

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la memoria adjunta.

10 ES

11

NUMERO

466.145

21

FECHA DE PRESENTACION

19-1-1978

10 A 1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
77/00554 77/12648	20-1-1977 17-11-1977	Holanda "

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

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UN COMPUESTO ORGANICO
OLEFINICAMENTE INSATURADO"

71 SOLICITANTE (S)

STAMICARBON B.V. (2957 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O. Box 10, Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)

Leendert Arie GERRITSEN y Joseph Johannes Franciscus SCHOLTEN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.025)

Jga

1 La invención se refiere a un procedimiento de con-
versión de un compuesto orgánico olefínicamente insaturado
con hidrógeno y/o monóxido de carbono, en presencia de un ca-
talizador que consta de un soporte poroso sólido en forma de
5 partículas, en cuyos poros hay presente un complejo metálico
catalíticamente activo disuelto en un disolvente que es poco
volátil en las condiciones de reacción.

 La invención se refiere en particular a la hidro-
formilación de compuestos insaturados, lo que significa con-
10 versión con monóxido de carbono e hidrógeno en un aldehído
con un átomo de carbono más en la molécula.

 Es conocido efectuar la hidroformilación con apli-
cación de un complejo metalo-orgánico catalíticamente acti-
vo. La expresión complejo metalo-orgánico significa un com-
15 puesto que consta de un átomo de metal central y uno o más
ligandos, siendo el átomo de metal central un metal de tran-
sición, como rodio, rutenio o cobalto. La expresión ligando
significa un átomo, radical, ion o molécula que puede ligar-
se al átomo central en un compuesto poliatómico, por ejemplo
20 hidrógeno, monóxido de carbono y trifenilfosfina, en el ro-
diodihidrocarboniltris(trifenilfosfina).

 La hidroformilación, carbonilación o hidrogenación
de compuestos insaturados puede efectuarse con aplicación de
una disolución de un complejo metálico catalíticamente acti-
25 vo. Sin embargo, esto implica ciertos problemas conectados
con la recuperación de los reaccionantes y pérdida de disol-
vente y de complejo metálico. También es posible que el com-
plejo metálico esté física o químicamente unido a un soporte
sólido, de modo que se obtiene un catalizador heterogéneo.
30 En este caso, sin embargo, la vida del catalizador es aún

1 - demasiado pequeña para su aplicación técnica, a causa de la
desactivación y eliminación por lavado del complejo catalíticamente activo. Las ventajas que conlleva la aplicación
de un catalizador heterogéneo pueden conseguirse también
5 disolviendo el complejo metálico catalíticamente activo en
un disolvente que es poco volátil en las condiciones de
reacción a aplicar, e impregnando los poros de un soporte
sólido poroso con una disolución de esta clase; véase memo-
ria descriptiva de la patente británica 1.185.453. Estos ca-
10 talizadores se llaman a veces "Catalizador en fase líquida
soportado" (SLPC). El disolvente puede ser un hidrocarburo,
alcohol, ácido carboxílico o un éster. La actividad del ca-
talizador SLPC es más bien baja, sin embargo, y también la
selectividad, que significa la relación entre los aldehídos
15 primarios y ramificados producidos a partir de alfa-olefi-
nas, es sólo baja.

Según la invención, un compuesto orgánico olefínicamente insaturado puede convertirse, con hidrógeno y/o monóxido de carbono, a una temperatura de 20-300°C y una presión de 1-100 bares, en presencia de un catalizador que consta de un soporte sólido poroso, en cuyos poros hay presente un complejo metálico catalíticamente activo, disuelto en un disolvente que es poco volátil en las condiciones de reacción, estando presente el complejo metálico catalíticamente
20 activo en los poros del soporte en forma de una disolución en uno o más compuestos formadores de ligandos, que tiene una presión de vapor de menos de 15 milibares en las condiciones de reacción aplicadas.

Se ha comprobado que la actividad, la selectividad y la estabilidad de los catalizadores aplicados en el

1 procedimiento según la invención son muy favorables. Otra
ventaja es que el procedimiento puede efectuarse también a
una temperatura inferior al punto de fusión de la disolu-
ción del complejo metálico activo en el disolvente formador
5 de ligandos, de modo que después hay presente una disolu-
ción sólida en los poros del material de soporte.

Como átomo metálico central en el complejo metalo-
-orgánico catalíticamente activo han de considerarse los me-
tales de transición de los grupos V, VI, VII y VIII del Sis-
10 tema Periódico según Mendeleev, tales como Re, Fe, Ru,
Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt, en particular rodio, cobalto,
rutenio e iridio. Dichos metales pueden aplicarse también
en forma de mezcla.

Como ligandos en el complejo metalo-orgánico an-
15 tes citado han de considerarse los ligandos tales como CO,
H y alquenos con enlace σ y π , compuestos orgánicos que
contienen en la molécula uno o más átomos de los grupos VB
y VIB del Sistema Periódico de Mendeleev con un par libre
de electrones, por ejemplo P, S, B, Se, Te, Sb y As. Tam-
20 bién son adecuados, por ejemplo, los halogenuros, tales co-
mo Cl, Br e I, halogenuros de estaño y de germanio II, radi-
cales ácidos como acetato, propionato y los ligandos fácil-
mente desplazables, tales como acétilacetato, hidrógeno,
monóxido de carbono, tetrahidrofurano y didefina, como por
25 ejemplo, ciclooctadieno.

Como complejos puede hacerse especial mención de
rodiohidrocarboniltris(trifenilfosfina), cobaltohidrotetra-
carbonilo, cloruro de rodio bis(trifenilfosfina)carbonilo,
rodiohidrobiscarbonilbis(trifenilfosfina), cloruro de rodio
30 bis(trifenilarsina)carbonilo, tricloruro de rodio, y comple

1 - jos que constan de un componente aniónico y uno catiónico,
tales como, por ejemplo $[\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2] [\text{BPh}_4]$ y
 $[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)] [\text{PF}_6]$.

