})_2$ ,  $-Si(R^{12})_3$ , fosfatos y similares, en los que  $R^{11}$  y  $R^{12}$  son según se han definido anteriormente. Dichos triorganomonofosfitos se describen con más detalle en el documento USP 3.527.809 y en el documento 5.277.532.

Como una opción adicional puede emplearse cualquier ligando de organomonofosfito-monofosfato o ligando de ororganomonofosfito-polifosfato como el ligando de organomonofosfito. Por ejemplo, cualquiera de los ligandos de organopolifosfitos, incluyendo los ligandos de organobisfosfito preferidos como se han descrito previamente, puede someterse a una oxidación de forma que todos excepto uno de los átomos de fósforo (III) se conviertan en átomos de fósforo (V). El ligando oxidado resultante puede comprender un organomonofosfito-polifosfato o, preferentemente, un organomonofosfito-monofosfato, que se emplea adecuadamente en un exceso molar de 2/1 con respecto al metal de transición. Según se usa aquí "ligando de organomonofosfito" y los términos similares incluyen el ligando de organomonofosfito-monofosfato y el ligando de organomonofosfito-polifosfato (según sea apropiado en el texto en el que se usa el término), salvo que específicamente se indique de otro modo.

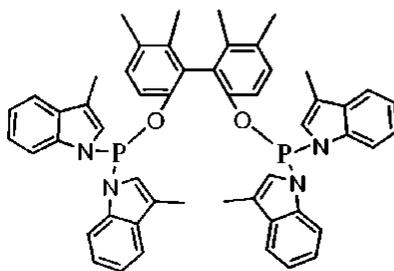
Como una opción adicional puede usarse cualquier ligando de organomonofosforamidito como, o junto con cualquier otro ligando organofosforoso, y cualquier ligando de organopolifosforamidito como, o junto con cualquier otro ligando organofosforoso. Los ligandos de organofosforamidito son conocidos y se usan de la misma forma que los ligandos de organofosfito. Algunos ligandos de organofosforamidito representativos son de las fórmulas (XII-XIV).



(XII)



(XIII)



(XIV)

Los organofosforamiditos se describen adicionalmente, por ejemplo, en el documento USP 7.615.645. Según se usa aquí, "ligandos organofosforosos" y los términos similares incluyen ligandos de organomonofosforamidito y de organopolifosforamidito, salvo que específicamente se indique de otro modo.

5 El catalizador de hidroformilación comprende un complejo estabilizado de (A) un metal de transición (por ejemplo, rodio, suministrado normalmente como un precursor del catalizador de rodio tal como  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Acac})$ ), (B) un ligando organofosforoso y (C) un exceso de ligando organofosforoso (libre) que es proporcionado en una cantidad molar en exceso con respecto al componente del metal de rodio del complejo catalizador estabilizado.

10 El catalizador puede ser preparado *in situ* en una zona de reacción de hidroformilación o, como alternativa, puede ser preparado *ex situ* e introducido posteriormente en la zona de reacción con los apropiados reactivos de hidroformilación. En una realización, el catalizador se prepara mezclando un mol de la fuente del metal de transición adecuado con entre 1 mol y 5-100 moles del ligando organofosforoso. En una realización, el catalizador se prepara mezclando una proporción de un mol de una fuente adecuada de rodio y 5-100 moles del ligando organofosforoso, y después del inicio de la reacción de hidroformilación, se añade el ligando polidentado.

15 La especie catalítica puede comprender una mezcla del catalizador complejo en sus formas monómera, dímera o de mayor nuclearidad, que preferentemente se caracteriza por al menos una molécula que contiene organofósforo complejada por una molécula del metal de transición. Por ejemplo, el metal de transición puede estar complejado con monóxido de carbono e hidrógeno además de bien un ligando de fosfito monodentado o bien un ligando polidentado.

