



19 ES	11	NUMERO	10 A I
	21	457.609	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		6.4.77	

P.- 65.539

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
674.823	8.4.76	EE.UU.
776.934	11.3.77	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE ALDEHIDOS"

71 SOLICITANTE (S)
UNION CARBIDE CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
Everard Anthony Vincent Brewester y Roy Lavelle Pruett

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

(P. 6553)

La presente invención se refiere a la preparación de aldehídos por medio del procedimiento de hidroformilación" en el cual una alfa-olefina es hidroformilada con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de rodio.

J. Falbe, "Carbon Monoxide in Organic Synthesis" (El monóxido de carbono en la síntesis orgánica), Springer-Verlag, Nueva York (1970), en la página 3, ha expresado: "La hidroformilación es la reacción de un compuesto insaturado (o un compuesto saturado que puede generar un compuesto insaturado) con monóxido de carbono e hidrógeno para rendir un aldehído". El proceso ha sido denominado proceso Oxo. Hasta hace poco, todas las reacciones de hidroformilación eran catalizadas mediante catalizadores de cobalto carbonilo. De acuerdo con Falbe (en la página 70, supra, con la única excepción del proceso desarrollado por Shell, "todos los procesos oxo aplicados industrialmente siguen más o menos la técnica que fue desarrollada por Ruhrchemie AG en Oberhausen, Alemania en cooperación con BASF". Expresa que las plantas oxo existentes funcionan continuamente y, en general, "consisten en las siguientes secciones:

1. Reactor de hidroformilación.
2. Sección de remoción del catalizador.
3. Sección de tratamiento y preparación del catalizador.
4. Destilación de aldehído.
5. Reactor de hidrogenación del aldehído.
6. Destilación del alcohol.

El proceso Shell difiere por el empleo de un catalizador de cobalto modificado preparado combinando en el reactor de hidroformilación una sal de cobalto de ácido orgánico, fosfinos trialquílicos (por ejemplo fosfino de tributilo) y álcali, tal como KOH. El catalizador $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ formado in situ "es térmicamente más estable que el $\text{HCo}(\text{CO})_4$ " permitiendo así una presión inferior en el reactor de "alrededor de 100 atm., contra las 200-300 atmósferas en los otros procesos" (Falbe, supra, página 73).

Aunque las plantas Oxo iniciales estaban destinadas a una reacción heterogénea configurada según la catálisis de Fischer-Tropsch, eventualmente se encontró que la catálisis era homogénea (Falbe, supra, página 14). La separación y recuperación del catalizador eran por lo tanto un paso esencial en el proceso Oxo. Este es el caso, significativamente, cuando el catalizador consiste en el metal precioso rodio. Como lo expresan Cornils y otros, "Hydrocarbon Processing", June 1975, en la página 86: "Si bien los compuestos de Rh son más activos que el cobalto, son mucho más costosos. El cobalto cuesta aproximadamente 20 marcos alemanes por kilogramo y el rodio entre 44.000 y 72.000 marcos alemanes por kilogramo (en septiembre de 1974 y febrero de 1975). Esto demuestra el carácter especulativo del precio del rodio. El costo no tendría importancia si el rodio pudiera ser recuperado en un 100 por ciento y ser usado a bajos niveles

de concentración del metal. El reciclado económico del rodio, al ser imposible, ha evitado la aplicación de compuestos de Rh no modificados hasta ahora, aun cuando los aldehídos de cadena ramificada sean deseables o cuando solamente las sales de Rh puedan permitir la reacción oxo. Esto se debe a que las bajas concentraciones de Rh deseadas - de varias partes por millón hasta varios cientos de partes por millón, en relación con la alimentación de olefina (cobalto, 0,1 a 1 por ciento, según el proceso aplicado) - hacen aun mucho más difícil un tratamiento químico, térmico o extractivo de los productos oxo con contenido de metal carbonilo. Por consiguiente, hay un número de procesos especiales para la remoción de vestigios de rodio de los productos oxo (por ejemplo, la adsorción sobre sólidos con grandes superficies, concentración destilativa con los productos finales pesados de la síntesis oxo, el tratamiento con vapor, halógenos o ácidos carboxílicos u otros). Con frecuencia estos métodos requieren un paso costoso de recuperación para concentración fuera de la unidad oxo. Una pérdida de rodio de solamente una parte por millón por kilogramo de producto oxo producido causa costos materiales de aproximadamente 0,04 hasta 0,07 marcos alemanes por kilogramo (comparados con 0,02 marcos por kilogramo con catalizadores de Co)".

Cornils y otros, páginas 87, 88 y 90 ilustran en la figura 9 un diseño propuesto de una planta comercial sobre la base de un proceso Oxo catalizado por rodio modifica

do. Ellos caracterizan que el catalizador debe ser reciclado al reactor desde la columna de destilación. Debido a la formación de pesadas colas de destilación, Cornils y otros, en la página 88, afirman que "un reciclado completo del rodio solamente por vía del reciclado "primario" 9 causaría un enriquecimiento de componentes de alto punto de ebullición". De acuerdo con Cornils y otros, página 88, "para evitar esto, parte de la base de la columna 3 es extraída continuamente como una corriente secada de un punto a lo largo de la altura y destilada en la columna 6 para dar un "destilado de cabeza de aldeos livianos". Continúan de la manera siguiente:

"A condición de que haya suficiente actividad, las colas de destilación que son tratadas térmicamente dos veces en este punto son recicladas al reactor como un ciclo de Rh "secundario" 10. La destilación en la columna 6 no extrae los productos secundarios de mediano y alto punto de ebullición de la síntesis oxo, siendo esto último debido a que no pueden ^{ser} separados del exceso de ligando. La separación de los complejos de Rh de los componentes con mediano punto de ebullición se realiza en la columna 7 que es alimentada con una corriente sacada de un punto a lo largo de la altura de las colas de destilación de 6. Las colas de 7 son tratadas térmicamente con tanta frecuencia que su contenido de rodio es oxo inactivo y debe ser trata

do en un paso de preparación externo 8. Este rodio es reciclado al reactor como un reciclado Rh "terciario" 11, perdiendo, sin embargo, el ligando enlazado al complejo y el exceso de ligando formadores de complejos. La cantidad anual de rodio que pasa al reciclado terciario es aproximadamente el doble de la primera carga de Rh de todo el sistema oxo."

Cornils y otros afirman en la página 89:

"Las concentraciones de rodio del 0,1 por ciento, junto con las cantidades de rodio que están presentes en los diferentes pasos de reciclado y recuperación en cada momento requieren un alto costo por la primera inversión en el catalizador. La relación de la primera inversión en el catalizador en cobalto y en las unidades oxo de Rh modificado es de 1:5 (1:3, según el precio del Rh). Más importante que la primera inversión en catalizador son la fuga de rodio y las pérdidas por trabajo del rodio. En comparación con otros procesos comerciales que usan catalizadores de metales nobles, una pérdida de rodio de un miligramo por kilogramo de productos oxo se consiera como realista. Esto da como resultado costos de material de aproximadamente 0,04-0,07 marcos alemanes por kilogramo, según el costo del Rh. A igual costo del material del catalizador del proceso oxo convencional, las pérdidas de rodio deben disminuir a menos de 0,3 parte por millón."