5 Como disolvente del complejo metálico pueden apli
carse compuestos según la invención que tienen una presión
de vapor de menos de 15 mbares en las condiciones de reac-
ción, y que son capaces de actuar como ligando en un comple
jo de metal de transición. Estos compuestos formadores de
ligandos, llamados también en adelante "ligandos libres",
no necesitan ser iguales a los ligandos presentes en el com
plejo original de metal de transición. Si es necesario, pue
den sustituir uno o más ligandos del complejo metálico. In-
cluso es probable que, en las condiciones de trabajo, el
complejo metálico catalíticamente activo difiera del com-
15 puesto metálico originalmente puesto en disolución. Como
compuestos formadores de ligandos aplicados como disolven-
tes han de considerarse en particular los compuestos orgáni
cos de fósforo, antimonio y arsénico que contienen un par
de electrones libres, como compuestos de fórmula $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ o
20 $\text{P}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$, en los que R^1 , R^2 y R^3 representan grupos
de hidrocarburo alifáticos, aromáticos o alcohilaromáticos
con 1-20 átomos de carbono, y los correspondientes compues-
tos de arsénico y antimonio. Son ejemplos la trietilfosfi-
na, tributilfosfina, tri-ciclohexilfosfina, metildifenilfos-
25 fina, dietilfenilfosfina, trifenilfosfina, tri-p-toluilfos-
fina, trinaftilfosfina, etilendi-(dimetilfosfina), fosfito
de trimetilo, fosfito de trimetilolpropano, fosfito de tri-
fenilo, trifenilarcina, fenildimetilarsina y trifenilestibi-
na.

30

Son adecuados como material de soporte los mate-

1. -riales de soporte porosos inorgánicos y orgánicos, tales como el silicio, silicio-alúmina, alúmina, zeolita, tierra de diatomeas, carbón activo, grafito, y resinas macrorreticulares porosas.

5 El material de soporte puede aplicarse de cualquier forma adecuada para una operación en lecho fijo o en lecho fluido, tales como materiales extruidos, nódulos, cilindros y partículas fragmentadas no uniformemente.

10 El volumen de poros del soporte puede llegar a entre 0,01 y 5 cm³/gramo. Preferiblemente se aplican soportes macroporosos, y en particular soportes con una distribución de poros bimodal, lo que significa soportes que tienen parte del volumen de poros en el intervalo de diámetros de poros menores de 100 angstroms, y parte en el intervalo de diámetros de poros mayores de 100 angstroms, y preferiblemente mayores de 1.000 angstroms. Se entiende aquí que el volumen de poros es el volumen de poros con un diámetro de poro de hasta 20.000 angstroms, que pueden determinarse por condensación capilar de nitrógeno para poros de hasta un diámetro de alrededor de 1.000 angstroms, y por el método de penetración de mercurio para poros que tienen un diámetro de hasta 20.000 angstroms.

15 La carga de líquido varía de 0,01 a 0,95 cm³ de líquido/cm³ de volumen de poros, y más particularmente está entre 0,1 y 0,8 cm³ de líquido/cm³ de volumen de poros. Carga de líquido significa la parte del volumen de poros llena con disolución líquida o sólida del complejo metalo-orgánico en ligando libre. La carga líquida dependerá en grado elevado del tipo de material de soporte aplicado y del hecho de si el ligando se aplica en estado sólido o líquido.

30

13028

1 Para conseguir un grado de utilización lo más alto posible del catalizador, se impregnará justamente la cantidad de líquido, por ejemplo en el caso de un soporte con una distribución bimodal de poros, tal que los microporos, es decir los poros que tienen un diámetro menor de 100 angstroms, se llenan completamente con el líquido, mientras que en los macroporos las paredes sólo están cubiertas por una capa delgada de líquido.

5
10 El transporte de los reaccionantes y productos puede tener lugar por difusión en los macroporos llenos con gas. Si el ligando libre es sólido en las condiciones de reacción, es decir si se usa un Catalizador en fase sólida soportado, se aplica preferiblemente una carga menor, por ejemplo entre 0,1 y 0,55 cm³ de disolución/cm³ de volumen de poros, que en el caso de un Catalizador en Fase Líquida Soportado, estando en este caso presente el ligando libre en estado líquido.

15
20 La concentración del complejo metalo-orgánico en el ligando libre puede variar entre límites amplios; el límite superior está determinado por la solubilidad del complejo metalo-orgánico en el ligando libre en las condiciones de reacción, estando el límite inferior determinado principalmente por consideraciones económicas y comerciales. Por ello, el intervalo en el que puede variar la concentración es de, por ejemplo, 10⁻¹ a 10⁻⁵ moles/litro.

25
30 En la preparación del catalizador, el soporte puede impregnarse con una disolución del complejo metálico catalíticamente activo o un precursor del mismo en el ligando libre, sin ningún otro disolvente. Después se usa justamente la cantidad de disolución tal que se alcance inmediata-

1 mente el grado de carga requerido.

5 Sin embargo, es más fácil usar un disolvente auxiliar inerte en la preparación del catalizador, lo que significa impregnar el soporte con una disolución del complejo metálico catalíticamente activo o un precursor del mismo en una mezcla de uno o más ligandos libres y un disolvente volátil, y eliminar de nuevo después el disolvente volátil.

10 Se entiende que disolvente inerte volátil significa un componente que no forma una coordinación fuerte con el complejo metalo-orgánico, que tiene una presión de vapor superior a la presión de vapor del ligando en al menos un factor de diez, y que forma una disolución homogénea con el ligando libre y el complejo metalo-orgánico, tal como metanol, etanol, benceno, tolueno y xileno.

