



(19) ES	(11) NÚMERO <b>449003</b>	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION <b>18 JUN. 1976</b>	

## PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES		
(31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
75.19407	20 de junio de 1975.-	Francia.-
76.12672	29 de abril de 1976.-	Francia.-

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL <b>C07C</b>	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
<b>Procedimiento de hidroformilación de olefinas alifáticas.-</b>

(71) SOLICITANTE (S)
<b>Rhone-Poulenc Industries.-</b>
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
<b>22, Avenue Montaigne, 75-PARIS 8ème, Francia.-</b>
(72) INVENTOR (ES)
<b>Emile Kuntz, Ing.-</b>
(73) TITULAR (ES)
(74) REPRESENTANTE
<b>D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.-</b>

La presente invención se refiere a un procedimiento de hidroformilación de las olefinas con vistas a formar compuestos aldehídicos.

5. Se sabe que es posible producir aldehidos por hidroformilación haciendo reaccionar una olefina con óxido de carbono e hidrógeno operando en el seno de un medio líquido orgánico que contiene, a título de catalizador, un compuesto a base de un metal del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos (Cf. Handbook of Chemistry and Physics, 53e edición),
10. y en particular un complejo soluble formado a partir de uno de los compuestos metálicos anteriores y de al menos un ligando orgánico que tiene en su molécula un átomo de un elemento del grupo VA de la clasificación periódica, tal como arsinas terciarias, estibinas terciarias o fosfinas terciarias.
15. Entre los sistemas catalíticos considerados, los complejos que resultan de la reacción de un derivado mineral u orgánico del rodio con un exceso de fosfina, de arsina o de estibina terciaria, como la trifenilfosfina, la trifenilarcina o la trifenilestibina, ofrecen las posibilidades más interesantes. En general, las reacciones son conducidas en el seno de un disolvente como un hidrocarburo aromático (benceno, tolueno), un hidrocarburo cicloalifático saturado (ciclopentano, ciclohexano), un eteroxido (eter di-isopropílico, éter dibutílico del etilenoglicol), una cetona (acetona, metiletilcetona),
20. un alcohol alifático o cicloalifático (metano, etanol, butano, hexanol, ciclohexanol), un éster tal como los derivados de ácidos alquil o arilcarboxílicos y de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos (acetato de etilo, acetato de ciclohexilo, oxalato de dietilo, benzoato de metilo), lactonas (butirolactona,
25. valerolactona) (véase en particular: las patentes americanas
- 30.

nº 3.511.880 y 3.801.646; la patente francesa nº 1.560.961).

5. En estas condiciones, el acudir a estos complejos a base de rodio y de un ligando que contiene átomo de fosforo, de arsénico o de antimonio trivalentes permite efectuar la hidroformilación con cantidades muy pequeñas del metal noble y a baja presión.

10. Se puede hacer notar todavía que la hidrogenación de los aldehidos es extremadamente débil y que se forma en consecuencia principalmente de los aldehidos. La hidrogenación de la olefina es igualmente muy débil. En la mayoría de los casos, el empleo de estos sistemas catalíticos permite orientar la hidroformilación de las olefinas lineales de doble enlace terminal o interno hacia la formación mayoritaria de aldehidos de cadena lineal o de cadena lateral corta, de modo que  
15. la selectividad de la reacción a este respecto, medida por el porcentaje de isómeros lineales, o de cadena lateral corta contenida en los compuestos aldehídicos formados, sea en general superior al 50%; así pues esta selectividad puede alcanzar el 90% e incluso sobrepasar este valor. En el caso de las olefinas lineales inferiores como el propileno, se observa sin  
20. embargo que la obtención de selectividades elevadas en aldehidos de cadena lineal exige un gasto importante en ligandos a base de fosforo (trifenilfosfina), de arsénico (trifenilarsina) o de antimonio (trifenilestibina) puesto que estos últimos son  
25. entonces utilizados como medio de reacción, en ausencia de cualquier otro disolvente orgánico (véase patente francesa nº 2.072.146 y patente inglesa nº 1.357.735).

30. En definitiva, las propiedades catalíticas características de los complejos solubles a base de rodio citados han enriquecido el estado de la técnica de un método de prepara-

ción de aldehidos fácilmente accesible. Sin embargo un inconveniente particular de los procedimientos de hidroformilación en fase líquida citados anteriormente, en los que los sistemas catalíticos utilizados son homogéneos y en solución, radica en el hecho de que necesitan un tratamiento suplementario difícil con vistas a separar los productos de hidroformilación de la solución catalítica, y a recuperar el catalizador para reciclarlo hacia la zona reaccional; por ejemplo este último puede ser reciclado al residuo pesado obtenido tras la destilación de los productos oxigenados de la reacción. Tal tratamiento de la solución catalítica no es válidamente aplicable de hecho más que con procedimientos de hidroformilación de olefinas inferiores que dan productos de reacción volátiles. Además, se ha comprobado que este tratamiento ocasiona una pérdida sustancial en catalizador, descomponiéndose las soluciones catalíticas fácilmente durante las etapas del tratamiento, de modo que se pierde metal noble por precipitación de su forma metálica. Igualmente se observa la presencia de catalizador en los productos de la reacción después de su separación. El sistema catalítico residual pierde por tanto su eficacia, lo que minimiza el interés industrial de tales procedimientos de hidroformilación.

A fin de evitar estos inconvenientes y limitar las pérdidas de rodio, se ha propuesto utilizar un catalizador sólido heterogéneo que puede fácilmente ser separado del medio reaccional, por ejemplo fijando el complejo del rodio sobre un soporte sólido poroso (véase la patente francesa 2.069.322), o bien combinando un derivado del rodio con un polímero (poliestireno, cloruro de polivinilo) que contiene una fosfina (véase la patente francesa 2.047.476.) Los cata-

5. lizadores en fase sólida poseen sin embargo algunos inconvenientes, y en particular se puede registrar una limitación del carácter selectivo del sistema catalítico frente a la formación de los aldehídos de cadena lineal y de cadena lateral corta a partir de olefinas lineales de doble enlace terminal o interno.

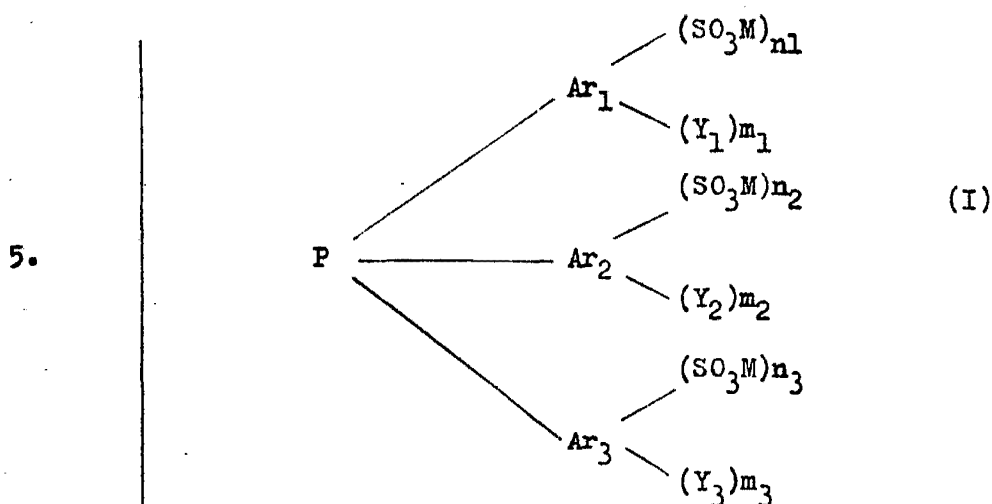
10. Era por tanto deseable poder disponer de un procedimiento de hidroformilación en fase líquida en presencia de un catalizador a base de rodio que permitiera superar los inconvenientes de los procedimientos anteriores e interesándose por la recuperación del catalizador, conservando a la vez las ventajas citadas en particular de los rendimientos elevados en productos aldehídicos y de excelentes selectividades en aldehído de cadena lineal o de cadena lateral corta.

15. Ahora se ha encontrado y ésto es lo que constituye el objeto de la presente invención un procedimiento que responde satisfactoriamente a este objetivo.

20. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de hidroformilación de olefinas alifáticas, en fase líquida, con vistas a formar compuestos aldehídicos, que consiste en hacer reaccionar la olefina con óxido de carbono e hidrógeno, caracterizado porque la reacción es efectuada en presencia de una solución acuosa de al menos una fosfina que responde a la fórmula general siguiente:

25.





en la que:

-  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  y  $Ar_3$  que pueden ser idénticas o diferentes representan grupos arilos; como fenilos, o naftilo;

- los diferentes sustituyentes  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$ , que pueden ser idénticos o diferentes representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como por ejemplo un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo; un radical alcoxy que comprende de 1 a 4 átomos de carbono tal como por ejemplo un radical metoxi, etoxi, propoxi, butoxi; un átomo de halógeno (cloro, bromo);

un grupo funcional como un grupo hidróxilo, un grupo nitrilo, un grupo nitro o un grupo amino disustituido de fórmula  $NR_1R_2$  en la que los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como un radical metilo, atilo, propilo, butilo;

-  $M$  es un resto catiónico de origen mineral u orgánico eléctrico de modo que el compuesto de fórmula I sea soluble en agua:

-  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son números enteros, que pueden ser idénticos o diferentes, que van de 0 a 5;

5.  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son números enteros que pueden ser idénticos o diferentes, que van de 0 a 3, siendo uno al menos de los números  $n_1$ ,  $n_2$  ó  $n_3$  superior o igual a 1; conteniendo la solución acuosa de fosfina sulfonada, rodio, tomado en forma metálica o en forma de un compuesto a base de rodio.