Un proceso similar al descrito por Cornils y otros

es establecido en la patente británica 1.228.201. En los procesos descritos en dicha patente, el reciclado del catalizador es una faceta crítica del proceso, excepto en aquellos casos en que el catalizador está sobre un soporte sólido en un sistema de lecho fijo. Sin embargo, como lo señaló previamente J. Falbe, la relación es en realidad una reacción homogénea y se tendría que suponer pérdidas sustanciales de catalizador por colocar el rodio sobre un soporte inerte.

En la memoria de la patente británica 1.312.0,76, se emplea una técnica diferente para la separación del catalizador del producto de la reacción. Esto comprende remover un producto destilado de cabeza en forma de corriente de vapor del cual se separa el producto aldehído por destilación fraccionada, extrayendo continuamente del reactor una corriente de líquido que comprende al catalizador complejo, aldehído y residuos con alto punto de ebullición, haciendo pasar la corriente de líquido bajo presión de reacción sobre la superficie de una membrana de manera que una proporción del residuo con alto punto de ebullición y de los aldehídos atraviesen la membrana y sean removidos, con el reciclado del resto de la corriente de líquido que contiene el catalizador, hacia el reactor.

En la memoria provisional británica No. 23678/69, se observa el hecho de que en la catálisis homogénea del tipo descrito aquí, la remoción del catalizador de los produc

tos de reacción para reciclado es una operación difícil. Se afirma en la memoria que el catalizador puede ser reciclado en el residuo pesado obtenido después de la destilación de los productos de reacción principales a expensas de la pérdida del catalizador.

Para demostrar ulteriormente las dificultades asociadas con la recuperación de catalizador de la reacción oxo se hace referencia a la patente estadounidense No. 3.539.634, de Olivier y Snyder, del 10 de noviembre de 1970, que describe el pasaje de los productos pesados y/o colas de los productos separados de la reacción que contienen el catalizador a través de un lecho inerte desde el cual se extrae el catalizador con el solvente de reacción. Este proceso exige que el solvente sea un tipo que tenga posibilidades de extracción a la vez que simultáneamente requiere infinitas posibilidades de extracción para asegurar que no haya pérdidas de catalizador.

Se describe en esta memoria un procedimiento para la fabricación de tales productos Oxo por hidroformilación de alfa-olefinas con un catalizador de rodio modificado que evita para todos los fines prácticos las pérdidas de catalizador durante prolongados períodos de tiempo.

El procedimiento de acuerdo con esta invención es del tipo continuo para producir aldehidos por la hidroformilación de alfa-olefinas que contienen de dos hasta alrededor de cinco

átomos de carbono. Comprende el establecimiento de un cuerpo líquido de una mezcla homogénea que contiene la olefina, monóxido de carbono e hidrógeno que suministrados al mismo, siendo formados en el mismo productos aldehído y productos de condensación de aldehído de alto punto de ebullición, un catalizador de rodio soluble que ha formado complejo con monóxido de carbono y un fosfino triarílico. La cantidad de fosfino triarílico provisto en el cuerpo líquido es igual a por lo menos 10 moles por cada mol de rodio metálico provisto en el cuerpo líquido. Se alimenta al cuerpo líquido una corriente de reciclado gaseosa que comprende hidrógeno y olefina y se alimenta con cantidades de compensación de monóxido de carbono, hidrógeno y olefina al cuerpo líquido. La temperatura del cuerpo líquido es mantenida aproximadamente a 50°C hasta aproximadamente 130°C, y la presión total es mantenida a menos de aproximadamente 28 kg/cm² absoluto. La presión parcial de monóxido de carbono en la reacción es inferior a 3,515 kg/cm² absoluto y la presión parcial de hidrógeno es menor de aproximadamente 14 kg/cm² absoluto. Se extrae del cuerpo líquido una mezcla vaporizada que comprende olefina, hidrógeno, productos de aldehído vaporizados y una cantidad de productos de condensación de aldehído y vaporizado esencialmente igual a la velocidad de su formación en el cuerpo, por lo cual el cuerpo líquido es mantenido en su tamaño a un valor predeterminado. Los productos de aldehído y los productos de condensación de

aldehido son recuperados de la mezcla vaporosa y ésta forma la corriente reciclada gaseosa que es alimentada al cuerpo líquido, como ya se mencionó.

La patente estadounidense No. 3.527.809, titulada "Proceso de hidroformilación" por R.L. Pruett y J.A. Smith, emitida el 8 de septiembre de 1970, revela un desarrollo significativo en la hidroformilación de alfa-olefinas para producir aldehidos en altos rendimientos, bajas temperaturas y presiones, excelente estabilidad del catalizador y que cuando el alfa-olefina contiene 3 o más átomos de carbono, produce mezclas de aldehido que contienen una alta relación del normal al iso-(o de cadena ramificada)isómero. El procedimiento emplea ciertos compuestos complejos de rodio para catalizar con eficacia bajo un conjunto definido de variables, en presencia de ligandos triorganofosforosos seleccionados, la hidroformilación de olefinas con hidrógeno y monóxido de carbono. Las variables incluyen (1) el catalizador complejo de rodio, (2) la alimentación de olefina, (3) el ligando triorganofosforoso y su concentración, (4) un margen de temperatura relativamente bajo, (5) una presión total de hidrógeno y monóxido de carbono relativamente baja; y (6) una limitación sobre la presión parcial ejercida por el monóxido de carbono. El procedimiento de acuerdo con la presente invención adopta las variables de la invención de la patente estadounidense No. 3.527.809, y por experiencias extraídas de operaciones descritas en esta memoria establece el enorme adelanto que la

invención representa en el arte de los productos Oxo.

Entre los catalizadores descritos en la mencionada patente estadounidense, se hallan los compuestos que contienen rodio en combinación compleja con monóxido de carbono y ligandos triarilfosforosos en particular ligandos de triarilfosfina ejemplificados por el trifenilfosfina (TPP). Una especie catalítica activa típica es el rodio hidrido-carboniltris (trifenilfosfina) que tiene la fórmula $\text{RhH}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$. Este procedimiento usa un exceso del ligando triorganofosforoso.

El catalizador de rodio activo, como se lo conoce en la bibliografía reciente, puede ser preformado y luego introducido en los medios de mezcla de reacción, o la especie de catalizador activo se puede preparar in situ durante la reacción de hidrogenación. Como un ejemplo de esto último se puede introducir (2,4-pentanodionato) dicarbonilrodio (I) en el medio de reacción donde, bajo las condiciones operativas en el mismo, reacciona con el ligando triorganofosforoso, es decir, trifenilfosfina, para formar así un catalizador activo, tal como el rodio hidrocobaltil-tris(trifenilfosfina).

