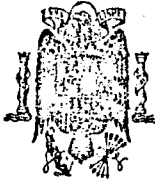


20 NOV. 1978

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

(1)

NUMERO

468.343

(10) A1

(2)

FECHA DE PRESENTACION

30-3-1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
783.121	31-3-1977	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7C	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE HIDROFORMILACION DE UN COMPUESTO ETILENICAMENTE INSATURADO"

(71) SOLICITANTE (S)

CELANESE CORPORATION (Docket No. C-5698.-
U.S.Appn.No. 783.121)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1211 Avenue of the Americas, Nueva York, Nueva York, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

Jerry D. Unruh y Leslie E. Wade

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.576)

jga

POOR QUALITY

Antecedentes de la Invención

La hidroformilación de una olefina para producir un derivado formilo substituido de la olefina actualmente es bien conocida en la técnica como un método económicamente atractivo para producir en particular, los aldehidos que son los productos intermedios primarios en la fabricación, por ejemplo, de alcanoles tal como los productos terminales tal como el n-butanol y los ácidos alcanóicos correspondientes. También son importantes los productos terminales tal como 2-etilhexanol, que se forma a partir de un n-butiraldehido mediante una secuencia de pasos que incluyen la aldolización, la deshidratación y la hidrogenación mediante métodos bien conocidos en la técnica.

Aún cuando se han conocido procesos de hidroformilación empleando el carbonilo de cobalto como el componente principal del catalizador y se han usado durante muchos años, aún cuando se han desarrollado más recientemente y actualmente se favorecen los sistemas en que el catalizador comprende un hidruro de carbonilo de rodio formando un complejo con un ligador orgánico sobre la tecnología más antigua por varias razones, incluyendo el hecho de que pueden emplearse bajo condiciones de reacción relativamente moderadas también y de mucha importancia, por el hecho de que se pueden controlar los sistemas catalizados con rodio de manera que produzcan un producto en que el isómero normal del aldehido predomine sobre el isómero de cadena ramificada hasta un grado mayor que el que normalmente se obtenía con anterioridad cuando se emplean métodos más antiguos. Se comprenderá en relación con lo anterior que para la mayoría de los propósitos industriales, inclu-

5

10

15

20

25

30

5

10

15

20

25

30

11048

yendo el uso como materia prima para la producción de los ácidos calcánicos correspondientes (mediante la oxidación catalítica del aldehído) y también para la producción de derivados de alcohol de mayor peso molecular (como por ejemplo, por aldolización, etc.), se prefiere mucho el aldehído normal sobre el isómero de cadena ramificada. En el caso de los butiraldehídos, por ejemplo, el n-butiraldehído encuentra un mercado creciente y pronto en tanto que el isobutiraldehído tiene un menor número de usos y se considera como un producto secundario no deseado. Similarmente, en el caso de aldehídos de cadenas largas más grandes tal como el heptaldehído, los isómeros normales pueden emplearse para producir lubricantes sintéticos del tipo de éster de elevada calidad, en tanto que las propiedades de los isómeros de cadena ramificada correspondientes son tales que tienen muy poco valor para tales objetos.

El empleo de sistemas catalizadores que contienen rodio da por resultado en que se alcance una relación mejorada de isómeros normales respecto a los de cadena ramificada en los productos de aldehído formados en estos procedimientos (en comparación con los sistemas a base de cobalto), pero la formación del isómero de cadena ramificada continua siendo una desventaja económica importante. Mediante el control de parámetros tal como la presión parcial del monóxido de carbono, la relación del monóxido de carbono respecto al hidrógeno, etc., resulta posible influir relativamente en la distribución del producto en una dirección favorable. Un parámetro del proceso muy importante es también la relación del ligador respecto al rodio en la mezcla del catalizador, habiéndose descubierto que la relación del

5 aldehído normal: isómero en el producto aumenta al incrementarse la relación del ligador/rodio. Por ejemplo, los ligadores del tipo de fosfino, incluyendo específicamente y por ejemplo, el trifenilfosfino, se emplean acostumbradamente en los sistemas de hidroformulación catalizados con rodio en proporciones tales que la relación del fósforo respecto al rodio es de cuando menos 10:1, continuando hacia arriba hasta una escala de 1000:1. Se ha encontrado que las reacciones en las relaciones menores de alrededor de 2:1 son marcadamente insatisfactorias. En tanto se aumenta la relación del fósforo respecto al rodio en los sistemas que emplean los ligadores previamente mencionados tal como la trifenilfosfina, hay una mejora gradual del normal: 10 iso en los aldehídos del producto indicadores de una relación del tipo equilibrada. Por lo tanto, la práctica normal es la de emplear un exceso substancial del ligador sobre la base del buen juicio y varios factores experimentales, incluyendo por ejemplo, la observación práctica de la rapidez con que se desactiva el catalizador observado con 20 diversas relaciones del ligador.

25 El estado de la técnica existente en el campo de la hidroformilación de las olefinas empleando como catalizadores de hidruro carbonilo de rodio formando un complejo con los ligadores orgánicos incluyendo particularmente las fosfines y también los fosfitos se tipifica en la Patente estadounidense 3.527.809 de Pruett y colaboradores así como la patente estadounidense 3.511.880 de Booth. Estos propietarios de las patentes describen los procesos de hidroformilación en que mediante el empleo de un metal noble del Grupo VIII y particularmente del rodio, se evitan ele- 30

5. vadas presiones requeridas en los sistemas de reacción catalizados con carbonilo de cobalto en tanto se obtienen relaciones atractivas de aldehído normal respecto a los aldehídos de cadena ramificada. Sin embargo, los ligadores empleados tipificados por la trifenilfosfina se emplean en un exceso substancial. Es decir, como resultará evidente a partir de un exámen de las descripciones de las mismas y referencias similares relacionadas de la técnica previa, se emplean cuando menos alrededor de dos moles del ligador por átomo de rodio. También la investigación continuada de estas reacciones ha indicado que con estos ligadores de la técnica previa, no hay relación de ligador:rodio (hasta composiciones en que la totalidad del vehículo de reacción comprenda ligador), mayor de la cual la adición de más ligador deje de tener efecto sobre la distribución del producto.