El catalizador y su preparación se describen más completamente en el documento USP 4.169.861, en el documento 5.741.945, en el documento 6.153.800 y en el documento 7.615.645 y en el documento WO 2008/115740.

20 Los catalizadores de hidroformilación pueden estar en forma homogénea o heterogénea durante la reacción y/o durante la separación del producto. Sólo se necesita que la cantidad de catalizador complejo de metal-ligando presente en el medio de reacción sea la cantidad mínima necesaria para catalizar el proceso. Si el metal de transición es rodio, entonces unas concentraciones en el intervalo de entre 10 y 1.000 partes por millón (ppm), calculadas como rodio libre, en el medio de la reacción de hidroformilación, son suficientes para la mayoría de los procesos, aunque  
25 generalmente se prefiere emplear entre 10 y 500 ppm de rodio, y más preferentemente entre 25 y 350 ppm de rodio.

Además del catalizador complejo de metal-ligando, también puede haber presente ligando libre (es decir, ligando que no está complejado con el metal) en el medio de reacción de la hidroformilación. El ligando libre, mono- o polidentado, es preferentemente, pero no necesariamente, el mismo que el ligando del catalizador complejo de metal-ligando empleado. El proceso de hidroformilación de esta invención puede implicar desde 0,1 moles o menos hasta 100 moles  
30 o más, del ligando libre por mol de metal en el medio de reacción de la hidroformilación. Preferiblemente, el proceso de hidroformilación se lleva a cabo en presencia de entre 1 y 50 moles de ligando y más preferentemente de entre 1,1 y 4 moles de ligando, por mol de metal presente en el medio de reacción; siendo las cantidades de ligando la suma tanto de la cantidad de ligando que está unido (complejado) al metal presente como de la cantidad de ligando libre (no complejado) presente. Por supuesto, si se desea, puede suministrarse ligando de reposición o adicional al medio de  
35 reacción del proceso de hidroformilación en cualquier momento y de cualquier forma adecuada, por ejemplo, para mantener un nivel predeterminado de ligando libre en el medio de reacción.

Como un procedimiento general, el sistema de catalizador se forma en primer lugar en un medio disolvente desoxigenado en una zona de reacción de hidroformilación. El exceso de ligando puede funcionar como medio disolvente. La primera zona de hidroformilación está presurizada con hidrógeno y monóxido de carbono y calentada a  
40 una temperatura de reacción seleccionada. El compuesto insaturado olefínicamente es suministrado en la primera zona de hidroformilación y la reacción se lleva a cabo hasta que se alcanzan el rendimiento y la eficacia de conversión deseados, momento en el cual se transfiere el producto desde la primera zona de reacción hasta la(s) zona(s) de reacción posterior(es) en la(s) que se añaden reactivos nuevos y/o reciclados. La reacción continúa en esta(s) zona(s) de reacción posterior(es) hasta que se alcanzan el rendimiento y la eficacia de conversión deseados, momento en el cual el producto de la última zona de reacción es recuperado y purificado. En un sistema continuo, el catalizador es  
45 reciclado preferentemente de nuevo a la primera zona de reacción.

Las condiciones de reacción del proceso de hidroformilación pueden variar ampliamente. Por ejemplo, la proporción molar de  $\text{H}_2:\text{CO}$  entre el hidrógeno y el monóxido de carbono gaseosos puede variar ventajosamente entre 1:10 y 100:1 o mayor, siendo la proporción molar más preferida entre el hidrógeno y el monóxido de carbono de entre 1:10 y 10:1. Ventajosamente, el proceso de hidroformilación puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción mayor de  
50  $-25^\circ\text{C}$ , más preferentemente, mayor de  $50^\circ\text{C}$ . El proceso de hidroformilación ventajosamente puede llevarse a cabo a una temperatura de reacción menor de  $200^\circ\text{C}$ , preferentemente, menor de  $120^\circ\text{C}$ . Ventajosamente, la presión total del gas que comprende el reactivo olefínico, el monóxido de carbono, el hidrógeno y cualquier ligero inerte puede variar entre 1 psia (6,9 kPa) y 10.000 psia (68,9 MPa). Preferiblemente, el proceso se lleva a cabo a una presión total del gas que comprende el reactivo olefínico, el monóxido de carbono y el hidrógeno de menos de 2.000 psia (13.800  
55 kPa) y más preferentemente, de menos de 500 psia (3.450 kPa). Ventajosamente, la presión parcial del monóxido de carbono varía entre 1 psia (6,9 kPa) y 1.000 psia (6.900 kPa) y preferentemente entre 3 psia (20,7 kPa) y 800 psia