Cuando el procedimiento de la patente estadounidense No. 3.527.809 emplea solventes orgánicos inertes normalmente líquidos que no son productos de la reacción o reactivos en el procedimiento, la mezcla del producto eventualmente se vuelve, ya sea a temperatura ambiente o en la temperatura o-

perativa elegida de, por ejemplo 80°C, ligeramente nublado en su naturaleza o posee una precipitación notable. El análisis elemental indica que tales sólidos (nubosidad o precipitado) contienen rodio. En algunos casos, parece que se han formado sólidos de complejo de rodio "poliméricos" y en otros casos, los sólidos son similares a una forma activa de las especies de complejo de rodio. Tales sólidos pueden quedar perdidos en el sistema, por ejemplo, depositarse en pequeñas grietas o atascar válvulas. Como se observó precedentemente, una operación Oxo comercial verdaderamente eficiente no puede tolerar la pérdida de aun pequeñas cantidades de rodio. Una ulterior desventaja de introducir las especies de rodio como una solución en un líquido orgánico tan extraño es el requisito obvio de separar los productos oxigenados formados en la reacción de tal líquido orgánico. Las reacciones Oxo producen aldehídos y productos de condensación de aldehído con alto punto de ebullición que son removidos para mantener las concentraciones de solvente, como se señaló precedentemente, y en vista de ello la remoción de los productos de condensación por destilación afecta al solvente, siendo algunos destilados (si no todos destilados), y los valores Rh que contiene. La introducción inicial en la zona de reacción Oxo de una solución catalítica en líquidos orgánicos extraños es eficaz. No obstante, una operación Oxo basada comercialmente de esta clase exige una introducción del catalizador continua o intermi-

tente que puede ser catalizador nuevo, catalizador regenerado o catalizador contenido en una corriente de reciclado. Las pérdidas de catalizador son resultado de tales prácticas.

La solicitud de patente estadounidense No. 556.270, presentada el 7 de marzo de 1975, una continuación de la solicitud No. 887.370, presentada el 22 de diciembre de 1969, de la cual se deriva la patente británica No. 1.338.237, emplea los productos de condensación de aldehído líquidos con alto punto de ebullición como solvente primario para el catalizador. Como resultado, no es necesaria la remoción del solvente del catalizador, excepto por una reducida corriente de purga para mantener baja la concentración de los productos de condensación y contaminantes en relación con la reacción. El resultado es que la hidroformilación de olefinas con 3 átomos de carbono, o superiores, mantiene la elevada relación de distribución del producto aldehídico normal/isómero iso durante períodos extendidos de tiempo y el reciclado continuo de la especie de rodio en cantidades sustanciales de tales productos de condensación no resulta en una precipitación extensiva del rodio en una forma u otra. No se detectó pérdida discernible en la vida útil del catalizador durante los períodos prolongados de operación. El uso de tales productos de condensación como medios para solubilizar el catalizador con contenido de rodio fue ventajoso desde el punto de vista de que los líquidos orgánicos extraños podían ser totalmente excluidos de la zona de hidroformilación, si se deseaba. El uso de ligan

do triorganofosforoso libre en exceso en el medio de reacción que contenía los productos de condensación de alto punto de ebullición disímiles para proporcionar las ventajas citadas en la patente estadounidense 3.527.809 no inhibió la actividad o la solubilidad del catalizador complejo de rodio aún durante largos períodos de operación continua. Dado que estos productos de condensación son formados in situ, los aspectos económicos del procedimiento antes mencionado son extremadamente favorables.

Después de un uso sustancial repetido se comprobó que el reciclado continuo de las especies de rodio disueltas en los productos de condensación líquidos de alto punto de ebullición presentaba desventajas. El movimiento constante del catalizador conducía a cierta pérdida de catalizador; se requería considerable volumen de catalizador porque en el reciclado líquido una porción del catalizador está fuera del reactor; la velocidad de formación de residuo permanecía a niveles significativos y tenía que ser removido, afectando así a la estabilidad del catalizador en tales ocasiones; el control de la presión de gas monóxido de carbono era difícil la naturaleza del reciclado producía pérdidas de calor debido al constante movimiento de líquidos calientes a través del sistema; y se desarrollaba una tendencia a tener una pequeña fuga de oxígeno que resultaba perjudicial para el procedimiento.

Se ha determinado que una reacción de hidroformi-

lación con el uso de un catalizador no volátil, tal como el hidrido-carboniltris(trifenilfosfino)rodio(I), en la fase líquida puede ser puesta en práctica de manera más conveniente y con equipo más simple, permitiendo que el producto de reacción del aldehído y sus productos de condensación con punto de ebullición más elevado sean destilados del cuerpo líquido (o solución) que contiene catalizador a la temperatura y la presión de reacción, condensando el producto de reacción de aldehído y los productos de condensación extraído del gas desprendido del recipiente de reacción en una zona de recuperación de producto y reciclando los materiales de partida no reaccionados (por ejemplo, monóxido de carbono, hidrógeno y/o alfa-olefina) en la fase de vapor desde la zona de recuperación del producto a la zona de reacción. Además, reciclando el gas desde la zona de recuperación del producto acoplado con materiales de partida de compensación hacia la zona de reacción en cantidades suficientes, es posible, usando una olefina C_2 a C_5 como material de partida de alfa-olefina, lograr un equilibrio de masa en el cuerpo líquido dentro del reactor y con ello remover de la zona de reacción a una velocidad por lo menos igual a su velocidad de formación esencialmente todos los productos de condensación de más elevado punto de ebullición resultante de la autocondensación del producto aldehído. Si el reciclado del gas no es suficiente, tales productos de condensación se acumula-

rían, de lo contrario, en el recipiente de reacción.

De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para la producción de un aldehído alifático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono comprende hacer pasar una alfa-olefina alifática que contiene de 2 a 5 átomos de carbono junto con hidrógeno y monóxido de carbono a temperatura y presión prescritas a través de una zona de reacción que contiene al catalizador disuelto en el cuerpo líquido, siendo el catalizador esencialmente no volátil y siendo eficaz para la hidroformilación de la alfa-olefina, extrayendo continuamente una fase de vapor de la zona de reacción, haciendo pasar la fase de vapor a una zona de separación del producto, separando un producto que contiene aldehído líquido en la zona de separación del producto por condensación a partir de los materiales de partida gaseosos sin reaccionar, y reciclando los materiales de partida gaseosos sin reaccionar desde la zona de separación del producto hacia la zona de reacción. Preferiblemente los materiales de partida gaseosos sin reaccionar más los materiales de partida de compensación son reciclados a una velocidad por lo menos igual a la requerida para mantener un equilibrio de masa en la zona de reacción.

En el procedimiento de la presente invención se contempla el uso de alfa-olefinas de 2 a 5 átomos de carbono, preferiblemente 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Tales alfa-olefi

nas están caracterizadas por un enlace de carbono a carbono etilénico terminal que puede ser un grupo vinilideno, es decir, $\text{CH}_2 = \text{C} <$, o un grupo vinilo, es decir, $\text{CH}_2 = \text{CH}-$. Pueden ser de cadena recta o de cadena ramificada y pueden contener grupos o sustituyentes que no interfieren esencialmente con el curso de este procedimiento. Las alfa-olefinas ilustrativas incluyen al etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno, 2-metil-1-buteno, 1-penteno y lo similar.

