



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013026704-6 B1



(22) Data do Depósito: 13/04/2012

(45) Data de Concessão: 20/10/2020

(54) Título: MÉTODO DE PREPARAR UMA SOLUÇÃO DE CATALISADOR DE HIDROFORMILAÇÃO PARA ARMAZENAGEM

(51) Int.Cl.: B01J 31/02; B01J 31/18; C07F 9/572.

(52) CPC: B01J 31/0255; B01J 31/185; B01J 31/186; C07F 9/572; C07F 9/5728.

(30) Prioridade Unionista: 18/04/2011 US 61/476,593.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): THOMAS C. EISENSCHMID; MICHAEL C. BECKER; DONALD L. CAMPBELL; MICHAEL A. BRAMMER; GLENN A. MILLER; EDWARD ADRIAN LORD; JENS RUDOLPH; HANS-RÜDIGER REEH.

(86) Pedido PCT: PCT US2012033528 de 13/04/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/145241 de 26/10/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/10/2013

(57) Resumo: MÉTODO DE PREPARAR UMA SOLUÇÃO DE CATALISADOR DE HIDROFORMILAÇÃO PARA ARMAZENAGEM. Uma solução de catalisador usada em um processo de hidroformilação é preparada para armazenagem primeiro por redução de sua concentração de ácido e/ou de seu teor de água, e então por armazenagem da solução sob uma atmosfera de gás de síntese e/ou de um gás inerte. Alternativamente, ou em adição, a solução de catalisador pode ser armazenada em um tampão aquoso compreendendo materiais que neutralizarão e/ou absorverão as espécies ácidas dentro da solução de catalisador.

“MÉTODO DE PREPARAR UMA SOLUÇÃO DE CATALISADOR DE HIDROFORMILAÇÃO PARA ARMAZENAGEM”

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se aos processos de hidroformilação. Em um aspecto, a invenção refere-se aos processos de hidroformilação que usam catalisadores à base de bifosfito de metal de transição enquanto que em outro aspecto, a invenção refere-se à paralisação de tais processos. Em ainda outro aspecto, a invenção refere-se à armazenagem e à estabilização do catalisador durante tais paralisações.

2. Descrição da técnica relacionada

[002] Os processos de hidroformilação comerciais precisam ser periodicamente paralisados para atividades como manutenção, inspeção, ou, algumas vezes, quando matéria-prima insuficiente está disponível ou a demanda por produtos está diminuindo. Durante estes períodos de paralisação, a solução de catalisador precisa ser armazenada quer em uma parte do, ou em todo o equipamento de processo, quer em um ou mais recipientes externos ao equipamento de processo. Um problema específico encontrado durante tais paralisações é que o catalisador, um metal de transição, tipicamente ródio, em combinação com um ou mais ligantes de bifosfito precisa ser armazenado e estabilizado contra desativação. Os ligantes de bifosfito são caros, e podem ser decompostos no decorrer do tempo se não forem apropriadamente armazenados. Isto, obviamente, pode ocasionar a perda de atividade do catalisador e, sob certas circunstâncias, até mesmo resultar em alguma precipitação do metal. Entretanto, certas prevenções realizadas antes da e durante a armazenagem, de tais soluções de catalisador podem reduzir a decomposição dos ligantes de bifosfito.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[003] Em uma modalidade da invenção, a concentração de ácido,

particularmente os ácidos de fósforo e aldeídos, na solução de catalisador é primeiro reduzida, neutralizada ou removida, e então a solução de catalisador é armazenada em uma atmosfera de gás de síntese. A concentração do ácido pode ser reduzida por qualquer método adequado, por exemplo, extração, adição de base, etc., e após a armazenagem a solução de catalisador pode de novo ser tratada para reduzir a concentração de ácido antes de reiniciar o processo.

[004] Em uma modalidade da invenção, a concentração de ácido, particularmente dos ácidos aldeído-fosfônico e de fósforo, na solução de catalisador, é primeiro reduzida, neutralizada ou removida, e então a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de gás inerte, por exemplo, nitrogênio, metano, etc. Este método é particularmente útil naquelas situações nas quais uma quantidade adequada de gás de síntese não está disponível por causa de alguma razão específica, por exemplo, em uma paralisação não programada devido a uma desordem no reator.

[005] Em uma modalidade da invenção, a solução de catalisador é armazenada com materiais presentes para quer neutralizar quer absorver espécies ácidas, em particular ácidos de fósforo e aldeídos, que quer estão presentes na solução de catalisador antes da armazenagem, quer são formados na solução de catalisador durante a armazenagem. Em uma modalidade a solução de catalisador é armazenada com uma camada separada de tampão aquoso. Em uma modalidade a solução de catalisador é armazenada com uma base capaz de neutralizar ácidos sem decompor o ligante à base de bifosfito. Tão logo é armazenada com materiais presentes para quer neutralizar quer absorver espécies ácidas, a solução de catalisador é coberta com uma atmosfera de gás de síntese, ou, se gás de síntese não estiver disponível, então com uma atmosfera de um gás inerte. No momento no qual a solução de catalisador é removida da armazenagem para uso em um processo de hidroformilação, o meio de neutralização ou absorção pode ser removido, por

exemplo, por separação de fases, precipitação ou destilação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA MODALIDADE PREFERIDA

Definições

[006] Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos referem-se à Tabela Periódica dos Elementos publicada e protegida pelos direitos autorais de CRC Press, Inc., 2003. Também, quaisquer referências a um Grupo ou aos Grupos deve ser ao Grupo ou aos Grupos mostrado(s) nesta Tabela Periódica usando o sistema da IUPAC para a numeração de grupos. Salvo indicação em contrário, implícito a partir do contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e percentagens são baseadas em peso e todos os métodos de teste são da época da data de depósito desta revelação. Para os propósitos da prática de patente dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente ou publicação de patente referida(o) são incorporados à título de referência em suas totalidades (ou sua versão norte-americana equivalente é deste modo incorporada a título de referência) especialmente com referência à revelação de técnicas de síntese, definições (na extensão não inconsistente com quaisquer definições especificamente fornecidas nesta revelação), e conhecimento geral na técnica.