10. Se entiende por olefina todo compuesto orgánico que comprenda al menos un doble enlace; quede bien entendido que los dienos y los compuestos etilénicos al comprender otra función pueden ser tratados según el procedimiento de la invención.

15. Todavía de forma más específica, la invención se refiere a la hidroformilación de compuestos monoetilénicos alifáticos que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, que comprenden olefinas de doble enlace terminal o interno, lineales o ramificadas. A título de ejemplo no limitativo se puede citar los hidrocarburos etilénicos, tales como el etileno, el propileno, el buteno-1, el metil-2 buteno-1, el buteno-2, el penteno-1, el penteno-2, el hexeno-1, el etil-3, hexeno-1, el propil-2 hexeno-1, el hexeno-2, el hepteno-1, 20. el octeno-1, el octeno-3, el dimetil-4,4 noneno-1, el deceno-1, el deceno-2, el propil-6 deceno-1, el undeceno-3, el dodeceno-1, el tetradeceno-5, el octadeceno-1, el octadeceno-2.

25. El procedimiento de hidroformilación según la presente invención se aplica en particular a los compuestos monoetilénicos alifáticos lineales, que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono como el etileno, el propileno, el buteno-1, el penteno-1, el hexeno-2, el hepteno-1, el octeno-1.

30. Como fosfinas de fórmula I que resultan convenientes para la puesta en práctica del procedimiento según la in-

- vención, se pueden citar aquellas en las que los restos catiónicos M, asociados a los grupos sulfonatos llevados por los ciclos aromáticos, son cationes minerales derivados de metales alcalinos o alcalino-térreos tales como el sodio, potasio, calcio, bario, o derivados de metales tomados en el grupo formado por el plomo, cinc, y cobre; puede tratarse todavía de iones amonio  $\text{NH}_4^+$ , o bien de iones amonio cuaternario de fórmula  $\text{N}(\text{R}_3\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6)^+$  en la que los radicales  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  y  $\text{R}_6$  que pueden ser idénticos o diferentes representan cada uno un radical alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 4 átomos de carbono tal como un radical metilo, etilo, propilo, butilo.

- Entre los cationes de amonio cuaternario, se pueden citar más particularmente los iones tetrametilamonio, tetraetilamonio, metiltrietilamonio, tetrapropilaminio, trietilbutilamonio, tetrabutilamonio.

- Como fosfinas de fórmula I a las que se recurre preferentemente para poner en práctica el procedimiento de hidroformilación según la invención, se pueden citar aquellas en las que:

- $\text{Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2$  y  $\text{Ar}_3$  son grupos fenilos;
- $\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$  e  $\text{Y}_3$  representan un radical alquilo tal como metilo y etilo; un radical alcoxi tal como metoxi y etoxi; un átomo de cloro;
- los restos catiónicos M representan cationes minerales derivados de metales tales como sodio, potasio, calcio, bario; iones amonio  $\text{NH}_4^+$ ; iones amonio cuaternario tales como los iones tetrametilamonio, tetrapropilamonio, tetrabutilamonio;
- $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  son números enteros, idénticos o diferentes que

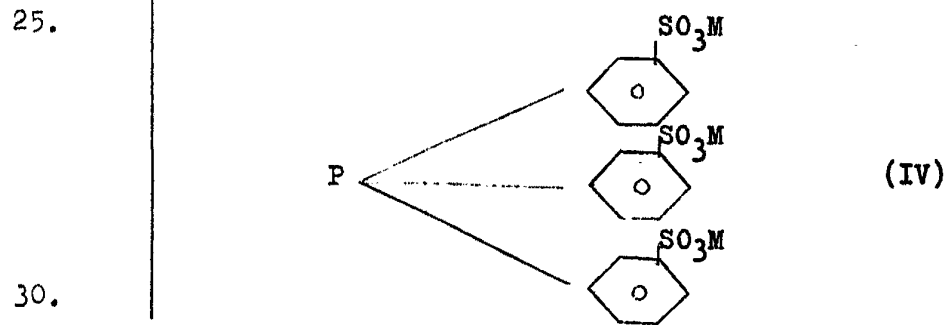
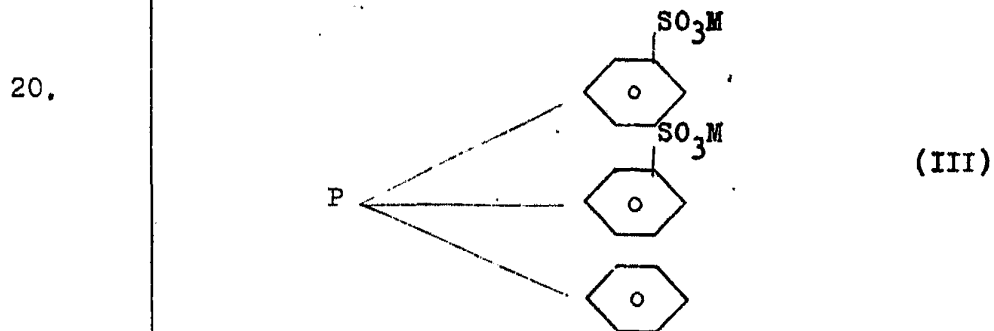
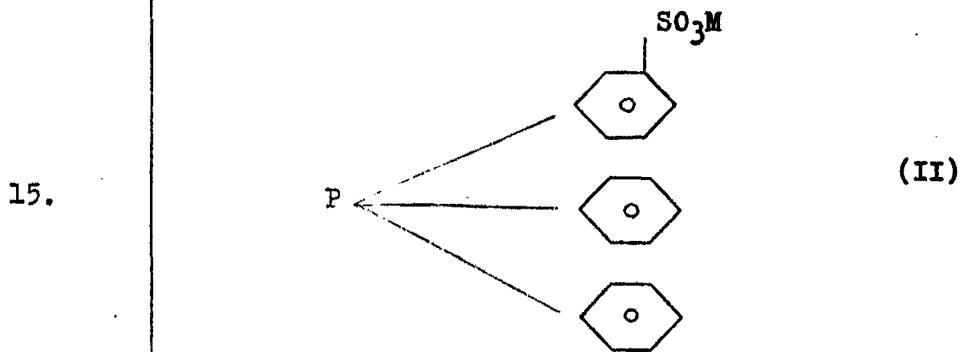
van de 0 a 3.

Todavía más preferentemente se utiliza según la invención al menos una fosfina que respone a la fórmula I anterior en la que:

5. -  $Ar_1, Ar_2$  y  $Ar_3$  son un grupo fenil,  
-  $m_1, m_2$  y  $m_3$  son iguales a 0,  
-  $n_1, n_2$  y  $n_3$  son iguales a 0 ó 1, estando comprendidos  $n_1 + n_2 + n_3$  entre 1 y 3.

- Los grupos  $SO_3H$  están en meta.

10. Entre estos últimos se prefieren las fosfinas que responden a las fórmulas siguientes:



Según una variante particular del procedimiento según la invención se utiliza una mezcla de al menos dos de las fosfinas que responden a las fórmulas II, III, IV.

5. A título de ejemplo no limitativo de compuestos de fórmula I que resultan convenientes para la presente invención se citará además: las sales alcalinas o alcalino-térreas, las sales de amonio, sales de amonio cuaternarias; (p-sulfofenil)difenilfosfina, (m-sulfo, p-metilfenil)di(p-metilfenil)fosfina; (m-sulfo, p-metoxifenil)di (p-metoxifenil)fosfina; (m-sulfono, p-clorofenil) di(p-clorofenil)fosfina; di (p-sulfofenil) fenilfosfina; di (m-sulfo, p-metilfenil) (p-metilfenil)fosfina; di(m-sulfo, p-metoxifenil) (p-metoxifenil) fosfina; di (m-sulfo, p-clorofenil) (p-clorofenil) fosfina; tri (p-sulfofenil)fosfina; tri(m-sulfo, p-metilfenil)fosfina; tri(m-sulfo, p-metoxifenil)fosfina; tri (-sulfo, p-clorofenil)fosfina; (o-sulfo, p-metilfenil) (m-sulfo, p-metil) (m,m'-disulfo, p-metil) fosfina; (m-sulfofenil) (m-sulfo, p-clorofenil) (m,m'-disulfo, p-clorofenil)fosfina.
- 10.
- 15.

- Las sales de sodio, de potasio, calcio, bario, amonio, tetrametilamonio y tetraetilamonio de las (sulfofenil) difenilfosfina, di (sulfofenil) fenilfosfina y tri(sulfofenil)fosfina resultan particularmente convenientes para conducir el procedimiento.
- 20.

- Las fosfinas sulfonadas de la presente invención pueden ser preparadas aplicando los procedimientos conocidos. Así pues, conforme a las enseñanzas de H. SCHINDLBAUER, Monatsch. Chem. 96, páginas 2051-2057 (1.965), se puede preparar la sal de sodio de la (p-sulfofenil)difenilfosfina haciendo reaccionar, en presencia de sodio o de potasio, p-clorobenceno sulfonato de sodio con difenilclorofisfina.
- 25.
- 30.

