



386876

15



- m 2 -

5 del medio de reaccion. Se ha propuesto, ademas, emplear para la hidroformilacion del hexeno-1, el mismo complejo hidrido carbonilo con trifenilo fosfina libre, disuelto en acetofenona como solvente. La relación molar de  $H_2:CO$  en estas reacciones es 1:1, pudiendose obtener altas proporciones en estas formas.

Sin embargo, los valores de estas reacciones son relativamente bajos, produciendose parafinas no deseadas.

10 Estas reacciones son operadas como sistemas homogeneos en la fase líquida, en presencia de un solvente, que es casi siempre un solvente organico, tal como un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo saturado alifático.

15 En la operación comercial conseguida de este proceso, sin embargo, hemos encontrado que es esencial el que la reacción contiene a una escala razonable para dar un rendimiento tal alto como sea posible de producto normal (cadena recta) y que las reacciones competentes produciendo producto hidrogenado o iso producto (cadena ramificada), sean reducidas a un mínimo. Es importante tener ligante libre para reducir la extensión de reacciones de hidrogenación e insomerización y para alcanzar altos grados de iso aldehido normal.

20 Se cree que la escala de reacción es proporcional a la concentración del catalizador. Nosotros hemos encontrado que los procesos sugeridos aqui, en los cuales un solvente inerte esta presente o en los cuales la olefina reactante misma es un líquido y actua como solvente, tienen forzosamente ya sea una relativamente baja concentración de catalizador o una baja escala de ligante/catalizador o ambos a la vez y por lo tanto, resultan, ya sea en una relativamente baja escala o en una baja selectividad de reacción. El uso de reactante olefina líquido tiene, también una tendencia a producir mas de la parafina no deseada como producto (mediante una reacción simultaneamente ocurrente y competente de hidrogenación).

25

30

35



Puede que se considere posible el superar esta baja escala de reacción mediante el uso de una presión de hidrogeno relativamente alta, parcialmente. Pero nosotros hemos encontrado, sin embargo, que una alta presión parcial --

5 de hidrogeno tiene el efecto de producir mas parafina indeseada y alcohol a expensas del aldehído. Aumentando la presión parcial del monoxido de carbono, aunque reduce la producción de alcohol y parafina, solamente reduce la escala normal/iso y las escalas de reacción.

10 Similarmente, el aumento de la temperatura aumenta el tipo de reacción, pero reduce la proporción iso/normal.

Aumentando la cantidad de ligante-donador estabilizante, libre, tal como fosfina trifenil, presente en la

15 solución reactante, en relación a la cantidad de complejo de rodio presente como catalizador, puede conseguirse una solución parcial a dichos problemas. Pero, tiene como resultado sin embargo, un bajo grado de reacción, ya que se requiere solvente líquido extra (ya sea inerte o en forma de

20 reactante olefinico), para disolver la cantidad extra de ligante donador estabilizante. Una proporción molar ligante/catalizador de 30:1, con un limite máximo de 100:1, se ha venido considerando anteriormente como el area comercial de operación mas atractiva.

25 Nosotros hemos descubierto ahora que un coeficiente relativamente alto de reacción puede ser favorablemente combinado con proporciones convenientes iso/normales de producto y con un bajo rendimiento de productos indeseados, tales como parafina o alcohol, mediante el uso de un sistema

30 de reacción en el cual la olefina reactante está presente en forma de gas y en el cual un ligante donador estabilizante de contenido fosforoso líquido o molido, es utilizado como medio de reacción y del cual está ausente cualquier solvente inerte.

386876

15



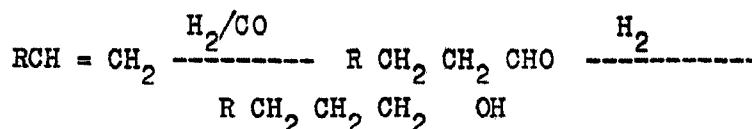
- 4 -

Preferiblemente, la temperatura, es relativamente alta; por ejemplo de 115°C a 140°C y mas preferiblemente de 120°C a 130°C. Preferimos tambien una razon molar ligante/catalizador relativamente alta, de al menos 150:1 y más preferiblemente entre 200:1 y 5000:1. Con este sistema es posible utilizar una presión parcial de hidrogeno bastante baja, si se compara con la presión parcial antes propuesta. El sistema por lo tanto, reduce también la producción de -- productos de hidrogenación.