[007] Todas as percentagens, quantidades ou medições preferidas, faixas e pontos finais são inclusivos, isto é, “até 10” inclui 10. “Pelo menos” é equivalente a “maior do que ou igual a”, e “no máximo” é, por conseguinte, equivalente “a menor do que ou igual a”. Os números são aproximados a não ser que sejam especificados de outra maneira. As faixas de um parâmetro descritas como “pelo menos”, “maior do que”, “maior do que ou igual a” ou similarmente, a um parâmetro descrito como “no máximo”, “até”, “menor do que”, “menor do que ou igual a” ou similarmente são faixas preferidas independentemente do grau relativo de preferência indicado para cada parâmetro. Dessa forma uma faixa que tem um limite inferior vantajoso combinado com um limite superior mais preferido é preferida para a prática

desta invenção. O termo “vantajoso” é usado para denotar um grau de preferência maior do que o exigido, mas menor do que é denotado pelo termo “preferencialmente”. Faixas numéricas são fornecidas dentro desta revelação para, dentre outras coisas, a quantidade relativa de reagentes e condições de processo.

Processo de hidroformilação

[008] O processo de hidroformilação, seus reagentes, suas condições e seu equipamento, são bem conhecidos e descritos em, dentre outras referências, Patente US n°s 4.169.861, 5.741.945, 6.153.800 e 7.615.645, EP 0590613 A2 e WO 2008/115740 A1. Tipicamente, um composto olefinicamente insaturado, por exemplo, propileno, é alimentado com gás de síntese, isto é, monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), juntamente com um catalisador de três componentes compreendendo um metal de transição, preferencialmente ródio, e um ligante à base de organofósforo, preferencialmente um organobifosfito, e um solvente adequado, o contato conduzido em condições de hidroformilação para dentro de um sistema de reatores múltiplos acoplados em série, isto é, a saída do primeiro reator é alimentada como entrada à zona de reação subsequente. As técnicas de processamento podem corresponder a qualquer uma das técnicas de processamento conhecidas utilizadas em processos de hidroformilação convencionais. Por exemplo, os processos podem ser conduzidos nos estados quer líquido quer gasoso em um modo contínuo, semicontínuo ou em batelada e envolver uma operação de reciclo de líquido e/ou de reciclo de gás ou uma combinação de tais sistemas conforme o desejado. Igualmente, a maneira ou a ordem de adição dos ingredientes de reação, catalisador e solvente também não é crítica e pode ser realizada em qualquer modo convencional.

[009] Os compostos olefinicamente insaturados adequadamente utilizados são aqueles capazes de participarem em um processo de hidroformilação para produzir o(s) produto(s) de aldeído correspondente(s) e

capazes de serem separados da corrente de produto de hidroformilação líquido bruto via vaporização. Para os propósitos desta revelação, uma “olefina” é definida como um composto orgânico alifático contendo pelo menos átomos de carbono e de hidrogênio e tendo pelo menos uma ligação dupla de carbono-carbono (C=C). Preferencialmente, a olefina contém uma ou duas ligações duplas de carbono-carbono, mais preferencialmente, uma ligação dupla de carbono-carbono. A(s) ligação (ligações) dupla(s) pode(m) estar localizada(s) em uma posição terminal ao longo da cadeia de carbonos (alfa-olefina) ou em qualquer posição interna ao longo da cadeia de carbonos (olefina interna). Opcionalmente, a olefina pode compreender elementos diferentes de carbono e hidrogênio incluindo, por exemplo, nitrogênio, oxigênio, e halogênios, preferencialmente, cloro e bromo. A olefina também pode estar substituída com substituintes funcionais incluindo, por exemplo, substituintes hidroxila, alcoxila, alquila e cicloalquila. Preferencialmente, a olefina compreende uma olefina substituída ou não substituída tendo um total de 2 a 10 átomos de carbono. Olefinas ilustrativas incluem, sem limitação, isômeros das seguintes monoolefinas de buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno e deceno, com exemplos específicos não limitadores incluindo 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, e 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, e similarmente, para hepteno, octeno, noneno, e deceno. Outros exemplos não limitadores de olefinas adequadas incluem etileno, propileno, 2-metilpropeno (isobutileno), 2-metilbuteno, ciclo-hexeno, butadieno, isopreno, 2-etil-1-hexeno, estireno, 4-metilestireno, 4-isopropilestireno, 4-terc-butil estireno, alfa-metilestireno, 3-fenil-1-propeno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno; e também alquenóis, por exemplo, pentenóis; alquenais, por exemplo, pentenais; tais espécies incluem álcool alílico, butirato de alila, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, acetato de vinila, acetato de alila, acetato de 3-butenila, propionato de vinila, propionato de alila, metacrilato de metila, viniletiléter, vinilmetiléter, aliletiléter, 3-butenonitrila, 5-hexenamida, e dicitlopentadieno. A olefina

também pode ser uma mistura de olefinas de estruturas ou pesos moleculares similares ou diferentes (opcionalmente com inertes como os alcanos saturados correspondentes).