La reacción se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 140°C . Se prefiere una temperatura dentro del margen de alrededor de 60°C hasta alrededor de 120°C y generalmente será conveniente operar a una temperatura de aproximadamente 90 hasta aproximadamente 115°C .

Una característica de la invención es la de las bajas presiones totales que se necesitan para efectuar un proceso comercial. Las presiones totales inferiores a aproximadamente 28 kg/cm^2 absolutos y de apenas una atmósfera, y aún inferiores, pueden ser empleadas con resultados efectivos. Se prefieren las presiones totales inferiores a $22,8 \text{ kg/cm}^2$ absolutos. La reacción se puede llevar a cabo a presiones que oscilan entre aproximadamente 7 hasta aproximadamente 21 kg/cm^2 absolutos.

La presión parcial del monóxido de carbono es un factor importante en el procedimiento de la presente inven

ción. Se ha observado que cuando se usan los catalizadores de rodio complejos se produce una disminución notable de la relación producto aldehídrico normal/iso según la presión parcial atribuible al monóxido de carbono se aproxima al valor de aproximadamente el 75 por ciento de la presión gaseosa total ($\text{CO} + \text{H}_2$). En general, es conveniente una presión parcial atribuible al hidrógeno del 25 al 95 por ciento y aún más, sobre la base de la presión total de los gases ($\text{CO} + \text{H}_2$). Generalmente es ventajoso emplear una presión gaseosa total en la cual la presión parcial atribuible al hidrógeno es significativamente superior a la presión parcial atribuible al monóxido de carbono, por ejemplo, cuando la relación de hidrógeno a monóxido de carbono sea entre 3:2 y 100:1. Rutinariamente, esta relación puede estar aproximadamente desde 62,5:1 hasta aproximadamente 12,5:1.

La presión parcial de la alfa-olefina en la zona de reacción puede ser de hasta aproximadamente el 35 por ciento de la presión total, preferiblemente dentro del margen de 10 a 20 por ciento de la presión total.

En una operación preferida la presión parcial del CO es típicamente no superior a aproximadamente $3,5 \text{ kg/cm}^2$ absoluto, siendo lo más conveniente que no supere los $2,46 \text{ kg/cm}^2$ absolutos. La presión parcial de hidrógeno preferida debe ser inferior a aproximadamente 14 kg/cm^2 absolutos. Por ejemplo, la presión parcial del H_2 puede ser de $8,78 \text{ kg/cm}^2$ absoluto y la presión parcial del CO puede estar dentro del

margen de 0,14 a 0,7 kg/cm² absolutos.

El catalizador puede ser cualquier catalizador no volátil que sea eficaz para la hidroformilación de las alfa-olefinas, pero en vista de las ventajas conocidas enseñadas en la patente estadounidense No. 3.527.809 de los catalizadores con base de rodio, constituye en forma modificada el catalizador de elección. Cuando se usa una olefina C₃ o superior, como material de partida se prefiere elegir un catalizador que de una relación elevada n-/iso- en la mezcla de producto aldehído. La clase general de catalizadores de rodio ilustrada en la patente estadounidense 3.527.809 se puede emplear en la práctica de la presente invención.

El catalizador preferido de la presente invención comprende rodio complejado con monóxido de carbono y un ligando de triarilfosfino. El catalizador más conveniente está libre de halógenos tales como el cloro, y contiene, hidrógeno, monóxido de carbono y triarilfosfino en complejo con rodio metálico para producir un catalizador soluble en el cuerpo líquido ya mencionado y estable bajo las condiciones de la reacción. Los ligandos triarilfosfino ilustrativos son el trifenilfosfino, trinaftilfosfino, tritolilfosfino, tri(p-bifenil)fosfino, tri(p-metoxifenil)fosfino, tri(m-clorofenil)fosfino, p-N,N-dimetilaminofenil bis-fenilfosfino, y lo similar. El ligando preferido es el trifenilfosfino. Como se señaló precedentemente, la reacción es efectuada en un cuerpo líquido que

contiene triarilfosfino libre en exceso.

El rodio es introducido preferiblemente en el cuerpo líquido como un catalizador preformado, por ejemplo, un sólido cristalino estable, rodio hidridocarbonil-tris(fenil fosfino), $RhH(CO)(PPh_3)_3$. El rodio se puede introducir en el líquido como una forma precursora que es convertida in situ en el catalizador. Son ejemplos de tal forma precursora el acetilacetato de rodio carbonil trifenilfosfino, Rh_2O_3 , $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, y el acetilacetato de rodio dicarbonilo. Ambos compuestos catalizadores que proveen especies activas en el medio de reacción y su preparación son conocidos en el arte, véase Brown y otros, Journal of the Chemical Society, 1970, pági 2753-2764.

En último término la concentración del rodio en el cuerpo líquido puede estar dentro del margen de aproximadamente 25 ppm hasta aproximadamente 1200 ppm de rodio calculado como metal libre, y el triarilfosfino está presente en el margen de aproximadamente 0,5 por ciento hasta aproximadamente el 30 por ciento ponderal, sobre la base del peso de la mezcla de reacción total, y en cantidad suficiente para proveer por lo menos 10 moles de triarilfosfino libre por cada mol de rodio.

La significación del ligando libre es enseñada en la patente estadounidense No.3.527.809, supra, la memoria de la patente británica 1.338.225, y Brown y otros, supra, pá-

ginas 2759 y 2761.

En general, la concentración óptima del catalizador depende de la concentración de la alfa-olefina, tal como el propileno. Por ejemplo, cuanto más elevada es la concentración de propileno más baja será por lo general la concentración del catalizador que es posible usar para lograr una tasa de conversión dada a productos aldehídicos en un tamaño dado de reactor. Reconociendo que las presiones parciales y la concentración están relacionadas, el uso de una presión parcial de propileno más elevada conduce a una mayor proporción de propileno en el "gas desprendido" del cuerpo líquido. Dado que puede ser necesario purgar parte de la corriente de gas desde la zona de recuperación del producto antes del reciclado al cuerpo líquido a fin de remover una porción del propano que puede estar presente, cuanto más elevado es el contenido de propileno del "gas desprendido", más propileno se habrá perdido en la corriente de purga del propano. Así, es necesario equilibrar el valor económico de la pérdida de propileno en la corriente de purga de propano contra las economías de capital asociadas con una menor concentración de catalizador.

Una ventaja inesperada de este procedimiento catalizado con Rh modificado es que la hidroformilación de etileno no presenta la formación de dietil cetona en cantidades apreciables mientras que todos los procedimientos cata-

lizados con CO producen cantidades significativas de dietil cetona.