Se ha propuesto en ocasiones anteriores el usar - razones molares  $H_2:CO$  de 1:1. Nosotros hemos encontrado frecuentemente que era de desear emplear razones  $H_2:CO$  mayores de 1:3 pero, por otra parte, pueden ser usadas razones  $H_2:CO$  mas bajas.

La razón molecular  $H_2:CO$  es conveniente que no -- caiga fuera de la escala 1:15 (por ejemplo 1:10) a 2:1. Preferiblemente, la razón  $H_2:CO$  es de 1:6 a 1:3.

En ausencia de monoxido de carbono, es decir, con hidrogeno solamente, nosotros hemos encontrado que la presente invención da buenos rendimientos de productos hidrogenados. Un sistema tal no será normalmente, de esperar que - sea usado para reacción de hidrogenación solamente, ya que hay disponibles sistemas de reducción catalitica mas simples. Pero puede ser usado, sin embargo, si es necesario, y encuentra aplicación cuando se requiere una olefina hidroformilada para ser reducida al correspondiente alcohol (especialmente alcohol primario) como un proceso de una fase:-



De esta forma, por ejemplo, puede obtenerse n-butanol del propileno, como proceso esencialmente de una fase.

Por consiguiente de acuerdo con esta invencion se - provee tambien un proceso para la hidrogenación de un compues



to orgánico que comprende la puesta en contacto de dicho compuesto con hidrogeno, en presencia de un complejo hidrido carbonilo de rodio conteniendo un ligante donador estabilizante fosforoso, en el cual un ligante donador estabilizante fosforoso líquido o molido, es utilizado como medio de reacción y en el cual está ausente todo solvente inerte.

Incluidos en el alcance de la invención están aquellos procesos en los cuales el ligante donador estabilizante líquido o fundido, usado como medio de reacción se diluye ligeramente con el producto aldehído (u otro compuesto carbonilo) o alcohol, ya que bajo condiciones de equilibrio de reacción.

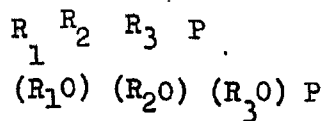
Debe también quedar entendido que el ligante donador estabilizante, inicialmente presente en el complejo hidrido carbonilo de rodio, que es usado como catalizador, no necesita ser idéntico al ligante donador estabilizante líquido o fundido, que sea usado como medio de reacción. Aunque es frecuentemente conveniente para el mismo compuesto, el usarlo para ambos propósitos no es siempre esencial ni incluso deseable. Por ejemplo, un catalizador hidroformilación, tal como  $Rh H (CO) (P Ph_2 Et)_3$  (esto es, un complejo hidrohido carbonilo de rodio teniendo tres ligantes donadores estabilizantes, etilo, difenilo, fosfina) puede ser usado en presencia de trifenilo fosfina fundida  $(P Ph_3)$  como medio de reacción.

El término "ligante donador estabilizante) es conocido en la profesión y se refiere al hecho de que algunos compuestos tienen el poder de coordinación con un átomo cen



5 tral de metal o ión, para formar un complejo de coordinación en el cual, un estado de oxidación del metal no habitual o normalmente inestable, es estabilizado. En esta especificación es el rodio (I) el que es frecuentemente estabilizado en esta forma.

10 Generalmente hablando, los ligantes donadores, -- convenientes para fines de estabilización, son compuestos -- orgánicos que tienen en la molecula un átomo fosforoso, estando dicho atomo en una valencia tal que posee un par solo de electrones. Este estado de valencia es normalmente tres. Son, pues ligantes preferibles las fosfinas orgánicas ter--  
15 ciarias o los fosfitos:



15 en donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  pueden ser el mismo o diferentes y pueden ser hidrogeno aril o alquil. Las fosfinas tri-aril substituidas tal como trifenil fosfina, trinaftilfosfina y tri-paratolilfosfina son frecuentemente preferibles.