- Según el método descrito en J. Chem. Soc. páginas 276-288 (1.958) y en la patente inglesa 1.066.261, se puede preparar fenilfosfinas de fórmula I recurriendo a la reacción de sulfonación de nucleos aromáticos con ayuda de oleo y después procediendo a la neutralización de los grupos sulfónicos formados por medio de un derivado básico apropiado de uno de los metales que representa M en la fórmula I.
5. La fosfina sulfonada bruta obtenida puede contener en mezcla óxido de fosfina sulfonada correspondiente, cuya presencia no es sin embargo perjudicial para ejecutar el procedimiento de hidroformilación según la presente invención.
10. En lo que concierne al rodio utilizado para poner en práctica el procedimiento de la invención, puede tratarse de rodio metálico, preferentemente depositado sobre soportes diversos tales como negro de carbono, carbonato de calcio, alúminas o materiales equivalentes.
15. Como compuesto a base de rodio, se recurre a compuestos solubles en agua o capaces de pasar en solución acuosa en las condiciones de la reacción. El resto ligado al rodio no es crítico desde el momento mismo que satisface estas condiciones. Entre estos compuestos, se citará a título ilustrativo los derivados minerales u orgánicos del rodio siguientes, en los que el átomo del rodio puede encontrarse a diferentes estados de oxidación: los óxidos de rodio; las sales de hidrácidas minerales tales como:
20. cloruro, bromuro, ioduro, sulfuro, seleniuro, telururo de rodio; las sales de oxácidos minerales tales como: sulfito, sulfato, nitrato, percloruro, seleniato de rodio; las sales de ácidos mono- o policarboxílicos alifáticos tales
25. como: acetato, propionato, oxalato, malonato de rodio.
- 30.

Como otros compuestos salinos minerales u orgánicos se puede utilizar sales de heteropoliácidos que contienen rodio tales como sales de metales alcalinos o alcalinos-térreos, sales de amonio o sales de amina.

5. A título de ejemplos específicos se puede citar:

- como óxidos:  $Rh_2O$ ;  $Rh_2O_2$ ;  $RhO_2$ ;  $RhO_3$ ;

- como sales de hidrácidos minerales: el cloruro de rodio  $RhCl_3$ ; el bromuro de rodio  $RhBr_3$ ; el yoduro de rodio  $RhI_3$ ; el sulfuro de rodio  $Rh_2S_3$ ; el seleniuro de rodio  $Rh_2Se_5$ ; el telururo de rodio  $Rh_2Te_5$ ;

10.

- como sales de oxácidos minerales: el sulfito de rodio  $Rh_2(SO_3)_3$ ; el sulfato de rodio  $Rh_2(SO_4)$ ; el nitrato de rodio  $Rh(NO_3)_3$ ; el perclorato de rodio  $Rh(OH)_2ClO_4$ ; el seleniato de rodio;

15.

- como sales de ácidos carboxílicos: el acetato de rodio  $Rh(CH_3-CO_2)_3$ ; el oxalato de rodio  $Rh_2(C_2O_4)_3$ ;

- como sales de heteropoliácidos que contienen rodio: el rodio hexacloruro de sodio  $Na_3[RhCl_6]$ ; el rodio hexacloruro de potasio  $K_3[RhCl_6]$ ; el rodio hexacloruro de bario  $Ba_3[RhCl_6]_2$ ; el rodio hexacloruro de amonio

20.

$(NH_4)_3[RhCl_6]$ ; el rodio hexabromuro de sodio  $Na_3[RhBr_6]$ ; el rodio pentacloruro de monometilamonio  $(NH_3CH_3)_2[RhCl_5]$ ; el rodio hexacloruro de trimetilamonio  $[NH(CH_3)_3]_3[RhCl_6]$ .

25.

Como otros derivados a los que se puede recurrir para poner en práctica el procedimiento de la invención, se puede todavía citar los derivados carbonilos del rodio tales como el rodio-tricarbonilo  $Rh(CO)_3$ , rodio-tetracarbonilo  $[Rh(CO)_4]_2$ , compuesto  $Rh_4(CO)_{11}$ ; los derivados halógeno-carbonilos del rodio tales como el cloruro de rodio-dicarbonilo  $[Rh(CO)_2Cl]_2$ , el bromuro de rodio-dicarbo-

30.

nilo  $\left[ \text{Rh}(\text{CO})_2 \right] \text{Br}$ , el ioduro de rodio-dicarbonilo  $\left[ \text{Rh}(\text{CO})_2 \right] \text{I}$ .

5. Como otros derivados minerales u orgánicos convienen igualmente las sales complejas de rodio obtenidas a partir de las sales anteriormente citadas, en particular las de rodio trivalente, y de ligandos mono- o polidentados. A este respecto, se pueden citar los ligandos bidentados oxigenados del tipo -dicetona (acetilacetona); los ligandos monodentados nitrogenados del tipo alquilamina o heterociclo nitrogenado (piridina) ; los ligandos bidentados nitrogenados del tipo 10. alquil y arildiamina o base heterocíclica nitrogenada (bipiridina-2,2' y fenantrolina-1,10). Convienen igualmente ligandos bidentados del tipo hidrocarburo dietilénico de origen alifático o cicloalifático (ciclo pentadieno, ciclooctadieno-1,5).

15. Como ejemplos no limitativos de sales complejas de rodio, se pueden citar: el acetilacetonato de rodio-III; el rodio-triclorotrietilamina  $\left[ \text{RhCl}_3 (\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_3 \right]$ ; el cloruro de rodio diclorodietilenodiamina  $\left[ \text{RhCl}_2 (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2 \right] \text{Cl}$ ; el cloruro de rodio-trietilenodiamina  $\left[ \text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 \right] \text{Cl}_3$ ; el rodio III triclorotripiridina  $\left[ \text{RhCl}_3 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3 \right]$ ; el 20. cloruro de rodio-III diclorotetrapiridina  $\left[ (\text{RhCl}_2 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4) \right] \text{Cl}$ ; el cloruro de rodio-III dicloro-di-dipiridilo  $\left[ \text{RhCl}_2 (\text{Dipy})_2 \right] \text{Cl}$ ; el cloruro de rodio-III tridipiridilo  $\left[ \text{Rh}(\text{Dipy})_3 \right] \text{Cl}_3$ ; el nitrato de rodio-III dicitlopentadienilo  $\left[ \text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \right] \text{NO}_3$ ; el tribromuro de rodio-III dicitlopentadienilo  $\left[ \text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \right] \text{Br}_3$ ; el cloruro de rodio-III ciclooctadienilo  $\left[ \text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12}) \right] \text{Cl}_2$ .

30. Los compuestos a base de rodio que son utilizados preferentemente para conducir el procedimiento según la invención son: los óxidos de rodio; las sales de rodio de hidrácidos minerales; las sales de rodio de oxiácidos minerales; las

sales de rodio de ácidos mono- o policarboxílicos alifáticos; los derivados carbonilos del rodio; los derivados halógeno-carbonilos del rodio; las sales complejas de rodio obtenidas a partir de las sales anteriormente citadas y de ligandos mono- o polidentatos.

5.

Un grupo de compuestos a base de rodio que conviene particularmente bien para la realización de la invención está constituido por: óxido de rodio  $Rh_2O_3$ ; cloruro de rodio  $RhCl_3$ ; el bromuro de rodio  $RhBr_3$ ; el sulfato de rodio  $Rh_2(SO_4)_3$ ; nitrato de rodio  $Rh(NO_3)_3$ ; acetato de rodio  $Rh(CH_3CO_2)_3$ ; rodio tetracarbonilo  $[Rh(CO)_4]_2$ ; acetilacetonato de rodio trivalente; cloruro de rodio ciclooctadienilo  $[Rh(C_8H_{12})Cl]_2$ ; cloruro de rodio-dicarbonilo  $[Rh(CO)_2Cl]_2$ .

10.

15.

Se ha comprobado que el empleo como sistema catalítico de una solución acuosa de una fosfina de fórmula I que contiene rodio tomado en forma metálica o en forma de un derivado de rodio tal como los citados permite obtener rendimientos en productos aldehídicos tan elevados como los proporcionados por los procedimientos anteriormente descritos, ello con una pequeña participación de las reacciones parásitas como hidrogenación de la olefina en hidrocarburo saturado y la hidrogenación del aldehilo en alcohol.

20.

25.

Todavía se comprueba que la selectividad de la reacción, medida por el porcentaje de isómeros lineales contenidos en los compuestos aldehídicos formados a partir de olefinas lineales de doble enlace terminal, como el propileno o el hexeno-1, puede alcanzar el 90% e incluso sobrepasar este valor. A lugar hacer observar a este respecto, en particular en el caso del propileno, que la obtención de tales selectividades no exige, contrariamente a los procedimientos

30.

del arte anterior, el empleo de cantidades importantes de compuestos a base de fosforo trivalente; estos últimos son productos onerosos y es importante utilizar así lo menos posible para no descender el valor económico de dicho procedimiento.

5.

Otra ventaja ligada al procedimiento de la presente invención radica en la facilidad con la que se puede separar los productos de hidroformilación del medio reaccional; en efecto, al final de la reacción, los productos oxigenados que son formados son simplemente decantados o extraídos, en caso necesario después de haber operado una filtración del medio reaccional. Además, cuando el rodio es ajustado en forma de un derivado soluble en agua o capaz de pasar a solución acuosa en las condiciones de la reacción, la fase acuosa

10.

residual, tras la decantación o extracción de los productos formados, puede ser fácilmente utilizada en el estado en que se encuentra para catalizar una nueva reacción de hidroformilación y se ha comprobado a este respecto que se podría reciclar esta solución gaseosa sin observar pérdida de constituyente de parte del sistema catalítico, en particular de rodio, y por consiguiente sin observar pérdida de actividad de la solución catalítica.

15.

20.

La solución catalítica utilizada para la hidroformilación puede ser preformada antes de introducirla en la zona de reacción, por ejemplo por adición a la solución acuosa de la fosfina de fórmula I de la cantidad apropiada de rodio, tomado en forma metálica o en forma de derivado, operando eventualmente bajo atmósfera de hidrógeno y eventualmente de óxido de carbono. Igualmente es posible partir del rodio bajo la forma elegida, de la fosfina sulfonada y del agua, y prepa-

25.

