

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
 Registro de la Propiedad Industrial



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

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
	474.699	
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	31-10-1978	

- 6 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(40) PRIORIDADES:	(52) FECHA	(43) PAIS
(51) NUMERO		
762.336	25-1-1977	EE.UU.

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

(F) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA HIDROFORMILAR PROPILENO"

(71) SOLICITANTE (ES)

UNION CARBIDE CORPORATION (C-11271-SP Div.II)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

David Robert Bryant y Ernst Billig

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-70.332)

jga

POOR QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la hidroformilación de olefinas catalizada por rodio, particularmente de alfa-olefinas, para producir los aldehidos correspondientes; y más particularmente se refiere a un procedimiento mejorado para la hidroformilación de alfa-olefinas para producir los aldehidos correspondientes usando catalizadores de rodio cuya estabilidad es mejorada minimizando la desactivación intrínseca de los catalizadores que se produce bajo las condiciones de hidroformilación.

Los procedimientos para formar un aldehido por la reacción de una olefina con monóxido de carbono e hidrógeno ya se conocen como procedimientos de hidroformilación o procedimientos oxo. Durante muchos años, todas las reacciones de hidroformilación comerciales emplearon catalizadores de cobalto carbonilo que hicieron necesarias presiones relativamente elevadas (con frecuencia del orden de las 100 atmósferas o más) para mantener la estabilidad del catalizador.

La patente estadounidense No. 3.527.809, emitida el 8 de septiembre de 1970, a nombre de R. L. Fruett y J. A. Smith, revela un procedimiento de hidroformilación significativamente nuevo por el cual las alfa-olefinas son hidroformiladas con monóxido de carbono e hidrógeno para producir aldehidos con altos rendimientos a temperaturas y presiones bajas donde la relación de isómero normal a iso-(o de cadena ramificada) aldehido de los aldehidos producidos es elevada. Este

procedimiento emplea determinados catalizadores de complejo de rodio y funciona bajo condiciones definidas de reacción para realizar la hidroformilación de la olefina. Dado que este nuevo procedimiento funciona a presiones significativamente inferiores que las requeridas hasta ahora en el arte anterior, se realizaban ventajas sustanciales incluyendo la inversión de capital inicial menor y menores costos operativos. Además, se podía producir en altos rendimientos el isómero de aldehído de cadena recta más conveniente.

El procedimiento de hidroformilación establecido en la patente de Pruett y Smith indicado precedentemente incluye las siguientes condiciones esenciales de reacción:

(1) Un catalizador de complejo de rodio que es una combinación compleja de rodio con monóxido de carbono y un ligando triorganofosforado. El término "complejo" significa un compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas o átomos electrónicamente ricos capaces de existencia independiente con una o más moléculas o átomos electrónicamente pobres, cada uno de los cuales también es capaz de existencia independiente. Los ligandos triorganofosforados cuyo átomo de fósforo tiene un par de electrones disponible o no compartido son capaces de formar un enlace coordinado con el rodio.

(2) Una alimentación de alfa-olefina de compuestos alfa-olefínicos caracterizados por un enlace terminal etilénico

co de carbono a carbono tal como un grupo vinilo $\text{CH}_2=\text{CH}-$. Pueden ser de cadena recta o de cadena ramificada y pueden contener grupos o sustituyentes que no interfieran esencialmente con la reacción de hidroformilación, y también pueden contener más de un enlace etilénico. El propileno es un ejemplo de una alfa-olefina preferida.

(3) Un ligando triorganofosforado tal como una triarilfosfina. Convenientemente cada mitad orgánica en el ligando no excede de 18 átomos de carbono. Las triarilfosfinas son los ligandos preferidos, un ejemplo de las cuales es la trifenilfosfina.

(4) Una concentración del ligando triorganofosforado en la mezcla de reacción que es suficiente para proveer al menos dos, y preferiblemente por lo menos 5, moles de ligando libre por cada mol de rodio metálico, por sobre el ligando formado en complejo con, o vinculado, al átomo de rodio.

(5) Una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 145°C , preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 125°C .

(6) Una presión total de hidrógeno y monóxido de carbono que es menor que $31,68 \text{ kg/cm}^2$ (450 libras por pulg.²) absoluta y preferiblemente menor que $24,6 \text{ kg/cm}^2$ (350 libras por pulg.²).

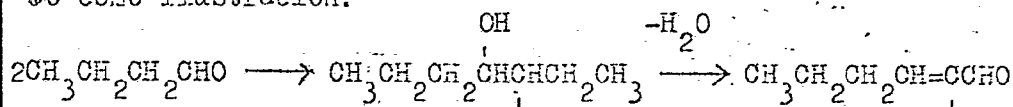
(7) Una presión parcial máxima ejercida por el monóxido de carbono no mayor de aproximadamente el 75 por cien-

to sobre la base de la presión total de monóxido de carbono e hidrógeno, preferiblemente menos del 50 por ciento de esta presión de gas total.

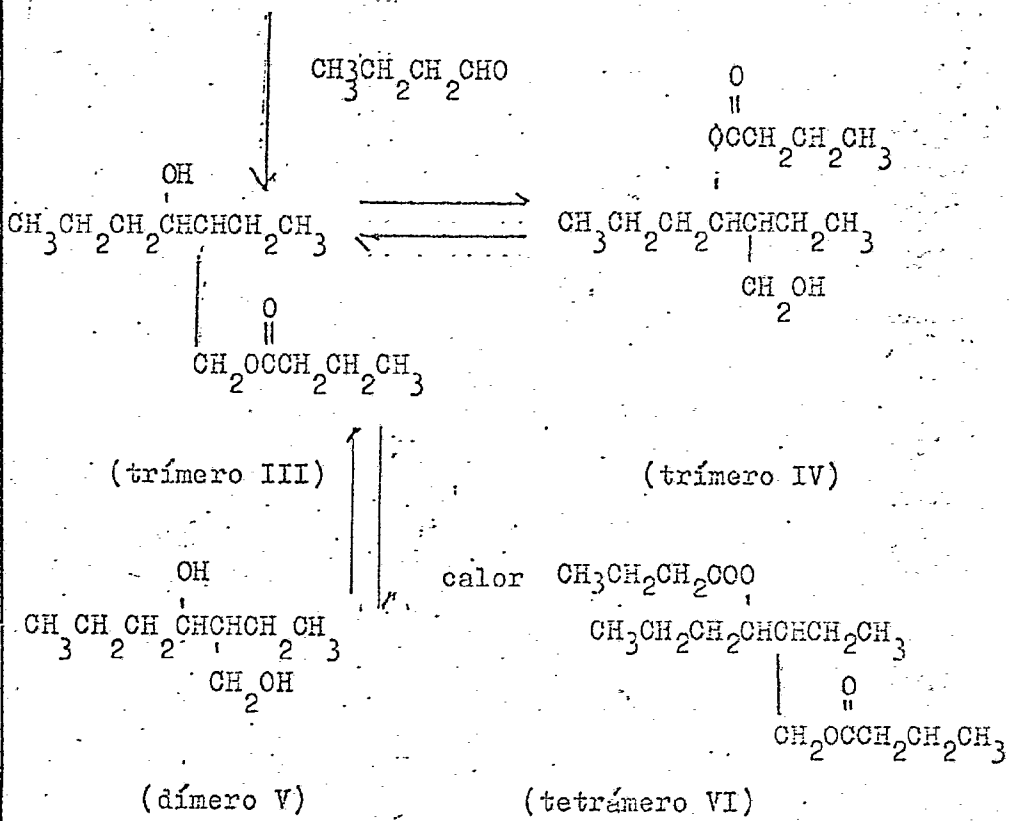
Es sabido que, bajo las condiciones de hidroformilación, algunos de los aldehídos producidos pueden condensarse para formar subproductos de condensación de aldehído de alto punto de ebullición, tales como dímeros o trímeros. La solicitud de patente estadounidense No. 556.270, presentada el 7 de marzo de 1975, que es continuación de la solicitud de patente estadounidense No. 887.370, presentada el 22 de diciembre de 1969, revela el uso de estos productos de condensación de aldehído líquidos de alto punto de ebullición como un solvente de reacción para el catalizador. En este procedimiento, la eliminación del solvente del catalizador, que puede causar pérdidas de catalizador, es innecesaria y, en efecto, un reciclado líquido que contiene los productos de condensación de aldehído de alto punto de ebullición solventes y catalizador, es alimentado a la zona de reacción desde una zona de recuperación de producto. Puede ser necesario extraer una pequeña corriente de purga para prevenir la acumulación de tales productos de condensación de aldehído y empobrecedores para la reacción en niveles de concentración excesivos.

Más específicamente, como se señaló en dicha solicitud de patente No. 556.270, parte del producto de aldehído está involucrado en diversas reacciones usando n-butiraldehído

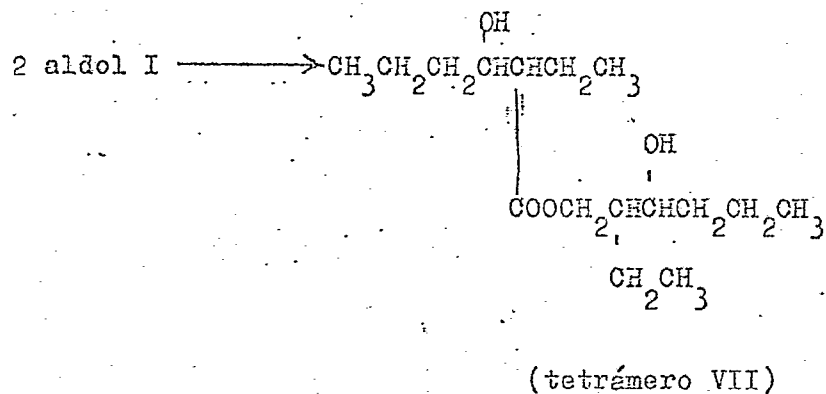
So como ilustración:



CHO
 Aldol (I) acroleína sustituida (II)

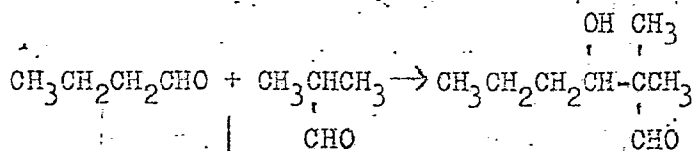


Además, aldol I puede sufrir la siguiente reacción:

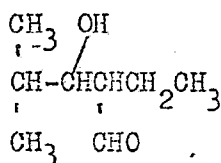


Los nombres entre paréntesis en las ecuaciones ilustradas precedentemente, aldol I, acroleína sustituida II, trímero III, trímero IV, dímero V, tetrámero VI, y tetrámero VII, solamente son por conveniencia. Aldol I está formado por una condensación de aldol; trímero III y tetrámero VII están formados por medio de reacciones de Tischenko; trímero IV por una reacción de transesterificación; dímero V y tetrámero VI por una reacción de dismutación. Los productos de condensación principales son trímero III, trímero IV y tetrámero VII, estando presentes cantidades menores de los demás productos. Tales productos de condensación, por lo tanto, contienen cantidades sustanciales de compuestos hidroxílicos según lo atestiguan, por ejemplo, los trímeros II y IV y el tetrámero VII.