10. Se ha descubierto más recientemente, como se describe en la Patente belga Número 840.906 (20 de octubre de 1976) que la naturaleza del ligador en estos sistemas de reacción es un factor más importante del que se había reconocido hasta ahora. Más en particular, se ha descubierto que ciertos ligadores bidentes que son derivados del ferroceno tienen la capacidad, en complejos catalíticos con rodio de producir mezclas de producto de la hidroformilación en que exista una relación desusadamente elevada de isómero normal a isómero de cadena ramificada sin que se requiera el empleo de una elevada relación del ligador respecto al rodio en el catalizador. Además, con estos ligadores de ferroceno (que incluyen ferrocenos difosfino substituidos específicamente), existe poca necesidad para mantener más

de 1,5 moles del derivado por átomo de rodio dentro de la zona de la reacción (una relación molar de fósforo respecto al rodio de 3,0:1). Respecto a lo que concierne a las enseñanzas de la patente belga 840.906, los ligadores a que ésta se refiere requieren la presencia del agrupamiento de ferroceno.

El empleo de ligadores difosfinos bidentes, también se describe en la patente británica Número 1.402.832 de Pino, en que se describe que la hidroformilación asimétrica de los compuestos proquirales etilénicamente sin saturar puede alcanzarse llevando a cabo la hidroformilación en la presencia de un compuesto difosfino ópticamente activo, con los compuestos difosfinos recomendados incluyendo ciertos compuestos bis (difenilfosfinometilo). El avance de la Patente británica Número 1.402.832 es en la dirección de obtener producto aldehído ópticamente activo. No hay enseñanza de beneficio a partir del empleo de ligadores ópticamente activos de este tipo general, ni ninguna ventaja de tales compuestos sean ópticamente activos o no, como ligadores en relación con factores tal como la distribución de aldehídos normal:iso en el producto de la reacción.

Es objeto de la presente invención proporcionar una familia de ligadores bidentes para emplearse en procesos de hidroformilación catalizados con rodio que no requieren actividad óptica para su eficiencia y que no requieren su empleo en el sistema de reacción, a relaciones elevadas de ligador:rodio, características de la técnica previa relacionadas. Es otro objeto proporcionar un proceso de hidroformilación mejorado para convertir una materia prima eti-

lénicamente insaturada para formar un derivado formilo
substituido de la misma en que la relación del aldehido
normal respecto al aldehido de cadena ramificada en el pro-
ducto de la reacción tenga un nivel elevado económicamente
5 atractivo sin la necesidad de emplear condiciones de reac-
ción rigurosas ni un elevado exceso del ligador. Se harán
evidentes otros objetos de la siguiente descripción deta-
llada.

SUMARIO

10 De acuerdo con la presente invención un mate-
rial de carga etilénicamente insaturada se convierte en un
derivado aldehido con un átomo de carbono más que el mate-
rial de carga madre por la hidroformilación con hidrógeno
15 y monóxido de carbono en una zona de reacción que contiene
un vehículo de reacción en fase ligada que contiene un ca-
talizador de hidroformilación compuesto de rodio e hidruro
de carbonilo en una combinación compleja con un ligador di-
fosfino substituido. El ligador difosfino substituido es un
20 compuesto cíclico ópticamente inactivo que tiene dos átomos
de carbono adyacentes en el anillo entre las posiciones
trans en que los ángulos dihédricos mínimo y máximo que se
alcanzan son, respectivamente, de cuando menos 90° y no me-
yores de aproximadamente 180°. Cada uno de los átomos de
25 carbono adyacentes a los cuales se ha hecho referencia arri-
ba se substituye con un grupo fosfinometilo, estando los
grupos fosfinometilo en la relación trans uno respecto del
otro. La presencia de agrupamientos ligadores ópticamente
activos no es perjudicial, pero la actividad óptica no tie-
30 ne objeto práctico que afecte la eficacia química, la rela-

ción del aldehído normal:iso, etc.

Los ligadores particularmente útiles son aquellos en que ambos grupos fosfinometilo son dihidrocarbóilos finometilo, especialmente los grupos difenilfosfinometilo.

5 Se recomienda mucho que el catalizador contenga cuando menos alrededor de 1,5 moles del ligador difosfino substituido por átomo de rodio, bajo las condiciones que actualmente se tiene se indica que realmente se forma una molécula catalizadora compleja que comprende dos átomos de rodio y tres moles del ligador. El hecho de mantener la relación del ligador:rodio mayor de alrededor de 10 1,5:1 no es necesario aún cuando de ningún modo es perjudicial.

15 El producto comprende al aldehído normal y al aldehído de cadena ramificada en una relación normal:iso que es bastante elevada y que bajo condiciones por lo demás comparables de presión, etc., puede alcanzarse en los sistemas catalizadores empleando ligadores característicos de la técnica previa sólomente si se emplean ligadores de 20 la técnica previa en un exceso muy substancial respecto al rodio.

Descripción Detallada y Modalidad Preferente

25 De los ligadores los cuales son básicos en el presente proceso, hay uno por ejemplo, trans-1,2-bis(difenilfosfinometilo)ciclobutano, que en la forma ópticamente activo a diferencia de la forma ópticamente inactivo, se menciona en la patente británica Número 1.452.196 (a Rhone Poulenc) como un componente de los catalizadores de hidró- 30 genación que comprenden ligadores y un haluro de rodio, ha-

5 ciendo referencia a la patente a la hidrogenación (no la
 hidroformilación) de ácido acrílico o éster acrilato subs-
 tituido para formar un producto ópticamente activo. Aún
 cuando la patente británica Número 1.452.196 no trata con
 la hidroformilación y no identifica las características
 estructurales amplias de los ligadores adecuados que ho-
 ra se han encontrado que pueden correlacionarse con el he-
 cho de alcanzar relaciones elevadas de aldehidos normal:
 iso en el producto de las reacciones de hidroformilación,
10 la patente se relaciona con la presente descripción en que
 (a) describe un uso de un ligador de este tipo y también
 (b) que pone de manifiesto los métodos mediante los cua-
 les pueden sintetizarse los presentes ligadores. Será evi-
 dente que, aún cuando la patente británica Número 1.452.196
15 emplea un bis(1,2-hidroximetil) ciclobutano como el mate-
 rial de partida para la síntesis del 1,2-(difenilfosfino-
 metil)ciclobutano que es el ligador empleado en la misma,
 pueden emplearse compuestos dihidroximetilo substituidos
 análogos de otras estructuras como las materias primas pa-
 ra sintetizar los otros ligadores de di-fenilfosfinometilo
20 substituidos que también pueden emplearse en le presente
 procedimiento.