(5.516 kPa), y más preferentemente entre 15 psia (103.4 kPa) y 100 psia (689 kPa); mientras que la presión parcial del hidrógeno varía preferentemente entre 5 psia (34,5 kPa) y 500 psia (3.450 kPa) y más preferentemente entre 10 psia (69 kPa) y 300 psia (2.070 kPa).

El caudal de suministro del gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) puede variar ampliamente a lo largo de cualquier caudal suficiente operable para obtener el proceso de hidroformilación deseado. El caudal de suministro del gas de síntesis depende de la forma específica del catalizador, del caudal de suministro de la olefina y de otras condiciones operativas. Asimismo, el caudal de purga del (los) reactor(es) Oxo puede ser cualquier caudal suficiente operable para obtener el proceso de hidroformilación deseado. El caudal de purga depende de la escala del reactor y de la pureza de los suministros del reactivo y del gas de síntesis. Los caudales de suministro y los caudales de purga del gas de síntesis adecuados son bien conocidos o pueden ser calculados fácilmente por los expertos en la materia. En una realización, las presiones parciales del  $\text{H}_2$  y del  $\text{CO}$  están controladas de forma que la reacción se lleva a cabo en unas condiciones en las que la tasa de hidroformilación es de orden positivo para las presiones parciales del gas de síntesis ( $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ ) para el catalizador de monofosfito, y de orden negativo para la presión parcial del  $\text{CO}$  para los catalizadores de bisfosfito (tal como se describe en el documento WO 2008/115740 A1).

Puede emplearse un disolvente inerte como medio diluyente de la reacción de hidroformilación. Puede usarse una diversidad de disolventes que incluyen cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetofenona y ciclohexanona; aromáticos tales como benceno, tolueno y xilenos; aromáticos halogenados que incluyen o-diclorobenceno; éteres tales como tetrahidrofurano, dimetoxietano y dioxano; parafinas halogenadas que incluyen cloruro de metileno; ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, ftalato de di-2-etil hexilo, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol), hidrocarburos parafínicos tales como heptano; y similares. El disolvente preferido es el producto aldehído y/o los oligómeros del producto aldehído junto con la olefina u olefinas reactivas.

En una realización, el proceso de hidroformilación se lleva a cabo en un reactor multifásico tal como se describe en el documento USP 5.763.671. Dichos reactores multifásicos pueden estar diseñados con unas barreras físicas internas que crean más de una fase o zona reactiva teórica por cámara. El efecto es como tener varios reactores en el interior de una única cámara del reactor de tanque agitado continuo. Las fases reactivas múltiples en una única cámara son una forma rentable de usar el volumen de la cámara del reactor. Reduce significativamente el número de cámaras que de otro modo serían necesarias para conseguir los mismos resultados. Obviamente, sin embargo, si el objetivo es tener diferentes presiones parciales de un reactivo en las diferentes fases del proceso, entonces se emplean dos o más reactores o cámaras. Las zonas de reacción pueden estar en paralelo o en serie, pero lo más preferentemente están en serie.