Productos de condensación similares son producidos por autocondensación de iso-butiraldehído y una gama de compuestos adicional es formada por condensación de una molécula de butiraldehído normal con una molécula de iso-butiraldehído. Dado que una molécula de butiraldehído normal puede aldolizar por reacción con una molécula de iso-butiraldehído en dos formas diferentes para formar dos aldoles VIII y IX diferentes, se puede producir un total de cuatro aldoles posibles por reacciones de condensación de una mezcla de butiraldehídos normal/iso.



Aldol (VIII)



Aldol (IX)

El aldol I puede experimentar una ulterior condensación con isobutiraldehído para formar un trímero isomérico con trímero III y aldoles VIII y IX y el correspondiente aldol X producido por autocondensación de dos moléculas de isobutiraldehído puede sufrir ulteriores reacciones con butiraldehído normal o iso, para formar correspondientes trímeros isoméricos. Estos trímeros pueden reaccionar ulteriormente en forma análoga al trímero III de manera que se forma una mezcla compleja de productos de condensación.

La solicitud de patente estadounidense No. 674.823, presentada el 8 de abril de 1976, revela una reacción de formilación en fase líquida usando un catalizador complejo de rodio en donde los productos de reacción de aldehído y algunos de sus productos de condensación de más alto punto de ebullición son extraídos en forma de vapor del cuerpo lúuido (o solución) que contiene catalizador a la temperatura y presión

de la reacción. Los productos de reacción aldehídicos y los productos de condensación son condensados extrayéndolos del gas de desprendimiento del recipiente de reacción en una zona de recuperación del producto y 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 son reciclados a la zona de reacción. Además, reciclando gas desde la zona de recuperación del producto acoplado con materiales de partida de reposición hacia la zona de reacción en cantidades suficientes, es posible, con el uso de una olefina C_2 a C_5 como material de partida de alfa-olefina, lograr un equilibrio de masa en el cuerpo líquido en el reactor y con ello extraer de la zona de reacción a un régimen por lo menos igual que su régimen de formación, esencialmente todos los productos de condensación de punto de ebullición superior resultantes de la autocondensación del producto aldehído.

Más específicamente, de acuerdo con la última solicitud citada, se revela un procedimiento para la producción de un aldehído que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, que comprende hacer pasar una alfa-olefina que contiene de 2 a 5 átomos de carbono junto con hidrógeno y monóxido de carbono a temperatura y presión prescriptas a través de una zona de reacción que contiene el catalizador de complejo de rodio disuelto en un cuerpo líquido, extrayendo continuamente una fase de va-

por de la zona de reacción, haciendo pasar la fase de vapor hacia una zona de separación del producto, separando un producto que contiene aldehído líquido en la zona de separación del producto por condensación de los materiales de partida gaseosos no reaccionados, y reciclando los materiales de partida gaseosos no reaccionados desde la zona de separación del producto a la zona de reacción. Preferiblemente, los materiales de partida gaseosos no reaccionados más materiales de partida de reposición son reciclados a un régimen por lo menos igual al requerido para mantener un equilibrio de masa en la zona de reacción.

Es ya conocido en el arte anterior que los catalizadores de hidroformilación de rodio, tal como hidrido carbonil tris(trifenilfosfina)rodio, son desactivados por determinados empobrecedores extrínsecos que pueden estar presentes en cualquiera de los gases alimentados a la mezcla de reacción. Véase, por ejemplo, G. Falbe, "Carbon Monoxide in Organic Synthesis", Springer-Berlag, New York, 1970. Estos empobrecedores (X), denominados empobrecedores virulentos, se derivan de materiales tales como compuestos que contienen azufre (por ejemplo, H_2S , COS , etc.), compuestos que contienen halógeno (por ejemplo, HCl , etc.), compuestos que contienen ciano (por ejemplo, HCN , etc.), y lo similar, y pueden formar enlaces $Rh-X$ que no son quebrados bajo condiciones moderadas de hidroformilación. Si se extraen tales empobrecedores de los

materiales alimentados a la mezcla de reacción, hasta por debajo de 1 parte por millón (ppm), sería de esperar, por consiguiente, que no se produjera tal desactivación del catalizador. No obstante, se ha encontrado que esto no es así. Por ejemplo, cuando se usaron gases muy limpios (<1 ppm de empobrecedores extrínsecos) en la hidroformilación de propileno y se empleó la técnica de reciclado de gas explicada precedentemente, bajo las siguientes condiciones:

temperatura (°C)	100
presión parcial CO	2,53 kg/cm ² (36 psi) absoluta
Presión parcial H ₂	5,27 kg/cm ² (75 psi) absoluta
presión parcial olefina	2,81 kg/cm ² (40 psi) abs.
relación molar ligando/rodio	94

la actividad de catalizador disminuyó a un régimen del 3% por día (sobre la base de la actividad original del catalizador nuevo). Por consiguiente, parece que hasta la eliminación sustancialmente completa de empobrecedores extrínsecos no previene tal desactivación del catalizador, a lo cual denominaremos desactivación intrínseca del catalizador.

El arte anterior, dentro del conocimiento del solicitante, no propone una solución a este problema de la desactivación intrínseca de los catalizadores de hidroformilación de rodio, ni siquiera reconocen las razones de la misma.

La solicitud de patente japonesa No. Sho-49-85523 revela que en un procedimiento de hidroformilación de olefinas

usando un catalizador de rodio-fosfina terciaria, en el cual la solución que contiene el catalizador separada del producto de reacción es reciclada a la reacción y vuelta a usar, los subproductos y complejos de alto punto de ebullición que no tienen actividad catalítica o la tienen reducida formados por un cambio en la estructura del complejo de rodio-fosfina terciaria mismo y por la acción de impurezas tales como oxígeno, halógenos, azufre, etc., ^{que} contenían en pequeña medida, se acumulan gradualmente en la solución de catalizador. La patente afirma que a fin de llevar a cabo la reacción de hidroformilación continuamente y de manera estable, la actividad catalítica de la solución de catalizador reciclada es mantenida a un nivel constante alimentando catalizador nuevo a la solución reciclada y al mismo tiempo eliminando una parte de la solución de catalizador reciclada. Con este procedimiento, el rodio eliminado de la solución de catalizador debe ser recuperado debido al costo del rodio. Sin embargo, los procedimientos para recuperar el rodio de la solución son complicados y la reacción de hidroformilación resultante se vuelve económicamente desventajosa. Esta patente propone un procedimiento para la reactivación del catalizador inactivado por tratamiento de la solución de catalizador con dióxido de carbono.

W. Strohmeier y A. Kuhn, en Journal of Organometallic Chemistry, 110, 265-270 (1976), analizó la hidroformilación de 1-hexeno bajo condiciones moderadas (40°C, 1 atmósfe-

ra) usando $\text{HRhCO/P(C}_6\text{H}_5)_3/3$ como catalizador en ausencia de solvente, y observaron una desactivación del catalizador. Los efectos del agregado de $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ y la presión parcial de CO sobre la conversión son estudiados y se afirma que se obtiene una conversión óptima (a una relación de aldehído normal: iso de 99:1) con una relación $\text{H}_2\text{:CO}$ de 1:1 y con el agregado de $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$. Los autores no mencionan la causa de la desactivación ni proponen solución alguna.

G. Wilkinson y sus colegas observaron una desactivación del catalizador $\text{HRhCO/P(C}_6\text{H}_5)_3/3$ cuando se usó en la hidrogenación de alquenos (M Yagupsky y otros, Journal of the Chemical Society (A), 1970, páginas 937-941), y en efecto observaron que en un procedimiento de hidroformilación no se observó pérdida de actividad de este catalizador "aún después de muchos ciclos" (véase página 937), citando C. K. Brown y G. Wilkinson, Tetrahedron Letters, 1969, 1725.

La patente estadounidense No. 3.555.098 revela un procedimiento para evitar la desactivación de un catalizador de hidrocarbonilación por tratamiento de todo o una porción de un medio líquido de reacción reciclado con una solución acuosa. Se revela que este tratamiento extrae subproductos de ácido carboxílico (formados por oxidación de los aldehídos/alcoholes producidos) y previene la desactivación del medio de reacción.

El solicitante ha encontrado que la desactivación

intrínseca antes mencionada de los catalizadores de rodio bajo condiciones de hidroformilación es causada por la combinación de los efectos de la temperatura, las presiones parciales de monóxido de carbono e hidrógeno, y la relación molar ligando de fosfina:rodio. Se ha determinado además que esta desactivación produce material activo no catalítico. Sería conveniente minimizar o eliminar este problema de desactivación intrínseca a fin de lograr una operación comercial verdaderamente óptima; es decir, una reacción de hidroformilación catalizada por rodio que produzca el producto deseado en regímenes de conversión comercialmente atractivos a condiciones tales que el catalizador permanezca activo durante un período de tiempo prolongado.

La presente invención comprende un procedimiento de hidroformilación catalizado por rodio que comprende el control y la correlación de las condiciones de reacción para minimizar o eliminar sustancialmente la desactivación intrínseca del catalizador de complejo de rodio. La desactivación es minimizada o sustancialmente prevenida y se provee un catalizador de complejo de rodio estable mediante el control y la correlación cuidadosos de la combinación de por lo menos la presión parcial de monóxido de carbono, la temperatura y la relación molar ligando triorganofosforado:rodio catalíticamente activo. Generalmente, la operación a baja presión parcial de monóxido de carbono, baja temperatura y alta relación molar

de triorganofósforo libre:rodio catalíticamente activo inhibe la desactivación del catalizador de complejo de rodio. Correlacionando estos tres parámetros, que en combinación están relacionados con la estabilidad del catalizador, y por los cuales se puede pronosticar la estabilidad del catalizador, se puede minimizar o prevenir sustancialmente la desactivación intrínseca del catalizador de complejo de rodio.