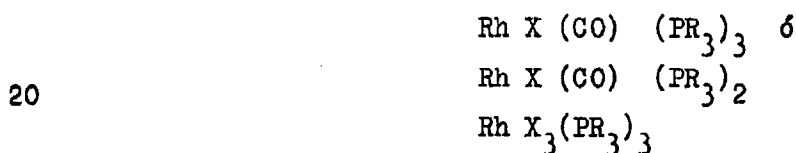
20 Los ligantes donadores estabilizantes que pueden ser usados en esta invención, se describen frecuentemente e como "ligantes bifilicos ". Por ligante bifilico se entien--  
25 de un compuesto que tiene un elemento con un par de electrones capaces de formar un lazo coordinado con un atomo de metal y que tiene, simultaneamente, la capacidad de aceptar -- electrones del metal, proporcionando así estabilidad adicional al complejo resultante. El término "ligante bifilico " --  
30 ha sido mas ampliamente definido por R.G. Pearson en Journal of the American Chemical Society Volumen, 82, pagina 787 - - (1960).



El ligante donador estabilizante que puede ser --  
 usado en esta invención puede ser un compuesto polidentado,  
 Esto significa que el puede contener mas de un átomo que --  
 coordina para el átomo de metal central o ión. En esta in--  
 5 vención, un ligante donador estabilizante o ligante bifili-  
 co podria contener, por ejemplo, mas de un atomo fosforoso.

El complejo hidrido carbonilo tris (trifenil fos-  
 fina) Rodio (I) es estable y puede ser aislado. Nosotros -  
 preferimos preparar el complejo separadamente y añadirlo al  
 10 medio de reacción, antes del comienzo de la reacción.

No obstante, hemos encontrado tambien que bajo las  
 condiciones de la reacción, catalizadores complejos de rodio  
 para uso en el proceso según la invención pueden ser genera-  
 dos in situ en un número de modos diferentes. Por ejemplo --  
 15 si el ligante donador estabilizante es una fosfina organo- -  
 terciaria, rodio complejos hidrido carbonilo complejos con--  
 venientes para uso en la presente invención pueden ser gene-  
 rados in situ desde compuestos tales como:



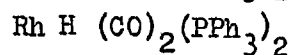
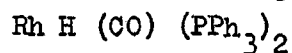
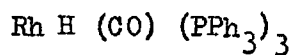
donde R, es como se ha dicho arriba y X es, ya sea halogeno,  
 pseudohalogeno o un grupo similar. Con estos complejos halo-  
 genos o de tipo halogeno, se observa un periodo de inhibi- -  
 25 ción antes de que la hidroformilación empiece. También hemos  
 descubierto que, en presencia de aceptores para hidrogeno ha-  
 lidos, por ejemplo una base orgánica tal como trietilamina, -  
 este periodo de inhibición desaparece. Otra característica -  
 de la invención, es por consiguiente, la inclusión de un com-  
 30 puesto tal como una base orgánica que puede actuar como un -  
 aceptor hidrógeno halido, en el medio de reacción. Alternati-  
 vamente, el medio de reacción, por su parte, puede actuar co-  
 mo un aceptor.



- 8 -

Complejos hidrido carbonilos de rodio, que pueden ser usados en esta invención, pueden ser generados también de otras formas, por ejemplo, desde compuestos de rodio en otros estados de oxidación: El rodio puede ser añadido como una simple sal trivalente, esto es,  $RhCl_3$  un rodio carbonilo como  $Rh_6(CO)_{16}$  un rodio (II) carboxilato  $Rh_2(COOR)_4$  esto es rodio (II) acetato, un rodio (I) carbonilo carboxilato, esto es  $Rh(CO)CH_3COO_2$  rodio sesquioxide  $Rh_2O_3$  un rodio (III)  $\beta$  diketonato tal como rodio acetoniacetato o un rodio (I) carbonilo  $\beta$  diketonato, esto es  $Rh(CO)_2(Ac ac)$  donde Acac es acetoni acetato.