30.

rar la solución catalítica "in situ" por simple mezclado de estos diversos constituyentes.

La cantidad de compuesto olefínico en el medio de reacción no es crítica.

5. La cantidad de rodio, tomado en forma metálica o en forma de derivado, utilizada se elige de modo que el número de átomos por gramo de rodio elemental que son introducidos en un litro de solución reaccional este comprendido entre 0,0001 y 0,5 y preferentemente entre 0,001 y 0,1.

10. La cantidad de fosfina sulfonada de fórmula I utilizada para preparar la solución reaccional se elige de manera que el número de moles de este compuesto, referido a un at.g. de rodio elemental esté comprendido entre 1 y 30, y preferentemente entre 1,5 y 10.

15. Se ha comprobado que puede desarrollarse en algunos casos una cierta acidez durante la reacción de hidroformilación, en particular cuando se recurre, como compuestos a base de rodio, a aquellos que contienen átomos de halógenos. Es ventajoso que el pH de la solución acuosa catalítica no descienda por debajo de 2. Como regla general, el pH es mantenido a un valor comprendido entre 2 y 13, y preferentemente entre 4 y 10.

20. El pH adecuado puede obtenerse conduciendo la reacción en presencia de una cantidad determinada de un agente básico apropiado tal como por ejemplo un hidróxido, carbonato o borohidruro de un metal alcalino; se puede citar a este respecto, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a NaBH<sub>4</sub>.

25. Igualmente se puede operar en presencia de una mezcla tampón que contiene sales de oxácidos minerales cuya naturaleza y proporciones en la mezcla son tales que el pH de

30.

5. sus soluciones acuosas esté comprendido entre los valores citados. A este respecto convienen los sistemas: ácido fosfórico/fosfato monobásico/fosfato dibásico de un metal alcalino; ácido bórico/borato de un metal alcalino; carbonato/bicarbonato de un metal alcalino. Sistemas tampones particularmente indicados están constituidos por las mezclas equimolares de fosfato monobásico y fosfato dibásico de sodio o de potasio; de carbonato y de bicarbonato, de sodio o de potasio.
10. Aunque la reacción sea preferentemente conducida en agua, puede ser ventajoso emplear un disolvente orgánico inerte y en particular un disolvente miscible en agua, que tiene preferentemente un punto de ebullición inferior al del agua, utilizado en cantidad tal que permite aumentar eventualmente la solubilidad de la olefina en la solución acuosa catalítica, sin embargo hacer miscible en la fase acuosa a
15. los productos aldehídicos formados. Como disolventes utilizables figuran compuestos monohidroxilados alifáticos saturados, lineales o ramificados tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol isopropílico;
20. cetonas alifáticas saturadas tales como acetona; nitrilos alifáticos inferiores como acetonitrilo, así como el éter metiltiona del dietileno glicol y el dimetoxietano. Igualmente se puede utilizar un disolvente no miscible en agua como el benceno, el tolueno, benzonitrilo, acetofenona, éter etílico,
25. éter propílico, éter isopropílico, octano y propionitrilo.
30. La temperatura a la que se conduce la reacción puede variar entre amplios límites. Más particularmente, se opera a temperaturas moderadamente elevadas que pueden variar entre 20°C y 150°C, y preferentemente entre 50°C y 120°C.

5. El valor de la presión total de hidrógeno y de óxido de carbono que es requerido para la puesta en práctica del procedimiento puede ser el de la presión atmosférica, aunque sea preferidas presiones más elevadas; presiones totales comprendidas entre 1 y 200 bares y preferentemente entre 10 y 100 bares resultan en general convenientes.

10. Las presiones parciales de óxidos de carbono y de hidrógeno en la mezcla de gas utilizados son tales que la relación molar óxido de carbono/hidrógeno varíe entre 0,1 y 10; preferentemente, se utiliza una relación molar que varíe entre 0,2 y 5.

15. Una forma práctica de ejecutar el procedimiento de la invención consiste en cargar en un reactor conveniente, resistente a la presión, ya sea la solución acuosa catalítica previamente formada o bien los elementos - agua, fosfina de fórmula I y rodio, en forma metálica o en forma de derivado - que la componen, con eventualmente el compuesto básico o el sistema tampón y el disolvente orgánico si se decide utilizar uno. Después de haber purgado el reactor con ayuda de un gas inerte (nitrógeno, argón), se cierra el aparato y se carga la olefina, después se presuriza con óxido de carbono e hidrógeno y se lleva el medio reaccional a la temperatura elevada. La carga del gas de síntesis puede ser también operada después de haber calentado el reactor. El óxido de carbono y el hidrógeno pueden cargarse por separado, preferentemente en el orden: CO y después H<sub>2</sub>, o bien en mezcla.

25. Tras la detención de la reacción, se refrigera la temperatura ambiente próxima de 20°C y se laxa el exceso de gas que contiene. El contenido del reactor es entonces retirado y basta a continuación aislar los productos aldehídicos

30.

5. procediendo, en caso necesario después de haber filtrado la mezcla residual (en particular cuando se utiliza rodio depositado sobre un soporte) a una decantación y eventualmente a un lavado con ayuda de un disolvente conveniente tal como por ejemplo éter dietílico, benceno, tolueno,. Igualmente se puede separar los productos aldehídicos de la mezcla residual, en caso necesario después de la filtración, por extracción con ayuda de uno de los disolventes citados. Aunque la decantación y la extracción sean formas de tratamiento preferidas, resulta todavía posible recurrir a la técnica de destilación para aislar los productos aldehídicos formados.

10. La solución acuosa residual puede ser reciclada al reactor para catalizar una nueva operación de hidroformilación. El procedimiento según la invención resulta en particular conveniente para una puesta en práctica continua.

15. Los ejemplos que siguen ilustran la invención y muestran como puede ser puesta en práctica.

#### EJEMPLO 1

20. En un autoclave de acero inoxidable de 500 cm<sup>3</sup>, equipado de un sistema de agitación por sacudida y conectado a una reserva de gas a presión que contiene una mezcla equimolecular de CO + H<sub>2</sub>, se carga:

25. - 0,25 g (0,0005 moles) de cloruro de rodio-ciclo-octadienilo,  $\left[ \text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl} \right]_2$ , o bien 0,001 at.g de Rh;

- 2,26 g de sal trisódica de la tri(sulfofenil)fosfina, que titula al 80% en peso de sal pura (0,003 moles);

30. - y 20 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa desaireada de una mezcla tampón de composición: 0,025 moles/litro de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,025 moles/litro de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (estando fijado el pH en 7 aproximadamente).

5. El reactor es purgado 30 minutos en nitrógeno y después se cargan 50 g (1,19 moles) de propileno. La agitación es puesta en marcha, y se lleva el contenido del autoclave a 80°C. Se establece entonces una presión de 50 bares con la mezcla equimolecular de CO + H<sub>2</sub> y se continua la agitación manteniendo la temperatura y la presión a los valores citados durante 24 horas.

10. Al cabo de este tiempo, el autoclave es refrigerado a 20°C, y después degasificado teniendo la precaución de recuperar la fase gaseosa en un recipiente que contiene 100 cm<sup>3</sup> de tolueno y refrigerado a 0°C con ayuda de una mezcla acetona/anhidrido carbónico sólido. La fracción condensable, solubilizada en tolueno, es estudiada por análisis cromatográficos en fase vapor y parosificados químicos (se disifican los butanales por oximación); así pues se observa que contiene: propano (0,008 moles; 0,36 g); propileno (0,171 moles; 7,2 g); n-butanal (0,01 moles; 0,7 g); e iso-butanal (0,0028 moles; 0,2 g). La fracción incondensable contiene únicamente óxido de carbono e hidrógeno.

20. Después del degasificado, el contenido del autoclave es adicionado de 100 cm<sup>3</sup> de tolueno y después se introduce en un aparato de decantación. La capa orgánica es separada y se lava 3 veces la fase acuosa residual con, cada vez, 100 cm<sup>3</sup> de tolueno. El conjunto de la fase toluénicas es estudiado por análisis cromatográficos en fase vapor y por dosificados químicos (oximación); se observa así que contiene una mezcla: de propano (0,001 moles; 0,046 g); de propileno (0,024 moles; 1 g); de n-butanal (0,838 moles; 60,4 g); es iso-butanal (0,125 moles; 9 g).

30. En definitiva el balance de la reacción se estable-

ce como sigue:

5.

Propileno recuperado	:	8,2 g
Grado de transformación del propileno	:	84 %
(n- + iso-)butanales formados	:	70,3 g
Rendimiento en (n- + iso-)butanales con respecto al propileno consumido	:	98 %
Selectividad : % $\frac{\text{n-butanal}}{\text{(n- + iso-)butanales}}$	:	87 %

10.

Preparación de la sal de sodio de la tri(sulfofenil)fosfina.

15.

En un matraz de 2 litros equipado de un sistema de agitación central, de un termómetro, de un refrigerante ascendente y refrigerado exteriormente por un baño de agua helada, se carga un litro de óleo al 20% en peso de anhídrido sulfúrico y después se purga el matraz con ayuda de argón. La agitación es puesta en marcha y se introduce a continuación progresivamente en 2 horas aproximadamente 100 g de tri-fenilfosfina manteniendo durante la operación la temperatura reaccional entre 20°C y 40°C. Una vez que ha concluido la adición, se continua la agitación del medio, a la temperatura indicada, durante un espacio de tiempo que va de 5 a 25 horas. La masa reaccional es a continuación refrigerada a 10°C y después vertida con precaución en un matraz de 10 litros que contiene 200 cm<sup>3</sup> de agua refrigerada a 0°C. A la masa resultante se le añade 1500 g de hidroxido de sodio en pastillas, manteniendo durante la adición la temperatura del medio a un valor inferior a 20°C. La solución así obtenida es abandonada durante algunas horas a temperatura ambiente, próxima

20.