En su sentido más amplio, la presente invención comprende un procedimiento de hidroformilación catalizada por rodio para producir aldehidos a partir de alfa-olefinas, que incluye los pasos de hacer reaccionar la olefina con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de complejo de rodio que consiste esencialmente en rodio formando complejo con monóxido de carbono y una triarilfosfina, bajo determinadas condiciones de reacción definidas, en la forma siguiente:

- (1) una temperatura de aproximadamente 90 a aproximadamente 130°C;
- (2) una presión de gas total de hidrógeno, monóxido de carbono y alfa-olefina inferior a aproximadamente 28,12 kg/cm² (400 psi) absoluta;
- (3) una presión parcial de monóxido de carbono inferior aproximadamente a 3,86 kg/cm² (55 psi) absoluta;
- (4) una presión parcial de hidrógeno inferior a aproximadamente 14,06 kg/cm² (200 psi) absoluta;
- (5) por lo menos aproximadamente 100 moles de tri-

triarilfosfina, como ligando, por cada mol de rodio metálico catalíticamente activo presente en el catalizador de complejo de rodio;

y correlacionar selectivamente la presión parcial de monóxido de carbono, la temperatura y la relación molar de triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo para limitar la desactivación del catalizador de complejo de rodio a una pérdida porcentual máxima predeterminada en actividad por día, sobre la base de la actividad inicial del catalizador libre. Se ha encontrado que la combinación de estos tres parámetros ejerce un efecto sinérgico sobre la estabilidad del catalizador. Por "rodio catalíticamente activo" se quiere significar el rodio metálico en el catalizador de complejo de rodio que no ha sido desactivado. La cantidad de rodio en la zona de reacción que es catalíticamente activa puede ser determinada en cualquier momento dado durante la reacción comparando el régimen de conversión al producto sobre la base de tal catalizador con el régimen de conversión obtenido usando catalizador nuevo.

La manera en la cual la presión parcial de monóxido de carbono, la temperatura y la relación molar de triarilfosfina:rodio catalíticamente activo debenser controladas y correlacionadas para así limitar la desactivación del catalizador es ilustrada de la siguiente manera.

Por ejemplo, para el ligando triarilfosfínico tri-

fenilfosfina, la relación específica entre estos tres parámetros y la estabilidad del catalizador es definida por la fórmula:

$$F = \frac{1000}{1 + e^Y}$$

en donde

F = factor de estabilidad

e = base log. Néper (o sea, 2,718281828)

y = $K_1 + K_2T + K_3P + K_4 (L/Rh)$

T = temperatura de reacción (°C)

P = presión parcial de CO (psia)

L/Rh = relación molar triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo

$$K_1 = -8,1126$$

$$K_2 = 0,07919$$

$$K_3 = 0,0278$$

$$K_4 = -0,01155$$

En la fórmula precedente, y en la práctica, para determinar el factor de estabilidad de un catalizador bajo condiciones reales de hidroformilación en presencia de una olefina, se debe emplear un factor de respuesta de olefina para obtener el factor de estabilidad real. A este respecto se ha encontrado que las olefinas generalmente acrecientan la estabilidad del catalizador. Esto será explicado con más detalle en adelante.

La relación precedente es sustancialmente igual para las demás triarilfosfinas, excepto en que las constantes K_1 , K_2 , K_3 y K_4 pueden ser diferentes. Quienes son expertos en el arte pueden determinar las constantes específicas para otras triarilfosfinas con una mínima cantidad de experimentación, como por ejemplo repitiendo los ejemplos 1 a 10 siguientes con otras triarilfosfinas.

Como se puede comprender haciendo referencia a la fórmula precedente, para condiciones dadas de temperatura de reacción, la presión parcial de monóxido de carbono y la relación molar triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo, el factor de estabilidad F puede ser determinado. El factor de estabilidad F exhibe una relación pronosticable con el régimen al cual el catalizador de complejo de rodio es desactivado bajo las condiciones de hidroformilación. Esta relación es ilustrada por la figura 1 de los dibujos que muestra la variación en el factor de estabilidad F para diferentes regímenes de pérdidas de actividad del catalizador para la triarilfosfina trifenilfosfina. Este dibujo indica que el régimen de pérdida de actividad disminuye en relación sustancialmente lineal con los valores en aumento del factor de estabilidad F. La determinación del régimen máximo permisible de pérdida de actividad del catalizador debe ser basado finalmente en gran medida sobre la economía del procedimiento, incluyendo predominantemente el costo del reemplazo del cataliza-

dor agotado o desactivado y también el valor de los productos etc. Con fines de explicación solamente, si se supone que el régimen de pérdida de actividad máximo aceptable del catalizador es de 0,75 por ciento por día, por la figura 1 se observa que el factor de estabilidad mínimo F correspondiente es de alrededor de 770. La ecuación precedente se puede emplear entonces para determinar las condiciones de reacción que proporcionarán este factor de estabilidad F mínimo necesario y, como resultado, este régimen máximo aceptable de pérdida de actividad del catalizador.

Dado que la ecuación precedente tiene tres variables, puede ser mejor comprendida haciendo referencia a las figuras 2, 3 y 4 de los dibujos que presentan el efecto sobre el factor de estabilidad F de la variación de dos de estas tres variables, manteniéndose constante a la otra. Más específicamente, las figuras 2, 3 y 4 ilustran el efecto de estas tres variables sobre el factor de estabilidad F para la olefina propileno, y para facilitar la descripción, se limitará la explicación siguiente al propileno como la olefina. Sin embargo, debe quedar entendido que existe una relación similar para las otras olefinas que podría ser ilustrada de modo similar al de las figuras 2, 3 y 4.

Haciendo referencia a la figura 2 los valores representados en ella fueron obtenidos calculando el factor de estabilidad F en la hidroformilación de propileno a una relación

molar de triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo constante de 170:1 (siendo la triarilfosfina específica la trifenilfosfina) y a temperaturas variables y presiones parciales de monóxido de carbono variables. Las líneas A, B y C son las áreas a lo largo de las cuales el factor de estabilidad F es de aproximadamente 500, 800 y 900, respectivamente. Como es evidente por la figura 2, el factor de estabilidad F es el más alto a presiones parciales de monóxido de carbono bajas y temperaturas bajas, a una relación molar fija de triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo.

La figura 3 ilustra la relación entre el factor de estabilidad F y temperaturas y relaciones molares de triarilfosfina:rodio catalíticamente activo variables (triarilfosfina = trifenilfosfina), con una presión parcial de monóxido de carbono de $1,75 \text{ kg/cm}^2$ (25 psi) absoluta para la hidroformilación de propileno. Las líneas A, B y C son las áreas a lo largo de las cuales el factor de estabilidad F es de aproximadamente 500, 800 y 900, respectivamente. Como es evidente por la figura 3, el factor de estabilidad F es el más elevado a bajas temperaturas y altas relaciones molares de triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo, a una presión parcial de monóxido de carbono fija.

La figura 4 ilustra la relación entre el factor de estabilidad F y las presiones parciales de monóxido de carbono y las relaciones molares de triarilfosfina libre:rodio

catalíticamente activo variables (triarilfosfina = trifenilfosfina), con una temperatura de reacción constante de 110°C para la hidroformilación de propileno. Las líneas A, B y C son las áreas a lo largo de las cuales el factor de estabilidad F es de aproximadamente 500, 800 y 900, respectivamente. Como es evidente por la figura 4, el factor de estabilidad F es el más elevado a elevadas relaciones molares triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo y bajas presiones de monóxido de carbono (parciales), a una temperatura fija.

Debe comprenderse que las figuras 2, 3 y 4 de los dibujos están destinadas a ser solamente representativas. Por ejemplo, con referencia a la figura 4, si fuera empleada una temperatura constante fija diferente, los valores trazados de factor de estabilidad F serían diferentes. Lo mismo es válido para las figuras 2 y 3 si se emplearan valores fijos diferentes de la relación molar triarilfosfina:rodio catalíticamente activo y presión parcial de monóxido de carbono. En efecto, cada una de las figuras 2, 3 y 4 representa un plano simple de la relación tridimensional que existe entre el factor de estabilidad F y las condiciones de temperatura, presión parcial de monóxido de carbono y relación molar de triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo, siendo por supuesto el plano igual que el plano del trazado tridimensional que intersecta al valor seleccionado de la variable fija en cada caso. Estas representaciones bidimensionales han si-

do presentadas para facilitar la descripción solamente.

En resumen, por lo tanto, las condiciones de temperatura, presión parcial de monóxido de carbono y relación molar triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo que son controladas y correlacionadas para obtener una desactivación de catalizador mínima son determinadas en la manera siguiente. La determinación del umbral es de un régimen máximo aceptable de pérdida de actividad de catalizador. Con este valor y usando, por ejemplo, la relación ilustrada por la figura 1, se puede determinar el factor de estabilidad mínimo F . La ecuación precedente es resuelta entonces para determinar los valores de las tres variables que son ajustados para obtener este factor de estabilidad mínimo F , y a este respecto, las representaciones tales como las figuras 2, 3 y 4 son útiles para determinar condiciones específicas que proveerán un catalizador estable.

Para los fines de la presente invención, se cree que un valor realista para el régimen de pérdida de actividad del catalizador de complejo de rodio, en una operación comercial, es de 0,5 por ciento por día, sobre la base de la actividad del catalizador nuevo. Por el término "actividad" se quiere significar, por ejemplo, la cantidad de producto producido, expresada como moles-gramo/litro-hora. Por supuesto, se puede emplear cualquier otra técnica convencional para de-

terminar la actividad relativa del catalizador en cualquier momento dado.

No obstante, de manera amplia, de acuerdo con la presente invención, la pérdida máxima de actividad del catalizador de complejo de rodio debe ser de 0,75 por ciento por día, y se logran resultados altamente ventajosos cuando el régimen máximo de pérdida de actividad del catalizador es de 0,3 por ciento por día, basándose ambos sobre la actividad del catalizador nuevo. No obstante, se debe comprender que en este sentido más amplio, la presente invención no se debe limitar a ningún régimen máximo de pérdida de actividad catalítica dado que esto dependería de muchos factores diferentes, como se señaló precedentemente. Más bien, la presente invención provee un mecanismo para obtener cualquier régimen máximo de pérdida de actividad del catalizador por el control y la correlación de las condiciones de la reacción de hidrformilación. Expresado a la recíproca, una vez que un régimen máximo aceptable de pérdida de actividad catalítica es determinado, la presente invención proporciona a quien sea experto en el arte los instrumentos para controlar y correlacionar las condiciones de la reacción necesarias para obtener la estabilidad del catalizador. Por lo tanto, los valores dados precedentemente para el régimen máximo de pérdida de actividad de catalizador no deben limitar el alcance de la presente invención, dado que se los provee para enseñar a quienes

son expertos en el arte la manera de poner en práctica la presente invención.