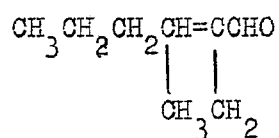
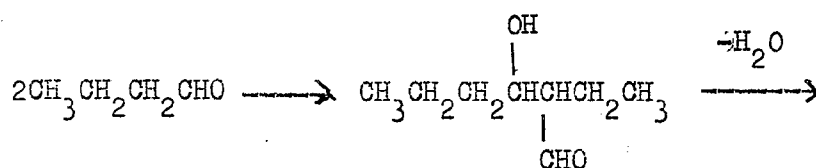
Lo preferible es poner en práctica el procedimiento de la presente invención usando una fase líquida en la zona de reacción que contenga uno de los catalizadores complejos de rodio antes mencionados y, como un solvente para el mismo, productos de condensación de aldehído líquidos de alto punto de ebullición (según lo definido a continuación, que son ricos en compuestos hidroxílicos).

Por la expresión "productos de condensación de aldehído líquidos con altos puntos de ebullición" tal como se emplea en esta memoria se quiere significar la mezcla compleja de productos líquidos con alto punto de ebullición que resulta de las reacciones de condensación de los productos de alcano C_3 a C_6 del procedimiento de la presente invención, según se ilustra a continuación en la serie de ecuaciones que comprenden al n-butiraldehído como modelo. Tales productos de condensación se pueden preformar o producir in situ en el proceso Oxo. La especie de complejo de rodio es soluble en estos productos de condensación de aldehído líquido de punto de ebullición relativamente alto a la vez que exhibe una alta vida útil como catalizador durante períodos prolongados de hidroformilación continua.

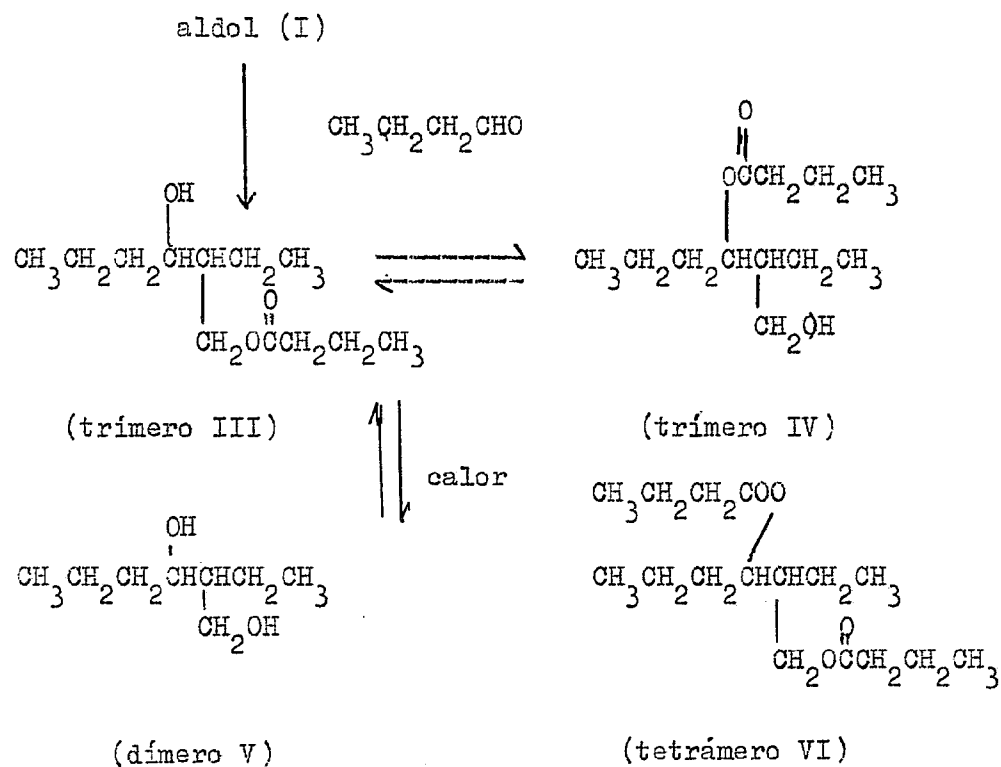
Inicialmente, la reacción de hidroformilación se puede poner en práctica en ausencia o presencia de pequeñas

cantidades de productos de condensación de aldehído líquido de alto punto de ebullición como solvente para el complejo de rodio, o se puede llevar a cabo la reacción con hasta alrededor del 70 por ciento ponderal, y aún hasta aproximadamente el 90 por ciento ponderal y más todavía, de tales productos de condensación, sobre la base del peso del cuerpo líquido. Una pequeña cantidad de los productos de condensación de aldehído líquido con alto punto de ebullición puede ser apenas del 5 por ciento ponderal, preferiblemente más del 15 por ciento ponderal, sobre la base del peso del cuerpo líquido.

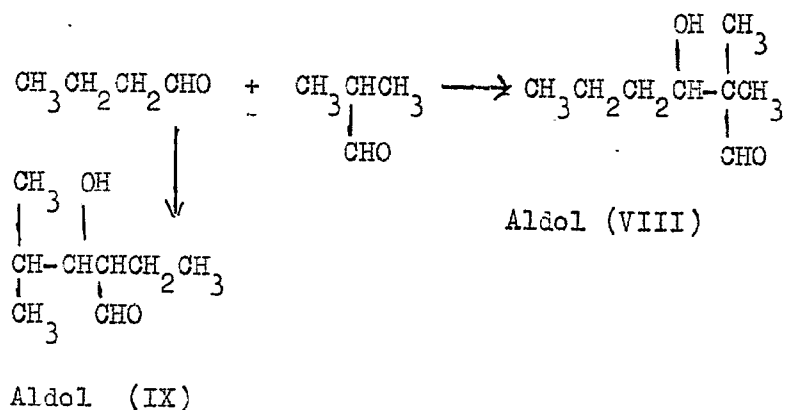
En la hidroformilación de, por ejemplo, el propileno, son posibles dos productos, a saber el butiraldehído normal y el iso-butiraldehído. Dado que el butiraldehído normal es el producto comercialmente de mayor interés, son deseables las altas relaciones de los butiraldehídos normal/iso. Sin embargo, los productos aldehídicos que son compuestos reactivos por sí mismos sufren lentamente reacciones de condensación, aún en ausencia de catalizadores y a temperaturas comparativamente bajas, para formar productos de condensación líquidos de alto punto de ebullición. Por lo tanto, cierto producto de aldehído está comprendido en diversas reacciones tales como las ilustradas a continuación con el uso de n-butiraldehído como demostración:



acroleína sustituida (II)



una gama ulterior de compuestos es formada por condensación de una molécula de butiraldehído normal con una molécula de iso-butiraldehído. Dado que una molécula de butiraldehído normal puede aldolizarse por reacción con una molécula de iso-butiraldehído en dos maneras diferentes para formar dos aldóles diferentes, VIII y IX, se puede producir un total de cuatro posibles aldóles por reacciones de condensación de una mezcla de butiraldehídos normal/iso.



El aldol I puede ser objeto de una condensación ulterior con isobutiraldehído para formar un trímero isomérico con el trímero III y los aldóles VIII y IX y el aldol X correspondiente producido por autocondensación de dos moléculas de isobutiraldehído pueden ser objeto de reacciones ulteriores con butiraldehído normal o isobutiraldehído para formar trímeros isoméricos correspondientes. Estos

trimeros pueden reaccionar ulteriormente en forma análoga al trímero III de manera que se forma una mezcla compleja de productos de condensación.