Particularmente valiosos complejos de rodio, que pueden ser usados como catalizadores en la invención, son -- (Ph = fenil) :



Un medio de reacción particularmente útil es fosfina fundida trifenil  $P Ph_3$  (temperatura de fusión  $80^\circ C$ ) que permite la obtención de un gran rendimiento, aproximándose virtualmente al rendimiento máximo de un producto de cadena recta, bajo las condiciones arriba expresadas de reacción. Con el uso de este medio y en ausencia de solvente inerte -- nosotros hemos obtenido muy buenos resultados para la hidrometilación de propileno a butiraldehído.



5 En ausencia de solvente inerte, la recuperación -  
de producto aldehído puro, es una operación mucho mas sim-  
ple. En algunos casos, hemos encontrado también que el uso  
de un ligante donador estabilizante líquido o fundido, tie-  
ne el efecto de prolongar considerablemente la vida del - -  
catalizador, en comparación con aquellos sistemas en los --  
cuales está presente un solvente inerte, tal como un hidro-  
carbono.

10 La invención puede ser utilizada para la hidrofor-  
milación de cualquier compuesto organico olefinicamente in-  
saturado que sea gaseoso, bajo las condiciones de la reac--  
ción. La invención tiene aplicación especifica en la hidro-  
formilación del propileno, 1-butano y 1-pentano. Una reduc-  
ción de la isomerización de alkenos -1, a los menos desea--  
15 bles isómeros es otra ventaja de la presente invención.

20 Cantidades bastantes altas de conversión por uni-  
dad tiempo, por molecula-gramo de catalizador presente, son  
obtenidas en la elaboración de esta invención y la concentra-  
ción catalitica en el medio de reacción no necesita, por tan-  
to ser muy alta. Cantidades típicas son 1-10 milimoleculas--  
25 gramo de catalizador en 100 g. de medio de reacción. Pueden  
usarse, desde luego, concentraciones mas altas o mas bajas.-  
Nosotros hemos obtenido buenos resultados para concentración  
de complejo de rodio, desde  $5 \times 10^{-3}$  a  $10^{-1}$  de concentración  
milimolar en el medio de reacción.

Nuestras investigaciones han mostrado que la cine-  
tica de la reacción química no parece ser adversamente afec-  
tada por la ausencia de solvente y la alta concentración de

386876

15 E



- 10 -

ligante, mientras que el tipo de solución física de los --  
reactantes, es adversamente afectada.

La proporción a la cual el producto es formado es  
por lo tanto, mas seriamente afectada limitativamente por --  
5 el tipo de procesos físicos que por la cinética de la reac-  
ción química.

Una mas alta productividad catalitica puede con--  
seguirse, por tanto, incrementando la eficiencia de contac-  
to entre reactantes y catalizador. Esto viene demostrado --  
10 en los ejemplos 4 - 12, en los cuales el incremento de la --  
velocidad del agitador muestra el incremento de la producti-  
vidad catalizadora para el mismo juego de condiciones de --  
reacción.

Relativamente bajas presiones totales de hidroge-  
15 no, monóxido de carbono y reactante olefinico gaseoso, sola-  
mente son normalmente necesarias.

Aunque nosotros hemos usado presiones totales de  
800 libras por pulgada cuadrada hemos descubierto que pre--  
siones de menos de 200 libras por pulgada cuadrada son fre-  
20 cuentemente ampliamente suficientes.

#### EJEMPLO 1

Los siguientes resultados fueron obtenidos usando  
10<sup>-3</sup> moléculas de RhH (CO) (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como catalizador y 100 --  
25 pliegue excedentes de PPh<sub>3</sub>, es decir, 10<sup>-1</sup> moléculas en --  
benzeno como solvente. LA<sup>3</sup> concentración de hexeno-1 fue de  
1M.