[0010] Preferencialmente, a corrente de olefina compreende uma mistura de refinato I C4 ou refinato II C4 compreendendo buteno-1, buteno-2, isobutileno, butano, e opcionalmente, butadieno. A corrente de refinato I C4 compreende de 15 a 50 por cento de isobutileno e de 40 a 85 por cento de butenos normais, em peso, qualquer restante para 100 por cento compreendendo principalmente n-butano e isobutano. Os butenos normais são em geral uma mistura de buteno-1 e buteno-2 (formas cis e trans). A proporção relativa de componentes depende da composição da alimentação de petróleo, das condições utilizadas a operação de craqueamento por vapor ou de craqueamento catalítico, e nas etapas subsequentes do processo, das quais a corrente C4 é derivada. A corrente de refinato II C4 compreende de 15 a 55 por cento de 1-buteno, de 5 a 15 por cento de 2-buteno (5 a 35 por cento de trans-2-buteno), de 0,5 a 5 por cento de isobutileno, e de 1 a 40 por cento de butano, em volume. Mais preferencialmente a corrente de olefina compreende propileno ou misturas de propileno e propano e outros inertes.

[0011] Hidrogênio e monóxido de carbono também são necessários para o processo de hidroformilação. Estes gases podem ser obtidos de qualquer fonte disponível incluindo operações de refinaria e de craqueamento de petróleo. As misturas de gás de síntese são preferencialmente utilizadas. A razão molar de $H_2:CO$ entre o hidrogênio gasoso e o monóxido de carbono gasoso pode variar, preferencialmente, de 1:10 a 100:1, a razão molar mais preferida de $H_2:CO$ sendo de 1:10 to 10:1, e a de máxima preferência sendo de 2:1 a 1:2. Os gases são em geral quantificados por suas pressões parciais no reator com base em sua fração molar na fase gasosa (conforme medida por cromatografia gasosa) e a pressão total usando a Lei de Dalton. Como usada no contexto desta revelação, “pressão parcial de gás de síntese” é a soma de a

pressão parcial de CO e a pressão parcial de H₂.

[0012] Metais adequados que podem compor o catalisador complexo de ligante - metal de transição incluem os metais do Grupo VIII selecionados dentre ródio (Rh), cobalto (Co), irídio (Ir), rutênio (Ru), ferro (Fe), níquel (Ni), paládio (Pd), platina (Pt), ósmio (Os) e misturas de dois ou mais destes metais, com os metais preferidos sendo ródio, cobalto, irídio e rutênio, mais preferencialmente ródio, cobalto e rutênio, e de preferência máxima, ródio. Outros metais permitidos incluem os metais do Grupo VIB selecionados dentre cromo (Cr), molibdênio (Mo), tungstênio (W), e misturas de dois ou mais destes metais. Misturas de metais dos Grupos VIB e VIII também pode ser usados nesta invenção.

[0013] “Complexo” e termos similares significa um composto de coordenação formado pela união de um(a) ou mais moléculas ou átomos eletronicamente ricos(os) (isto é, ligante) com um(a) ou mais moléculas ou átomos eletronicamente pobres (por exemplo, metal de transição). Por exemplo, o ligante à base de organofósforo usado na prática desta invenção possui pelo menos um átomo de fósforo (III) doador que tem um par de elétrons não emparelhado, que é capaz de formar uma ligação covalente coordenada com o metal. Um ligante à base de organopolifosfito possui dois ou mais átomos de fósforo (III) doadores, cada um dos quais é capaz de formar uma ligação covalente coordenada independente ou possivelmente conjuntamente (por exemplo, via quelatação) com o metal de transição. O monóxido de carbono também pode estar presente e ser complexado com o metal de transição. A composição final do catalisador complexo também pode conter um ligante adicional, por exemplo, hidrogênio ou um ânion que satisfaz os sítios de coordenação ou a carga nuclear do metal. Ligantes adicionais ilustrativos incluem, por exemplo, halogênio (Cl, Br, I), alquila, arila, arila substituída, acila, CF₃, C₂F₅, CN, (R)₂PO e RP(O)(OH)O (nos quais cada R é igual ou diferente e é um radical hidrocarboneto substituído ou

não substituído, por exemplo alquila ou arila), acetato, acetilacetato, SO_4 , PF_4 , PF_6 , NO_2 , NO_3 , CH_3O , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, CH_3CN , NH_3 , piridina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, monoolefina, diolefina e triolefina, tetra-hidro-furano, e similares.

[0014] O número de sítios de coordenação disponíveis no metal de transição é bem conhecido na técnica e depende do metal de transição específico selecionado. As espécies catalíticas podem compreender uma mistura complexa de catalisadores em suas formas de nuclearidade monomérica, dimérica ou superior, que preferencialmente são caracterizadas por pelo menos uma molécula contendo organofósforo complexada por uma molécula de metal, por exemplo, por exemplo, ródio. Por exemplo, as espécies catalíticas do catalisador preferido utilizadas na reação de hidroformilação podem ser complexadas com monóxido de carbono e hidrogênio em adição a quer o ligante organopolifosfito quer o ligante organomonofosfito.