El proceso de hidroformilación de esta invención se lleva a cabo normalmente de una forma bifásica continua. Dichos procesos son bien conocidos en la materia y pueden implicar: (a) la hidroformilación del (los) material(es) olefínico(s) de partida con monóxido de carbono e hidrógeno en una mezcla de reacción líquida homogénea que comprende un disolvente, el catalizador complejo del ligando organofosforoso y el metal, el ligando organofosforoso libre; (b) el mantenimiento de unas condiciones de presión y temperatura de la reacción favorables para la hidroformilación del (los) material(es) olefínico(s) de partida; (c) el suministro de unas cantidades de reposición del (los) material(es) olefínico(s) de partida, de monóxido de carbono y de hidrógeno en el medio de reacción según se van usando esos reactivos; y (d) la recuperación del (los) producto(s) aldehído(s) de la hidroformilación deseado(s) de la forma deseada. El proceso continuo puede llevarse a cabo en un modo de paso único en el que la mezcla vaporosa que comprende el (los) material(es) olefínico(s) de partida y sin reaccionar y el producto aldehído vaporizado se elimina de la mezcla de reacción líquida, de donde se recupera el producto aldehído y se suministran el (los) material(es) olefínico(s) de partida de reposición, el monóxido de carbono y el hidrógeno al medio de reacción líquido para el siguiente paso único sin el reciclado del (los) material(es) olefínico(s) de partida sin reaccionar. Dichos tipos de procedimiento de reciclado son bien conocidos en la materia y pueden implicar el reciclado líquido del fluido del catalizador complejo de metal-organofosforoso separado del (los) producto(s) de reacción aldehído(s) deseado(s), tal como se divulga en el documento USP 4.148.830, o un procedimiento de reciclado de gas tal como se divulga en el documento USP 4.247.486, así como una combinación de un procedimiento de reciclado tanto del líquido como del gas, si se desea. El proceso de hidroformilación más preferido comprende un proceso de reciclado continuo del catalizador líquido. Algunos procedimientos adecuados de reciclado del catalizador líquido se divulgan, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos nº 4.668.651; 4.774.361; 5.102.505 y 5.110.990. Con múltiples cámaras del reactor, pueden realizarse en serie o en paralelo (para las mezclas de ambos esquemas).

Según se usa en el contexto de esta invención, una "solución de catalizador" es cualquier solución en la que están presentes el metal catalítico (por ejemplo, rodio) y/o el ligando organofosforoso, y que se usará en el proceso para la elaboración de los aldehídos. Ésta incluye el contenido del reactor (denominado generalmente la "zona de reacción" que incluye intercambiadores de calor), la zona de separación del catalizador-producto (normalmente un vaporizador o decantador), cualquier zona de tratamiento del catalizador (normalmente un extractor, un filtro, cuencos con agujeros ciegos, etc.) y cualquier tubería, intercambiador de calor y/o bomba que conecta cualquiera de los anteriores. La solución de catalizador comprende un complejo de metal-organofosforoso, ligando libre (no complejo), reactivos sin reaccionar (normalmente olefina y gas de síntesis), productos, subproductos (por ejemplo, alcoholes), productos de degradación del ligando y un disolvente adecuado (normalmente pesados del aldehído según se describe en el

documento USP 4.148.830).

5 En el momento de una detención de un proceso de hidroformilación, el catalizador puede estar en una diversidad de estados que pueden afectar a la estabilidad de almacenamiento del catalizador. Por ejemplo, la solución de catalizador puede contener unos niveles altos o bajos de ácidos y/o unos niveles altos o bajos de agua. Dado que la hidrólisis del ligando organofosforoso depende del contenido en agua y de la presencia de catalizadores ácidos, el nivel del agua y/o del ácido se reduce tanto como sea posible. Sin embargo, no siempre es posible conseguir un nivel bajo tanto del ácido como del contenido en agua, especialmente durante las detenciones no planificadas. La presente invención evita el almacenamiento de la solución de catalizador con un nivel alto tanto de ácido como de contenido en agua (en ausencia de taponamiento).