 Las propiedades que la presente clase de liga-
 dores tienen en común y que son esenciales a su eficacia
25 en el presente proceso son las siguientes:

 (1) Primero es una estructura esquelética que
 mantiene dos átomos de fósforo del ligador a una distancia
 interatómica que es particularmente favorable a la forma-
 ción de un complejo catalítico selectivo y estable con ro-
30 dio e hidruro de carbonilo.

(2) Segundo, los átomos de fósforo de la molé-
cula del ligador tienen que estar libres para girar, es
por esta razón que los presentes complejos catalíticos,
cuando esté presente suficiente ligador para proporcionar
5 1,5 moles del ligador bidente por átomo de rodio, compren-
de dos átomos de rodio que se conectan uno a otro con una
de las moléculas del ligador (por ejemplo, una molécula de
puente), estando entonces cada uno de estos átomos de rodio
formando un complejo adicionalmente con el otro mol de li-
10 gador. El mol de puente del ligador debe por lo mismo tener
sus átomos de fósforo libres para girar de manera que pue-
da llevar a cabo esta función de puente entre los dos áto-
mos de rodio cada uno de los cuales ya está formando un
complejo en una estructura quelada con un mol del ligador.
15 Un ejemplo de esta estructura se ilustra en el dibujo, que
muestra el complejo catalítico complejo que se forma cuan-
do se emplea como ligador al 1,2-bis(difenilfosfinometil)
ciclobutano. Deberá señalarse que el dibujo muestra la es-
tructura quelada ligada en relación axial-ecuatorial al ro-
20 dio, pero igualmente satisfactorio ligarlo en una relación
ecuatorial-ecuatorial.

Se comprenderá que la estructura de anillo no
requiere necesariamente ser ciclobutano. Cualquier otro an-
llo que pueda proporcionar dos átomos de carbono adyacentes
25 en una relación adecuada uno al otro puede emplearse como
se explicará de manera ulterior a continuación en ésta.

La actividad óptica de los ligadores, no impi-
de de por sí los objetos del presente proceso, pero de nin-
guna manera es necesaria puesto que formas ópticamente inac-
30 tivas (incluyendo la modificación racémica específicamente),

son totalmente satisfactorias y son mucho más fáciles de obtener. Por lo tanto, es equivalente por ejemplo, una modificación racémica que contiene una mezcla adicional de uno de los isómeros ópticos de manera que la mezcla tenga una actividad óptica a la modificación racémica ópticamente inactiva para el presente objeto pero la actividad óptica de ninguna manera es necesaria.

De lo anterior resulta evidente que no es necesaria una explicación ulterior del papel del grupo metileno para conectar el agrupamiento fosfino con el anillo. Simplemente, su función es el de proporcionar rotabilidad al átomo de fósforo y sus grupos sustituyentes ligados de manera que se pueda formar fácilmente el complejo catalítico completo.

Con relación a la estructura del anillo y los dos átomos adyacentes dentro de la cual son esenciales para la formación de los presentes complejos.

Primero la presencia de un anillo se requiere solamente debido a que una estructura tal proporcione un esqueleto el cual debido a las conformaciones estéricas a las cuales tiene acceso puede retener dos átomos de carbono adyacentes en la relación especial requerida uno respecto a otro mediante lo cual, después de haber sido substituidos cada uno con un grupo dihidrocarbifosfitometilo, los dos átomos de fósforo que se incorporen de esa manera en la molécula quedarán de tal manera espaciados uno en relación con otro que los presentes complejos de rodio mejorados se formen fácilmente. Por lo demás, la presencia de un anillo, un anillo que, no resulta necesario.

En segundo lugar, el anillo debe ser uno en el

5
10
15
20

cual los dos átomos de carbono adyacentes que se substituyen con los grupos dihidrocarbifosfinometilo para formar los presentes ligadores tienen, entre sus posiciones trans, un ángulo dihédrico que no es menor de alrededor de 90° y no es mayor de 180° . Un ángulo dihédrico mucho menor de 90° colocará a los dos átomos de fósforo demasiado juntos uno del otro para una quelación fácil del átomo de radio. Similarmente, un ángulo dihédrico mucho mayor de 180° dará por resultado una distancia demasiado grande entre los átomos del fósforo para una eficacia óptica de la quelación. Estos factores significan que el anillo debe ser uno que limite la relación espacial entre los dos átomos de carbono fosfinometilo substituidos. Por ejemplo, el anillo ciclobutano y el anillo ciclopentano son comparativamente rígidos y son adecuados para los presentes objetos. Sin embargo, el anillo ciclohexano tiene características estéricas que hace que los átomos de carbono contenidos en el mismo puedan girar fácilmente con el resultado de que el ángulo dihédrico de las posiciones trans entre cualesquiera dos átomos de carbono adyacentes puede variar fácilmente entre 0° y 180° . Entonces el anillo ciclohexano no es adecuado para los objetos que se mencionan.

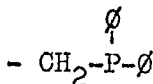
25
30

También se comprenderá que una estructura de anillo dada puede tener la capacidad de existir en más de una conformación. Para los presentes objetos no tiene importancia lo anterior, siempre y cuando la naturaleza de las conformaciones obtenidas no incluyan una en que el ángulo dihédrico entre las posiciones trans de los dos átomos de carbono fosfinometilo substituidos adyacentes pueda ser menor de alrededor de 90° ni mayor de alrededor de 180° .