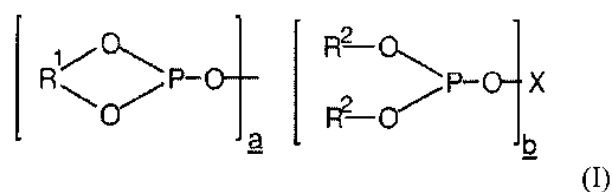
[0015] Os “ligantes de organofósforo” nesta invenção compreendem “ligantes de fósforo hidrolisáveis” que são ligantes de fósforo trivalente que contêm pelo menos uma ligação P-X^* na qual X^* é oxigênio, nitrogênio, cloro, flúor ou bromo. Exemplos incluem, mas não são limitados a organofosfitos (organomonofosfitos ou triorganomonofosfitos), diorganofosfitos (diorganomonofosfitos), fosfino-fosfitos, bisfosfitos, organopolifosfitos, fosfonitos, bisfosfonitos, fosfinitos, fosforamiditos, fosfino-fosforamiditos, bisfosforamiditos, fluorofosfitos, e similares. Os ligantes podem incluir estruturas de quelato e/ou podem conter múltiplas porções P-X^* como polifosfitos, organopolifosfitos, polifosforamiditos, etc. e porções P-X^* mistas como fosfito-fosforamiditos, fluorofosfito-fosfitos, e similares. Os processos de hidroformilação catalisados por complexo de ligante de organofósforo-metal que podem experimentar tal degradação hidrolítica incluem aqueles processos como descritos, por exemplo, em

Patentes US nºs 4.148.830; 4.593.127; 4.769.498; 4.717.775; 4.774.361; 4.885.401; 5.264.616; 5.288.918; 5.360.938; 5.364.950; 5.491.266 e 7.196.230. Igualmente, outras espécies contendo P-X* que provavelmente experimentarão degradação hidrolítica similar incluem organofosfonitos, fosforamiditos, fluorofosfonitos, e similares como as descritas em Patente US Nº 7.009.068, WO 2008/071508, Patente US nº 5.710.344, WO 2005/042458, Patente US nº 7145042, Patente US nº 6.440.891, Patente US nº 7.586.010, Pedidos de Patente US Publicados 2009/0171121 e 2009/0299099, e Patente US nº 6.265.620.

[0016] O ligante à base de organopolifosfito preferido amplamente compreende uma pluralidade de grupos fosfito, cada um dos quais contém um átomo de fósforo trivalente ligado em três radicais hidrocarbiloila. Os radicais hidrocarbiloila que se ligam em e formam ponte com dois grupos fosfito são mais apropriadamente chamados de “radicais hidrocarbildioila divalentes”. Estes dirradicais formadores de ponte não são limitados a nenhuma espécie hidrocarbiloila específica. Por outro lado, é necessário que os radicais hidrocarbiloila que são pendentos de um átomo de fósforo e não formam ponte com dois grupos fosfito (isto é, terminais, não formadores de ponte), constituam essencialmente de um radical ariloila. “Ariloila” amplamente se refere a qualquer um de dois tipos de radicais ariloila: (1) um radical arilo monovalente ligado em uma ligação éter simples, como em -O-arilo, na qual o grupo arilo compreende um único anel aromático ou múltiplos anéis aromáticos que estão fusionados juntos, diretamente ligados, ou indiretamente ligados (de tal modo que grupos aromáticos diferentes estão ligados em um grupo comum como uma porção metileno ou etileno), ou (2) um radical arileno divalente ligado em duas ligações éter, como em -O-arileno-O- ou -O-arileno-arileno-O-, em que o grupo arileno compreende um radical hidrocarboneto divalente tendo um único anel aromático ou múltiplos anéis aromáticos que estão fusionados juntos, diretamente ligados, ou

indiretamente ligados (de tal modo que grupos aromáticos diferentes estão ligados em um grupo comum como uma porção metileno ou etileno). Os grupos ariloxila preferidos contêm um anel aromático ou de 2 a 4 anéis aromáticos ligados ou fusionados, tendo de cerca de 5 a cerca de 20 átomos de carbono, por exemplo, fenoxila, naftiloxila, ou bifenoxila, e também radicais arilenodioxila, como fenilenodioxila, naftilenodioxila, e bifenilenodioxila. Quaisquer destes radicais e grupos podem estar substituídos ou não substituídos.

[0017] Os ligantes organopolifosfito preferidos compreendem dois, três ou mais números de grupos fosfito. Misturas de tais ligantes podem ser utilizadas se desejadas. Organopolifosfitos aquirais são preferidos. Os organopolifosfitos representativos incluem aqueles de fórmula (I):

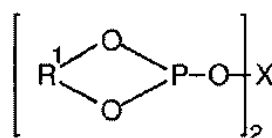


na qual X representa um radical formador de ponte orgânico n-valente substituído ou não substituído contendo de 2 a 40 átomos de carbono, cada R^1 é igual ou diferente e representa um radical arileno divalente contendo de 4 a 40 átomos de carbono, preferencialmente, de 6 a 20 átomos de carbono; cada R^2 é igual ou diferente e representa um radical arila monovalente substituído ou não substituído contendo de 6 a 24 átomos de carbono; a e b podem ser iguais ou diferentes e cada um tem um valor de 0 a 6, com a condição de que a soma de $a + b$ seja 2 a 6 e n seja igual a $a + b$. Quando a tem um valor de 2 ou maior, cada radical R^1 pode ser igual ou diferente, e quando b tem um valor de 1 ou maior, cada radical R^2 pode ser igual ou diferente.