25.

30.

a 20°C.

5.

Al cabo de este tiempo, las sales de sodio que han precipitado son recuperadas por filtración y después lavadas por 2 veces 1500 cm<sup>3</sup> de agua helada. El conjunto del filtrado y de las aguas de lavado es concentrado a un volumen de 1500 cm<sup>2</sup> por calentamiento a presión reducida.

10.

El precipitado obtenido como consecuencia de la etapa de concentración es filtrado y después lavado, tres veces, por 300 cm<sup>3</sup> de agua helada; el conjunto del filtrado y de las aguas de lavado es concentrado a un volumen de 500 cm<sup>3</sup> por calentamiento a presión reducida.

15.

Se añade en el residuo de concentración anterior 500 cm<sup>3</sup> de metanol, y después se filtra el precipitado aparecido y se lava este último por 500 cm<sup>3</sup> de una mezcla CH<sub>3</sub>OH (50%) H<sub>2</sub>O (50%). El conjunto del filtrado y de la solución de lavado es a continuación concentrado a un volumen de 200 cm<sup>3</sup> y después adicionado de 1000 cm<sup>3</sup> de metanol. El precipitado formado es filtrado y después lavado 6 veces con 1000 cm<sup>3</sup> de metanol calentado a 60°C; las aguas madre de filtración y la solución de lavado son reunidas y después evaporadas en seco. El residuo de evaporación es introducido en 500 cm<sup>3</sup> de etanol absoluto. La solución obtenida es filtrada y después se lava el sólido sobre el filtro con 20 cm<sup>3</sup> de etanol y se seca a continuación este último a 25°C a presión reducida (0,1 mm de Hg) durante 30 horas. Quedan 172 g de un sólido blanco.

20.

25.

30.

Los resultados del estudio de este sólido por análisis centesimales (determinación de las proporciones en C, H., S, P), por espectroscopia infrarroja, por resonancia magnética nuclear y por dosificado 5 del fosforo trivalente

(iodometria), indican que se trata de una mezcla de sales trisódicas de la tri(sulfofenil)fosfina y de óxido de tri(sulfofenil)fosfina.

5. La composición de la mezcla de sales es variable con la temperatura y la duración de la reacción de sulfonación. Operando la adición de la trifenilfosfina a una temperatura de 30°C aproximadamente y después continuando agitando el medio a esta temperatura durante una veintena de horas, se aísla una mezcla que contiene 80% en peso de sal de sodio de la tri(sulfofenil)fosfina y 20% en peso de sal de sodio en óxido de la tri(sulfofenil)fosfina. Operando a 40°C, durante 24 horas, la mezcla de sales obtenida titula al 60% en peso de sal de sodio de la tri(sulfofenil)fosfina.

EJEMPLOS 2 a 5

15. En un autoclave de acero inoxidable de 125 cm<sup>3</sup>, equipado de un sistema de agitación por sacudidas, se carga:
- 0,05 g (0,0001 moles) de  $\angle Rh (C_8H_{12}) Cl \angle_2$ , o sea 0,000 2 at.g de Rh;
  - 0,6 g de sal trisódica de la tri(sulfofenil)fosfina, preparada como se ha indicado en el ejemplo 1 y que titula al 60% en peso de sal pura (0,0006 moles);
  - 4 cm<sup>3</sup> de agua desaireada (ejemplo 2)
  - 4 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa desaireada de una mezcla tampón constituida por 0,1 moles/litro de NaHCO<sub>3</sub> y
20. de 0,1 moles/litro de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH fijado a 10 aproximadamente; ejemplo 3); 4 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa desaireada de una mezcla tampón constituida por 0,09 moles/litro de ácido H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, de 0,025 moles/litro de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y de 0,025 moles/litro de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH fijado a 2,2 aproximadamente; ejemplo 4);
25. 4 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa desaireada de una mezcla tam-
- 30.

pón constituida por 0,025 moles/litro de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y de 0,025 moles/litro de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH fijado en 7 aproximadamente; ejemplo 5).

5. El reactor es purgado 30 minutos con argón y después se carga 10 g (0,238 moles) de propileno y se establece una presión de 40 bares con una mezcla equimolecular de  $\text{CO} + \text{H}_2$ . En estos ejemplos, la hidroformilación es efectuada con una cantidad de olefina que está en exceso frente a la del gas de síntesis cargado; la relación molar propileno/ $\text{CO}$  ó  $\text{H}_2$  es próxima de 2,7.

10. El autoclave es llevado a continuación a  $80^\circ\text{C}$  y agitando durante 4 horas a esta temperatura.

El tratamiento que es efectuado es el que ha sido descrito en el ejemplo 1.

15. Más particularmente, el autoclave es refrigerado a  $20^\circ\text{C}$ , y después degasificado y la fracción gaseosa condensable es recuperada en un recipiente que contiene  $20\text{ cm}^3$  de tolueno, refrigerado a  $-80^\circ\text{C}$ , y estudiado por análisis cromatográficos en fase vapor. En cuanto al contenido de la autoclave, se introduce en un aparato de decantación. Tras la separación de la capa orgánica, la fase acuosa es lavada con, 2 veces,  $20\text{ cm}^3$  de tolueno. El conjunto de las fases toluénicas es analizado por cromatografía en fase vapor.

20. En el caso del ejemplo 5 únicamente, la fase acuosa residual es reintroducida en el autoclave y es efectuada una nueva reacción de hidroformilación de 10 g de propileno en las condiciones del ejemplo 5 (reciclado 1). Un segundo reciclado de la solución catalítica, después del tratamiento es efectuado (reciclado 2).

25.

30.

Los resultados están consignados en el cuadro siguiente:

EJEMPLOS	2	3	4	5		
				Hidroformilacion	Reciclado 1	Reciclado 2
5. (n- + iso-)butanales formados	1,9g	4,4g	3,6g	4,5 g	4,1 g	3,9 g
10. Rdt en (n- + iso-)butanales CO o H <sub>2</sub> ajustado	30%	70%	57%	71 %	65 %	62 %
Selectividad: % $\frac{\text{n-butanal}}{\text{(n- + iso-)butanales}}$	87%	92%	87%	92 %	88 %	89 %

EJEMPLO 6

15. Se reproduce el ejemplo 5, sin efectuar reciclado de la solución acuosa catalítica, ajustando:

- 0,005 g (0,00001 moles) de  $\text{[Rh (C}_8\text{H}_{12}\text{)Cl]}_2$  o sea 0,00002 at.g de Rh;

20. - 0,2 g de sal trisódica de la tri(sulfofenil)fosfina, preparada como se indica en el ejemplo 1 y que titula al 60% en peso de sal pura (0,0002 moles).

25. Los resultados son los siguientes después de 4 horas de reacción: (n - + iso-)butanales formados: 3 g; rendimiento en (n - + iso-)butanales/CO o H<sub>2</sub> ajustado: 48%; % en n-butanal/(n- + iso-)butanales: 84%.

EJEMPLOS 7 a 10

30. Se reproduce el ejemplo 5, sin efectuar reciclado de la solución acuosa catalítica, ajustando:

- 0,77 g de sal de Ba de la tri(sulfofenil)fosfina que titula la 55% en peso de sal pura, es decir 0,0006

moles (ejemplo 7);

- 0,89 g de sal de tetraetilamonio de la tri(sulfofenil)fosfina, que titula al 60% en peso de sal pura, es decir 0,0006 moles (ejemplo 8);

5.

- 0,30 g de sal de Na de la di(sulfofenil)fenilfosfina, o sea 0,0006 moles (ejemplo 9);

- 0,40 g de sal trisódica de la tri(sulfofenil)fosfina, que titula al 95% en peso de sal pura, es decir 0,0006 moles (ejemplo 10).

10.

Los resultados están recogidos en el cuadro siguiente:

Ejemplos	7	8	9	10
(n- + iso-)butanales formados	5,57g	6,21g	3,83 g	4,47g
Rendimiento en (n- + iso-)butanales/co o H <sub>2</sub> ajustado	89%	98%	61%	71%
Selectividad: % $\frac{\text{n-butanal}}{\text{(n- + iso-)butanales}}$	90 %	91%	84%	96 %

15.

20.

25.

30.

Preparación de las sales de bario y de tetraetilamonio de la tri(sulfofenil)fosfina.

Se disuelve en agua la cantidad deseada de sal trisódica de la tri(sulfofenil)fosfina, preparada como se ha indicado en el ejemplo 1 y que titula al 60% en peso de sal pura (aproximadamente un mol/litro) y después se hace pasar la solución obtenida sobre una columna que contiene un exceso (aproximadamente 4 veces la cantidad teórica) de resina ácida fuerte intercambiadora de iones (ácido sulfó-

5. nico) conocida con la denominación comercial AMBERLITE IR-120 H y finalmente se diluye con agua. La solución acuosa ácida resultante es neutralizada por hidróxido de Ba o hidróxido de tetraetilamonio, y después se evapora a continuación en seco por calentamiento a presión reducida.

Preparación de la sal disódica de la di(sulfofenil)fenilfosfina y de la sal trisódica de la tri(sulfofenil)fosfina al 95% de pureza.