15 Si se pretende una saturación inicial completa del material de soporte, la relación entre ligando libre y disolvente inerte volátil se determina por el grado de carga requerido del catalizador. Por ejemplo, para obtener una carga de 0,5, justamente el 50% de la disolución de catalizador obtenida tiene que constar de disolvente volátil. Se impregna la cantidad justa de disolución de catalizador para que, en el primer caso, se llene todo el volumen de poros del material de soporte. Si el ligando está presente a temperatura ambiente en estado solidificado, la mezcla que
20 consta de complejo metalo-orgánico, ligando libre y disolvente inerte volátil se calienta hasta la temperatura a la que se obtiene una disolución homogénea. La disolución caliente y homogénea de catalizador se añade lentamente al material de soporte, que está igualmente caliente, con exclusión de oxígeno atmosférico y con agitación. El material de
25
30

1 - soporte se ha calentado previamente a una temperatura que
es al menos igual a la temperatura de la disolución de cata-
lizador usada. Asimismo la impregnación puede efectuarse en
vacío. El catalizador de fácil fluidez resultante se libera
5 después del disolvente volátil en vacío, haciendo pasar gas
inerte a través del reactor, o in situ, a una temperatura a
la que el disolvente volátil se evapora y que cae por enci-
ma de la temperatura de fusión del ligando libre. De este
modo puede tener lugar una posible redistribución del ligan-
do libre en el material de soporte, ya durante el secado
10 del catalizador.

Los compuestos orgánicos insaturados que pueden
convertirse por el procedimiento según la invención son mo-
nocolefinas alifáticas lineales o ramificadas, terminales o
15 internas, con 2-20 átomos de carbono, diolefinas conjugadas
o no conjugadas con 4-20 átomos de carbono, olefinas ciclo-
alifáticas y aromáticas con 6-20 átomos de carbono, aldehi-
dos olefínicamente insaturados con 3-20 átomos de carbono y
los acetales derivados de los mismos, cetonas olefínicamen-
te insaturadas con 4-20 átomos de carbono y cetales deriva-
dos de las mismas, ésteres insaturados y nitrilos insatura-
dos. Son ejemplos el eteno, propeno, buteno-1, isobuteno,
buteno-2, hexeno-1, octeno-1, octeno-4- diisobuteno, ciclo-
hexeno, estireno, butadieno, pentadieno 1,4-ciclooctadieno,
25 acroleína, crotonaldehído, cinamaldehído, 1,1-dimetoxi-pro-
peno-2, metilvinilcetona, acrilato de metilo, metacrilato
de metilo, maleato de dietilo, acrilonitrilo. El procedi-
miento según la invención es particularmente adecuado para
la hidroformilación, entre otros compuestos, de olefinas,
aldehidos insaturados y acetales derivados de los mismos.

1 La temperatura de reacción puede variar de
20-300°C, dependiendo del ligando libre, el complejo meta-
lo-orgánico, la olefina y la presión total aplicada. A una
temperatura demasiado alta, el ligando libre y el complejo
5 metalo-orgánico se volatilizan o se descomponen; a una tem-
peratura demasiado baja, la olefina o el aldehído formado
condensan en el reactor y la actividad se hace demasiado pe-
queña. Se observó también que la temperatura afectaba a la
selectividad, observándose que la selectividad, en la hidro-
10 formilación de propeno a una presión total de 16 atmósferas
con rodiohidrocarboniltris(trifenilfosfina) disuelta en tri-
fenilfosfina e impregnada sobre silicio-alúmina como catali-
zador, se hace mayor al aumentar la temperatura. La tempera-
tura preferida es de 40-200°C.

15 La presión total puede variar de 1 a 100 bares,
dependiendo de la olefina aplicada. Preferiblemente, la pre-
sión total llega a 1 a 20 bares, teniendo en cuenta que a
esta baja presión total pueden lograrse una alta actividad
y selectividad y bajo coste de inversión.

20 Se encontró que las presiones parciales de los
respectivos componentes tienen un papel importante en el
nuevo procedimiento. Por ejemplo, en la hidroformilación de
propeno a 90°C y una presión total de 16 atmósferas, con ro-
25 diohidrocarboniltris(trifenilfosfina) disuelta en trifeníl-
fosfina e impregnada sobre silicoalúmina como catalizador,
se observó que la selectividad y la actividad disminuyen al
aumentar la presión parcial del monóxido de carbono. Al dis-
minuir la presión parcial del monóxido de carbono de 5,3 a
1 atm, abs., la selectividad se elevó de 7 a 20, y la acti-
vidad aumentó en un factor de 1,5. Una relación molar de CO

1 a olefina de entre 1:10 y 5:10 es pues ventajoso en la hidroformilación.

5 Se encontró que la estructura de poros del material de soporte puede tener gran influencia en la actividad para la hidroformilación. Por ejemplo, en la hidroformilación de etileno a 90°C y una presión total de 12 atmósferas, con rodiohidrocarboniltris(trifenilfosfina) disuelta en trifenilfosfina, se encontró que la actividad de un catalizador que tenía un soporte con una distribución bimodal
10 de poros, con macro y microporos, era ocho veces mayor que la actividad de un catalizador que tenía sólo microporos en el material de soporte.

15 Se encontró que dichos catalizadores son también activos a una temperatura de reacción inferior al punto de fusión del ligando libre usado, de modo que esto se refiere a un "Catalizador en Fase Sólida Soportado". Sorprendentemente, se observó después que, procediendo desde una temperatura de reacción a la que el ligando libre es líquido hasta una temperatura de reacción a la que el ligando libre se
20 solidifica, no había ningún descenso brusco de la actividad alrededor del punto de fusión del ligando libre. Por el contrario, el curso de la actividad como función del tiempo podría describirse, con aplicación de material de soporte macroporoso o bimodal, en todo el intervalo de temperatura,
25 por la misma energía de activación según la ecuación de Arrhenius. En el caso de un material de soporte microporoso, habiendo una fuerte limitación de la difusión, la energía de activación era muy diferente por encima y por debajo del punto de fusión del ligando libre.