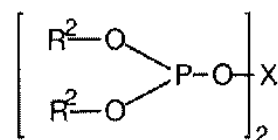
[0018] Radicais hidrocarboneto formadores de ponte n-valentes (preferencialmente divalentes) representativos representados por X incluem ambos radicais acíclicos e radicais aromáticos, como radicais alquileno,

alquilenos- Q_m -alquilenos, cicloalquilenos, arilenos, bisarilenos, arileno-alquilenos, e arileno- $(CH_2)_y$ - Q - $(CH_2)_y$ -arileno, nos quais cada y é igual ou diferente e é um valor de 0 ou 1. Q representa um grupo formador de ponte divalente selecionado dentre $-C(R^3)_2-$, $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-Si(R^5)_2-$ e $-CO-$, nos quais cada R^3 é igual ou diferente e representa hidrogênio, um radical alquila tendo de 1 a 12 átomos de carbono, fenila, tolila, e anisila, R^4 representa hidrogênio ou um radical hidrocarboneto monovalente substituído ou não substituído, por exemplo, um radical alquila tendo 1 a 4 átomos de carbono; cada R^5 é igual ou diferente e representa hidrogênio ou um radical alquila, preferencialmente, um radical alquila C_{1-10} , e m é um valor de 0 ou 1. Os radicais acíclicos mais preferidos representados por X acima são radicais alquilenos divalentes enquanto que os radicais aromáticos mais preferidos representados por X são radicais arileno e bisarileno divalentes, como aqueles revelados mais completamente, por exemplo, em Patentes US n°s 4.769.498; 4.774.361; 4.885.401; 5.179.055; 5.113.022; 5.202.297; 5.235.113; 5.264.616; 5.364.950; 5.874.640; 5.892.119; 6.090.987; e 6.294.700.

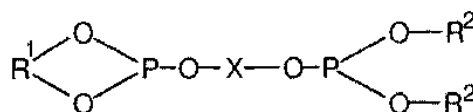
[0019] Os organopolifosfitos ilustrativos preferidos incluem bisfosfitos como aqueles de fórmulas (II) a (IV):



(II)



(III)

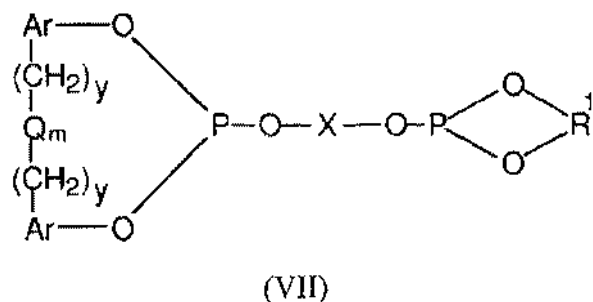
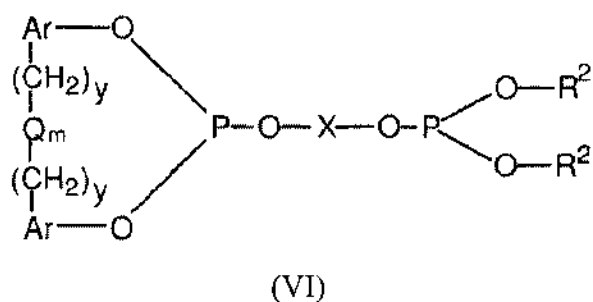
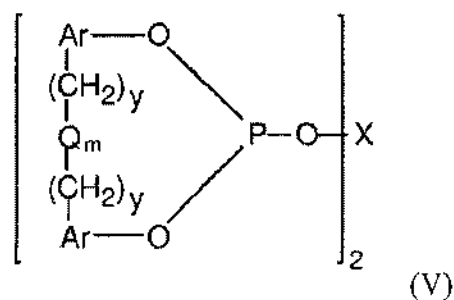


(IV)

nos quais R^1 , R^2 e X de fórmulas (II) a (IV) são o mesmo

como definido para a fórmula (I). Preferencialmente X representa um radical hidrocarboneto divalente selecionado dentre alquilenos, arileno, arileno-alquilenos, e bisarileno; R¹ representa um radical hidrocarboneto divalente selecionado dentre arileno, arileno-alquilenos, e bisarileno; e cada radical R² representa um radical arila monovalente. Os ligantes organopolifosfito de tais fórmulas (II) to (IV) podem ser encontrados revelados, por exemplo, em Patentes US n^os 4.668.651; 4.748.261; 4.769.498; 4.774.361; 4.885.401; 5.113.022; 5.179.055; 5.202.297; 5.235.113; 5.254.741; 5.264.616; 5.312.996 e 5.364.950.

[0020] Representantes de classes mais preferidas de organobisfosfitos são aqueles de fórmulas (V) a (VII).



nas quais Q, R¹, R², X, m, e y são como definidos acima, e cada Ar é igual ou diferente e representa um radical arila divalente substituído

ou não substituído. Muito mais preferencialmente, X representa um radical aril-(CH₂)_y-(Q)_m-(CH₂)_y-arila divalente no qual cada y individualmente tem um valor de 0 ou 2; m tem um valor de 0 ou 1 e Q é -O-, -S- ou -C(R³)₂ onde cada R³ é igual ou diferente e representa hidrogênio ou um radical alquila C₁₋₁₀, preferencialmente, metila. Mais preferencialmente, cada radical arila dos grupos Ar, X, R¹ e R² de formulas (V) a (VII) definidos acima pode conter 6 a 18 átomos de carbono e os radicais podem ser iguais ou diferentes, enquanto que os radicais alquilenos preferidos de X podem conter 2 a 18 átomos de carbono. Em adição, preferencialmente os radicais Ar divalentes e os radicais arila divalentes de X das fórmulas acima são radicais fenileno nos quais o grupo formador de ponte representado por -(CH₂)_y-(Q)_m-(CH₂)_y- é ligado nos radicais fenileno em posições que são orto aos átomos de oxigênio das fórmulas que conectam os radicais fenileno em seu átomo de fósforo. Qualquer radical substituinte quando presente em tais radicais fenileno é preferencialmente ligado na posição para e/ou orto dos radicais fenileno em relação ao átomo de oxigênio que liga o dado radical fenileno substituído em seu átomo de fósforo.