10. Estas dos fenilfosfinas sulfonadas son aisladas por separado a la salida de la reacción siguiente:

15. En un matraz de 0,5 litros, equipado de un sistema de agitación central, de un termómetro, de un refrigerante ascendente y refrigerado exteriormente por un baño de agua helada, se cargan 100 cm<sup>3</sup> de óleo al 20% en peso de anhídrido sulfúrico, y después se purga el matraz con cargón. La agitación es puesta en marcha, y se introduce a continuación progresivamente 10 g de trifenilfosfina manteniendo durante la operación la temperatura reaccional a 25°C. Se continúa la agitación a esta temperatura durante 17 horas. 20. La masa reaccional es a continuación introducida en un recipiente que contiene 1000 g de hielo, y después neutralizada con ayuda de 400 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de NaOH 10N.

25. Las sales que han precipitado son filtradas y después secadas hasta peso constante. El sólido que resulta, que pesa 18 g, es introducido en 65 cm<sup>3</sup> de agua que se lleva a ebullición; se separa por filtración caliente las partículas insolubles y el filtrado es puesto a enfriar a 20°C. El sólido que ha precipitado es separado por filtración, lavado con 10 cm<sup>3</sup> de agua fría y después secado a 25°C, bajo 0,1 mm de Hg, durante 30 horas. Se recuperan así 8 g de 30.

sal disódica de di(sulfofenil)fosfina pura. Los análisis efectuados para identificar este producto son en particular: análisis centesimales; espectroscopia infrarroja; resonancia magnética nuclear; dosificación del fósforo trivalente por iodometría.

5.

El filtrado de la masa reaccional después de la neutralización con ayuda de sosa es evaporado en seco por calentamiento a presión reducida. El sólido obtenido es recuperado con 2000 cm<sup>3</sup> de etanol absoluto llevados a 80°C; se separa por filtración caliente las partículas insolubles, y el filtrado es concentrado por evaporación a un volumen de 15 cm<sup>3</sup>. Se añaden 200 cm<sup>3</sup> de etanol absoluto frío; el precipitado formado es filtrado, lavado en etanol y después secado a 25°C, bajo 0,1 mm de Hg, durante 30 horas. Se recuperan así 6,8 g de sal trisódica de tri(sulfofenil)fosfina, que titula al 95% en peso de sal pura; el resto está constituido por sal de sodio del óxido de tri(sulfofenil)fosfina.

10.

15.

#### EJEMPLOS 11 a 14

En un autoclave de acero inoxidable de 125 cm<sup>3</sup>, equipado de un sistema de agitación por sacudidas, se cargan:

20.

- rodio en forma diferente de  $\sqrt{\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}}_2$  :  
RhCl<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O (ejemplo 11); Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O (ejemplo 12; rodio en forma de un catalizador al 4,95% en peso del metal depositado sobre negro de carbón (ejemplo 13); Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (ejemplo 14);

25.

- sal de Na de la tri(sulfofenil)fosfina, preparada como se ha indicado en el ejemplo 1 y que titula al 60% en peso de sal pura;

30.

- y 4 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa desaireada de una

mezcla tampón que fija el pH en aproximadamente 7.

A continuación se opera como se ha indicado para los ejemplos 2 y siguientes, en lo que respecta a las cargas de propileno y de gas de síntesis y del tratamiento.

Los resultados son recogidos en el cuadro siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Ejemplos	11	12	13	14
Naturaleza del rodio: at.g de Rh	RhCl <sub>3</sub> , 4H <sub>2</sub> O 0,0002	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O 0,0002	Rh/noir 0,0002	Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,0002
Fosfina trisulfonada: mal	0,0012	0,0012	0,0006	0,0012
Mezcla-tampón	0,25 mol/l de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 0,25 mol/l de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,025 mol/l de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 0,025 mol/l de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,025 mol/l de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 0,025 mol/l de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,25 mol/l de Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 0,25 mol/l de KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
(n + iso-)butanales formados:	1,8 g	0,9 g	1,98 g	1,85 g
Rdt en (n+iso-)butanales/CO o H <sub>2</sub> ajustado	29 %	13 %	31 %	30 %
Selectividad: % $\frac{\text{n-butanal}}{\text{(n+iso-)butanales}}$	89 %	82 %	88 %	83 %

EJEMPLOS 15 a 17

Estos ejemplos se refieren a la hidroformilación del hexeno-1. En estos ejemplos, la solución catalítica es preformada antes de introducirla en el autoclave.

a) Se preparan las soluciones catalíticas siguientes:

5.

- solución 1: en un reactor de vidrio, se disuelven agitando en atmósfera de argón, 0,307 g de sal de Na de la tri(sulfofenil)fosfina, preparada como se ha indicado en el ejemplo 1 y se titula al 60% en peso de sal pura (es decir, 0,000324 moles), en 5 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa desai-  
reada de una mezcla-tampón de composición. 0,025 moles/litro de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/0,025 moles/litro de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, y después se añaden 0,027 g (0,000054 moles) de  $\text{[Rh(C}_8\text{H}_{12})\text{Cl]}_2$ , es decir, 0,000108 at.g de Rh. La disolución se efectúa en algunos minutos.

10.

15.

- solución 2: se disuelven 0,307 g de fosfina sulfonada utilizada para preparar la solución 1 en 5 cm<sup>3</sup> de una solución hidro-alcohólica formada a partir de 2,5 cm<sup>3</sup> de la mezcla-tampón empleada para la solución 1 y de 2,5 cm<sup>3</sup> de etanol, y después se añaden 0,027 g (0,000054 moles) de  $\text{[Rh(C}_8\text{H}_{12})\text{Cl]}_2$ , es decir 0,000108 at.g de Rh.

20.

- solución 3: se prepara como la solución 2, pero utilizando 0,021 (0,000054 moles) de cloruro de rodio-dicarbonylo,  $\text{[Rh(CO)}_2\text{Cl]}_2$ , es decir 0,000108 at.g de Rh.

25.

b) Hidroformilación.

En un autoclave de 150 cm<sup>3</sup> provisto de un sistema de agitación central y conectado a una reserva de gas de síntesis a presión cuya relación de las cantidades molares CO/H<sub>2</sub> es igual a 0,22, se introduce: la solución catalítica 1, y después 6,72 g (0,08 moles) de hexeno-1 (ejemplo 15); la solución catalítica 2, y después 6,72 (0,08 moles) de hexeno-1 (ejemplo 16; la solución catalítica 3, y después 6,72 g (0,08 moles) de hexeno-1 (ejemplo 17).

30.

La agitación es puesta en marcha y se lleva el con-

tenido del autoclave a 100°C. Se establece entonces una presión de 55 bares con la mezcla de CO + H<sub>2</sub> citada, y se continúa la agitación manteniendo la temperatura y la presión a los valores citados durante un espacio de tiempo determinado.

5.

Después de la refrigeración a 20°C, el autoclave es degasificado y su contenido es puesto a decantar.

El balance de la reacción es efectuado sobre la base de análisis por cromatografía en fase vapor de la fracción de degasificado y de la fase orgánica de decantación.

10.

Los resultados son recogidos en el cuadro siguiente:

Ejemplos	15	16	17
Duración	21 horas	20 horas	5 horas
Grado de transformación del hexeno-1	15 horas	79 %	61 %
Rendimiento en n-heptanal + metil-2 hexanal con respecto al hexeno-consumido	71 %	94 %	91 %
Selectividad: % $\frac{\text{n-heptanal}}{\text{n-heptanal} + \text{metil-2 hexanal}}$	92 %	91 %	85 %

15.

20.

25.

EJEMPLO 18

Se reproduce el ejemplo 17, pero llevando hexeno-2. Después del tratamiento, se aísla como productos aldehídicos: el n-heptanal, el metil-2 hexanal y el etil-2 pentanal. El balance se establece como sigue: grado de transformación

30.

del hexeno-2 después de 5 horas de reacción: 9,8 %; rendimiento en productos aldehídicos formados con respecto a la olefina consumida: 98%; selectividad:

$$\% \frac{\text{n-heptanal} + \text{metil-2 hexanal}}{\text{productos aldehídicos}} = 67 \%$$

5.

#### EJEMPLO 19

#### Preparación de la sal monosódica (m- sulfofenil) difenilfosfina dihidrato.

10. Esta fosfina ha sido preparada según el método descrito en J. Chem. Soc. 276.288 (1.958) J. CHATT. Esta fosfina es soluble a 80 g/l en agua a 20°C, puede ser aislada simplemente diluyendo la masa reaccional por un peso igual de hielo, neutralizando a la sosa concentrada y después añadiendo metanol de tal forma que la relación metanol/agua sea igual

15. a 10 en volúmen. El sulfato de sodio que precipita es filtrado. El filtrado es concentrado haciendo recuperar el metanol, y la sal monosódica de la (m-sulfofenil) difenilfosfina precipita. La solución sobrenadante contiene un poco de sulfato de sosa y sal disódica de la di(sulfofenil)fenilfosfina

20. y una parte de la sal monosódica de la (m-sulfofenil)difenilfosfina.

25. Los resultados del estudio de este sólido por análisis centesimales (determinación de las proporciones en C, H, S, P) por espectroscopia infrarroja, por resonancia magnética nuclear y por dosificación química al iodo del fósforo trivalente indican que se trata perfectamente de un producto m-sulfonado.

#### Hidroformilación

30. En un autoclave de acero inoxidable de 125 cm<sup>3</sup>, equipado de un sistema de agitación por secudida se cargan:

- 0,05 g (0,0001 moles) de  $\angle Rh (C_8H_{12})Cl_2$ , es decir 0,0002 at.g de Rh,

- 0,338 g de sal monosódica, de la (m-sulfofenil) difenilfosfina dihidrato,

5.

- 4 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa desaireada de una mezcla tampón constituida de 0,025 moles/l de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y de 0,025 moles/litro de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH fijado en 7 aproximadamente).