Es altamente conveniente mantener la acroleína sustituida II y sus isómeros en concentraciones bajas, por ejemplo por debajo del 5 por ciento ponderal, la acroleína sustituida II, denominada específicamente 2-etil,3-propil-acroleína ("EPA"), es formada in situ junto con otros productos de condensación y se ha encontrado que inhibe la actividad catalítica. El efecto final de EPA o productos similares es reducir las velocidades de hidroformilación hasta un grado tal que cualquier proceso en el cual la EPA está presente en cantidades superiores a aproximadamente 5 por ciento ponderal, aún superiores en aproximadamente uno por ciento ponderal sobre la base del peso del cuerpo líquido, sufrirá un castigo económico.

En una forma preferida del procedimiento de la invención, los productos de condensación líquidos de alto punto de ebullición a ser usados como solventes son preformados antes de la introducción en la zona de reacción y el arranque del proceso. Alternativamente, es posible agregar, por ejemplo, Aldol I en el arranque del procedimiento y permitir que los otros productos se acumulen según prosigue la reacción.

En determinados casos, también puede ser conveniente usar cantidades menores de un co-solvente orgánico que es normalmente líquido e inerte durante el procedimiento de hidroformilación, por ejemplo tolueno o ciclohexanona, particularmente en el arranque del proceso. Es posible permitir que sean reemplazados en la fase líquida en la zona de reacción por los productos de condensación de aldehído líquidos con alto punto de ebullición al avanzar la reacción.

El cuerpo líquido contendrá, además del catalizador y cualquier diluyente agregado tal como trifenilfosfina libre ligando, un aldehído o una mezcla de aldehídos y los aldoles, trímeros, diésteres, etc. derivados de los mismos.

La proporción relativa de cada producto en solución es controlada por el pasaje (de la cantidad de gas) a través de la solución. El aumento de esta cantidad hace disminuir la concentración de aldehído de equilibrio y aumenta la velocidad de la remoción de subproductos de la solución. Los subproductos incluyen los productos de condensación de aldehído líquidos de alto punto de ebullición. La disminución de la concentración de aldehído conduce a una reducción en la velocidad de formación de los subproductos.

El efecto doble de la mayor velocidad de remoción y la menor velocidad de formación significa que el equili-

brio de masa en subproductos en el reactor es muy sensible a la cantidad de gas que pasa a través del cuerpo líquido. El ciclo de gas típicamente incluye las cantidades de compensación de hidrógeno, monóxido de carbono y alfa-olefina. No obstante, el factor más significativo es la cantidad de gas de reciclado devuelto al cuerpo líquido, dado que esto determina el grado de reacción, la cantidad de producto formado y la cantidad de subproducto eliminado (en consecuencia).

El funcionamiento de la reacción de hidroformilación con un caudal dado de olefina y gas de síntesis y con una cantidad baja total de gas de reciclado inferior a un régimen crítico de umbral da como resultado una alta concentración de aldehído de equilibrio en solución y por consiguiente, altas velocidades de formación de subproductos. La velocidad de remoción de los subproductos en el efluente en fase de vapor desde la zona de reacción (cuerpo líquido) bajo tales condiciones será baja debido a que el bajo caudal de efluente en fase de vapor desde la zona de reacción solamente puede dar como resultado una tasa relativamente baja de arrastre de subproductos. El efecto neto es una acumulación de subproductos en la solución de cuerpo líquido causando un aumento en el volumen de la solución con una pérdida consiguiente de productividad del catalizador. Por consiguiente se debe efectuar una purga de la solución cuando se hace

funcionar el proceso de hidroformilación bajo tales condiciones de bajo caudal de gas a fin de remover subproductos y por consiguiente mantener un equilibrio de masa sobre la zona de reacción.

Sin embargo, si el caudal de gas a través de la zona de reacción es aumentado mediante el incremento de la velocidad de reciclado del gas, desciende el contenido de aldehído en la solución, disminuye la velocidad de formación de subproductos y se aumenta la velocidad de remoción de subproductos en el efluente en fase de vapor de la zona de reacción. El efecto neto de este cambio es el deaumentar la proporción de subproductos removidos con el efluente en fase de vapor desde la zona de reacción. El aumento del caudal de gas a través de la zona de reacción en mayor cantidad aún mediante un ulterior aumento en el caudal de reciclado del gas conduce a una situación en la cual los subproductos son removidos en el efluente en fase de vapor desde la zona de reacción a la misma velocidad en que son formados, estableciendo así un equilibrio de masa sobre la zona de reacción. Esta es la velocidad de reciclado de gas de umbral crítica utilizada en el procedimiento de la presente invención. Si el procedimiento es puesto en práctica con una velocidad de reciclado de gas superior a la de esta velocidad umbral de reciclado de gas, el volumen del cuerpo líquido en la zona de reacción tenderá a disminuir y así, a velocidades de recicla

do de gas superiores a la velocidad de umbral, parte de la mezcla de subproductos de aldehído crudo debe ser devuelta a la zona de reacción desde la zona de separación de productos a fin de mantener constante al volumen de la fase líquida en la zona de reacción.

El acudal de reciclado de gas de umbral crítico se puede encontrar mediante un proceso de tanteos para una velocidad dada de alimentación de olefina y gas de síntesis (mezcla de CO e hidrógeno). Al operar a velocidades de reciclado por debajo de las velocidades de umbral críticas se aumentará con el tiempo el volumen de la fase líquida. Operar a la velocidad de umbral mantiene constante al volumen. Operar por sobre la velocidad de umbral hace disminuir el volumen. La velocidad crítica de umbral de reciclado de gas se puede calcular a partir de las presiones del vapor a la temperatura de reacción del aldehído o los aldehídos y de cada uno de los subproductos presentes.

Haciendo funcionar el procedimiento a una velocidad de reciclado de gas en la velocidad de umbral o más alta, se remueven los subproductos en los vapores gaseosos extraídos de la zona de reacción que contiene el cuerpo líquido a la misma velocidad con que son formados, o más alta, y así no se acumulan en la fase líquida en la zona de reacción. Bajo tales circunstancias, es innecesario purgar el cuerpo líquido que contiene el catalizador de la zona de reacción a fin de remover

los subproductos. Esto tiene la ventaja de obviar la remoción de catalizador de la zona de reacción, excepto a intervalos prolongados cuando es necesaria la renovación del catalizador, y así se reducen las oportunidades de pérdidas del costoso catalizador por derrame o fuga accidental. Además, no hay necesidad de tratamiento a alta temperatura de la solución de purga que contiene el catalizador para la remoción de subproductos y de este modo se prolonga la vida útil del catalizador. La experiencia hasta el momento sugiere que la renovación del catalizador de cualquier clase que sea no es necesaria durante por lo menos un (1) año de funcionamiento.