Desde un punto de vista tecnológico, este Catali-

1 zador en Fase Sólida Soportado es muy interesante, ya que,
usando un ligando libre volátil, la temperatura de reacción
puede disminuirse, conservando aún una alta actividad, has-
ta un punto inferior al punto de fusión del ligando libre
5 al que el ligando libre ya no se volatiliza. Asimismo, a es-
ta baja temperatura será posible una realización en la que
el catalizador antes citado se aplica en un sistema de tres
fases, lo que significa que se hace pasar olefina líquida
sobre un lecho fijo de catalizador juntamente con hidrógeno
10 y monóxido de carbono. Es un requisito previo el que el com-
plejo metalo-orgánico y el ligando libre no se disuelven en
la olefina y el producto.

La susceptibilidad de los catalizadores resultan-
tes al envenenamiento por oxígeno parece ser ligera. Si se
15 añaden alrededor de 90 ppm de oxígeno a la mezcla de reac-
ción, se observa que la actividad, en la hidroformilación
de etileno a 90°C y una presión total de 12 atmósferas con
rodiohidrocarboniltris(trifenilfosfina) disuelta en trife-
nilfosfina e impregnada en alúmina gamma como catalizador,
20 disminuye en un tiempo de 15 horas al 60% de la actividad
inicial, tras lo cual la actividad permanece constante a es-
te nivel. Si se prepara un catalizador que está fuera del
objeto de esta invención, disolviendo rodiohidrocarbonil-
tris(trifenilfosfina) en ftalato de dioctilo con exceso de
25 trifenilfosfina (P/Rh=50) y se impregna sobre silicio-alúmi-
na, se ve que la actividad, bajo la influencia de 90 ppm de
O₂, ha disminuido en un tiempo de 10 horas al 20% de la ac-
tividad inicial, tras lo cual este nivel de actividad se
mantiene durante más de 40 horas.

Los catalizadores en fase líquida soportados apli

1 -cados según la invención tienen estabilidad, actividad y se
lectividad satisfactorias. Sin embargo, al comenzar la reac
ción con catalizador de nueva aportación, hay un período
5 inicial durante el que la actividad del catalizador aumenta
gradualmente. En ciertos casos, este período inicial puede
llegar a entre 50 y 250 horas.

El procedimiento según la invención puede mejorarse
se aplicando un catalizador en el que el complejo metálico
catalíticamente activo está disuelto en una mezcla de uno o
10 más compuestos formadores de ligandos y uno o más aditivos
solubles o miscibles en estos compuestos, aditivos que dis-
minuyen la tensión superficial de la disolución con rela-
ción al material de soporte y/o con relación a la fase ga-
seosa, en comparación con una disolución sin aditivo.

15 Se ha demostrado que es posible acortar el período
inicial e incluso aumentar la actividad del catalizador
por aplicación de estos aditivos.

Como aditivos hay que considerar los compuestos
que son solubles o miscibles con el compuesto formador de
20 ligandos que actúa como disolvente del complejo catalítica-
mente activo, y que disminuyen la tensión superficial o, se-
gún el caso, la tensión interfacial de la disolución con
respecto al material de soporte y/o con respecto a la fase
gaseosa. Además, los aditivos no han de ser volátiles, o
25 han de tener una volatilidad limitada, y no han de formar
compuestos complejos irreversibles con el metal del comple-
jo catalíticamente activo.

Son aditivos adecuados, entre otros, los compues-
tos del grupo de polietilenglicol, polipropilenglicol, aduc-
tos de óxido de etileno con alcoholes alifáticos lineales o

1 -ramificados de 1 a 30 átomos de carbono, aductos de óxido
de etileno con alcoholfenoles de 7 a 30 átomos de carbono,
y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, ta-
les como alcoholfenoleter-sulfatos y alcoholisulfonatos. Ya
5 se consiguen buenos resultados usando polietilenglicol de
peso molecular relativamente bajo que tiene un peso molecu-
lar de entre 150 y 2.500.

Los aditivos pueden aplicarse en proporciones de
entre 0,1 y 65% en peso con relación a la cantidad de aditi-
10 vo y compuesto formador de ligandos. Preferiblemente, sin
embargo, se aplica una cantidad entre 5 y 40% en peso. Las
cantidades mayores conducen a una disminución apreciable de
la relación molar entre el compuesto formador de ligandos y
el metal de transición, y como resultado puede disminuir la
15 selectividad.

La invención se explicará con más detalle con ayu-
da del ejemplo siguiente, sin estar limitada a estas reali-
zaciones específicas.

El comportamiento de cada uno de los catalizado-
20 res obtenidos, con respecto a la hidroformilación de etile-
no y propeno, se observó durante un largo tiempo en una dis-
posición de flujo continuo a alta presión, en los llamados
experimentos de larga duración. Se encontró que los catali-
zadores obtenidos muestran un período inicial relativamente
25 largo durante el cual la actividad aumenta rápidamente,
tras el cual la actividad permanece constante o aumenta len-
tamente durante un tiempo muy largo. El curso de la activi-
dad depende en cierto grado del material de soporte, del di-
solvente y de la olefina aplicada. Por ejemplo, en la hidro-
formilación de etileno a 90°C y una presión total de 12 atm

1 con rodiohidrocarboniltris(trifenilfosfina) disuelta en tri
fenilfosfina e impregnada sobre alúmina gamma como cataliza
dor, se midió una actividad constante durante más de 600 ho
ras, mientras que con silicio-alúmina como material de so
5 porte, la actividad se mantiene aumentando lentamente duran
te más de 600 horas.