Como se señaló precedentemente, la presencia de la olefina en la reacción de hidroformilación acrecienta la estabilidad del catalizador; es decir, inhibe la desactivación causada por la combinación de monóxido de carbono, hidrógeno, temperatura y relación molar ligando/rodio. Se puede determinar el efecto de la olefina sobre el cálculo del factor de estabilidad. Por ejemplo, se ha encontrado que en la hidroformilación del propileno, las condiciones de reacción que proporcionarán estabilidad del catalizador a largo plazo (es decir, un bajo régimen de pérdida de actividad catalítica) dan un factor de estabilidad F , determinado por la figura 1 con el régimen observado de pérdida de actividad del catalizador, de aproximadamente 850. No obstante, usando estas condiciones y la fórmula precedente, se calcula un factor de estabilidad F de aproximadamente 850. Solamente es necesario entonces efectuar la modificación apropiada en la ecuación precedente para incluir el efecto del propileno sobre el factor de estabilidad. Se pueden obtener fácilmente datos similares para otras olefinas, y se pueden realizar las modificaciones necesarias en la fórmula precedente para determinar las condiciones reales de reacción que se deben emplear para obtener los beneficios de la presente invención; es decir, la estabilidad del catalizador a largo plazo.

Se considera que el procedimiento de la presente invención sea útil para la hidroformilación de alfa-olefinas con hasta 20 átomos de carbono. El procedimiento de la presente invención es particularmente útil para la hidroformilación de alfa-olefinas que tienen de 2 a 5 átomos de carbono, incluyendo etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno y lo similar, y por consiguiente esto constituye una modalidad preferida de realización. El procedimiento de la presente invención es especialmente útil para la hidroformilación de propileno para formar butiraldehidos con una elevada relación de normal a iso; es decir, el butiraldehido que predomina en el producto es el butiraldehido normal, y por consiguiente esto constituye actualmente la modalidad de realización de mayor preferencia. Las alfa-olefinas usadas en el procedimiento de la presente invención pueden ser de cadena recta o de cadena ramificada y pueden contener grupos o sustituyentes que no interfieran esencialmente en el curso de la reacción de hidroformilación.

El catalizador de complejo de rodio usado en el procedimiento de esta invención consiste esencialmente en rodio formando complejo con monóxido de carbono y un ligando triarilfosfina. La terminología "consiste esencialmente en" no quiere significar la exclusión, sino más bien la inclusión, de hidrógeno formando complejo con el rodio, además del monóxido de carbono y una triarilfosfina. No obstante, esta ex-

presión significa excluir otros materiales en cantidades que empobrecen o desactivan al catalizador. Son ligandos de triarilfosfina ilustrativos la trifenilfosfina, trinaftilfosfina, tritolilfosfina, tri(p-bifenil)fosfina, tri(p-metoxifenil)fosfina, p-N,N-dimetilaminofenil bis-fenilfosfina, y lo similar. El catalizador más conveniente no tiene halógeno ligado al rodio, tal como cloro y especial similares, y contiene hidrógeno, monóxido de carbono y triarilfosfina formando complejo con rodio metálico para producir un catalizador que normalmente es soluble en líquidos que se pueden usar como solvente en la reacción y que es estable bajo las condiciones de reacción determinadas y controladas de acuerdo con la presente invención. La trifenilfosfina es el ligando preferido, y como se señaló previamente, un exceso del ligando triarilfosfina está presente en el medio de reacción. Las relaciones molares más altas de triarilfosfina libre:rodio metálico catalíticamente activo favorecen la estabilidad del catalizador. Por triarilfosfina "libre" se quiere significar la triarilfosfina que no está ligada a, o forma complejo con, el átomo de rodio en el catalizador de complejo activo. La teoría de la manera en que tales ligandos forman complejo con el rodio se da en dicha patente estadounidense No. 3.527.809.

De acuerdo con la presente invención, la cantidad de triarilfosfina libre es suficiente en el medio de reacción para proporcionar una relación molar de triarilfosfina libre:

rodio catalíticamente activo de al menos 100. Se logran resultados ventajosos y preferidos cuando esta relación molar es de por lo menos 150. El límite superior de esta relación molar no parece ser particularmente crítico y sería determinado principalmente por consideraciones comerciales y económicas. Por supuesto, la cantidad de triarilfosfina libre depende del necesario factor de estabilidad F que a su vez está relacionado con la relación molar triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo por la ecuación precedente.

El catalizador de complejo de rodio puede ser formado por métodos conocidos en el arte. Por ejemplo, un sólido cristalino estable preformado de rodio hidridocarbonil-tris (trifenilfosfina), $\text{RhH}(\text{CO})\text{[P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{]}_3$, puede ser introducido en el medio de reacción. Este material se puede formar, por ejemplo, por un método revelado en Brown, y otros, Journal of the Chemical Society, 1970, páginas 2753-2764.

Alternativamente, se puede introducir un precursor de catalizador de rodio como por ejemplo Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, o $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ y lo similar en el medio de reacción. En una modalidad preferida de realización, se emplea rodio carbonil trifenilfosfina acetilacetato o rodio dicarbonil acetilacetato. En cualquiera de los casos, el catalizador de complejo de rodio activo es formado en el medio de reacción bajo las condiciones de hidroformilación.

La cantidad de catalizador presente en el medio de

reacción debe ser como mínimo aquella cantidad que es necesario para catalizar la hidroformilación de la alfa-olefina para formar los aldehídos producidos. Generalmente, la concentración del rodio en el medio de reacción puede estar comprendida entre aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 1200 ppm, preferiblemente alrededor de 50 ppm hasta aproximadamente 400 ppm, de rodio catalíticamente activo calculado como metal libre. El ligando de triarilfosfina está presente en cantidades suficientes para formar el complejo de catalizador y para proveer el número mínimo precedente de moles de triarilfosfina libre por cada mol de metal rodio catalíticamente activo. Por lo general, el ligando de triarilfosfina está presente en el medio de reacción en una cantidad de aproximadamente 0,5 por ciento a aproximadamente 30 por ciento ponderal sobre la base del peso del medio de reacción total, y en una cantidad suficiente para proveer el número deseado de moles de ligando de triarilfosfina libre por cada mol de rodio catalíticamente activo.

La cantidad de olefina alimentada a la mezcla de reacción depende de varios factores, tales como el tamaño del reactor, la temperatura de reacción, la presión total, la cantidad de catalizador, etc. En general, cuanto más alta es la concentración de olefina en el medio de reacción, generalmente será más baja la concentración del catalizador que se puede usar para lograr un régimen de conversión a productos

de aldehído dado a un tamaño dado de reactor. Puesto que las presiones parciales y la concentración están relacionadas, el uso de una presión parcial de olefina más elevada conduce a una mayor proporción de la olefina en la corriente de producto que sale de la mezcla de reacción. Además, dado que se puede formar cierta cantidad de hidrocarburo saturado por hidrogenación de la olefina, puede ser necesario purgar parte de la corriente gaseosa de producto a fin de eliminar este producto saturado antes de reciclar a la zona de reacción, y esto sería un origen de pérdida para la olefina no reaccionada contenida en la corriente gaseosa de producto. Por consiguiente, es necesario equilibrar el valor económico de la olefina perdida en tal corriente de purga contra las economías asociadas con una menor concentración de catalizador.

La temperatura de reacción, como se indicó precedentemente, pueden variar de aproximadamente 90° a aproximadamente 130°C, favoreciendo las temperaturas más bajas la estabilidad del catalizador. La temperatura particular empleada en la reacción dependerá, desde luego, del necesario factor de estabilidad F, dado que la temperatura está interrelacionada con la presión parcial de monóxido de carbono y la relación molar triarilfosfina libre:rodio catalíticamente activo. Generalmente, controlando la temperatura como se enseñó precedentemente, para obtener la estabilidad necesaria, dentro del margen de temperatura precedente, se pueden obtener las ventajas

de la presente invención. Se prefiere para el procedimiento de la invención operar a una temperatura de 90 a 120°C.

Una ventaja sustancial del procedimiento revelado en la patente estadounidense No. 3.527.809 es la baja presión total de hidrógeno y monóxido de carbono requerida para conducir la reacción de hidroformilación. El procedimiento de la presente invención funciona a una presión total de monóxido de carbono, hidrógeno y olefina inferior a 28,12 kg./cm² (400 psi) absoluta, preferiblemente menos de 24,6 kg/cm² (350 psi) absoluta. La presión total mínima no es particularmente crítica y está limitada predominantemente sólo por la cantidad de gases de reacción necesarios para obtener el régimen de reacción deseado.

Los gases de reposición alimentados al medio de reacción incluirían, generalmente, la olefina, monóxido de carbono e hidrógeno. Como se señaló precedentemente, los empobrecedores extrínsecos tales como el azufre y compuestos que contienen azufre, así como halógeno y compuestos que contienen halógeno, y lo similar, deben ser excluidos de los gases de reposición, puesto que es sabido que tales materiales empobrecen el catalizador y pueden desactivar con bastante rapidez al catalizador. Por consiguiente, conviene reducir la cantidad de tales empobrecedores en todos los gases alimentados a la reacción. Por supuesto, la cantidad de tales empobrecedores que se puede tolerar está determinada por el régi-

men máximo aceptable de pérdida de actividad del catalizador, explicado precedentemente. Si es posible permitir cierta pequeña cantidad de tales empobrecedores y aun así obtener un catalizador de estabilidad deseada, entonces pueden tolerarse dichas pequeñas cantidades. Generalmente es conveniente reducir las cantidades de tales empobrecedores en los gases de reposición hasta por debajo de una parte por millón. Esto se puede realizar por métodos conocidos en el arte.