[0021] Além do mais, se desejado, qualquer dado organopolifosfito nas fórmulas (I) a (VII) acima pode ser um fosfito iônico, isto é, pode conter uma ou mais porções selecionadas dentre o grupo consistindo em: -SO₃M, no qual M representa um cátion inorgânico ou orgânico, -PO₃M no qual M representa um cátion inorgânico ou orgânico, -N(R⁶)₃X¹, no qual cada R⁶ é igual ou diferente e representa um radical hidrocarboneto contendo de 1 a 30 átomos de carbono, por exemplo, radicais alquila, arila, alcarila, aralquila, e cicloalquila, e X¹ representa ânion inorgânico ou orgânico, -CO₂M no qual M representa cátion inorgânico ou orgânico, como descrito, por exemplo, em Patentes US nºs 5.059.710; 5.113.022; 5.114.473 e 5.449.653. Dessa forma, se desejado, tais ligantes organopolifosfito podem conter de 1 a 3 tais porções iônicas; entretanto, preferencialmente apenas uma tal porção iônica é

substituída em qualquer dada porção arila quando o ligante organopolifosfito contém mais do que uma tal porção iônica. As espécies catiônicas adequadas de M incluem, sem limitação, hidrogênio (isto é, um próton), os cátions dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, por exemplo, lítio, sódio, potássio, céσιο, rubídio, cálcio, bário, magnésio e estrôncio, o cátion amônio e cátions de amônio quaternário, cátions fosfônio, cátions arsônio e cátions imínio. Os ânions X^1 adequados incluem, por exemplo, sulfato, carbonato, fosfato, cloreto, acetato, oxalato e similares.

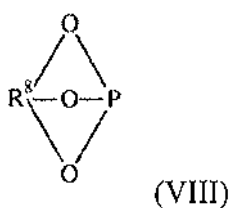
[0022] Obviamente qualquer um dos radicais R^1 , R^2 , X, Q e Ar de tais iônicos e não iônicos de fórmulas (I) a (VII) acima podem estar substituídos se desejado, com qualquer substituinte apropriado, opcionalmente contendo de 1 a 30 átomos de carbono, que não afeta adversamente o resultado desejado do processo desta invenção. Os substituintes que podem estar nos radicais em adição, obviamente, aos radicais hidrocarboneto correspondentes como os substituintes alquila, arila, aralquila, alcarila e ciclo-hexila, podem incluir por exemplo radicais silila como $-Si(R^7)_3$; radicais amino como $-N(R^7)_2$; radicais fosfina como $-aril-P(R^7)_2$; radicais acila como $-C(O)R^7$; radicais aciloxila como $-OC(O)R^7$; radicais amido como $-CON(R^7)_2$ e $-N(R^7)COR^7$; radicais sulfonila como $-SO_2R^7$, radicais alcoxila como $-OR^7$; radicais sulfinila como $-SOR^7$; radicais sulfenila como $-SR^7$; radicais fosfonila como $-P(O)(R^7)_2$; e também radicais halogênio, nitro, ciano, trifluorometila, hidroxila, e similares, em que preferencialmente cada radical R^7 individualmente representa radical hidrocarboneto monovalente igual ou diferente tendo de 1 a cerca de 18 átomos de carbono (por exemplo, radicais alquila, arila, aralquila, alcarila e ciclo-hexila) desde que em substituintes amino como $-N(R^7)_2$ cada R^7 considerado junto também possa representar um grupo formador de ponte divalente que forma um radical heterocíclico com o átomo de nitrogênio, e em substituintes amido como $-C(O)N(R^7)_2$ e $-N(R^7)COR^7$ cada R^7 ligado em N também possa ser hidrogênio. Obviamente

qualquer um dos radicais de hidrocarboneto substituído ou não substituído que compõe o dado organopolifosfito específico pode ser igual ou diferente.

[0023] Substituintes mais especificamente ilustrativos incluem radicais alquila primária, secundária e terciária como metila, etila, n-propila, isopropila, butila, sec-butila, t-butila, neopentila, n-hexila, amila, sec-amila, t-amila, iso-octila, decila, octadecila, e similares; radicais arila como fenila e naftila; radicais aralquila como benzila, feniletila, e trifenilmetila; radicais alcarila como tolila e xilila; radicais alicíclicos como ciclopentila, ciclohexila, 1-metilciclo-hexila, ciclooctila, e ciclo-hexiletila; radicais alcoxila como metoxila, etoxila, propoxila, t-butoxila, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, e $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$; radicais ariloxila como fenoxila; e também radicais silila como $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, e $-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_7)_2$; radicais amino como $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2)_2$, $-\text{NHCH}_3$, e $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$; radicais arilfosfina como $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; radicais acila como $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$, e $-\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$; radicais carboniloxila como $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$; radicais oxicarbonila como $-\text{O}(\text{CO})\text{C}_6\text{H}_5$; radicais amido como $-\text{CONH}_2$, $-\text{CON}(\text{CH}_2)_2$, e $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2$; radicais sulfonila como $-\text{S}(\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$; radicais sulfinila como $-\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$; radicais sulfenila como $-\text{SCH}_2$, $-\text{SC}_2\text{H}_5$, e $-\text{SC}_6\text{H}_5$; radicais fosfonila como $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_7)_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_{12})_2$, $-\text{P}(\text{O})\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, e $-\text{P}(\text{O})(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)$.