Aún cuando es posible hacer unos cálculos geométricos del ángulo dihédrico en una molécula cíclica determinada con el fin de determinar si llena o no los requisitos mencionados, es preferible y más sencillo, emplear modelos de molécula tri-dimensionales, manipulándolas en todas sus conformaciones espaciales y mediante la observación directa, evaluarlas si el ángulo dihédrico de que se trata permanece entre los 90° y los 180°. Por este objeto se pueden emplear modelos de "bola y palo" o de mayor preferencia modelos "esqueléticos" del tipo en que el átomo de carbono se representa con una estructura a manera de abrojo formada por cuatro varillas que se proyectan radialmente de una juntura central.

Aún cuando el agrupamiento cíclico a partir del cual se derivan los presentes ligadores normalmente comprenderá carbón e hidrógeno, la presencia de otros átomos se permitirá siempre que estén aún presentes dentro del anillo de los dos átomos de carbono adyacentes que llenen el requisito del ángulo dihédrico entre sus posiciones trans quede entre alrededor de 90° y alrededor de 180° como se ha explicado previamente. Sin embargo, normalmente el compuesto cíclico que está substituido con dos agrupamientos fosfinometilo para formar el presente ligador estará exento de átomos además de los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno.

Aún cuando los ligadores preferidos en el compuesto cíclico original se substituyen con dos grupos difenilfosfinometilo:



También queda dentro del alcance de la presente invención emplear los grupos dihidrocarbilsfosfinometilo de la fórmula:



en que R_1 y R_2 son iguales o distintas y son (a) grupos arilo (preferentemente fenilo), aralquilo alcarilo o (b) grupos alquilo inferiores con hasta alrededor de 12 átomos de carbono.

10 Los ligadores particularmente preferidos para emplearse en el presente proceso son los siguientes:

trans-1,2-bis(difenilfosfinometil)ciclopropano;

trans-1,2-bis(difenilfosfinometilo)ciclobutano;

15 trans-1,2-bis(difenilfosfinometilo)ciclopentano;

trans-9,10-bis(difenilfosfinometilo)-9,10-dihidrofenantreno;

trans-1,2-bis(difenilfosfinometil)-trans-decalina;

20 trans-2,3-bis(difenilfosfinoetil)trans-decalina;

trans-1,9-bis(difenilfosfinometil)-trans-decalina;

De los anteriores, es bastante eficaz y se puede obtener con facilidad mediante métodos directos el trans-1,2-bis(difenilfosfinometil)-ciclobutano.

25 El material de carga etilénicamente insaturado que se vaya a hidroformilar mediante el presente proceso mejorado puede ser cualquiera de muchos tipos de olefina ya conocidos en la técnica como adecuados para su hidroformilación catalizada con rodio, compuestos especialmente olefini-

cos con hasta alrededor de 25 átomos de carbono en la molécula. Aún cuando los compuestos mono-insaturados se emplean normalmente y de importancia particular práctica, también pueden emplearse las olefinas di- y tri- etilénicamente insaturadas, siendo el producto en cada caso, si se lleva a cabo una hidroformilación completa un derivado de un átomo de carbono adicional para cada doble ligadura etilénica en el compuesto original. Los compuestos olefínicos que tienen grupos substituidos, por ejemplo, aldehidos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, acetales cetales, nitrilos, aminas, etc., etilénicamente insaturados, pueden hidroformilarse fácilmente así como los mono-alquenos sencillos que son particularmente útiles y de particular importancia comercial. Ampliamente, los compuestos etilénicamente insaturados que están exentos de átomos de otros además del carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno son fácilmente hidroformilados y más en particular compuestos que consisten únicamente de oxígeno, hidrógeno y carbono. Algunas clases específicas de olefinas substituidas a las cuales se puede aplicar el proceso de hidroformilación son: aldehidos insaturados tales como acroleína y crotonaldehido; ácidos alquenoícos tal como el ácido acrílico; y los acetales insaturados tal como acetal acroleína. Más comúnmente, los materiales de carga adecuados para su hidroformilación incluyen los alquenos simples tal como etileno, propileno, los butilenos, etc., alca dienos tal como butadieno y 1,5-hexadieno; y los derivados arilo, alcarilo aralquilo de los anteriores. Son especialmente útiles los monoalquenos inferiores con 2 hasta alrededor de 12 átomos de carbono. Desde luego, la hidroformilación normalmente no se

lleva a cabo dentro del anillo bencénico de las olefinas con una substitución arilo, sino más bien en la porción de la molécula etilénicamente insaturada.

5 Los parámetros de operación del proceso que se vayan a emplear en la práctica del presente proceso variarán dependiendo de la naturaleza del producto final que se desee, puesto que como ya se conoce en la técnica, la variación de las condiciones de operación puede dar lugar a cierta variación en la relación de los aldehidos respecto a alcoholes producidos en el proceso (puede formarse alcohol en pequeñas cantidades junto con el aldehido que normalmente es el producto deseado), así como la relación del derivado del aldehido normal respecto al de cadena ramificada del material de carga original. Los parámetros de operación pretendidos para el presente proceso son ampliamente iguales a aquellos convencionalmente empleados en los procesos de hidroformilación que emplean complejos de rodio ya conocidos en la técnica. Por conveniencia, estos parámetros se pondrán de manifiesto en forma general a continuación; sin embargo, se comprende que los parámetros del proceso son críticos para lograr los resultados mejorados de la presente invención en comparación con los procesos que emplean ligadores de la técnica previa y no forman en si parte de la misma. Es decir, la presente mejora consiste en el uso de los ligadores mejorados mencionados y no en el empleo concomitante de ningún cambio de la tecnología de hidroformilación con rodio existente que ya se conoce en la técnica. Para repetir el punto, el empleo del sistema catalizador mejorado de la invención no requiere que se salga uno de las hidroformilaciones catalizadas con rodio ya co-

nocidas, salvo en cuanto al cambio del ligador.