El período de permanencia del aldehído en la zona de reacción puede variar desde alrededor de un par de minutos hasta varias horas de duración y, como se comprenderá, esta variable será influida, hasta cierto grado, por la temperatura de reacción, la elección de la alfa-olefina del catalizador, y del ligando, la concentración del ligando, la presión total del gas de síntesis y la presión parcial ejercida por sus componentes, y otros factores. Como cosa práctica, la reacción es efectuada durante un período de tiempo que es suficiente para hidroformilar el enlace etilénico alfa o terminal de la alfa-olefina.

Un subproducto del procedimiento de hidroformilación es el alcano formado por hidrogenación de la alfa-olefina. Así por ejemplo, en la hidroformilación de propileno un subproducto es el propano. Preferiblemente, por lo tanto, se toma una co-

corriente de reciclado del gas desde la zona de recuperación del producto a fin de remover propano y prevenir su acumulación dentro del sistema de reacción. Esta corriente de purga contendrá, además del propano indeseado, propileno sin reaccionar, algunos gases inertes introducidos en la carga de alimentación y una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Si se lo desea, la corriente de purga puede ser sometida a técnicas convencionales de separación de gases, por ejemplo, técnicas criogénicas, a fin de recuperar el propileno. No obstante, generalmente será antieconómico hacer esto y típicamente la corriente de purga es usada como combustible. La composición principal del gas de reciclado es de hidrógeno y propileno. Sin embargo, si el CO no es consumido en la reacción, el exceso de CO también formará parte del gas de reciclado. Habitualmente el gas de reciclado contendrá alcano, inclusive si se efectúa la purga antes de reciclar.

Se observará que el procedimiento de la presente invención puede hacerse funcionar continuamente por períodos prolongados de tiempo sin extraer nada del cuerpo líquido que contiene catalizador de la zona de reacción. Sin embargo, periódicamente puede ser necesario regenerar el catalizador de rodio, en cuyo caso se puede tomar del reactor una corriente de purga a través de una válvula normalmente cerrada, agregándose catalizador nuevo para mantener la concentración del catalizador en el cuerpo líquido o se puede regenerar el catalizador extraído.

Después de su extracción del cuerpo líquido en un reactor, el efluente de vapor es alimentado a una zona de separación del producto donde la mezcla del aldehído o los aldehídos y los dímeros, trímeros y otros productos de condensación líquidos de alto punto de ebullición son tratados mediante técnicas convencionales, por ejemplo, destilación, a fin de remover el aldehído o los aldehídos uno del otro y recuperar los productos de condensación de aldehído líquidos de alto punto de ebullición.

El alfa-olefina usada como material de partida en el procedimiento debe ser purificada rigurosamente a fin de remover los típicos contaminantes potenciales de catalizador Oxo, véase Falbe, supra, páginas 18-22. El monóxido de carbono y el hidrógeno necesarios para el proceso pueden ser producidos por oxidación parcial de una carga de alimentación de hidrocarburos apropiados, por ejemplo, nafta, y también debe ser purificada rigurosamente para excluir impurezas contaminantes potenciales del catalizador.

La presente invención es ilustrada además haciendo referencia al dibujo adjunto que muestra esquemáticamente un diagrama de operaciones apropiado para la práctica del procedimiento de la presente invención.

Haciendo referencia al dibujo, un reactor de acero inoxidable 1 está provisto de uno o más impulsores de disco 6 que contienen paletas montadas perpendicularmente y que se hacen girar por medio de un árbol 7, mediante un motor apropiado

(no ilustrado). Ubicado debajo del impulsor 6 hay un tubo burbujeador 5 para alimentar el alfaolefina, y gas de síntesis más gas de reciclado. El burbujeador 5 contiene una pluralidad de orificios de tamaño suficiente como para proveer suficiente flujo de gas en el cuerpo líquido en los alrededores del impulsor 6 para proporcionar la cantidad deseada de reactivos en el cuerpo líquido. El reactor también está provisto de una camisa de vapor (no ilustrada) por medio de la cual el contenido del recipiente puede ser llevado hasta la temperatura de reacción en el arranque y serpentinas de enfriamiento internas (no ilustradas).

El efluente vaporoso que constituye el producto del reactor 1 es removido por medio de la cañería 10 hasta el separador 11 donde se hace pasar a través de una pastilla de separación de sólidos o líquidos del gas 11a en el mismo para devolver algo de aldehído y producto de condensación y para impedir el arrastre potencial de catalizador. El efluente del reactor se hace pasar por la cañería 13 hasta un condensador 14 y luego a través de la cañería 15 hasta el decantador 16 en el cual el producto de aldehído y cualquier subproducto puede ser condensado extrayéndolo de los gases de descarga (efluente). El aldehído y los subproductos condensados son removidos del decantador 16 mediante la cañería 17. Los materiales gaseosos se hacen pasar por la cañería 18 hasta el separador 19 que contiene una pastilla de separación de sólidos y líquidos de los

gases y la cañería de reciclado 20. Los gases reciclados son removidos por la cañería 21 hasta la cañería 8, desde la cual se extrae una purga por la cañería 22 para controlar el contenido de hidrocarburo saturado. La proporción restante de los gases, que es la principal, puede ser reciclada por la cañería 8 hasta la cañería 4, dentro de la cual se alimentan cargas de compensación de los reactivos por las cañerías 2 y 3. El total de los reactivos combinados es alimentado al reactor 1. El compresor 26 coopera para el transporte de los gases de reciclado.

Por la cañería 9 se puede agregar solución nueva de catalizador al reactor 1. Por supuesto, el único reactor 1 puede ser reemplazado por una pluralidad de reactores en paralelo.

El producto de aldehído crudo de la cañería 17 puede ser tratado mediante destilación convencional para separar los diversos aldehídos y los productos de condensación. Una porción del crudo se puede reciclar al reactor 1 por medio de la cañería 23 y ser alimentada como lo indica la línea de rayas 25 hasta un punto por encima del impulsor 6 con el fin de mantener el nivel del líquido en el reactor 1 si es necesario.

El ejemplo siguiente sirve para ilustrar la práctica de la presente invención y no es para limitarla.

Ejemplo

El reactor empleado es un recipiente cilíndrico de acero inoxidable según lo caracteriza el dibujo, que presenta las dimensiones de 3,96 metros de diámetro interno y 7,3 metros de altura, que contiene un burbujeador tubular de 1,2 metros de diámetro con diámetro interno de 20 cm, ubicado inmediatamente debajo del impulsor. El burbujeador contiene una pluralidad de orificios para permitir la alimentación de los reactivos.

Las condiciones de la reacción con el uso del diseño de procedimiento del dibujo son establecidas en las tablas 1 y 2.

Tabla 1

Contenido del reactor 1

<u>Caracterización de los componentes</u>	<u>Cantidad</u>
Volumen líquido	42.000 litros
Rh, determinado como metal [*]	275 ppm
Trifenil fosfino	7,5% ponderal
Total de butiraldehidos	35% ponderal
Trímero	50% ponderal
Otros productos de condensación de alto punto de ebullición	7,5% ponderal

^{*} El rodio es alimentado como hidridocarbonil-
tris(trifenilfosfino)rodio (I).