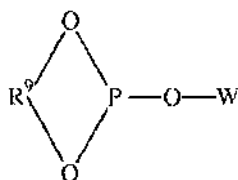
[0024] Exemplos específicos de organobisfosfitos são Ligantes A-S de WO 2008/115740.

[0025] Os organomonofosfitos incluem qualquer composto orgânico compreendendo um grupo fosfito. Uma mistura de organomonofosfitos também pode ser usada. Os organomonofosfitos representativos incluem aqueles de fórmula (VIII)



na qual R representa um radical hidrocarboneto trivalente substituído ou não substituído contendo 4 a 40 átomos de carbono ou mais, como radicais acíclicos trivalentes ou cíclicos trivalentes, por exemplo, radicais alquilenos trivalentes como aqueles derivados de 1,2,2-trimetilolpropano, ou radicais cicloalquilenos trivalentes, como aqueles derivados de 1,3,5-tri-hidroxiciclo-hexano. Tais organomonofosfitos podem ser encontrados descritos em mais detalhes, por exemplo, em Patente US nº 4.567.306.

[0026] Os diorganofosfitos representativos incluem aqueles de fórmula (IX)



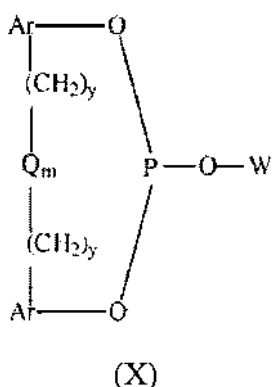
(IX)

na qual R⁹ representa um radical hidrocarboneto divalente substituído ou não substituído contendo 4 a 40 átomos de carbono ou mais e W representa um radical hidrocarboneto monovalente substituído ou não substituído contendo 1 a 18 átomos de carbono.

[0027] Os radicais hidrocarboneto monovalentes substituídos ou não substituídos representativos representados por W em fórmula IX incluem radicais alquila e arila, enquanto que os radicais hidrocarboneto divalentes substituído ou não substituídos representativos representados por R⁹ incluem radicais acíclicos divalentes e radicais aromáticos divalentes. Os radicais acíclicos divalentes ilustrativos incluem, por exemplo, alquilenos, alquilenos-oxi-alquilenos, alquilenos-NX²-alquilenos, no qual X² é hidrogênio ou um radical hidrocarboneto substituído ou não substituído, radicais alquilenos-S-alquilenos, e cicloalquilenos. Os radicais acíclicos divalentes mais preferidos são os radicais alquilenos divalentes, tais como aqueles revelados mais detalhadamente, por exemplo, em Patentes US nºs 3.415.906 e 4.567.302.

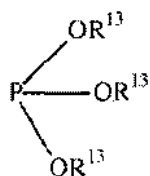
Radicais aromáticos divalentes ilustrativos incluem, por exemplo, arileno, bisarileno, arileno-alquileno, arileno-alquileno-arileno, arileno-oxi-arileno, arileno-NX²-arileno, no qual X² é como definido acima, arileno-S-arileno, e arileno-S-alquileno. Mais preferencialmente, R⁹ é um radical aromático divalente, como revelado mais detalhadamente, por exemplo, em Patentes US n°s 4.599.206 e 4.717.775.

[0028] Representantes de uma classe mais preferida de diorganomonofosfitos são aqueles de fórmula (X)



na qual W é como definido acima, cada Ar é igual ou diferente e representa um radical arila divalente substituído ou não substituído, cada y é igual ou diferente e é de valor de 0 ou 1, Q representa um grupo formador de ponte divalente selecionado dentre -C(R¹⁰)₂-, -O-, -S-, -NR¹¹-, -Si(R¹²)₂- e -CO, no qual cada R¹⁰ é igual ou diferente e representa hidrogênio, radicais alquila tendo de 1 a 12 átomos de carbono, fenila, tolila, e anisila, R¹¹ representa hidrogênio ou um radical alquila de 1 a 10 átomos de carbono, preferencialmente, metila, cada R é igual ou diferente e representa hidrogênio ou um radical alquila tendo 1 a 10 átomos de carbono, preferencialmente, metila, e m é de um valor de 0 ou 1. Tais diorganomonofosfitos são descritos em mais detalhes, por exemplo, em Patentes US n°s 4.599.206, 4.717.775 e 4.835.299.

[0029] Os triorganomonofosfitos representativos incluem aqueles de fórmula (XI)



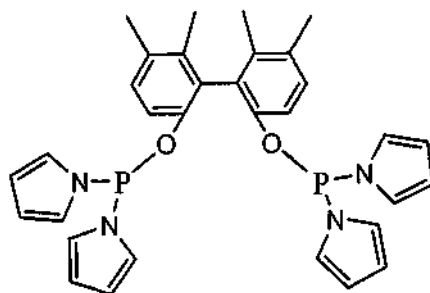
(XI)

na qual cada R^{13} é igual ou diferente e é um radical hidrocarboneto monovalente substituído ou não substituído, por exemplo, um radical alquila, cicloalquila, arila, alcarila, ou aralquila, que pode conter de 1 a 24 átomos de carbono. Os triorganomonofosfitos ilustrativos incluem, por exemplo, trialquilfosfitos, dialquilarilfosfitos, alquildiarilfosfitos, e triarilfosfitos, como, trifenilfosfite, tris(2,6-triisopropil)fosfite, tris(2,6-di-terc-butil-4-metoxofenil)fosfite, e também o mais preferido tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfite. As próprias porções de radical hidrocarboneto monovalente podem estar funcionalizadas desde que os grupos funcionais não interajam significativamente com o metal de transição ou inibam de outra forma a hidroformilação. Os grupos funcionais representativos incluem radicais alquila ou arila, éteres, nitrilas, amidas, ésteres, $-N(R^{11})_2$, $-Si(R^{12})_3$, fosfatos, e similares, nos quais R^{12} são como previamente definidos. Tais triorganomonofosfitos são descritos com mais detalhes em Patentes US n°s 3.527.809 e 5.277.532.