386876



- 11 -

TABLA 1

H :CO 2 razon	Presion to- tal (libras por pulgada cuadrada)	Coefficiente de tempera- tura en gra- dos	%Conver- sion en 30 min.	Razon ca- dena rec- ta rami- ficada	perdida % <sup>1</sup>
1:1	400	65	77	4,3	menos de 3
2:1	400	65	63	5,6	4 aprox.
7:1	800	65	52	5,6	3 aprox.

1.- Como alkane o alkene isomerizado.

Usando la misma cantidad de catalizador en 100 g. de trifenil fosfina fundida, esto es, una razón molar ligante (catalizador de 380:1, con 20 ml. de hexeno-1 y sin solvente, se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA 2

H :CO 2 razon	Presion to- tal (libras por pulgada cuadrada)	Coefficiente de tempera- tura en gra- dos	%Conver- sion en 30min.	Razon ca- dena rec- ta rami- ficada	perdida % <sup>1</sup>
2:1	400	105	99	7,2	15
1:1	400	115	99	6,0	24
1:1	400	110	98 <sup>2</sup>	6,9	29
1:1	400	85	92 <sup>3</sup>	16	7

1.- Como alkane o alkene isomerizado

2.- en 6-8 minutos

3.- en 20 minutos

Por comparación de las tablas 1 y 2 puede verse - que, para hexeno-1 en PPh<sub>3</sub> fundido a 85<sup>o</sup>-90<sup>o</sup>C hay una gran proporción de producto preferido y tambien 92% conversion -

386876

15



- 12 -

en 20 minutos o menos. Usando el medio fundido, las otras -  
temperaturas muestran también buenos resultados. Sin embar-  
go, el uso de olefina líquida, produjo bastante mas parafi-  
na o alkene isomerizado.

5

EJEMPLO 2

(a) Propileno fue dejado a reaccionar con hidroje-  
no y monoxido de carbono en una reacción en recipiente ce-  
rrado en presencia de 100 g. de  $\text{PPh}_3$  fundido y  $10^{-3}$  molecu-  
las  $\text{RhH}(\text{CO}) (\text{PPh}_3)_3$  como catalizador (esto es una razon mo-  
lar catalizador/ligante de 380:1).

10

Tres constituyentes  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  fueron admiti-  
dos en el recipiente de reacción, bien mezclados en la ra-  
zón molecular 1:1:1. La presión era de 260 libras por pul-  
gada cuadrada y la temperatura  $90^\circ\text{C}$ .

15

La cuota de formación de producto (butiraldehido) -  
correspondio a un cambio de presión de 20 libras por pulgada  
cuadrada para 3 minutos. Esto corresponde a 0,006 molecula-  
gramo  $\text{C}_3\text{H}_6$  convertidas en producto por minuto para  $10^{-3}$  mo-  
lecula-gramo de catalizador. La razón de producto de cadena  
recta fue 12,7.

20

Estos resultados representan una buena cuota de -  
conversión y un alto rendimiento de producto favorable.

25

(b) En la misma reacción fue reaccionada una mez-  
cla de gas 1:1:1 de propileno, hidrogeno y monoxido de carbo-  
no en 100 g de  $\text{PPh}_3$  fundido a presiones dentro de la escala  
110-240 libras por pulgada cuadrada y temperaturas entre --  
 $90^\circ\text{C}$  -  $125^\circ\text{C}$ .  $10^{-3}$  molecula-gramo  $\text{RhH}(\text{CO}) (\text{PPh}_3)_3$  fueron --  
usadas, como antes. Fueron producidos n-butiraldehido e iso



butiraldehido en escalas variando entre 0,8 a 7,5 molecula  
 gramo por molecula-gramo de catalizador por minuto. 94-95%  
 de producto lineal fue obtenido. El analisis del gas por -  
 cromatografia gas-líquido, muestra que la pérdida de alke-  
 5 ne por hidrogenación fue solamente alrededor de 0,3 - 0,4%  
 No se detectó butanol.

A mas altas temperaturas, 150°C o mas y a 110-240  
 libras por pulgada cuadrada, la cuota de producto cae a al-  
 rededor de 6 y la cuota de reacción decrece también. El ca-  
 10 talizador se descompone a estas temperaturas y el  $PPh_3$  cam-  
 bia de color.