TABLA 2

CARACTERIZACION DE COMPONENTES	ALIMENTACION DEL REACTOR	EFLENTE DEL REACTOR	FLUJO DE RECICLADO	ALIMENTACION DE PROPILENO	ALIMENTACION DE GAS DE SINTESIS
Flujo	26.400 kg/hora	26,400 kg/hora	20,400 kg/hora	3,900 kg/hora	2,100 kg/hora
Osobutiraldehido	0.3 % molar	1 % molar	0,4 % molar		
Butiraldehido Normal	1,8 % molar	8,8 % molar	2,5 % molar		
CO ₂	1,2 % molar	1,2 % molar	1,3 % molar		0.61 % molar
Propano	14,3 % molar	14,6 % molar	15,8 % molar	10 % molar	
Propileno	20,5 % molar	14,9 % molar	14,9 % molar	90 % molar	
CO	9,9 % molar	4,7 % molar	6,1 % molar		45,5 % molar
Metano	3,7 % molar	3,9 % molar	4,3 % molar		0,5 % molar
H ₂	48,3 % molar	50,9 % molar	54,7 % molar		54, % molar
VELOCIDAD LINEAL DEL REACTOR	4,8 cm/segundo				
Reactor Temperatura °C	95				
Línea 13 Temp. °C		92			
Línea 15 Temp. °C		40			
Línea 8 Temp. °C			75		
Línea 21 Temp. °C			40		
Línea 15 y 17 Temp. °C			40		

La compensación de producto desde la cañería 17 es la siguiente:

<u>Caracterización de los componentes</u>	<u>Contenido de producto crudo</u>
Composición (% ponderal)	
CO	0,06
H ₂	0,01
C ₃ H ₆	4,82
C ₃ H ₈	4,40
CO ₂	0,39
CH ₄ ⁺	0,08
Butiraldehído normal	82,59
Iso-butiraldehído	7,14
Aldoles	0,01
EPA	0,16
H ₂ O	0,13
Trímeros	0,20
Diéster	0,01
Diol	0,01
TPP	Vestigios

El mismo procedimiento, esencialmente, ha probado ser una técnica muy eficaz para producir propionaldehído a partir de etileno.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para la producción de aldehidos mediante la hidroformilación de alfa-olefinas que contienen de 2 hasta aproximadamente 5 átomos de carbono, caracterizado por comprender:

establecer un cuerpo líquido de una mezcla homogénea que contiene olefina, productos de aldehido y productos de condensación de aldehido de alto punto de ebullición formados continuamente en el mismo, un catalizador de rodio soluble en complejo con monóxido de carbono y un triarilfosfino y por lo menos diez moles de triarilfosfino libre por cada mol de rodio metálico;

alimentar al cuerpo líquido una corriente de reciclado gaseosa que comprende hidrógeno y la olefina;

alimentar cantidades de compensación de monóxido de carbono, hidrógeno y olefina al cuerpo líquido;

mantener la temperatura del cuerpo líquido en aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 140°C, la presión total inferior a aproximadamente 28 kg/cm² absoluto, la presión parcial de monóxido de carbono inferior a aproximadamente 3,5 kg/cm² absoluto y la presión parcial de hidrógeno inferior a aproximadamente 14 kg/cm² absoluto;

extraer de dicho cuerpo líquido una cantidad de mezcla vaporosa que comprende olefina, hidrógeno, producto de aldehido vaporizado ya mencionados y una cantidad de productos

mCe

de condensación de aldehído vaporizado esencialmente igual a la tasa de su formación en dicho cuerpo por lo cual el tamaño de dicho cuerpo es mantenido a un valor predeterminado; y

recuperar producto aldehído y producto de condensación de aldehído de dicha mezcla vaporosa y formar dicha corriente de reciclado gaseosa.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-olefina es propileno.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente gaseosa de reciclado comprende hidrógeno, la alfa-olefina y monóxido de carbono.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la corriente de reciclado gaseoso comprende hidrógeno, la alfa-olefina y monóxido de carbono.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el triarilfosfino es trifenilfosfino.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la presión total es inferior a 24 kilogramos por centímetro cuadrado absolutos.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el monóxido de carbono está en una relación molar entre 3 a 2 y 20 a 1.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación

m/e

ción 2, caracterizado porque la temperatura está dentro del margen de aproximadamente 60°C a aproximadamente 120°C.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-olefina es etileno.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la alfa-olefina es 1-buteno.

11. UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE ALDEHIDOS,

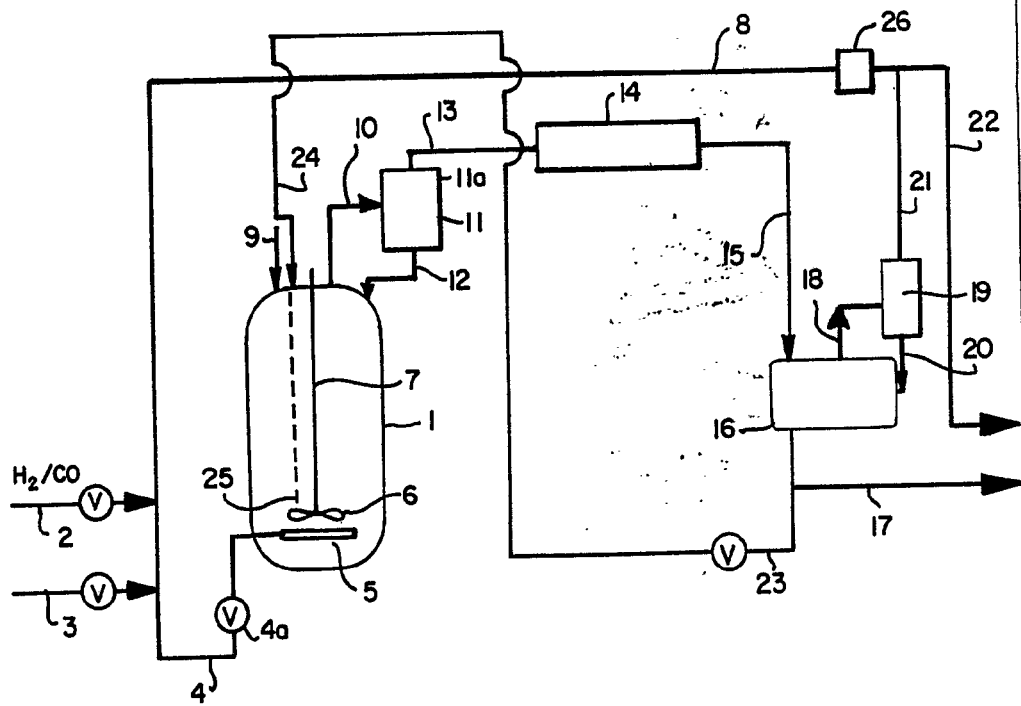
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 06. FEB 1977

Oscar de Elzaburu
P. A. Por Poder

m/e L



Oscar de F. ...
Per ...