10 En una realización de la invención, en el momento de una detención de un proceso de hidroformilación, la concentración de ácido, particularmente de los ácidos aldehído-fosfónico y fosforosos, en la solución del catalizador, en primer lugar se reduce, se neutraliza o se elimina, y después se almacena la solución de catalizador en una atmósfera de un gas de síntesis. Por ejemplo, según se describe en el documento USP 4.599.206, en el documento 5.288.918, en el documento 5.741.942, en el documento 5.741.942, en el documento 4.835.299 y en el documento 15 US 2003/0018220, las reacciones con agua, con oxígeno accidental y/o con aldehído generan ácidos tales como el ácido 1-hidroxibutilfosfónico (un ácido aldehído-fosfónico derivado del butiraldehído), ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácidos de degradación del ligando tales como  $ArO-P(=O)H(OH)$  y  $ArO-P(=O)(OH)_2$  y ácido fluorhídrico (HF). La oxidación del producto del aldehído por parte del oxígeno o de peróxidos accidentales dará lugar al correspondiente ácido carboxílico. La presencia y la concentración de estas impurezas ácidas pueden medirse en la solución de catalizador directamente (RMN  $^{31}P$ , IC) o mediante una extracción con agua antes del análisis (IC, 20 titulación) o indirectamente mediante la medición de los componentes ácidos en un efluente acuoso del extractor (RMN  $^{31}P$ , IC). Todas las mediciones de los ácidos se convierten normalmente en "equivalentes de  $H_3PO_3$ " con fines comparativos. La concentración del ácido puede ser reducida mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, una extracción, la adición de una base, una precipitación, etc., tales como los descritos en los documentos de patente 25 previos. El contenido en ácido debería ser reducido hasta menos de (<) 1.000 partes por millón (ppm) (como  $H_3PO_3$ ), preferentemente < 800 ppm (como  $H_3PO_3$ ), preferentemente < 600 ppm (como  $H_3PO_3$ ), preferentemente < 400 ppm (como  $H_3PO_3$ ), preferentemente < 200 ppm (como  $H_3PO_3$ ), preferentemente < 100 ppm (como  $H_3PO_3$ ), preferentemente < 50 ppm (como  $H_3PO_3$ ), preferentemente < 20 ppm (como  $H_3PO_3$ ) y lo más preferentemente < 10 ppm (como  $H_3PO_3$ ) en la solución del catalizador.

30 En una realización de la invención, la cantidad de agua en la solución de catalizador también se reduce antes del almacenamiento. Normalmente es deseable que el agua hidrolice el complejo de fosfito venenoso durante la operación comercial (documento USP 5.288.918), pero puede no ser deseable durante el almacenamiento. Para minimizar la hidrólisis y la formación de ácidos, el contenido en agua se reduce tanto como sea posible, pero la eliminación completa del agua no es práctica. El contenido en agua de la solución de catalizador puede ser reducido mediante cualquier 35 método conveniente, por ejemplo, una evaporación, una extracción, etc. y puede ser reducido antes, durante o después de la reducción de la concentración de ácido de la solución de catalizador. Un ejemplo se proporciona en el documento USP 7.262.330, pero un proceso más simple es usar un vaporizador existente para eliminar el agua con el producto y cerrar cualquier fuente de agua (por ejemplo, prescindiendo de un extractor acuoso). El contenido en agua durante el almacenamiento normalmente es menor del (<) 5 por ciento en peso (% en peso), preferentemente 40 < 4 % en peso, preferentemente < 3 % en peso, preferentemente < 2 % en peso, preferentemente < 1 % en peso, preferentemente < 0,8 % en peso, preferentemente < 0,5 % en peso, preferentemente < 0,25 % en peso y lo más menor del 0,1 % en peso (medido mediante una NIR o una titulación de Karl-Fischer).

En una realización de la invención, se reduce tanto la concentración de ácido como el contenido en agua de la solución de catalizador antes de almacenar la solución de catalizador.