Ejemplo I

Acción estabilizante de un ligando libre como di-
solvente y el complejo metalo-orgánico en la hidroformila-
10 ción de etileno.

Con exclusión de aire, 0,0183 g de $RhHCO(PPh_3)_3$
se disolvieron en 4,2 g de PPh_3 a $90^\circ C$. La disolución de ca
talizador resultante se añadió lentamente a 9,1545 g de
15 $\gamma-Al_2O_3$ 000-3P (AKZO-Chemie, Amsterdam, Holanda) con agita
ción y mientras se hacía pasar nitrógeno a su través. El ma
terial de soporte se había activado previamente durante 20
horas a $450^\circ C$ en vacío. El diámetro de partículas del mate
rial de soporte era de 0,42-0,50 mm, el diámetro medio de
poros de 45 \AA , el volumen de poros del soporte activado de
20 $0,77 \text{ cm}^3/\text{g}$, y el volumen de poros ascendió a $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$
tras la impregnación con la disolución de catalizador. El
volumen de poros y el diámetro medio de poros se determina
ron por condensación capilar de N_2 según los métodos indica
dos por J.C.P. Brockhoff en "Physical and Chemical Aspects
25 of Adsorbents and Catalysts", edición de Academic Press,
Londres y Nueva York, 1970, Capítulo I. El catalizador re
sultante, denominado SLPW-5, se sometió a ensayo durante
600 horas en un dispositivo de flujo continuo a alta pre
sión para la hidroformilación de etileno, en las siguientes
condiciones:

1. Temperatura: 90°C.
 Presión total: 12 atm. de etileno.
 Composición: H₂/CO/etileno = 1/1/1.
 W/FC₂ (temp. y pres. normales): 1,89 · 10⁻³ (g de
5 Rh/ml de etileno/seg., donde W representa el peso de rodio
ya presente en el reactor y FC₂ el número de ml de etileno
por segundo. Véanse los resultados en la tabla.

 Como comparación, se ensayó el curso de la activi-
dad de un catalizador fuera del objeto de esta invención en
10 condiciones idénticas de reacción. El catalizador es el de-
nominado PSA-38, descrito en la disertación de Th.G. Spek,
Delft 1976, en el que se había fisisorbido Rh(π -alil)CO-
(PPh₃)₂ en una capa monomolecular sobre la superficie de
los poros de gamma-Al₂O₃ 000-3P. El catalizador según la in-
15 vención, SLPW-5, tenía propiedades superiores al PSA-38.
Por ejemplo, el SLPW-5 tenía una actividad constante duran-
te más de 600 horas, y, al cabo de 200 horas, la actividad
era 2,75 veces mayor que la actividad del PSA-38. A medida
que pasaba el tiempo, esta relación se hizo mayor, desacti-
20 vándose lentamente el PSA-38, mientras que el SLPW-5 conser-
vaba una actividad constante. En este ejemplo, así como en
los siguientes, el rendimiento de aldehidos era invariable-
mente superior al 99% de la cantidad total de etileno con-
vertido.

25 Este ejemplo demuestra el efecto estabilizante de
hacer que un complejo metalo-orgánico se disuelva en un li-
gando libre y se impregne en el volumen de poros de un mate-
rial de soporte, para la hidroformilación de etileno.

Ejemplo II

 Influencia del material de soporte en la actividad

1 - en la hidroformilación de etileno y propileno.

5 Como el catalizador microporoso SLPW-5 del ejemplo I mostró una fuerte limitación de la difusión (un mayor diámetro de partícula causó un fuerte descenso en la actividad), se ensayó un material de soporte que contenía tanto
10 macro- como microporos. Por ejemplo 0,0260 g de $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ se disolvieron a 60°C , con exclusión de aire, en una disolución que constaba de 5,504 g de PPh_3 y 5,24 ml de benceno. La disolución de catalizador homogénea resultante se añadió
15 lentamente, con agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través, a 17,4728 de silicio-alúmina LA-30 (AKZO-Chemie Amsterdam, Holanda) que se había activado en vacío durante 20 horas a 450°C . El radio de partícula era de 0,42-0,50 mm; la distribución de poros era bimodal, con un radio medio de macroporos de 4.000 \AA y un radio medio de microporos de 55 \AA ; el volumen de poros era de $0,59 \text{ cm}^3/\text{g}$.

20 Tras la impregnación con la disolución de catalizador antes citada, el volumen de poros era de $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$, observándose que los microporos estaban completamente llenos con disolución de catalizador y que las paredes de los macroporos estaban cubiertas con una capa delgada de disolución de catalizador. Tras la impregnación, el catalizador, con la denominación SLPW-9, se liberó de benceno durante 20 horas a 90°C por paso de nitrógeno.

25 El catalizador resultante se ensayó en un dispositivo de flujo continuo a alta presión para la hidroformilación de etileno, en las siguientes condiciones de reacción:

Temperatura: 90°C

Presión total: 12 atm.

Composición: $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2 = 1/1/1$

1 W/FC_2 (temp. y pres. normales) SLPW-9 $0,604 \times 10^{-3}$ (g de Rh). seg/ml de $C_2^=$.

El catalizador tenía un período inicial de alrededor de 70 horas, tras el cual la actividad se mantuvo en aumento lento durante más de 500 horas. Al cabo de 500 horas, la actividad del SLPW-9 era ocho veces la actividad del SLPW-5 en condiciones de reacción semejantes. Véase además la tabla.

5
10 El SLPW-9 se ensayó también para la hidroformilación de propeno en las condiciones de reacción que se citan a continuación:

Temperatura: $90^{\circ}C$

Presión total: 16 atm.