Por lo general, el proceso de hidroformilación se lleva a cabo bajo una presión de reacción total de hidrógeno y monóxido de carbono combinados de una atmósfera o aún menor hasta una presión combinada de hasta alrededor de 700 atmósferas. Se pueden emplear presiones más elevadas pero normalmente no se requiere lo anterior. Sin embargo, por razones económicas, no se emplearán presiones notablemente mayores de alrededor de 400 atmósferas.

La reacción normalmente se llevará a cabo a una temperatura de desde alrededor de 50 hasta alrededor de 200°C, siendo empleada más comúnmente una temperatura dentro de la escala de desde alrededor de 75°C, hasta alrededor de 150°C.

A manera distinta que en la técnica previa, no se requiere un exceso substancial del ligador en proporciones del rodio aún cuando no resulta perjudicial. Más específicamente, es deseable emplear cuando menos alrededor de 1,5 moles de los presentes ligadores bidentes por átomo de rodio, pero siempre que esté presente suficiente ligador para asegurar que se mantenga cuando menos esta relación (que también puede definirse como de 3 átomos de fósforo fosfino por átomo de rodio), no existe la necesidad de proporcionar ligador adicional. Como se ha explicado previamente, la experiencia con estos ligadores indica que una vez que se alcanza la relación de 1,5:1, el complejo catalizador tal como se ilustra en el dibujo se forma y no tienen efecto sobre la operación del sistema cantidades adicionales del ligador aún cuando no deja sentirse ningún efecto perjudicial en el mismo.

La relación de las presiones parciales del hidrógeno respecto al monóxido de carbono en el recipiente de la reacción puede ser desde alrededor de 10:1 hasta alrededor de 1:10 de acuerdo con la técnica previa, aún cuando se ha descubierto que cuando se emplean los presentes ligadores, la gama puede extenderse aún más desde alrededor de 50:1 hasta 1:50. Sin embargo, normalmente la gama de la presión parcial de hidrógeno respecto a aquella del monóxido de carbono será de desde alrededor de 6:1 hasta alrededor de 1:1 empleándose por lo general una relación de hidrógeno:monóxido de carbono de alrededor de 1:1.

También se conoce en la técnica previa, el empleo de un vehículo de reacción líquido. Frecuentemente y de manera más común, este puede ser el material de carga etilénicamente insaturado en sí. Sin embargo, puede emplearse un solvente agregado separadamente si se desea, particularmente cuando el material de carga es de elevada volatilidad de manera que el mantenerlo en fase líquida necesitará que se mantuviera una presión excesiva bajo la temperatura de reacción que se vaya a emplear. Cuando el solvente es un líquido distinto al reactivo olefínico o un producto del proceso de la hidroformilación, se prefiere que sea uno que sea inerte respecto al catalizador y los reactivos bajo las condiciones que prevalecen dentro de la zona de reacción. Los solventes adecuados de la reacción incluyen, el benceno, el tolueno, difenil éter sólo o mezclado con ésteres bifenílicos, ésteres, óxidos de polipropileno, cetonas, aldehidos, etileno glicol, alcanos, alcoholes y lactosas.

Cualesquiera que sea la composición del vehículo de reacción líquido (es decir, comprenda predominante o

no un solvente de reacción separado o el material de carga etilénicamente insaturado en sí), el complejo catalizador deberá mantenerse en el mismo a una concentración de alrededor de 0,1 hasta 50 milimoles/l calculado como rodio.

5 De mayor preferencia, se recomienda una concentración de desde alrededor de 1,0 hasta 20,0 milimoles/l de rodio. Aún cuando el catalizador puede formarse fuera del sitio de la reacción, se prepara conveniente en su sitio en el vehículo líquido de la reacción introduciendo el ligador

10 junto con una fuente adecuada de rodio y en seguida permitiendo que ocurra la formación del complejo bajo la temperatura que se vaya a emplear en la reacción de hidroformilación y en la presencia de una mezcla de hidrógeno:gas monóxido de carbono que se vaya a emplear en el proceso de

15 hidroformilación. Una fuente adecuada de rodio es $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhClCO}(\text{P}\phi_3)_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(1,5\text{-ciclooctadieno})\text{Cl}]_2$, RhBr_3 y RhI_3 . Si se va a emplear una fuente de rodio que contenga halógeno, es deseable incluir con la misma una cantidad suficiente de un reactivo alcalino (por ejemplo, hidróxido de sodio) para barrer

20 fuera del sistema el agrupamiento haluro al formarse el complejo.

Se dan los siguientes ejemplos para ilustrar la práctica preferida de la invención y también para ilustrar el efecto de la concentración del catalizador, la presión de la reacción de hidroformilación, y la relación del hidrógeno:monóxido de carbono. Se deberá comprender que pueden hacerse muchas variaciones de acuerdo con las explicaciones dadas con antelación en ésta y a la luz de la tecnología de hidroformilación ya conocida en la técnica existente.

EJEMPLO I

5 Se cargó una autoclave de acero inoxidable agitado de 300 mililitros de cupo con 60 mililitros de tolueno como en solvente inerte de la reacción 0,1 milimole de rodio como $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$, y la cantidad deseada del ligador, que era, en este así como en los siguientes ejemplos, 1,2-bis(difenilfosfinometil)ciclobuteno. En seguida se cerró el autoclave y se purgó varias veces con una mezcla de 10 1:1 de hidrógeno y monóxido de carbono. En seguida se sometió el autoclave a una presión de alrededor de 1,3 atmósferas con la mezcla de 1:1 de monóxido de carbono e hidrógeno, después de lo cual se elevó el autoclave a la temperatura de reacción deseada que en este Ejemplo, fue entre 15 108° C., y 112° C. En seguida, se sometieron a presión 20 mililitros de 1-hexeno, que habían sido calentados previamente a la temperatura de la reacción, dentro del autoclave desde un depósito que se había sometido a la presión con un gas de síntesis al 1:1. En seguida se admitió un gas de 20 síntesis adicional a 1:1 al autoclave desde un depósito exterior (que se mantuvo continuamente a una presión mayor que aquella del autoclave), de manera que se alcanzará una presión de reacción dentro del autoclave de desde alrededor de 6,5 hasta 7,2 atmósferas.