45 Los niveles deseados de agua y de ácido aquí indicados son aquellos niveles en la solución de catalizador promedio que reconocen que las concentraciones pueden variar a lo largo del proceso (por ejemplo, el contenido del reactor puede ser mayor que las colas del vaporizador simplemente mediante una dilución).

Una vez reducida la concentración de ácido y/o el contenido en agua de la solución de catalizador hasta el (los) nivel(es) deseado(s), la solución de catalizador se almacena bajo una cubierta de un gas de síntesis. La solución de catalizador con una concentración de ácido y/o un contenido en agua reducidos puede ser almacenada en el interior 50 o en el exterior del equipo de hidroformilación. Tanto si se almacena en el interior como en el exterior del equipo, puede hacerse circular de forma continua o periódicamente, o puede quedar en reposo. Si se almacena en el exterior del equipo del proceso de hidroformilación, normalmente es transferida mediante una bomba desde el equipo del proceso de hidroformilación o el equipo usado para reducir la concentración de ácido y/o el contenido en agua hasta un contenedor hecho de un material que es esencialmente inerte a la solución de catalizador, por ejemplo, el mismo 55 material con el que está construido el equipo de hidroformilación. El gas de síntesis se usa en una cantidad y de una forma suficiente para cubrir la solución de catalizador almacenada y proteger la solución frente a compuestos reactivos con el catalizador o con sus partes componentes. Normalmente, se usa la cantidad mínima de gas de síntesis que sea necesaria para asegurar que la solución está al menos bajo la presión atmosférica, y que la presión parcial (pp) de

cada uno del CO y el H<sub>2</sub> es de al menos 5 libras por pulgada cuadrada (psi), para una presión total del gas de síntesis de al menos 10 psi.

5 En el momento de una detención de un proceso de hidroformilación, en una realización de la invención, la solución de catalizador se almacena con materiales que neutralizarán y/o absorberán las especies ácidas, en particular el aldehído y los ácidos fosfóricos, tanto si están presentes en el momento del almacenamiento como si se forman durante el almacenamiento. Esta situación puede aparecer cuando no ha sido posible reducir el agua contenida en la solución de catalizador antes del almacenamiento, tal como durante una detención no planificada o debido a un mantenimiento del vaporizador. En este caso, se desea la prevención de la creación de impurezas ácidas y la evitación de la aparición de la hidrólisis autocatalítica, y se obtienen mediante la eliminación del catalizador ácido. Los materiales de neutralización y/o de absorción son proporcionados como parte de una solución o una mezcla tampón acuosa a una concentración suficiente para neutralizar o absorber al menos un 50, normalmente al menos un 90 y más normalmente al menos un 95 por ciento de las especies ácidas de la solución de catalizador. Preferiblemente, la concentración de los materiales en la solución o la mezcla tampón es suficiente para neutralizar y/o absorber todas las especies ácidas presentes en la solución de catalizador en el momento del almacenamiento, y las que pueden formarse durante el periodo de almacenamiento. Esto puede efectuarse mediante la adición de reactivos al catalizador almacenado para absorber los ácidos durante el almacenamiento. Como un ejemplo, la adición de una solución tampón que comprende una amina sustituida o un epóxido a la solución de catalizador en el tanque de almacenamiento para que reaccionen con, absorban o neutralicen de otro modo el ácido según se forme. Estas pueden ser las mismas tecnologías o diferentes a las empleadas en la eliminación del ácido antes de la detención.

20 La solución tampón puede ser añadida a la solución de catalizador almacenada, o preferentemente, puede mezclarse con la solución de catalizador para formar una mezcla bifásica que se separará con el tiempo. En una realización, la solución tampón se mezcla, bien de forma continua o bien intermitente, con la solución de catalizador almacenada durante la totalidad del periodo de almacenamiento. La mezcla puede efectuarse mediante cualquier medio, por ejemplo, mediante el uso de un dispositivo de agitación mecánica tal como una hélice, una bomba, etc. Al igual que la solución de catalizador almacenada con una concentración de ácido reducida, la solución de catalizador en esta realización también puede tener un contenido reducido en agua y se almacena bajo una cubierta de un gas de síntesis y/o de un gas inerte.