### EJEMPLO 3

La reacción del ejemplo 2 fue repetida usando la  
 misma razon 1:1:1 de reactante gaseoso y las mismas canti-  
 15 dades de  $PPh_3$  y de catalizador.

Los resultados fueron como sigue:

TABLA 3

Tempera- tura °C	Presión	Molecula- gramo alde hído produ- cidas en - 45 minutos	Cuota media mo- lecula-gramo-1 propileno mole- cula-gramo-1 - catalizador - minuto-1	Razon cadena recta rami- ficada.
125	240	0,338	7,5	16,01(94,1%)
90	240	0,085	1,89	9,16(90,1%)
175	240	0,185	4,11	3,38 <sup>(a)</sup> (77,2%)

(a) descomposición catalizador

La tabla -3- indica producción mejorada de producto  
 25 (n-butiraldehido) de acuerdo con esta invención. La tempera-  
 tura preferida bajo estas condiciones es 125°C(aprox.).

386876

- 14 -

EJEMPLOS 4.- 12

15



Una serie de reacciones fueron llevadas a cabo en 600 gramos de trifenil fosfina fundida, como medio de reacción, con hidrido carbonilo tris trifenilfosfina - rodio (I) presente como catalizador, en un autoclave de acero inoxidable provisto de agitador y salida y entrada apropiadas para operación continua.

Los productos fueron analizados por cromatografía de fase vapor. Los resultados vienen dados en la tabla, 4

TABLA 4

Ejemplo	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatura °C	125	125	125	125	125	125	125	125	125
Presion libra por - pulgada cuadrada -	180	180	180	180	180	180	180	180	230
Trifenilfosfina pre- sente (gramos)	600	600	600	600	600	600	600	600	600
RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> pre- sente (gramos) -	0,53	1,4	1,4	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Razon molar ligante libre:catalizador - presente -	4000:1	1500:1	1500:1	600:1	600:1	600:1	600:1	600:1	600:1
Constitucion de gas de entrada % v/v -- propileno	68,5	64,4	63,5	60,9	65,2	66,6	67,8	65,3	65,1
H <sub>2</sub> --	13,1	16,4	17,2	16,3	15,4	14,7	14,8	16,1	15,8
CO --	10,9	12,9	13,4	12,6	12,3	12,5	11,6	12,6	12,7
Argon (a) --	2,5	6,3	5,9	10,2	7,1	6,2	5,8	6,0	3,4
Razón molar H <sub>2</sub> :CO -	1,20:1	1,27:1	1,28:1	1,30:1	1,25:1	1,17:1	1,27:1	1,28:1	1,24:1
Cuotes de entrada - de gas (pies cubicos normales por hora)-	7,0	7,0	7,0	8,0	7,5	8,3	9,0	7,0	11,0
Velocidad agitador (Rev. p. min.)	420	420	420	420	420	1800	2450	2700	2700
Total aldehído pro- ducido (gr./h) -	8,3	15,0	14,6	11,7	13,4	42,3	45,5	66,3	107
grms./gramo catali- zador/hora -	16,0	11,0	10,5	3,3	3,7	11,7	12,6	18,4	29,6
razón iso/normal -	13,4	13,4	12,9	9,4	11,2	9,4	13,0	15,3	14,9
% periodo garantia de al- macenamiento aldehído en producto liquido (b)	99,0	99,5	99,5	97,5	99	99	99	99	99
% garantia de almace- namiento butanol en producto (c)	0,5	ND	ND	2,05	ND	ND	ND	ND	ND

NOTAS SOBRE LA TABLA 4

(a) El argón estaba presente para fines de comprobación del equipo de cromografía de la fase de vapor, usado para analizar los productos.