Composición: $H_2/CO/C_3^= = 1/1/1$

15 $W/FC_3^=$ (temp. y pres. normales): $0,972 \times 10^{-3}$ (g. de Rh). seg/ml de $C_3^=$.

Se observó que el período inicial llegaba a alrededor de 20 horas, tras el cual la actividad se mantuvo aumentando lentamente durante más de 400 horas, pero a una velocidad menor que en la hidroformilación de etileno. La selectividad, S, definida por

$$S = \frac{\text{producción de n-butaraldehído}}{\text{producción de isobutaraldehído}}$$

fue de 7,4 durante todo el período de activación.

Ejemplo III

25 Influencia de la temperatura de reacción en la actividad en la hidroformilación de etileno y propeno.

Se partió de los catalizadores SLPW-5 y SLPW-9 citados en los ejemplos I y II. Se examinó la influencia de la temperatura en la actividad para la hidroformilación de etileno y propeno en las condiciones de reacción citadas en

30

13028

1 - los ejemplos I y II, variando la temperatura de reacción de 65°C a 120°C.

5 En la representación gráfica de \ln (reactividad) en función del inverso de la temperatura en °K, pueden distinguirse dos áreas en el caso del SLPW-5, microporoso y limitado en cuanto a la difusión, en la hidroformilación de etileno: por debajo del punto de fusión de la trifenilfosfina (80°C) la energía de activación era de 16,39 kcal/mol, y por encima de esta temperatura, de 5,92 kcal. La energía de
10 activación para el SLPW-9, macroporoso y no limitado en cuanto a la difusión, era, en la hidroformilación de etileno y en las condiciones de reacción citadas en el ejemplo II, de 14,2 kcal/mol en todo el intervalo de temperatura. Cuando el SLPW-9 se ensayó para la hidroformilación de pro-
15 peno en las condiciones de reacción citadas en el ejemplo II, la energía de activación era de 18,7 kcal/mol en todo el intervalo de temperaturas.

20 En el experimento anterior era sorprendente el curso continuo de la actividad alrededor del punto de fusión de la trifenilfosfina, sin ningún cambio en la energía de activación.

25 Este ejemplo demuestra la alta actividad, tanto del Catalizador en Fase sólida Soportado como del Catalizador en Fase líquida Soportado, con respecto a la hidroformilación de olefinas, y demuestra al mismo tiempo la influencia de la estructura de poros del material de soporte en el curso de la actividad, para la hidroformilación, en función de la temperatura.

Ejemplo IV

Influencia del disolvente en la actividad de hidro

1. -formilación de etileno y propeno.

Para hacer posible una comparación con el catalizador descrito en la Memoria descriptiva de la Patente Británica 1.185.453, se preparó el siguiente catalizador, no comprendido en el objeto de la invención: 0,0235 g de $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ y 0,3245 g de PPh_3 se disolvieron, con exclusión de aire y a 60°C , en una disolución de 3,9339 g de ftalato de di-isooctilo y 5,37 ml de benceno. La disolución de catalizador homogénea resultante se añadió lentamente, con agitación y haciendo pasar nitrógeno a su través, a 15,2017 g de silicio-alúmina LA-30, citado en el ejemplo II. El diámetro de partícula era de 0,42-0,50 mm. El catalizador se liberó de benceno por paso de nitrógeno durante 20 horas a 90°C .

15 El catalizador resultante, denominado SLPW-10, se ensayó en la hidroformilación de etileno en las condiciones siguientes de reacción:

Temperatura: 90°C

Presión total: 12 atmósferas

20 Composición: $\text{H}_2/\text{CO}/\text{C}_2 = 1/1/1$

W/FC_2 (temp. y pres. normales): 0,594 g de Rh. seg/ml de C_2 .

25 El curso de la activación del SLPW-10 difería notablemente del curso de la activación de un catalizador según la invención, por ejemplo el SLPW-9. Al cabo de 200 horas, la actividad del SLPW-10 era alrededor de un 20% inferior a la del SLPW-9. El catalizador SLPW-10 se usó también para la hidroformilación de propeno a 90°C , a una presión de 16 atm. abs, una carga de catalizador W/FC_3 de $0,91 \times 10^{-3}$, similar al ejemplo II. Al cabo de 160 horas,

1 la actividad de este catalizador era de sólo el 6% de la actividad del catalizador SLPW-9 según la invención, mientras que la selectividad era de sólo 2,3 a 2,6. Véase además la tabla 1.

5

TABLA 1

Condi- ciones	Cat.	Actividad en ml de olefina convertida/g de Rh/seg Tiempo en horas									
		20	40	80	120	160	200	280	400	500	
10	1	SLPW-5	12	14	16	18	18	18	18	18	18
	2	SLPW-9	36	70	101	111,5	118	124	133	150	164
	3	PSA-38*	22	16	13	10	8	6,5	-	-	-
	4	SLPW-10*	2,5	6	19	42	75	95	-	-	-
	5	SLPW-9	4,2	4,7	5,3	5,7	6,1	6,45	7,2	-	-
15	6	SLPW-10*	nd	nd	0,30	0,35	0,40	nd	-	-	-

*Catalizador no según la invención

nd = no determinado

20

Condi- ciones	T °C	P, atm. abs	W/C ₂	W/C ₃	
	1	90	12	1,89 x 10 ⁻³	-
	2	90	12	0,604 x 10 ⁻³	-
25	3	90	12	1,87 x 10 ⁻³	-
	4	90	12	0,594 x 10 ⁻³	-
	5	90	16	-	0,972 x 10 ⁻³
	6	90	16	-	0,910 x 10 ⁻³

En todos los casos la relación molar olefina : CO : H₂ era

1 : 1 : 1.