El reactor es purgado 30 mn en argón y después se cargan 10 g de propileno y se establece una presión de 40 bares con una mezcla equimolecular de CO + H<sub>2</sub>.

10.

El autoclave es llevado a continuación a 80°C y agitado durante 4 horas a esta temperatura. Se degasifica en frío en una trampa que contiene 20 g de tolueno a -80°C y después se abre el autoclave. Se observa una capa acuosa

15.

homogénea marrón claro y una capa orgánica sobrenadante incolora. Este sistema es recuperado por tolueno. El tolueno completado a 100 cm<sup>3</sup> contiene 2,94 g de butanales de los cuales 2,48 g son de n-butanal y 0,46 g de isobutanal es decir una selectividad del 90% en producto lineal.

20.

#### EJEMPLO 20

Preparación de la sal trisódica de la tri(m-sulfofenil)fosfina dihidrato al ± 95% de pureza.

25.

Esta fosfina ha sido preparada según un proceso similar al del ejemplo 7 efectuando la sulfonación a una temperatura comprendida entre 18 y 20°C durante 48 horas. Se ha mostrado indiscutiblemente por análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear del núcleo <sup>13</sup>C sobre espectómetro BRICKER WH 90 a la frecuencia de 22,63 MHz que la sustitución sulfonato se sitúa en posición meta. La impureza

30.

principal es la sal trisódica del óxido de la tri(m-sulfo-

fenil)fosfina que puede ser preparada por oxidación al iodo de la fosfina homologa o por sulfonación del óxido de tri-fenilfosfina.

Hidroformilación en presencia de tolueno

5. En un autoclave de acero inoxidable de 125 cm<sup>3</sup> equipado de un sistema de agitación por sacudida se cargan:

- 0,050 g (0,0001 moles) de  $\text{[Rh (C}_8\text{H}_{12})\text{Cl]}_2$ , es decir 0,0002 at.g de Rh,

10. - 0,380 g de sal trisódica de la tri(m-sulfofenil) fosfina dihidratada al 95% de pureza,

- 4 cm<sup>3</sup> de la solución tampón del ejemplo 1,

- 10 cm<sup>3</sup> de tolueno.

15. El reactor es purgado 30 mn en argón y después se cargan 10 g de propileno y se establece una presión de 42 bares con una mezcla equimolecular de CO + H<sub>2</sub>.

20. El autoclave es llevado a continuación a 80°C y agitado durante 18 horas a esta temperatura. Se degasifica en frio en una trampa que contiene 20 g de tolueno. Se observa una capa acuosa inferior de 3,9 a 4 cm<sup>3</sup> aproximadamente y una solución sobrenadante que contiene tolueno y 5,12 g de butanal de los cuales 4,71 son de n-butanal y 0,41 de isobutanal, es decir una selectividad de 92% en producto lineal.

EJEMPLO 21

25. El mismo ensayo en ausencia de tolueno conduce a la salida del reactor a una fase sobrenadante incolora que contiene 92% de n-butanal y 8% de isobutanal y trazas de propileno. Por análisis por espectro de emisión de la fase sobrenadante no se detecta rodio (sensibilidad 0,5 ppm).

EJEMPLO 22.

Preparación de una mezcla de sal trisódica de la (tri-m-sulfofenil)fosfina y de sal trisódica de la di(sulfofenil)fenilfosfina.

5. En un reactor de vidrio, se cargan 1900 g de óleo al 20% de anhídrido sulfúrico y después 100 g de trifenil fosfina sin sobrepasar los 20°C y después se deja bajo agitación durante 63 horas a 20°C. Después de la masa es añadida lentamente en 3 kg de hielo neutralizado por 966 g de sosa en escama y después 1190 cm<sup>3</sup> de sosa 10 N. Al final de la neutralización se obtiene una papilla que es filtrada. El sólido que representa 1850 g de sulfato de sosa hidratado es lavado por 4 x 500 cm<sup>3</sup> de metanol. Por concentración sucesivas y adición de metanol, se recogen 192 g de mezcla que contiene:
- 10.
- 15.
- 13,3% de sulfato de sosa pentahidrato
  - 49,5 % de sal trisódica de la tri(m-sulfofenil) fosfina,
  - 37,2% de sal monosódica de la di(m-sulfofenil) fosfina, siendo el título en fosforo 3 con respecto al fosforo total de 92% y conteniendo las fosfinas 8% de óxido de fosfina di y trisulfonada.
- 20.
- El metanol es recuperado por destilación,
- Hidroformilación
- 25.
- El ensayo es conducido según el ejemplo 2 cargando en el lugar de la sal trisódica de la tri(m-sulfofenil) fosfina, 0,450 g de la mezcla de fosfina. Después de la reacción, la solución toluénica contiene 4,90 g de butanales, de los cuales 4,31 son de n butanal y 0,59 de isobutanal,
- 30.
- es decir una selectividad en producto ramificado del

88%

EJEMPLO 23

Preparación de la sal disódica de la di(m-sulfofenil)fosfina.

Esta fosfina es aislada a partir de la mezcla de fosfinas obtenidas en el ejemplo 22.

5.

Hidroformilación en presencia de tolueno.

En un autoclave de acero inoxidable de 125 cm<sup>3</sup> equipado de un sistema de agitación por sacudidas, se cargan:

10.

- 0,050 g de (0,0001 moles) de  $\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2$ , es decir 0,0002 at.g de Rh,

- 0,300 g de sal disódica de la di(metasulfofenil) fosfina

- 4 cm<sup>3</sup> de la solución tampón del ejemplo 1,

- 10 cm<sup>3</sup> de tolueno.

15.

El reactor es purgado 30 mn en argón y después se cargan 10 g de propileno y se establece una presión de 40 bares con una mezcla equimolecular de CO + H<sub>2</sub>.

20.

El autoclave es llevado a continuación a 80°C y agitado durante 8 horas a esta temperatura. Se degasifica en frío en una trampa que contiene 20 g de tolueno. Se observa una capa acuosa inferior de 3,9 a 4 cm<sup>3</sup> aproximadamente y una solución sobrenadante que contiene tolueno y 4 g de butanales de los cuales 3,56 g son de n-butanal y 0,54 g de isobutanal, es decir una selectividad del 87% en producto lineal.

25.

EJEMPLO 24

Hidroformilación del butadieno

En un autoclave de acero inoxidable de 125 cm<sup>3</sup> equipado de un sistema de agitación por sacudidas, se cargan:

30.

- 0,050 g (0,0001 moles) de  $\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2$  es decir 0,0002 at.g de Rh,

- 0,380 g de sal trisódica de la tri(m-sulfofenil) fosfina dihidratada a lo sumo al 95% de pureza,

- 4 cm<sup>3</sup> de la solución tampón del ejemplo 1.

5. El reactor es purgado 30 mn en argón y después se cargan 13 g de butadieno y después 20 bares de mezcla equimolecular de CO + H<sub>2</sub>. El autoclave es llevado a continuación al 80°C y se establece inmediatamente una presión total constante de 50 bares con ayuda de una mezcla de CO + H<sub>2</sub> equimolecular procedente de una reserva a 100 bares con monodescompresor.

10.

Después de 17 horas de reacción, se degasifica lentamente en una trampa de tolueno, primeramente en frío y después hasta 70°C: se recuperan 0,8 g de butadieno. La masa reaccional en autoclave contiene 2 fases líquidas: una fase acuosa inferior coloreada en rojo oscuro de 4 cm<sup>3</sup> aproximadamente y una fase orgánica superior incolora de 18,4 g que contiene:

15.

	{	2 % de metilbutanal
75% de aldehidos en C <sub>5</sub>		45% de pentanal
		53% de pentenales

20.

25% de producto más pesado de los cuales son en parte monoaldehidos insaturados en C<sub>9</sub> y trazas de dialdehidos en C<sub>6</sub>.

25.

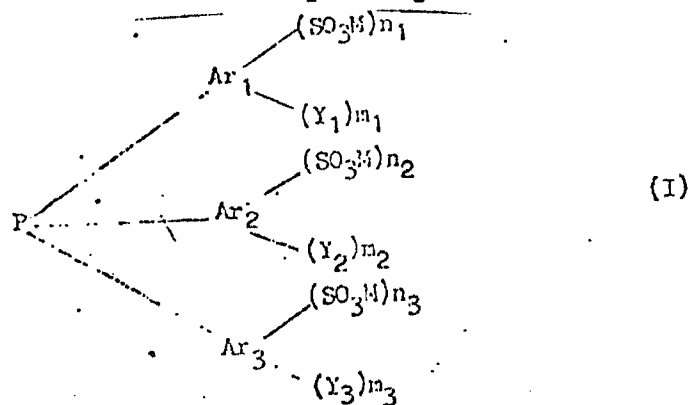
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

#### REIVINDICACIONES

30.