5 (b) 99+ significa mas del 99% de garantía de almacenamiento

(c) ND significa NO DETECTADO

10 Se observará que con el aumento de la velocidad -- del agitador en los ejemplos 9-12 hay un considerable aumento de la cantidad total de aldehído producida y en la cantidad producida por unidad peso de catalizador. Hay tambien -- una mejora en la razón iso/normal, es decir, la cantidad -- del producto deseado aumenta. Este fenomeno es el resultado de la disminución del grado de control de difusión con la mejor mezcla producida a mas altas velocidades del agitador.

15 Las altas cifras para el rendimiento del producto deseado, por gramo de catalizador por hora y las razones --- extremadamente favorables iso/normal obtenidas, son indicativos de las ventajas de esta invención sobre los procesos anteriormente conocidos en esta industria,

20 También quedan comprendidos en el alcance de esta invención los aldehídos y alcoholes, cuando son producidos por un metodo de acuerdo con esta invención.

NOTA REIVINDICATORIA

En esta Patente de Invención, se reivindica:

25 1.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores, que consisten en un proceso de hidroformilación que - comprende la reacción en compañía y en ausencia de solventes inertes de:

30 1, un compuesto elefinicalmente insaturado en for-



ma de un gas,

2, hidrogeno,

3,-monoxido de carbono y

4, un complejo hidrocarbonilo de rodio, incluyendo  
5 un donador ligante estabilizante fosforoso

siendo llevada a cabo la reacción en presencia de  
un donador ligante estabilizante fosforoso en forma líquida.

2.- Perfeccionamientos en y referentes a cataliza-  
dores que consiste en un proceso de hidrogenización que com-  
10 prende la reacción en compañía y en ausencia de un solvente  
inerte de:

1, un compuesto organico olefinicamente insatura-  
do en forma de un gas;

2, hidrogeno y

15 3, un complejo hidrido carbonilo de rodio, inclu-  
yendo un donador ligante estabilizante fosforoso,

siendo llevada a cabo la reacción en presencia de  
un ligante donador estabilizante fosforoso en forma líquida.

20 3.- Perfeccionamientos en y referentes a cataliza-  
dores, consistentes en un proceso según la reivindicación 1  
ó 2, en el que dichos ligantes donadores estabilizantes son  
los mismos.

4.- Perfeccionamientos en y referentes a cataliza-  
25 dores consistentes en un proceso según reivindicación 1 ó 2,  
en que dichos ligantes donadores estabilizantes son diferen-  
tes.

5.- Perfeccionamientos en y referentes a cataliza-  
dores, consistentes en un proceso según cualesquiera de las



reivindicaciones 1 a 4, en el que, al menos uno de dichos ligantes donadores estabilizantes, es un compuesto fosforoso conteniendo substituyentes orgánicos teniendo el átomo fosforoso un estado de valencia que posee un solo par de electrones.

5 6.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores, consistentes en un proceso según la reivindicación 5, en el cual dicho compuesto orgánico es un ligante bifilico.

10 7.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores, consistentes en un proceso según la reivindicación 5 en el cual dichos substituyentes incluyen alquil, aril, aralkil, alkaril, ariloxi, alkxi, hidroxil, halogeno amino amido, o grupos nitro.

15 8.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores, consistentes en un proceso según cualesquiera de las reivindicaciones 3, 4 ó 5, en el que el compuesto fosforoso es un fosfito triariamente substituido.

20 9.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores, consistentes en un proceso según reivindicación 8 en el cual el fosfito triariamente substituido es fosfito trifenil.

25 10.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores, consistentes en un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 ó 5 en el cual el compuesto fosforoso es una fosfina triariamente substituida.

11.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivin-

386876



- 18 -

dicación 10, en el que la fosfina triaríamente substituida es una fosfina trifenil.

12.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el complejo hidrido carbonilo de rodio -- es  $\text{Rh H}(\text{CO}) (\text{P Ph}_3)_3$  ó  $\text{Rh H}(\text{CO}) (\text{P Ph}_3)_2$ .

13.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el complejo hidrido carbonilo de rodio es  $\text{Rh H}(\text{CO}) [\text{P}(\text{O Ph})_3]_3$  ó  $\text{Rh H}(\text{CO}) [\text{P}(\text{O Ph})_3]_2$ .