30

13028

1 Este ejemplo demuestra la alta actividad y el favorable curso de la activación de un catalizador según la invención, comparado con un catalizador conocido, en el que el complejo metalo-orgánico está disuelto en un disolvente de alto punto de ebullición distinto del propio ligando.

5 Ejemplo V

Influencia de las condiciones de reacción en la selectividad en la hidroformilación de propeno.

10 Se examinó la influencia de las condiciones de reacción en la selectividad. Con este objeto, en la hidroformilación de propeno en las condiciones de reacción citadas en el ejemplo II, la temperatura se varió de 70°C a 118°C, con SIPW-9 como catalizador, con el que, al aumentar la temperatura de reacción de 70 a 118°C, la selectividad se elevó de 6,0 a 9,5. La energía de activación de la formación de n-butiraldehído es de 19,0 kcal/mol, y la de la formación de iso-butiraldehído, de 16,5 kcal/mol. Cuando la presión parcial del monóxido de carbono descendió de 5,33 atm. a 2,29 atm., a la que la relación $H_2/CO/C_3$ disminuía de 1/1/1 a 3/1/3, la selectividad aumentaba de 7,4 a 11,5, y la actividad de 7,4 a 12,5 ml de C_3/g de Rh. seg a una temperatura de reacción de 90°C.

20 Cuando la relación de $H_2/CO/C_3$ era de 3/1/1 o de 1/1/3, la selectividad a 90°C era de 9,4 en ambos casos.

25 Este ejemplo demuestra la favorable influencia de una alta temperatura de reacción y una baja presión parcial de monóxido de carbono en la actividad y la selectividad de un catalizador según la invención.

Ejemplo VI

30 Se preparó una serie de catalizadores del modo

1 descrito en el ejemplo II.

5 Como soporte se aplicó sílice 000-3E (Akzo-Chemie, Amsterdam), que tenía un volumen de poros de 0,85 cm^3/g , una superficie específica de 186 m^2/g , y un diámetro medio de poros de 67 angstroms. Como complejo catalíticamente activo se aplicó $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$, disuelta en trifenilfosfina o en una mezcla de trifenilfosfina y polietilenglicol con un peso molecular medio de 200, invariablemente en una concentración de 5,34 milimoles de complejo de rodio por litro de disolvente. El grado de carga del sistema de poros de cada catalizador era de 0,56.

10 Los catalizadores obtenidos de este modo se aplicaron a la hidroformilación de propeno. La reacción se efectuó en todos los casos a una presión de 16 atm. abs, una temperatura de 90°C, una relación molar $\text{H}_2:\text{CO}:\text{C}_3\text{H}_6$ de 1:1:1, una carga de catalizador W/F_{0,3} de $0,984 \times 10^{-3}$ g de Rh/ml. de propeno/seg., y un suministro de cada uno de los reaccionantes de 45 cm^3 (temp. y pres. normales)/minuto. Los resultados se resumen en la tabla 2 siguiente.

20

TABLA 2

Ensayo	Disolvente % en peso de polietilenglicol	Período inicial (horas)	Reactividad cm^3 de C_3/g de Rh/seg	Selectividad n/iso
25 1	0	120	5,40	7,8
2	2,1	10	5,34	8,34
3	10,4	10	9,00	8,60
4	20,7	9	8,42	8,83
5	31,0	8	8,78	8,61
6	51,2	9	9,89	7,75

30

13028

1 Se observa que, por la presencia del polietilenglicol, no sólo se reduce fuertemente el período inicial, sino que también mejoran la actividad y selectividad finales del catalizador. En cuanto a la selectividad, hay un
5 valor óptimo correspondiente a una cantidad de aditivo de alrededor de 20% en peso. Aplicando una cantidad de aditivo de más de 40% en peso, la reactividad aumenta aún más, pero la selectividad desciende claramente.

10 Se obtuvieron resultados similares usando sílice D 11-11 (BASF) que tenía un volumen de poros de $0,81 \text{ cm}^3/\text{g}$, una superficie específica de $112 \text{ m}^2/\text{g}$, y un diámetro medio de poros de 149 angstroms.

15 Cuando el polietilenglicol con un peso molecular medio de 200 se substituyó por polietilenglicol con un peso molecular medio de 1.000, se encontró la misma reducción del período inicial. Sin embargo, la reactividad y la selectividad eran sólo ligeramente más altas. A un 10% en peso de este aditivo, y sílice 000-3E como material de soporte, en las condiciones de reacción descritas anteriormente, la
20 reactividad era de $6,0 \text{ cm}^3$ de propeno/g de Rh/seg. a una selectividad de alrededor de 8.

Ejemplo VII

25 Se sometieron a ensayo varios compuestos formadores de ligandos, preparando disoluciones de $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ en varios compuestos formadores de ligandos, a una concentración de 28,6 milimoles de complejo por litro de compuesto formador de ligando. Como material de soporte se usó tierra de diatomeas (tipo M-99, de Eagle Pritchard Co, EEUU), que tenía un volumen de poros de $1,064 \text{ cm}^3/\text{g}$ para poros de hasta 20.000 angstroms, una superficie específica

1 de 16 m²/g, un radio medio de poros de 3.200 angstroms y un
 tamaño medio de partícula de entre 0,42 y 0,50 mm. Este so-
 porte se impregnó como se ha descrito en el ejemplo II con
 las diversas disoluciones, de modo que se obtuvieron catali-
 5 zadores con un factor de carga de 0,43.

Estos catalizadores se usaron en la hidroformila-
 ción de propileno a 90°C, a una presión total de 16 atm.
 abs., un caudal total de gas de 45 cm³/minuto, un caudal de
 propileno de 0,985 x 10⁻³ g de Rh/cm³ de propileno/seg. y
 10 una relación de H₂:CO:C₃⁼ de 1:1:1.

Los resultados se recogen en la tabla 3.