25 Al alcanzar la presión de reacción dentro del autoclave deseada y determinada se consideró que el lote se hubiese iniciado, y posteriormente se reguló la velocidad de la reacción observando continuamente la velocidad a la cual se disminuía la presión dentro del depósito exterior de gas de síntesis en tanto el gas contenido en el mis

30

mo se consumía dentro del autoclave de la reacción.

Cuando la velocidad de la reacción había disminuido hasta un nivel extremadamente bajo, como lo indica una velocidad muy baja de disminución de la presión dentro del depósito del gas de síntesis, se enfrió el autoclave hasta la temperatura ambiente y se sacó su contenido y se analizó cromatográficamente. Los resultados, tal como se ilustraron en la Tabla I, mostraron claramente que se llevó a cabo un incremento agudo de la eficacia del catalizador cuando se elevó la relación molar del ligador respecto al rodio hasta 1,5:1. Se encontró que el incremento adicional de la relación a más de 1,5:1 ya no tenía más que un pequeño efecto respecto a la continuación de la reacción.

5

10

15

20

25

30

11048

TABLA I

EFECTO DE LA VARIACION DE LA RELACION DEL LIGADOR: RODIO

	LOTE NUMERO				
	24693- 25	24693- 24	24693- 23	24693- 22	24693- 21
Rodio, milimoles	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ligador, milimoles	0,1	0,125	0,15	0,175	0,20
Ligador, relación molar respecto al rodio	1,0	1,25	1,50	1,75	2,0
Relación del n° al isoele- denido en el producto	3,18	4,55	7,13	7,42	6,91
Porcentaje de Conversión del 1-hexeno	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
kobs, min. ⁻¹	0,145	0,146	0,133	0,110	0,136
Porcentaje del Hexeno Hecho Reaccionar convertido en:					
Heptanal	58,11	70,59	85,88	86,69	85,76
2-metilhexenal	18,26	15,50	12,05	11,68	12,41
2-hexeno	23,21	13,46	1,37	1,17	1,26
Hexeno	0,43	0,45	0,49	0,46	0,57

Nota: En ésta y en la Tabla siguiente, K_{obs} es una constante de velocidad pseudo de primer orden con relación al hexeno

EJEMPLO II

Se emplearon el mismo aparato y procedimiento que se describe en el Ejemplo I anterior, con la salvedad de que como se indica en la Tabla II dada a continuación, la presión de la reacción se varió desde aproximadamente 3,4 atmósferas hasta aproximadamente 20,4 atmósferas. La temperatura de la reacción, que era substancialmente igual en cada lote, fue de aproximadamente 110^o C., más o menos 2^o C. La relación del ligador:rodio fue de 2,0 en cada lote, para el objeto de asegurarse de que no hubiera peligro de que fuera menos de 1,5.

Los resultados tal como se muestran en la Tabla II dada a continuación, indican que la eficiencia para producir aldehidos fue casi independientemente de la presión de la reacción siempre y cuando la presión fuera de cuando menos alrededor de 3,4 atmósferas. Los productos secundarios tal como el hexano y el 2-hexeno fueron una proporción menor del producto de la reacción siempre y cuando la presión de la reacción fuera mayor de 3,4 atmósferas. Sin embargo, la velocidad de la reacción disminuyó cuando se incrementó la presión de la reacción.

25

30

11048.

TABLA II

EFECTO DE LA PRESION DE LA REACCION

	LOTE NUMERO									
	24693 35	24693 34	24693 26	24693 27	24693 28	24693 29	24693 30	24693 32	24693 36	24693 36
Radio, milimoles	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ligador, milimoles	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Relación molar del ligador-rodio	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Presión, atmosférica (H ₂ :CO, 1:1)	49-53	75-80	98-106	99-107	96-105	146-152	148-151	197-202	298-303	
Relación del aldehído n- respecto al iso en el producto	6,25	6,28	6,99	6,83	6,92	7,06	7,08	7,07	7,14	
Porcentaje de conversión de Hexeno	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,4	99,7	99,6	
K _{obs} , min ⁻¹	0,144	0,118	0,126	0,159	0,122	0,085	0,058	0,069	0,056	
Porcentaje del Hexeno reacionado convertido en:										
Heptanol	82,07	85,06	85,80	85,48	86,01	86,35	86,33	86,56	86,59	
2-metilhexanal	13,13	12,48	12,28	12,51	12,44	12,22	12,19	12,24	12,14	
2-hexeno	3,58	1,66	1,37	1,40	1,01	0,85	0,86	0,73	0,78	
Hexano	1,23	0,80	0,55	0,61	0,54	0,51	0,62	0,48	0,50	

EJEMPLO III

Fueron iguales el aparato y el procedimiento que en los Ejemplos I y II anteriores, con la salvedad de que la composición del gas de síntesis de hidrógeno: monóxido de carbono se varió entre 1:1 y 4:1. La relación del ligador respecto al rodio fue de 2,0 en todos los casos y la temperatura de la reacción fue de aproximadamente 1102C, en todos los casos, como en el Ejemplo II. La presión parcial del monóxido de carbono se mantuvo substancialmente constante a través de toda la serie de lotes, pero se varió la presión total de desde 6,9 hasta 17,7 atmósferas en tanto se incrementó la proporción del hidrógeno. Se varió la presión total de desde alrededor de 6,9 cuando la relación del gas de síntesis era de 1:1 hasta alrededor de 17,7 atmósferas cuando la relación del gas de síntesis era lo que se muestra.

Los resultados presentados en la Tabla III dada a continuación muestran que una presión parcial constante del monóxido de carbono, la eficacia a los distintos productos de la reacción era independiente de la relación de hidrógeno:monóxido de carbono pero la velocidad de la reacción disminuyó aproximadamente ocho veces al cambiarse la relación del hidrógeno:monóxido de carbono de 1:1 hasta una relación de 2,0, después de lo cual permaneció substancialmente constante la velocidad de la reacción. Esta disminución de la velocidad de la reacción con el incremento de la relación del hidrógeno respecto al monóxido de carbono fue inesperada.