La presión parcial de hidrógeno en la mezcla de reacción es una parte importante de la presente invención. Aunque no está reflejado de por sí en la fórmula establecida precedentemente, el efecto de la presión parcial de hidrógeno está incluido en la constante K_1 de la fórmula. El hidrógeno tiene cierto efecto sobre la desactivación del catalizador. Por consiguiente, de acuerdo con el procedimiento de la invención, la presión parcial de hidrógeno debe ser menor de aproximadamente $14,06 \text{ kg/cm}^2$ (200 psi) absoluta, y preferiblemente debe estar comprendida desde aproximadamente $4,21$ a aproximadamente $11,24 \text{ kg/cm}^2$ (60 a 160 psi) absoluta. Por supuesto, el valor particular será determinado según el necesario factor de estabilidad y la relación de la presión parcial de hidrógeno a la presión parcial de monóxido de carbono, según lo explicado más adelante.

La presión parcial del monóxido de carbono tiene un efecto significativo sobre la estabilidad del catalizador,

y generalmente debe ser menor de aproximadamente 3,86 kg/cm² (55 psi) absoluta. Desde luego, la presión parcial particular empleada dependerá del necesario factor de estabilidad. Por norma general, las presiones parciales de monóxido de carbono más bajas proveen catalizadores más estables. Se prefiere de acuerdo con el procedimiento de la presente invención que la presión parcial de monóxido de carbono sea de aproximadamente 0,14 kg/cm² a aproximadamente 1,4 kg/cm² (2 a 20 psi) absoluta. La presión parcial mínima de monóxido de carbono no es crítica puesto que está sólo limitada predominantemente por el régimen de reacción deseado y la posibilidad de que se produzca hidrogenación de la olefina.

En la patente No. 3.527.809 (estadounidense) se revela que la relación de isómero de aldehído normal a iso de los productos de aldehído disminuye según aumenta la presión parcial de monóxido de carbono en relación con la presión parcial de hidrógeno. De modo similar, en el procedimiento de la presente invención, la presión parcial de monóxido de carbono en relación con la presión parcial de hidrógeno tiene un efecto sobre la relación de isómeros de los aldehídos producidos. Por lo general, para obtener el isómero de aldehído normal más conveniente, la relación de las presiones parciales de hidrógeno:monóxido de carbono debe ser por lo menos de aproximadamente 2:1, preferiblemente por lo menos de alrededor de 8:1. Con la condición de que las presiones parciales del monóxido

de carbono y del hidrógeno sean controladas cada una dentro de los límites descritos precedentemente, no hay una relación máxima crítica de las presiones parciales hidrógeno:monóxido de carbono.

El tiempo de reacción, el período de permanencia de la olefina en la zona de reacción, generalmente es el tiempo que resulta suficiente para hidroformilar el enlace alfa-etilénico de la alfa-olefina. Por norma general, el período de permanencia en la zona de reacción puede variar desde alrededor de varios minutos a alrededor de varias horas en su duración y como es evidente, esta variable será influida, hasta cierto punto, por la temperatura de reacción, la elección de la alfa-olefina y el catalizador, la concentración de ligando libre, la presión total, la presión parcial ejercida por el monóxido de carbono y el hidrógeno, el régimen de conversión y otros factores. Por norma general, es conveniente lograr el régimen de conversión más elevado posible para la cantidad más baja de catalizador empleado. Desde luego, la determinación final de un régimen de conversión está influida por muchos factores que incluyen la economía del procedimiento. Como una ventaja sustancial de la presente invención se encuentra que la desactivación del catalizador es minimizada o sustancialmente prevenida a la vez que se obtienen regímenes de conversión excelentes durante períodos de tiempo prolongados.

Es preferible efectuar el procedimiento de la presente invención en una fase líquida en la zona de reacción que contenga el catalizador de complejo de rodio y, como solvente para el mismo, los productos de condensación de aldehído líquidos de superior punto de ebullición.

Por la expresión "productos de condensación de aldehído líquidos de superior punto de ebullición" tal como se emplea en la presente memoria se quiere significar la mezcla compleja de productos líquidos de alto punto de ebullición que resulta de las reacciones de condensación de algunos de los productos de aldehído del procedimiento de la presente invención, según lo ilustrado precedentemente. Tales productos de condensación se pueden preformar o producir in situ en el procedimiento presente. El catalizador de complejo de rodio es soluble en estos productos de condensación de aldehído líquidos de alto punto de ebullición a la vez que exhibe una excelente estabilidad durante períodos prolongados de hidroformilación continua. En una forma preferida del procedimiento de la invención los productos de condensación de aldehído líquido de superior punto de ebullición a ser usados como solventes son preformados antes de su introducción en la zona de reacción y el arranque del procedimiento. También se prefiere mantener los productos de condensación ilustrados por la acroleína II precedente, y sus isómeros, a bajas concentraciones en el medio de reacción, por ejemplo debajo de aproximadamente

5 por ciento ponderal y aun menos, sobre la base del peso total del medio de reacción.

Estos productos de condensación de aldehído líquidos de punto de ebullición más elevado, son descriptos con más detalle, y los métodos para la preparación de los mismos son descriptos con más detalle, en dicha solicitud de patente estadounidense No. 556.270, y se hace referencia a ésta para una descripción más detallada.

También es preferible, de acuerdo con el procedimiento de la invención, emplear la técnica de reciclado de gas descripta en dicha solicitud de patente estadounidense No. 674.823. Este procedimiento de reciclado de gas está descrito ampliamente en lo que antecede. Si se emplean los productos de condensación de aldehído líquidos de superior punto de ebullición como solvente, el cuerpo líquido en la zona de reacción comprenderá una mezcla homogénea que contiene el catalizador soluble, el ligando de triarilfosfina libre, el solvente, los aldehídos producidos y los reactivos, alfa-olefina, monóxido de carbono e hidrógeno.

La proporción relativa de cada producto de reacción en solución es controlada por la cantidad de gas que pasa a través de la solución. El aumento de esta cantidad hace disminuir la concentración de aldehído de equilibrio y aumenta el régimen de extracción de subproducto de la solución. Los subproductos incluyen los productos de condensación de alde-

hido líquidos de superior punto de ebullición. La disminución de la concentración de aldehído conduce a una reducción en el régimen de formación de los subproductos.

El doble efecto del aumento del régimen de extracción y la disminución del régimen de formación significa que el equilibrio de masa en los subproductos en el reactor es muy sensible a la cantidad de gas que pasa a través del cuerpo líquido. El ciclo del gas típicamente incluye las cantidades de reposición de hidrógeno, monóxido de carbono y alfa-olefina. No obstante, el factor de mayor significación es la cantidad de gas de reciclado devuelta al cuerpo líquido dado que esto determina el grado de reacción, la cantidad de producto formada y la cantidad de subproducto (en consecuencia) extraído.

El funcionamiento de la reacción de hidroformilación con un caudal dado de olefina y gas de síntesis (es decir, monóxido de carbono e hidrógeno) y con una cantidad total baja de reciclado gaseoso menor que un régimen de umbral crítico da por resultado una alta concentración de aldehído de equilibrio en solución y por consiguiente, altos regímenes de formación de subproductos.

El régimen de extracción de subproductos en el efluente en fase gaseosa de la zona de reacción (cuerpo líquido) bajo tales condiciones será bajo debido a que el bajo régimen de flujo del efluente en fase de vapor desde la zona de reac-

ción solamente puede dar por resultado un régimen relativamente bajo de arrastre de subproductos. El efecto neto es una acumulación de subproductos en la solución del cuerpo líquido que causa un aumento del volumen de la solución con la consiguiente pérdida de productividad del catalizador. Por consiguiente se debe efectuar una purga de la solución cuando el procedimiento de hidroformilación funciona bajo tales condiciones de bajo caudal gaseoso a fin de extraer subproductos y por consiguiente mantener un equilibrio de masa en la zona de reacción.

No obstante, si se aumenta el caudal de gas en toda la zona de reacción aumentando el régimen de reciclado de gas, el contenido de aldehído en la solución desciende, el régimen de formación de subproductos disminuye y se aumenta el régimen de extracción de subproductos en el efluente en fase de vapor desde la zona de reacción. El efecto neto de este cambio es el aumento de la proporción de subproductos extraídos con el efluente en fase de vapor de la zona de reacción.

Sin embargo, si el caudal de gas a través de la zona de reacción es aumentado por el incremento del régimen de reciclado de gas, el contenido de aldehído en la solución desciende, el régimen de formación de subproductos desciende y el régimen de remoción de subproductos en el efluente en fase de vapor desde la zona de reacción aumenta. El efecto ne-

to de este cambio es aumentar la proporción de los subproductos extraídos de la zona de reacción con el efluente en fase de vapor. El aumento del caudal de gas a través de la zona de reacción aun más por un aumento ulterior en el régimen de reciclado de gas conduce a una situación en la cual los subproductos son extraídos en el efluente en fase de vapor desde la zona de reacción al mismo régimen en que se forman, estableciendo así un equilibrio de masa en la zona de reacción. Este es el régimen de reciclado de gas umbral crítico que es el régimen de reciclado de gas mínimo preferido usado en el procedimiento de la invención. Si el procedimiento se hace funcionar con un régimen de reciclado de gas superior a este régimen de reciclado de gas umbral, el volumen del cuerpo líquido en la zona de reacción tenderá a disminuir y de este modo, a regímenes de reciclado de gas por sobre el régimen umbral, parte de la mezcla de subproductos de aldehído en bruto debe retornar a la zona de reacción desde la zona de separación del producto a fin de mantener constante el volumen de la fase líquida en la zona de reacción.

El caudal de reciclado de gas de umbral crítico se puede encontrar por un procedimiento de aproximaciones sucesivas para una olefina dada y un régimen de alimentación dado de gas de síntesis (la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno). La operación a tasas de reciclado por debajo de los regímenes de umbral crítico aumentará el volumen de la fase

líquida con el transcurso del tiempo. La operación al régimen umbral mantiene constante al volumen. La operación por sobre el régimen de umbral disminuye el volumen. El régimen de reciclado de gas umbral crítico puede ser calculado a partir de las presiones de vapor en la temperatura de reacción del aldehído o los aldehídos y de cada uno de los subproductos presentes.

Con el procedimiento funcionando a un régimen de reciclado de gas igual o mayor que el régimen umbral, los subproductos son extraídos en los vapores gaseosos removidos de la zona de reacción que contiene el cuerpo líquido al mismo régimen, o más rápidamente, con que se forman, y de este modo no se acumulan en la fase líquida en la zona de reacción. En tales circunstancias, es innecesario purgar el cuerpo líquido que contiene el catalizador de la zona de reacción a fin de extraer los subproductos.