30 En una realización de la invención, el gas de síntesis se usa puro para cubrir la solución de catalizador almacenada. En una realización de la invención, el gas de síntesis se usa junto con uno o más gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, helio, metano, etc., para cubrir la solución de catalizador almacenada. En una realización de la invención, no se usa un gas de síntesis para cubrir la solución de catalizador almacenada; más bien, la solución de catalizador se almacena bajo una cubierta de un gas inerte.

35 El medio de neutralización y/o de absorción puede ser eliminado de la solución de catalizador mediante cualquier medio conveniente, por ejemplo, una separación, una precipitación o una destilación, en el momento en el que la solución de catalizador está lista para ser retirada del almacenamiento y colocada de nuevo en la operación del proceso de hidroformilación. Esto puede realizarse lo más convenientemente pasando la solución de catalizador almacenada a través del extractor, lo que eliminará cualquier capa acuosa o tampón.

40 En una realización de la invención, la concentración de ácido y el contenido en agua de la solución de catalizador se reducen antes del almacenamiento, y después se almacena la solución de catalizador con materiales que neutralizarán y/o absorberán las especies ácidas y bajo una cubierta de un gas de síntesis y/o de un gas inerte.

45 En una realización, la concentración de ácido de la solución de catalizador almacenada se reduce antes de reiniciar el proceso de hidroformilación haciendo circular la solución de catalizador a través de un extractor acuoso, donde la temperatura de la solución de catalizador está por debajo de la temperatura normal empleada en el reactor, normalmente es menor de 50 °C. Opcionalmente, el vaporizador puede ser iniciado antes de comenzar el suministro de olefina al reactor, para eliminar parte del agua. En cualquier caso, se prefiere que los reactores mantengan una presión positiva del gas de síntesis, por ejemplo, mayor de (>) 10 psi.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de preparación de una solución de un catalizador de hidroformilación para su almacenamiento, comprendiendo la solución de catalizador:
- 5           A. Un metal de transición junto con uno o más ligandos de bisfosfito,  
          B. Una concentración de especies ácidas indicadas como equivalentes de  $H_3PO_3$ , y  
          C. Agua,
- 10 método que comprende la etapa de mezclar la solución de catalizador con una solución tampón acuosa que comprende uno o más materiales que neutralizarán y/o absorberán al menos un 50 por ciento de las especies ácidas, y en el que la solución de catalizador se almacena bajo una cubierta de un gas de síntesis o en el que la solución de catalizador se almacena bajo una cubierta de un gas inerte o en el que la solución de catalizador se almacena bajo una cubierta de un gas de síntesis junto con uno o más gases inertes.
2. El método de la reivindicación 1 en el que el contenido en agua de la solución de catalizador se reduce hasta no más del 0,8 % en peso.
- 15 3. El método de la reivindicación 1 en el que el contenido en ácido en la solución de catalizador se reduce hasta menos de 1.000 ppm.
4. El método de la reivindicación 1 en el que la solución tampón acuosa comprende al menos uno de una amina sustituida o un epóxido.
5. El método de la reivindicación 1 en el que la solución de catalizador se almacena con la solución tampón acuosa como una fase separada en contacto con la solución de catalizador.
- 20 6. El método de la reivindicación 1 en el que la solución de catalizador y la solución tampón acuosa se almacenan en un estado mezclado y agitado.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la solución de catalizador se almacena en el equipo del proceso de hidroformilación.
- 25 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la solución de catalizador se almacena en el exterior del equipo del proceso de hidroformilación.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal de transición del catalizador de hidroformilación es rodio.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las especies ácidas incluyen los ácidos aldehído-fosfónico y fosfórico.