TABLA III

EFEECTO DE LA RELACION DEL H₂ RESPECTO AL CO

	<u>LOTE NUMERO</u>				
5	Rodio, milimoles	0,1	0,1	0,1	0,1
	Ligador, milimoles	0,2	0,2	0,2	0,2
10	Relación molar del Ligador respecto al Rodio	2,0	2,0	2,0	2,0
	Presión, Atms.	102,0±4,0	150±2,5	200±3,0	251,0±2,0
	Relación del H ₂ respecto al CO	1:1	2:1	3:1	4:1
15	Relación del Alde- hido n- respecto al iso- en el producto	6,91	7,10	7,10	7,26
	Porcentaje de con- versión de l-hexeno	99,9	96,9	98,7	99,4
20	K _{obs-min} ⁻¹	0,136	0,018	0,018	0,016
	Porcentaje del Hexe- no reaccionado con- vertido en:				
25	Heptanal	85,76	86,29	86,20	86,21
	2-metilhexanal	12,41	12,16	12,14	11,88
	2-hexeno	1,26	0,99	0,88	0,95
	Hexano	0,57	0,56	0,78	0,96

30

11048

EJEMPLO IV

En vía de comparación con lo anterior, la siguiente Tabla ilustra los resultados que se obtuvieron en una serie de lotes en que se emplearon como ligador el tri-
fenilfosfina que es característico de mucha de la técnica
previa. Los procedimientos fueron los mismos que los del
Ejemplo I, anterior, con la salvedad de que la única es-
pecie ligadora presente era la trifenilfosfina, 0,2 mili-
moles de rodio estaban presentes en cada uno de los lotes,
se emplearon 80 mililitros de tolueno como el vehículo lí-
quido de la reacción, y la presión de la reacción fue de
alrededor de 8,5 atmósferas (como se indicó previamente,
la presión de la reacción se sabe que no tiene ningún efec-
to respecto a la eficacia química y la distribución de los
isómeros del aldehído en el presente proceso mejorado siem-
pre y cuando sea mayor de alrededor de 3,4 atmósferas). Las
concentraciones de la trifenilfosfina tal como se tabulan
son la concentración total del agrupamiento trifenilfosfi-
na incluyendo aquel contenido en el $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ cargado
originalmente.

Los resultados de operación obtenidos en una serie de lotes en que se hizo variar la relación molar del fósforo respecto al rodio entre 3 y 285 fueron como sigue:

TABLA IVEL EMPLEO DE LA TRIFENILFOSFINA (TPP) COMO LIGADOR EN RE-
LACIONES VARIABLES DE LA TPP RESPECTO AL RODIO

Base: El Catalizador es $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$, la Concentración del Rodio es de 2,0 milimoles en todos los casos, y las Cencen-

traciones son como se ilustran con antelación. El Solvente de la reacción es de 80 cc de tolueno. La Temperatura de cada lote es de 108-111°C. La presión del gas de síntesis de hidrógeno:CO de una relación de 1:1 es de 8,5 más o menos 0,07 atmósferas en todos los casos. La olefina hecha reaccionar es 20 cc de 1-hexeno en todos los casos. Los procedimientos de operación son iguales a aquellos de los ejemplos anteriores.

	LOTE		NUMERO	
	22903	22903	22903	22903
	<u>8</u>	<u>18</u>	<u>20</u>	<u>24</u>
Gramos RhH(CO)(PØ ₃) ₃	0,1836	0,1840	0,1837	0,1840
Concentraciones de TPP, milimoles	6	106	453	570
Relación molar de P/Rh	3	53	227	285
Porcentaje de Conversión de 1-Hexeno	99,0	99,3	99,7	99,7
Relación del aldehído n- respecto al iso en producto	2,82	3,53	6,55	7,61
K _{obs} , min ⁻¹	0,0818	0,210	0,124	0,103
Porcentaje de 1-Hexeno hecho reaccionar convertido en:				
Heptanal	61,7	73,3	82,3	83,1
2-metilhexanal	21,8	20,8	12,6	10,9
2-Hexeno	16,1	5,2	4,9	5,7
Hexano	0,4	0,7	0,2	0,3

Será evidente que una relación molar del fósforo respecto al rodio de 3 (que dió muy buenos resultados cuando se emplearon los presentes ligadores mejorados de difosfino como en los ejemplos anteriores), la eficiencia de la conversión de 1-hexeno en heptanal fue de sólo-
5 61,7 y que la relación de aldehidos normal respecto a iso-
en el producto sólo fue de 2,82. A una relación molar del fósforo respecto al rodio de 227, los resultados aún
no eran todo lo satisfactorio que aquellas obtenidas fáci-
10 lmente cuando se emplean los ligadores bidentes a una rela-
ción molar de 3:1 de fósforo respecto a rodio y sólo fue mediante el empleo de una relación molar de fósforo res-
pecto a rodio de 285:1 que los resultados que se resumen
en los ejemplos anteriores I hasta III se igualaron final-
15 mente (es decir, muy ligeramente excedidos).

20

25

30

11048

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:

5
10
15
20
25
30

1ª.- Un procedimiento mejorado de hidroformilación de un compuesto etilénicamente insaturado, que tiene desde 2 hasta alrededor de 25 átomos de carbono y exento de átomos substituyentes además del oxígeno y el nitrógeno con hidrógeno y monóxido de carbono en una zona de reacción en fase líquida para producir un derivado de aldehído de dicho compuesto etilénicamente insaturado, catalizándose dicha hidroformilación con hidruro de carbonilo de rodio en una composición compleja con un ligador difosfino a una temperatura de desde alrededor de 50° C., hasta alrededor de 200° C., bajo una presión combinada parcial de hidrógeno y monóxido de carbono de cuando menos una atmósfera y siendo la presión parcial de hidrógeno respecto aquella del monóxido de carbono de desde alrededor de 10:1 hasta alrededor de 1:10, en el que la mejora comprende: emplear como dicho ligador difosfino un compuesto cíclico ópticamente inactivo que tiene en el anillo dos átomos de carbono adyacentes entre las posiciones trans de las cuales los ángulos diédricos mínimo y máximo son, respectivamente, no menores de 90° y no mayores de alrededor de 180°, substituyéndose cada uno de dichos átomos de carbono adyacentes con un grupo fosfinometilo estando dichos grupos fosfinometilo en una relación trans uno respecto al otro.