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. Se puede extraer una corriente de purga de la corriente de reciclado de gas desde la zona de recuperación del producto a fin de eliminar propano y prevenir su acumulación dentro del sistema de reacción. Esta corriente de purga contendrá, además del propano no desecado, propileno no reaccionado, gases inertes introducidos en el material de

de alimentación y una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. La corriente de purga, si se lo desea, puede ser sometida a técnicas convencionales de separación de gas, por ejemplo técnicas criogénicas, a fin de recuperar el propileno, o se puede usar como combustible. La composición del gas de reciclado es principalmente hidrógeno y propileno. No obstante, si el monóxido de carbono no es consumido totalmente en la reacción, el exceso de monóxido de carbono también formará parte del gas de reciclado. Generalmente el gas de reciclado contiene alcano, aún con la purga antes del reciclado.

El reciclado de gas preferido se ilustra ulteriormente con referencia a la figura 5 de los dibujos adjuntos, que ilustra esquemáticamente un diagrama de operaciones apropiado para la práctica del procedimiento de reciclado preferido de la presente invención.

Haciendo referencia al dibujo, un reactor de acero inoxidable 1 está provisto de uno o más impulsores o hélices de disco 6 que contienen paletas montadas perpendicularmente y que se hacen girar por medio del eje 7, mediante un motor apropiado (no ilustrado). Ubicado debajo de la hélice 6 hay un burbujeador tubular circular 5 para alimentar la alfa-olefina, y el gas de síntesis más el gas de reciclado. El burbujeador 5 contiene una pluralidad de orificios de tamaño suficiente para proveer suficiente flujo de gas hacia el cuerpo líquido alrededor de la hélice 6 para proveer la cantidad de-

seada 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, para refrigeración interna, de serpentinas no ilustradas.

El efluente de producto vaporoso desde el reactor 1 es extraído por la cañería 10 hacia el separador 11 donde se hace pasar a través de una pastilla para remoción de partículas líquida y sólidas lla dentro del mismo para devolver algo de aldehído y producto de condensación y prevenir el arrastre potencial de catalizador. El efluente del reactor se hace pasar por la cañería 13 hacia un condensador 14 y luego por la cañería 15 hacia el depósito de retención 16 en el cual se pueden condensar el producto aldehído y cualquier subproducto desde los gases de desprendimiento (efluente). El aldehído y los subproductos condensados son extraídos del depósito de retención mediante la cañería 17. Los materiales gaseosos se hacen pasar por la cañería 18 al separador 19, que contiene una pastilla para remoción de partículas sólidas o líquidas y una cañería de reciclado 20. Los gases de reciclado son extraídos por la cañería 21 hacia la cañería 8 desde la cual se extrae una purga por la cañería 22 para controlar el contenido de hidrocarburo saturado y mantener la presión conveniente dentro del sistema. La proporción restante, que es la principal, de los gases, puede ser reciclada por la

la cañería 8 a la cañería 4 dentro de la cual se efectúan las alimentaciones de reposición por las cañerías 2 y 3. El total de reactivos combinados es alimentado al reactor 1. El compresor 26 auxilia para transportar los gases de reciclado.

Se puede agregar solución de catalizador nuevo al reactor 1 por la cañería 2. Por supuesto, el reactor simple 1 puede ser reemplazado por una pluralidad de reactores.

El producto de aldehído bruto de la cañería 17 puede ser tratado por destilación convencional para separar los diversos aldehídos y los productos de condensación. Una porción del producto bruto puede ser reciclada al reactor 1 por la cañería 23 y alimentada según se indica por la línea de rayas 25 a un punto por sobre la hélice 6 con el fin de mantener el nivel de líquido en el reactor 1 si ello es necesario.

Como se señaló precedentemente la modalidad de realización de mayor preferencia de la presente invención es la hidroformilación del propileno, como alfa-olefina. La estabilidad del catalizador de complejo de rodio es acrecentada por las técnicas de la invención, y en el caso del propileno, la reacción es controlada mediante el procedimiento de la presente invención dentro de las siguientes condiciones:

temperatura: aproximadamente 90 a aproximadamente 120°C.

presión de gas total de hidrógeno, monóxido de carbono

y propileno: menos de aproximadamente 24,6 kg/cm² (350 psi) absoluta,

presión parcial de monóxido de carbono: aproximadamente 0,14 a aproximadamente 1,4 kg/cm² (2 a 20 psi) absoluta,
presión parcial de hidrógeno: aproximadamente 4,2 a aproximadamente 11,24 kg/cm² (60 a 160 psi) absoluta,
triarilfosfina = trifenilfosfina
relación molar de trifenilfosfina libre:rodio catalíticamente activo: aproximadamente 150:1 a aproximadamente 300:1

En la hidroformilación de propileno de acuerdo con la invención, se ha encontrado, y por lo tanto es preferido, que las condiciones de la reacción sean controladas y correlacionadas dentro de estos márgenes de manera tal que el factor de estabilidad F calculado sea de por lo menos alrededor de 850 dado que esto proveerá el régimen menor de pérdida de actividad catalítica.

Ejemplos 1 a 33

Estos ejemplos ilustran el efecto de los gases reactivos, hidrógeno y monóxido de carbono, la temperatura y la relación molar triarilfosfina libre:rodio metálico sobre la desactivación de un catalizador de hidroformilación de rodio. El procedimiento que se siguió es el empleado en los ejemplos 1 a 19. Se agregó a aproximadamente 20 gramos de un solvente trímico de isobutiraldehído, Filmer 351 (marca registrada de Union Carbide) en un reactor de acero inoxidable a alta presión, una cantidad suficiente de un precursor de catalizador de rodio y trifenilfosfina para proporcionar las relaciones

molares trifenilfosfina libre:rodio metálico ilustradas en la tabla I siguiente. El reactor fue conectado a un múltiple de gas y calentado a la temperatura ilustrada en la tabla I. Luego se agregaron monóxido de carbono y el hidrógeno hasta las presiones parciales ilustradas en la tabla I, y se mantuvo la temperatura durante el tiempo indicado en la tabla I, después de lo cual se dejó enfriar la solución. La solución resultante fue luego expuesta a una mezcla equimolar de propileno, hidrógeno y monóxido de carbono a 100°C y se determinó el régimen (r_1) de formación de butiraldehído también para una solución de catalizador idéntica que no había sido expuesta a las condiciones de desactivación.

Los ejemplos 20 a 33 fueron realizados de manera similar, excepto porque se expuso un volumen mayor de la solución a las condiciones de desactivación y se tomaron alícuotas periódicamente durante este tiempo y se probaron respecto a su actividad de la misma manera.

Los resultados se ilustran en la tabla I siguiente:

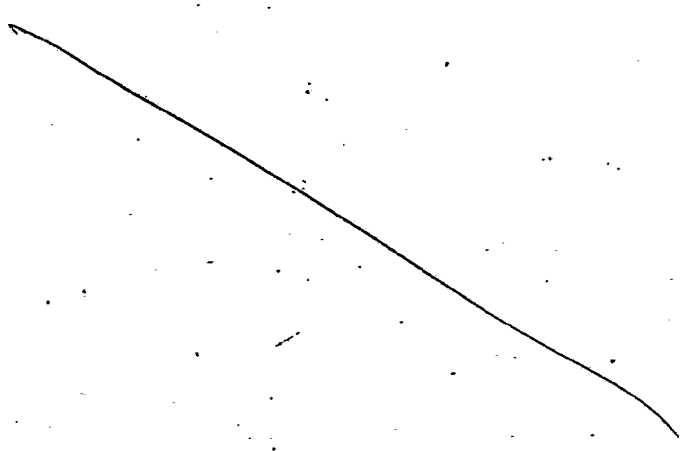


TABLA I

Condiciones de dosactivación

Ejem plo	Tiempo (horas)	Temp. (°C)	Presión Parcial absoluta		H ₂ (kg/cm ²)	TPP/Rh (l)	Actividad (2) Observada (%)
			(psi)	(kg/cm ²)			
1	48	130	40	2,8	11,2	25	2
2	4	130	40	2,8	11,2	36	14
3	24	110	40	2,8	11,2	8	11
4	20	100	40	2,8	11,2	78	55
5	24	100	20	1,4	11,2	78	61
6	10	90	10	0,7	5,6	25	87
7	10	120	10	0,7	5,6	25	33
8	30	90	10	0,7	11,2	100	79
9	30	120	35	2,4	4,9	100	19
10	30	90	55	3,8	5,6	25	42
11	20	100	-----	N ₂	-----	78	98
12	4	130	-----	N ₂	-----	78	90
13	4	130	0	0	2,8	78	47
14	4	130	0	0	2,8	78	51
15	24	130	0	0	11,2	78	24

TABLA I (continuación)

Condiciones de desactivación

Presión Parcial absoluta

H₂

Ejemplo	Tiempo (horas)	Temp. (°C)	Presión Parcial absoluta		TPF/Rh (1)	Actividad (2)		
			CO (psi) (kg/cm ²)	H ₂ (psi) (kg/cm ²)				
16	24	100	55	3,8	0	0	78	58
17	20	100	55	3,8	0	0	78	73
18	22	100	40	2,8	0 (3)	0	78	mayor de 100
19	20	100	50	3,5	0 (4)	0	78	mayor de 100
20	4	115	42,5	2,98	42,5	2,98	79	47
21	24	115	42,5	2,98	42,5	2,98	79	15
22	4	115	42,5	2,98	42,5	2,98	131	86
23	24	115	42,5	2,98	42,5	2,98	131	22
24	4	115	42,5	2,98	42,5	2,98	157	71
25	24	115	42,5	2,98	42,5	2,98	157	42
26	4	115	50	3,5	25	1,7	79	59
27	6	115	50	3,5	25	1,7	79	47
28	4	115	25	1,7	50	3,5	79	70
29	6	115	25	1,7	50	3,5	79	50
30	4	115	50	3,5	0	0	79	35

TABLA I (continuación)

Condiciones de desactivación

<u>Ejemplo</u>	<u>tiempo (horas)</u>	<u>Temp. (°C)</u>	<u>Presión Parcial absoluta</u>			<u>Actividad Observada (%)</u>
			<u>CO (psi)</u>	<u>H₂ (psi)</u>	<u>TPP/Rh (1)</u>	
31	6	115	50	0	79	50
32	2	115	0	50	79	80
33	6	115	0	50	79	75

(1) TPP/Rh = relación molar trifenilfosfina libre: rodio metálico

(2) Actividad observada = $(r_1 / r_2) \times 100$

(3) y (4) = propileno presente en cantidad suficiente para dar una presión parcial de 3,8 y 1,0 kg/cm² (55 y 15 psi) absoluta respectivamente.