14.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el complejo hidrido carbonilo de rodio es  $\text{Rh H}(\text{CO})_2 (\text{P Ph}_3)_2$ .

15.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 1' o 2, en el cual, el complejo hidrido carbonilo de rodio, es  $\text{Rh H}(\text{CO})_2 [\text{P}(\text{O Oh})_3]_2$ .

16.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el cual el compuesto orgánico insaturado es propileno.

17.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores, consistentes en un proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el cual el compuesto orgánico insaturado es una olefina terminal.

18.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 17 en el que la olefina terminal es un hidrocarbano de cadena recta que contiene 4 ó 5 átomos de carbono.



19.- Perfeccionamientos en y referentes a catali-  
zadores, consistentes en un proceso según la reivindica-  
ción 1 ó la reivindicación 2, en el que el complejo hidri-  
do carbonilo es generado in situ.

5 20.- Perfeccionamientos en y referentes a catali-  
zadores consistentes en un proceso según la reivindicación  
19 en el que el complejo hidrido carbonilo es generado des-  
de  $RhX(CO)(PR_3)_3$  o  $RhX_3(PR_3)_3$  o  $RhX(CO)(PR_3)_2$  en donde  
10 X es un halogeno, pseudo-halogeno o grupo similar y R es -  
un alquil, aril, aralkil, alkaril, o un substituido alquil,-  
aril, aralkil, o grupo alkaril.

21.- Perfeccionamientos en y referentes a catali-  
zadores, consistentes en un proceso según la reivindica-  
ción 20, incluyendo un aceptor para hidrogeno halido.

15 22.- Perfeccionamientos en y referentes a catali-  
zadores consistentes en un proceso según la reivindicación  
21, en el que el aceptor es una base orgánica.

20 23.- Perfeccionamientos en y referentes a catali-  
zadores consistentes en un proceso según la reivindicación  
22, en el que la base orgánica es trietilamina.

24.- Perfeccionamientos en y referentes a catali-  
zadores consistentes en un proceso según la reivindicación  
20, en el que el aceptor es el ligante donador estabilizan-  
te fosforoso, en forma líquida.

25 25.- Perfeccionamientos en y referentes a catali-  
zadores, consistentes en un proceso según la reivindica-  
ción 19, en el que la fuente de rodio es una sal de rodio  
trivalente, un rodio carbonilo, un rodio carboxilato, un -  
rodio carbonilo carboxilato, un óxido de rodio, un rodio -  
30

386876



- 20 -

$\beta$ -diketonato, o un rodio carbonilo  $\beta$ -diketonato.

26.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores, consistentes en un proceso según la reivindicación 25 en el que el rodio-carboxilato es acetato.

5 27.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 25, en el que el  $\beta$ -diketonato es acetilacetato.

10 28.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la razón molecular de  $H_2:CO$  está dentro de la escala 1:15 a 2:1.

15 29.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 28, en el que la razón molecular de  $H_2:CO$  está dentro de la escala 1:6 a 1:3.

20 30.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 28 ó 29, que es llevado a cabo a una presión total inferior a 200 libras por pulgada cuadrada.

31.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 28 ó 29, que es llevado a cabo a una temperatura dentro de la escala de 115°C - 140°C.

25 32.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 31, en el que la escala de temperatura es 120°C - 130°C.

33.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 32, en el que la razón ligante/catalizador

386876

15



- 21 -

está dentro de la escala de 150:1 a 5000:1.

34.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso según la reivindicación 33, en el que la razón ligante/catalizador es 200:1.

5 35.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un proceso substancialmente como -- descrito aquí con referencia a los ejemplos.

10 36.- Perfeccionamientos en y referentes a catalizadores consistentes en un aldehído o alcohol cuando es producido por un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes. Y

15 37.- "PERFECCIONAMIENTOS EN Y REFERENTES A CATALIZADORES " de conformidad en un todo en lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva .

Esta memoria consta de VEINTIUNA hojas escritas ó mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid, 15 FNE 1971

Por autorización de la interesada.