1.- Procedimiento de hidroformilación de olefinas alifáticas, en fase líquida con vistas a formar compuestos

aldehídicos, que consiste en hacer reaccionar la olefina - con óxido de carbono e hidrogeno, caracterizado porque la - reacción es efectuada en presencia de una solución acuosa- de al menos una fosfina que responde a la fórmula siguiente



en la que:  $Ar_1$  ,  $Ar_2$  y  $Ar_3$  idénticas o diferentes representan grupos arilos -  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  idénticas o diferentes representan cada una un radical elegido entre el grupo que comprende: los radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; los radicales alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; los átomos de halogeno; el radical -OH; el radical -  $\overset{-}{C}\equiv N$ ; el radical -  $NO_2$ , los radicales de fórmula - $NR_1R_2$  en la que  $R_1$  y  $R_2$  idénticas y diferentes representan un radical alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono; -M es un resto catiónico mineral u orgánico elegido, de modo que el compuesto I sea soluble en agua, entre el grupo que comprende: los cationes derivados de los metales alcalinos, alcalinotérreos, plomo, cinc, cobre,  $NH_4^+$ ,  $N(R_3 R_4 R_5 R_6)^+$  ó  $R_3 R_4 R_5 R_6$  idénticas o diferentes representan cada una un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; -  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son números enteros, idénticos o diferentes comprendidos entre 0 y 5 ; -  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son números

enteros, idénticos o diferentes comprendidos entre 0 y 3, sien-  
do uno al menos de los números  $n_1$ ,  $n_2$  o  $n_3$  superior o igual  
a 1; conteniendo la solución acuosa de fosfina sulfonada, ro-  
dio, tomado en forma metálica o en forma de un compuesto a  
base de rodio.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se utiliza al menos una fosfina de fór-  
mula I en la que:  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  y  $Ar_3$  son grupos fenilos;  $Y_1$ ,  $Y_2$   
e  $Y_3$  representan un radical elegido en el grupo que compren-  
de los radicales metilo, etilo, metoxi, etoxi y el radical  
-Cl; M representa un catión elegido entre el grupo que com-  
prende los cationes derivados del sodio, potasio, del calcio,  
del bario,  $NH_4$ , los iones tetrametilamonio, tetraetilamonio,  
tetrapropilamonio, tetrabutilamonio;  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son números  
enteros, idénticos o diferentes, comprendidos entre 0 y 3.

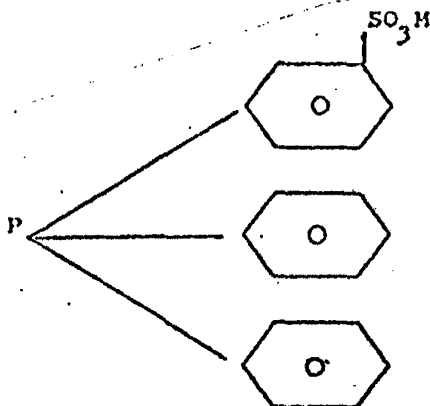
10

15

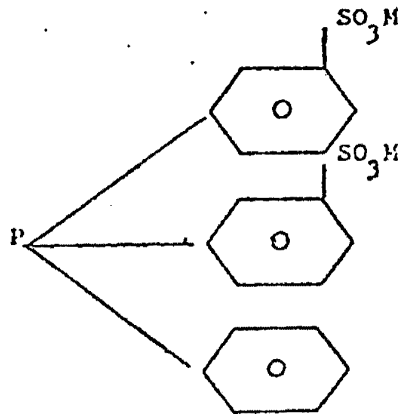
3.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque se utiliza al menos una fosfina que res-  
ponde a la fórmula I, en la que:  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  y  $Ar_3$  son un grupo  
fenil,  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son iguales a 0,  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  tienen un  
valor igual a 0, o 1, estando comprendida la suma  $n_1 + n_2 +$   
 $n_3$  entre 1 y 3, los grupos  $SO_3H$  están en meta.

20

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, carac-  
terizado porque se utiliza la fosfina que responde a la fór-  
mula:

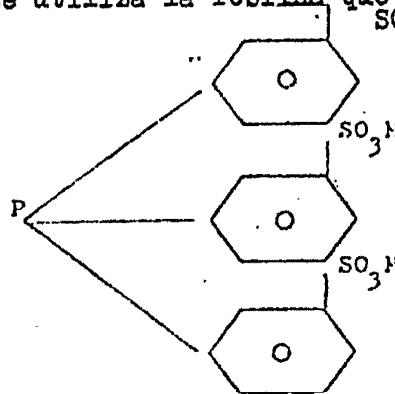


5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza la fosfina que responde a la fórmula



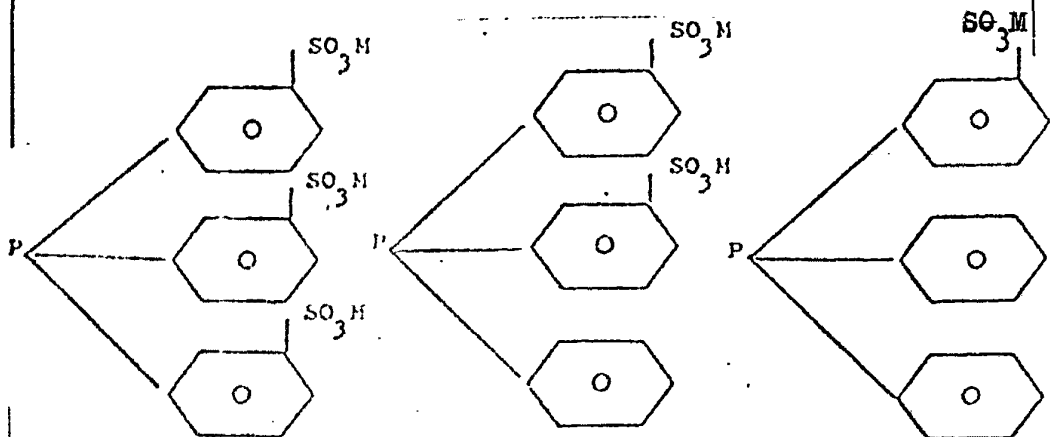
5

6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza la fosfina que responde a la fórmula



10

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza una mezcla de al menos dos de las fosfinas elegidas entre el grupo que comprende:



8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado porque M representa sodio.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza rodio metálico depositado sobre un soporte.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se utiliza rodio metálico depositado sobre negro de carbono, carbonato de calcio, aluminas.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto a base de rodio utilizado es tomado en el grupo formado por: óxidos de rodio, sales de rodio de hidrácidos minerales, sales de rodio de oxácidos minerales, sales de rodio de ácidos mono- o policarboxílicos alifáticos; derivados carbonilos del rodio; derivados halogeno-carbonilos de rodio; sales complejas de rodio obtenidas a partir de las sales anteriormente citadas y de ligandos mono- o polidentados.

15 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se utiliza como sales de rodio de hidrácidos minerales; los cloruros, bromuro, yoduro, sulfuro, seleniuro, telururo; como sales de rodio de oxácidos minerales; los sulfitos, sulfato, nitrato, perclorato, seleniato; como sales de rodio de ácidos mono- o policarboxílicos alifáticos; los acetatos, propionato, oxalato, malonato; como sales complejas de rodio, las obtenidas a partir de las sales citadas y de ligandos bidentados oxigenados del tipo  $\beta$ -dicetona de ligandos monodentados nitrogenados del tipo alquilamina o heterociclo nitrogenado, de ligandos bidentados nitrogenados, de tipo alquil y arildiamina o base heterocíclica nitrogenada y de ligandos bidentados del tipo hidrocarburo etilénico

20

25

30

alifático o cicloalifático.

5 13.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto a base de rodio es tomado en el grupo formado por: óxido de rodio  $Rh_2O_3$ ; cloruro de rodio  $RhCl_3$ ; bromuro de rodio  $RhBr_3$ ; sulfato de rodio  $Rh_2(SO_4)_3$ ; nitrato de rodio  $Rh(NO_3)_3$ ; acetato de rodio  $Rh(CH_3CO_2)_3$ ; rodio tetracarbonilo  $[Rh(CO)_4]_2$ ; cloruro de rodio-dicarbonilo  $[Rh(CO)_2Cl]_2$ ; acetilacetato de rodio trivalente; cloruro de rodio -ciclooctadienilo  $[Rh(C_8H_{12})Cl]_2$ .

10 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de rodio, tomado en forma metálica o en forma de compuesto a base de rodio, utilizada se elige de forma que el número de at.g de rodio elemental que es introducido en un litro de la solución reaccional, esté comprendido entre 0,0001 y 0,5 y preferentemente entre 0,001 y 0,1.

15 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de fosfina sulfonada de fórmula I utilizada para preparar la solución reaccional se elige de forma que el número de moles de este compuesto llevado a un at.g de rodio elemental esté comprendido entre 1 y 30 y preferentemente entre 1,5 y 10.

20 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de hidroformilación es conducida a un pH comprendido entre 2 y 13 y preferentemente entre 4 y 10.

25 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de hidroformilación es conducida en presencia de una mezcla-tampón que contiene sales de oxidación minerales cuya naturaleza y proporción en la mezcla son

30

tales que el pH de sus soluciones acuosas esté comprendido entre 2 y 13 y preferentemente entre 4 y 10.

5 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de hidroformilación es conducida en presencia de un disolvente elegido entre el grupo que comprende: el alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, alcohol isopropílico, acetona, acetonitrilo, eter metílico del dietileno-glicol y dimetoxietano.

10 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de hidroformilación es conducida en presencia de un disolvente elegido entre el grupo que comprende el benceno, tolueno, benzonitrilo, acetofenona, eter etílico, eter propílico, eter isopropílico, octano, metiletilcetona y el propionitrilo.

15 20.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectua a una temperatura comprendida entre 20°C y 150°C y preferentemente entre 50°C y 120°C.

20 21.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción es operada a una presión total de hidrogeno y de oxido de carbono comprendida entre 1 y 200 bares y preferentemente entre 10 y 100 bares.

25 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque las presiones parciales de óxido de carbono y de hidrógeno en la mezcla de gas utilizada son tales que la relación molar: oxido de carbono/hidrógeno varie entre 0,1 y 10, y preferentemente entre 0,2 y 5.

23.- Procedimiento de hidroformilación de olefinas alifáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la

presente Memoria.

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 JUN. 1976

RHONE-POULENC INDUSTRIES

GÓMEZ ACEBO Y MORET  
D.P. Firmado: L. Goata Fernández