Si bien ninguno de los ejemplos 1 a 33 ilustra un procedimiento de hidroformilación de acuerdo con la presente invención, puesto que uno o más de los gases reactivos (olefina, hidrógeno o monóxido de carbono) no están presentes, los datos de la tabla I indican que las presiones parciales más bajas de monóxido de carbono (comparar ejemplos 26 y 28), temperaturas inferiores (comparar ejemplos 6 y 7) y relaciones molares más altas de triarilfosfina:rodio metálico (comparar ejemplos 20 y 22) favorecen la estabilidad del catalizador (indicándose los catalizadores más estables en la tabla por los valores más altos de actividad observados). Los ejemplos 18 y 19 ilustran el efecto de la presencia de olefina sobre la estabilidad del catalizador.

Ejemplos 34-38

La siguiente tabla II indica el régimen de pérdida de actividad para un catalizador de hidroformilación de rodio bajo condiciones de hidroformilación. El factor de estabilidad ilustrado en la tabla se calculó usando la fórmula dada precedentemente y las condiciones indicadas de los ejemplos respectivos. Se determinó la pérdida de actividad midiendo el régimen de producción del aldehído en moles-gramo/litro-hora a un tiempo dado y comparando el valor medido contra el régimen de producción de aldehído para el catalizador nuevo. Las condiciones de reacción se dan en la tabla II.

TABLA II

Ejemplo	Temp. (°C)	Presión parcial absoluta			Alfa-olefina	Presión parcial alfa-olefina absoluta (psi) (kg/cm ²)	TPP/Ra (l)	Factor de estabilidad	Actividad peróxida (% diario)	
		CO (psi) (kg/cm ²)	H ₂ (psi) (kg/cm ²)	etileno propileno "						
34	110	91,2	6,41	4,36	etileno	6,6	0,46	1300	990	0,2
35	100	22	1,5	5,2	propileno	35	2,4	94	660	1,6
36	100	36	2,5	5,2	"	40	2,8	94	570	3,0
37	100	23	1,5	6,3	"	36	2,5	105	680	2,0
38	105	19	1,3	6,3	"	49	3,4	105	620	2,7
39	90	10,6	0,74	5,9	"	35	2,4	100	860	0,2
40	100	10,6	0,74	5,9	"	35	2,4	100	740	1,0
41	110	8	0,5	7,4	"	33	2,3	97	570	2,3
42	105	7,5	5,2	7,7	"	45	3,1	200	860	0,2
43	110	7,5	5,2	7,7	"	35	2,4	200	820	0,3
44	115	10	0,7	7,7	"	35	2,4	200	660	1,0
45	120	7,5	5,2	7,7	"	39	2,7	200	670	2,0
46(2)	105	7,5	5,2	8,7	"	40	2,8	200	870	0,1
47	120	11	0,77	5,2	"	35	2,4	200	640	28
48(3)	120	11	0,77	5,2	"	35	2,4	200	640	99

TABLA II (Continuación)

Nota:

- (1) TPP/Rh = igual que en la Tabla I
- (2) gas de síntesis (H + CO) contenido 6 ppm H₂S y 5 ppm COS
- (3) gas de síntesis contenido 24 ppm H₂S y 42,8 ppm COS.

Los ejemplos 35 a 46 se hallan dentro del alcance de la presente invención e ilustran la relación entre las condiciones de reacción, el factor de estabilidad F y la estabilidad del catalizador. El ejemplo 34 ilustra el hecho de que la olefina etileno tiene más efecto estabilizante del catalizador que el propileno. En el ejemplo 34, la presión parcial de monóxido de carbono es más elevada que en la presente invención pero se obtiene un catalizador estable debido a la relación de fosfina/rodio muy elevada que se empleó, y también debido al hecho de que el etileno acrecienta la estabilidad de los catalizadores más que otras olefinas. Los ejemplos 47 y 48 no se considera que estén dentro de la presente invención debido a la presencia en el gas de síntesis de impurezas de azufre.

Ejemplos 49-52

Estos ejemplos indican la desactivación de catalizadores de hidroformilación de rodio expresados en términos del cambio en el régimen de hidroformilación con respecto al tiempo. El valor del número de ciclos integrados (ICOW) dado en la tabla III es definido como el número de moles de aldehído formados por cada mol de metal rodio en el catalizador y es una medida abstracta de la vida útil del catalizador. Las condiciones y resultados se ilustran en la tabla III siguiente. Los ejemplos 49, 50 y 52 ilustran el procedimiento de la presente invención en tanto y en cuanto ilustran el efecto de di-

ferentes olefinas sobre la estabilidad del catalizador. El ejemplo 51 emplea una olefina interna que no está destinada a hallarse dentro del alcance de la presente invención.

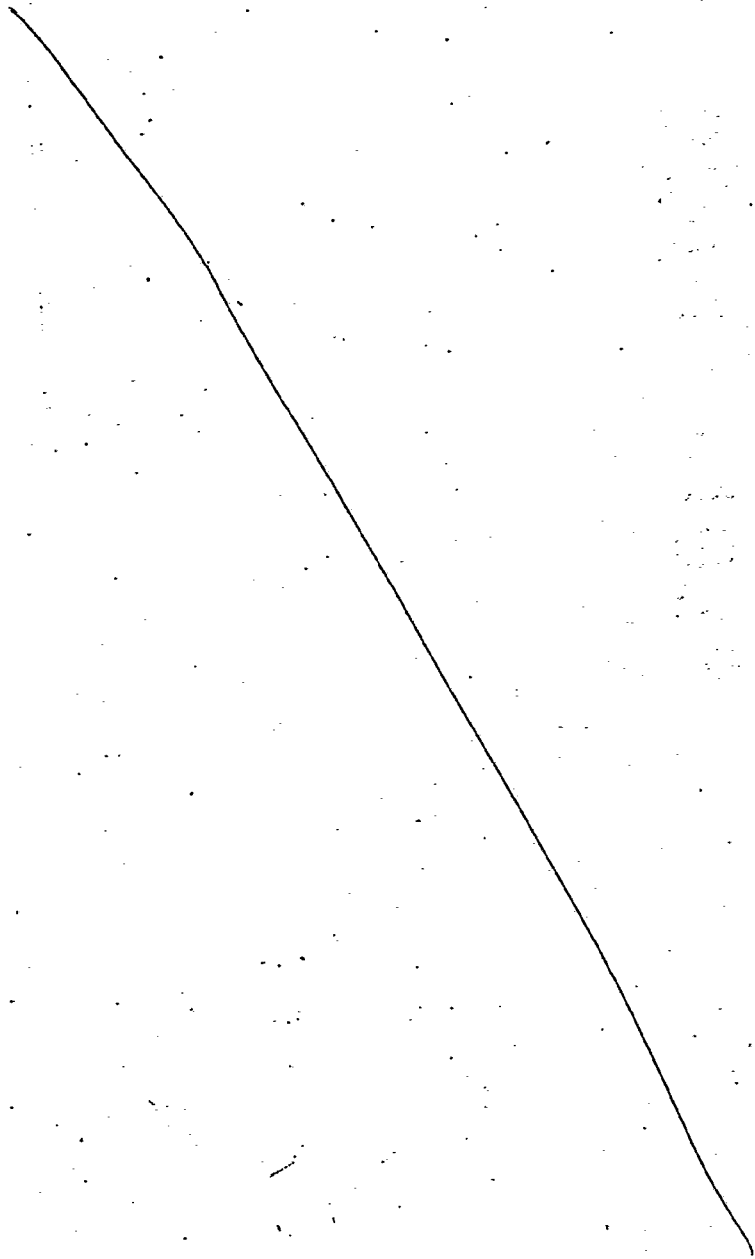


TABLA III

Ejem- plo	Presión parcial absoluta		olefina	Presión parcial olefina absoluta (psi)(kg/cm ²)	TPP/Rh (1)	ITON (2)	Activi- dad % (3)				
	Temp. (°C)	CO (psi)(kg/cm ²)						H ₂ (psi)(kg/cm ²)			
49	80	29	2,0	26	1,8	propileno	17	1,19	15	3,5 x 10 ²	37
50	80	29	2,0	26	1,8	etileno	17	1,19	15	3,4 x 10 ³	77,5
51	120	62	4,3	77	5,4	2-buteno	68	4,78	6	7,2 x 10 ²	5
52	110	20	1,4	71	4,9	1-buteno	40	2,81	12	1,1 x 10 ³	58

(1) TPP/Rh = igual que en la tabla I

(2) ITON = número de ciclos de utilización integrado

(3) % de actividad = régimen al final de reacción compa-
rado con régimen al comienzo de reacción.

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

1ª.- Un procedimiento continuo para hidroformilar propileno para producir butiraldehidos, que incluye los pasos de: establecer un cuerpo líquido de una mezcla homogénea que contiene propileno, hidrógeno, monóxido de carbono, dichos productos de butiraldehido, productos de condensación líquidos de alto punto de ebullición de dichos butiraldehidos, un catalizador de complejo de rodio soluble que consiste esencialmente en rodio formando complejo con monóxido de carbono y trifenilfosfina, y trifenilfosfina libre; alimentar al cuerpo líquido una corriente de reciclado gaseosa que contiene por lo menos hidrógeno y propileno no reaccionado; alimentar cantidades de reposición de monóxido de carbono, hidrógeno y propileno al cuerpo líquido; extraer de dicho cuerpo líquido una mezcla en fase de vapor que comprende propileno no reaccionado, hidrógeno, productos de butiraldehido vaporizados y productos de condensación de alto punto de ebullición vaporizados de dichos butiraldehidos; y

10

15

20

recuperar dichos productos de butiraldehído y dichos productos de condensación de butiraldehído de dicha mezcla en fase de vapor y formar dicha corriente de reciclado gaseosa; caracterizado porque comprende hacer funcionar dicho procedimiento a una temperatura de aproximadamente 90 a aproximadamente 120°C, una presión parcial de monóxido de carbono de aproximadamente 0,14 a aproximadamente 1,4 kilogramos por centímetro cuadrado (2 a 20 psi) absoluta, una presión parcial de hidrógeno de aproximadamente 4,2 a aproximadamente 11,24 kilogramos por centímetro cuadrado (60 a 160 psi) absoluta, una presión de gas total de hidrógeno, monóxido de carbono y propileno inferior a aproximadamente 24,6 kilogramos por centímetro cuadrado (350 psi) absoluta, y aproximadamente 150 a aproximadamente 300 moles de trifenílfosfina libre por cada mol de rodio metálico catalíticamente activo; y minimizar o prevenir sustancialmente la desactivación de dicho catalizador de complejo de rodio hasta un régimen máximo determinado de pérdida de actividad controlando y correlacionando la presión parcial de monóxido de carbono, la temperatura y la relación molar trifenílfosfina libre:rodio metálico catalíticamente activo dentro de dichos valores para proporcionar el mínimo factor de estabilidad F necesario para dar esencialmente el mínimo régimen de pérdida de actividad de acuerdo con la figura 1 de los dibujos; definiéndose dicho factor de estabilidad F por

la ecuación:

$$F = \frac{1000}{1 + e^y}$$

5 en donde $y = K_1 + K_2T + K_3P + K_4(L/Rh)$, en donde $K_1 = -8,1126$,
 $K_2 = 0,07919$, $T =$ temperatura de reacción ($^{\circ}C$), $K_3 = 0,0278$,
 $P =$ presión parcial de monóxido de carbono (psia), $K_4 =$
10 $= -0,01155$, y $(L/Rh) =$ relación molar trifenilfosfina li-
bre: rodio metálico catalíticamente activo.