TABLA 3

15 Formador de ligando	Punto de fusión, °C	Actividad, cm ³ de C ₃ ⁼ /g de Rh/seg	Selectivi- dad, n/iso
Trifenilfosfina	80	6,0	8,96
Tritolilfosfina	147,4	3,8	5,50
20 Trifenilarsina	60,5	1,4	3,41
Oxido de trifenilfos- fina	156,5	1,1	2,22
Fosfito de trifenilo	25	1,1	3,66

25 De igual modo se sometió a ensayo fosfito de tri-
 tolilo (punto de fusión 131°C) como compuesto formador de
 ligando, pero a una temperatura de 140°C en lugar de 90°C.
 La actividad era de 1,5 cm³ de C₃⁼/g de Rh/seg y la selecti-
 vidad era de 5,75.

Ejemplo VIII

Se ensayaron varios materiales de soporte por

1 impregnación según el ejemplo II, con un factor de carga de
 0,50 con una disolución de $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ en trifenilfosfina,
 a una concentración de 5,5 milimoles/l. Los catalizadores
 que se obtuvieron de este modo se ensayaron usándolos para
 5 la hidroformilación de etileno. Las condiciones de reacción
 eran: una temperatura de 90°C, una presión total de 12 atm.
 abs., un caudal de gas de 45 $\text{cm}^3/\text{minuto}$, un caudal de etile
 no correspondiente a $0,570 \times 10^{-3}$ g. de Rh/cm^3 de $\text{C}_2^=$ /seg y
 una relación de $\text{H}_2:\text{CO}:\text{C}_2^=$ de 1:1:1.

10 Los resultados se recogen en la tabla 4.

TABLA 4

Soporte	Volumen de poros cm^3/g	Radio me dio de poros, Å	Superfi cie es- pecífica m^2/g	Reactividad cm^3 de $\text{C}_2^=$ /g de Rh/seg
15 Sílice 000-3E (Akzo Chemie)	0,91	67	186	239
Sílice D-11-11 (BASF AG)	0,81	149	112	77
20 Silicagel A	0,86	36	431	60
Sílice-alúmina IA 30 (Akzo Chemie)	0,59	54 y 1800	156	150
Y-alúmina 005-075E (Akzo Chemie)	0,72	69	182	55
25 Y-alúmina 000-3P (Akzo Chemie)	0,72	45	240	42
Tierra de diatomeas MP-99 (Eagle Pritchard Co)	1,064	3200	16	186

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la conversión de un compuesto orgánico olefínicamente insaturado con hidrógeno y/o monóxido de carbono, a una temperatura de entre 20°C y 300°C y una presión de entre 1 y 100 bares, en presencia de un catalizador que consta de un soporte sólido poroso, en cuyos poros hay presente un complejo metálico catalíticamente activo disuelto en un disolvente con baja volatilidad en las condiciones de reacción, procedimiento que se caracteriza por aplicar un catalizador estando presente el complejo metálico catalíticamente activo en los poros del soporte en forma de una disolución en uno o más compuestos formadores de ligandos, que tienen una presión de vapor de menos de 15 mbares en las condiciones de reacción aplicadas.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por aplicar, como compuesto formador de ligandos, un compuesto orgánico de un elemento de los grupos VB o VIB del Sistema Periódico, en el que aún hay disponible un par de electrones libres.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª-2ª, caracterizado por aplicar como compuesto formador de ligando uno o más compuestos que tienen la fórmula $PR^1R^2R^3$ o $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$, en los que R^1 , R^2 y R^3 , individual o conjuntamente representan un grupo de hidrocarburo con 1-20

1 - átomos de carbono.

4^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a-3^a, caracterizado por aplicar como soporte un sólido poroso orgánico o inorgánico, parte de cuyo volumen de poros está formado por poros que tienen un diámetro inferior a 100 angstroms, y parte está formado por poros que tienen un diámetro de más de 100 angstroms.

5
10 5^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a-4^a; caracterizado por efectuar la reacción a una temperatura inferior al punto de solidificación de la disolución del complejo metálico en el disolvente formador de ligandos.

15 6^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a-5^a, caracterizado porque el átomo de metal central en el complejo catalíticamente activo pertenece al grupo que consta de rutenio, cobalto, rodio e iridio.

20 7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado por aplicar un catalizador con el complejo metálico catalíticamente activo disuelto en una mezcla de uno o más compuestos formadores de ligandos y uno o más aditivos solubles o miscibles con estos compuestos, aditivos que disminuyen la tensión superficial de la disolución con respecto al material de soporte y/o con respecto a la fase gaseosa, en comparación con una disolución sin aditivo, estando presente el aditivo en una proporción de entre 0,1 y 65% en peso, con respecto a la cantidad total de aditivo y compuesto formador de ligando.

25 8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque el aditivo está presente en una cantidad de entre 5 y 40% en peso.

30 9^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones

5 7a-8a, caracterizado porque el aditivo está seleccionado del grupo formado por polietilenglicol, polipropilenglicol copolímeros de óxido de eteno-óxido de propeno, productos de adición de óxido de eteno con alcoholes alifáticos con 1-30 átomos de carbono, y productos de adición de óxido de eteno con alcohol-fenoles con 7-30 átomos de carbono.

10 10a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 7a-9a, caracterizado porque el aditivo es polietilenglicol que tiene un peso molecular de entre 150 y 2.500.

11a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1a-10a, caracterizado por hidroformilar un compuesto olefínicamente insaturado por reacción entre hidrógeno y monóxido de carbono.

15 12a.- Procedimiento para la conversión de un compuesto orgánico olefínicamente insaturado.

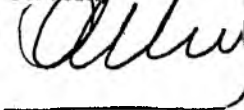
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 10. NOV. 1978

P.A.

Alberto de Elzabur
Por Poder



25

30

MRS