2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación

1a, en que dichos grupos fosfinometilo son ambos grupos di-
fenilfosfinometilo.

5 3a.- Perfeccionamientos según la reivindicación
2a, en que se mantienen en dicha zona de reacción cuando
menos alrededor de 1,5 moles de dicho ligador de difosfino
por átomo de rodio.

4a.- Perfeccionamientos según la reivindicación
3a, en que dicho compuesto etilénicamente insaturado es un
hidrocarburo.

10 5a.- Perfeccionamientos según la reivindicación
3a, en que dicho ligador difosfino es un miembro del grupo
que consiste de: trans-1,2-bis(difenilfosfinometil)ciclopro-
pano; trans-1,2-bis(difenilfosfinometil)ciclobutano; trans-
1,2-bis(difenilfosfinometil)ciclopentano; trans-9,10-bis(di-
15 fenilfosfinometil)9,10-dihidrofenantreno; trans-1,2-bis(di-
fenilfosfinometil)-trans-decalina; trans-2,3-bis(difenilfos-
finometil)-trans-decalina; y trans-19,-bis(difenilfosfino-
metil)-trans-decalina.

20 6a.- Perfeccionamientos según la reivindicación
5a, en que se mantienen dentro de dicha zona de reacción
cuando menos alrededor de 1,5 moles de dicho ligador difos-
fino por cada átomo de rodio.

25 7a.- Perfeccionamientos según la reivindicación
6a, en que el ligador es trans-1,2-bis(difenilfosfinometil)
ciclobutano.

8a.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO DE HIDROFORMILA-
CION DE UN COMPUESTO ETILENICAMENTE INSATURADO.

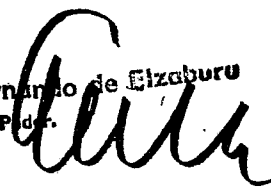
30 Tal y como se ha descrito en la memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y con
los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13. ABR. 1978

P.A.

Fernando de Eizaburu
Por Poder.



5

10

15

20

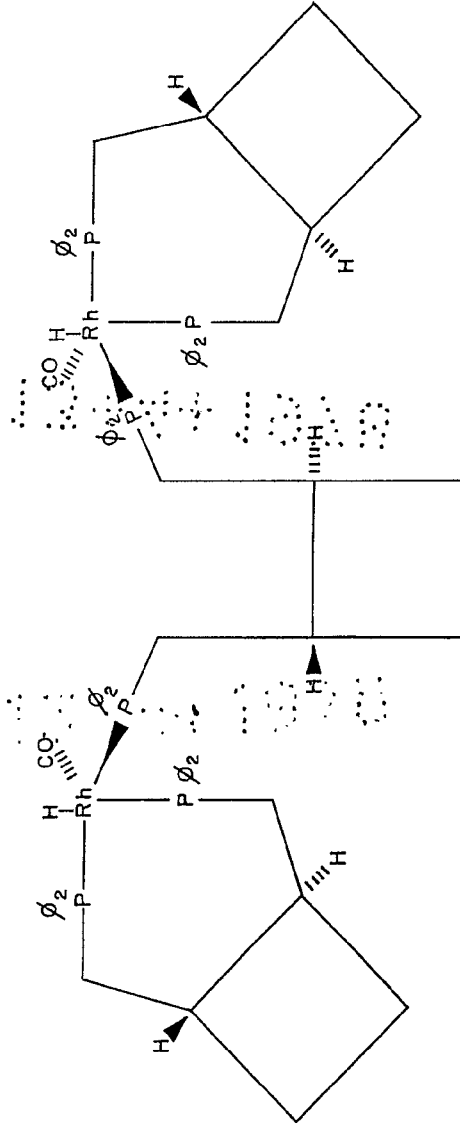
25

30

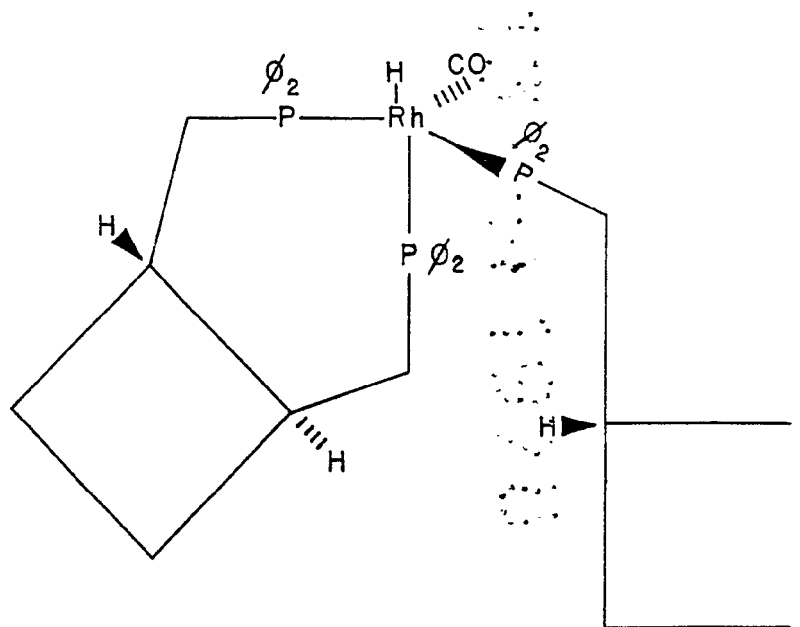
11048

OCM

5-8-87



CELANESE CONFIGURATION



58578