15 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, caracterizado porque los productos de condensa-
ción son extraídos de dicho cuerpo líquido en dicha mezcla
en fase de vapor a un régimen que es sustancialmente igual
al régimen de su formación en dicho cuerpo líquido por lo
cual el tamaño de dicho cuerpo líquido se mantiene sustan-
cialmente constante.

3ª.- Un procedimiento continuo para hidroformilar
propileno.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 29. NOV. 1978

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder

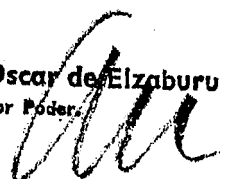
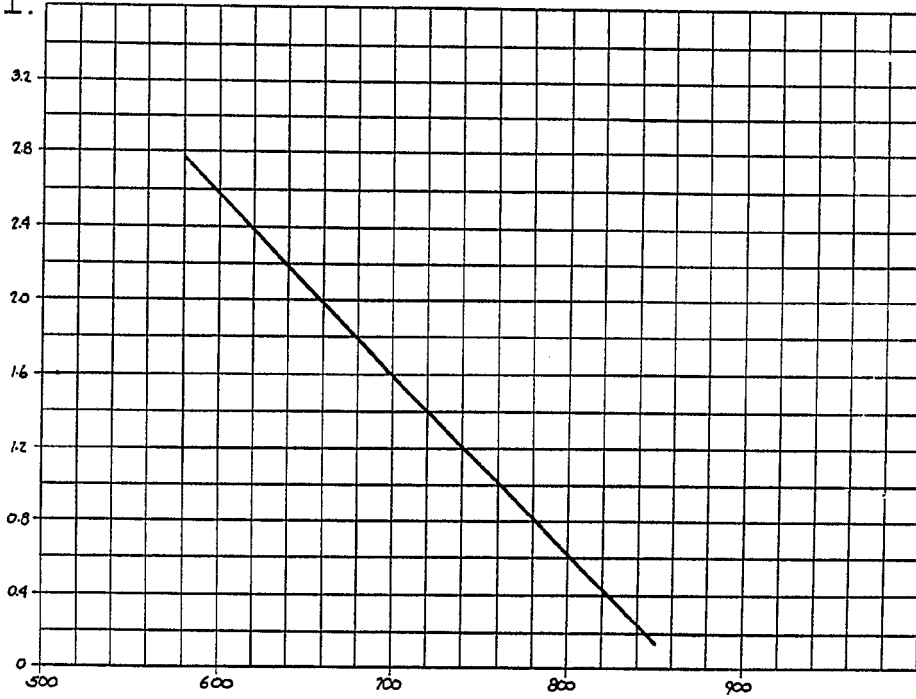


Fig. 1.



Oscar de Elvira
for [unclear]

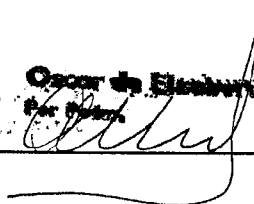


Fig. 2.

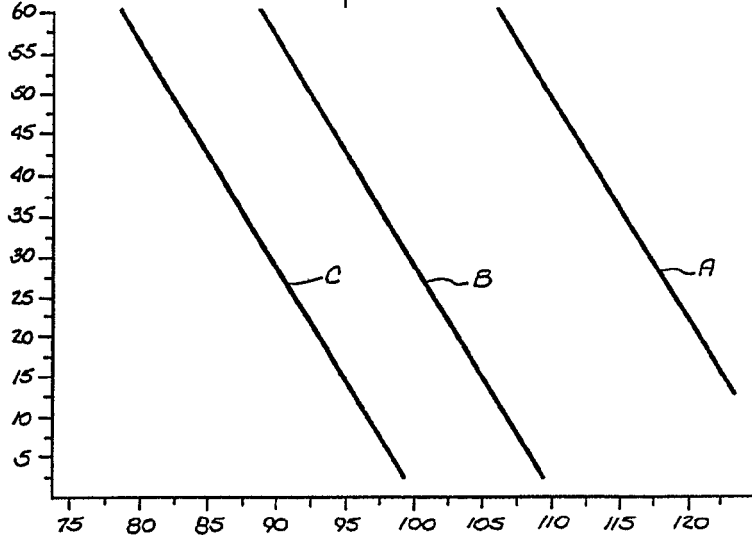
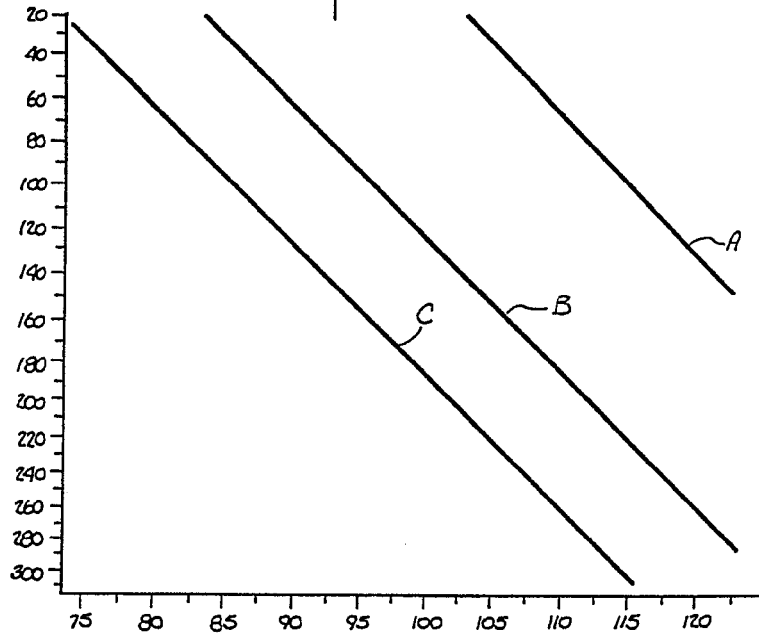


Fig. 3.



Copyright © 1964
Union Carbide Corporation

Fig. 4.

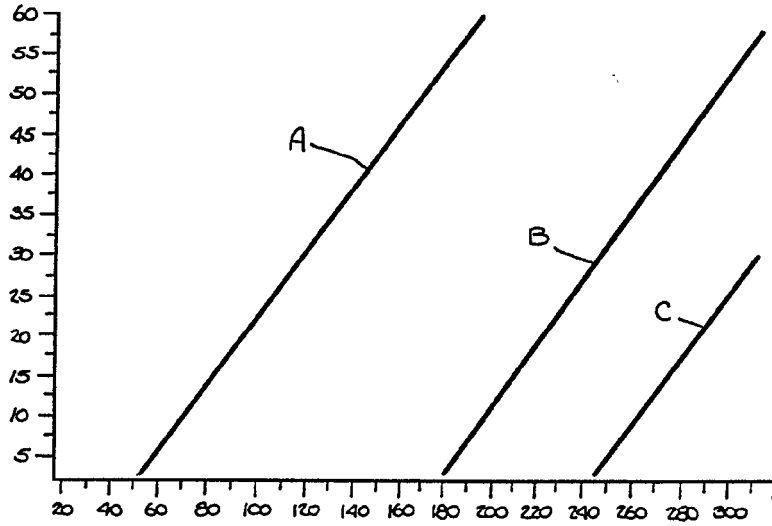
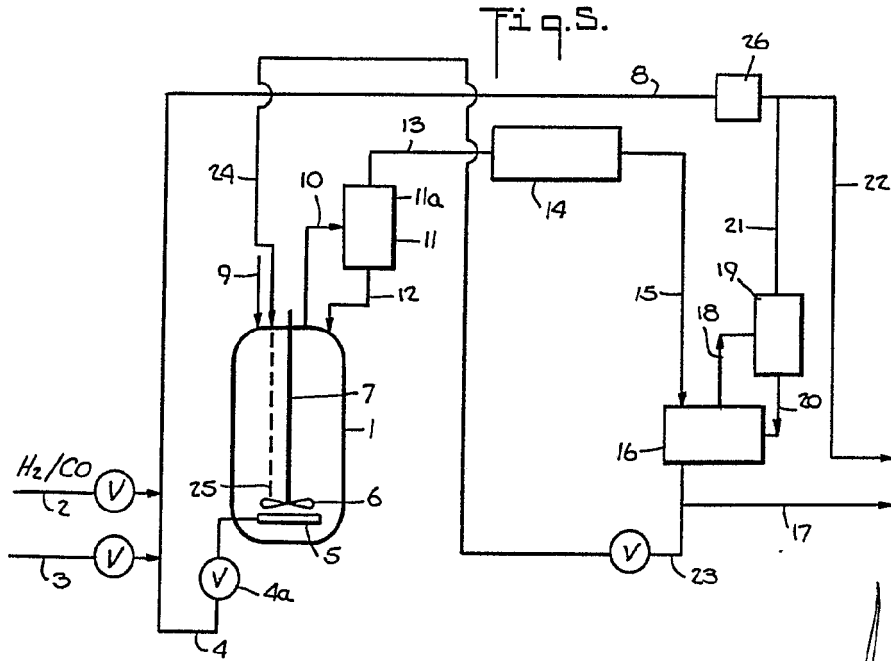


Fig. 5.



Original Invention
 For Patent

[Handwritten Signature]