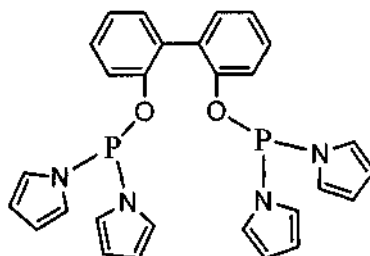
[0030] Como outra opção qualquer ligante organomonofosfito-monofosfato ou ligante organomonofosfito-polifosfato pode ser utilizado como o ligante organomonofosfito. Por exemplo, qualquer um dos ligantes organopolifosfito, incluindo os ligantes organobisfosfito preferidos como previamente descritos, podem ser submetidos à oxidação de tal modo que todos menos um dos átomos de fósforo (III) sejam convertidos em átomos de fósforo (V). O ligante oxidado resultante pode compreender um organomonofosfito-polifosfato ou, preferencialmente, um organomonofosfito-monofosfato, que adequadamente é utilizado em um excesso molar de 2/1 relativo ao metal de transição. Como aqui usado “ligante organomonofosfito”

e termos similares incluem ligante organomonofosfito-monofosfato e ligante organomonofosfito-polifosfato (conforme apropriado ao texto no qual o termo é usado) a não ser que seja especificamente mencionado de outra maneira.

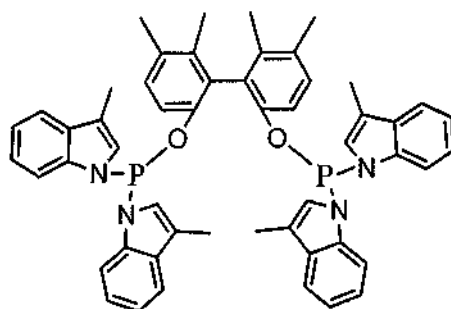
[0031] Como outra opção qualquer ligante organomonofosforamidito pode ser usado, ou em combinação com qualquer outro ligante de organofósforo, e qualquer ligante organopolifosforamidito pode ser usado como, ou em combinação com qualquer outro ligante de organofósforo. Os ligantes organofosforamidito são conhecidos, e são usados na mesma maneira que a dos ligantes organofosfito. Ligantes organofosforamidito representativos são de fórmulas (XII- XIV)



(XII)



(XIII)



(XIV)

[0032] Os organofosforamiditos são adicionalmente descritos, por

exemplo, em Patente US nº 7.615.645. Como aqui usados “ligantes de organofósforo” e termos similares incluem ligantes organomonofosforamido e organopolifosforamido a não ser que seja especificamente mencionado de outra maneira.

[0033] O catalisador de hidroformilação compreende um complexo estabilizado (A) de metal de transição (por exemplo, ródio tipicamente fornecido como precursor de catalisador de ródio como $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Acac})$), (B) ligante de organofósforo, e (C) ligante de organofósforo em excesso (livre) que é fornecido em quantidade molar em excesso com respeito ao componente metal ródio do complexo de catalisador estabilizado.

[0034] O catalisador pode ser preparado no local em uma zona de reação de hidroformilação ou, alternativamente, pode ser preparado fora do local e subsequentemente introduzido na zona de reação com os reagentes de hidroformilação apropriados. Em uma modalidade o catalisador é preparado por misturação de um mol de fonte de metal de transição com 1 mol a 5-100 mols de ligante de organofósforo. Em uma modalidade o catalisador é preparado por misturação em uma razão de um mol de uma fonte de ródio para 5-100 mols do ligante de organofósforo e após a iniciação da reação de hidroformilação, o ligante polidentado é adicionado.

[0035] As espécies catalíticas podem compreender uma mistura de catalisador em suas formas de nuclearidade monomérica, dimérica ou superior que preferencialmente são caracterizadas por pelo menos uma molécula contendo organofósforo complexada por uma molécula de metal de transição. Por exemplo, o metal de transição pode ser complexado com monóxido de carbono e hidrogênio em adição a que um ligante fosfito monodentado quer um ligante polidentado.

[0036] O catalisador e sua preparação são mais detalhadamente descritos em Patentes US nºs 4.169.861, 5.741.945, 6.153.800 e 7.615.645, e WO 2008/115740.

[0037] Os catalisadores de hidroformilação podem estar na forma homogênea ou heterogênea durante a reação e/ou durante a separação de produto. A quantidade de catalisador complexo de metal-ligante presente no meio de reação precisa apenas ser aquela quantidade mínima necessária para catalisar o processo. Se o metal de transição é ródio, então concentrações na faixa de 10 a 1.000 partes por milhão (ppm), calculadas como ródio livre, no meio de reação de hidroformilação são suficientes para a maioria dos processos, enquanto que é em geral preferido utilizar de 10 a 500 ppm de ródio, e mais preferencialmente de 25 a 350 ppm de ródio.

[0038] Em adição ao catalisador complexo de metal-ligante, ligante livre (isto é, ligante que não está complexado com o metal) também pode estar presente no meio de reação de hidroformilação. O ligante livre, mono ou polidentado, é preferencialmente, mas não necessariamente, igual ao ligante do catalisador complexo de metal-ligante utilizado. O processo de hidroformilação desta invenção pode envolver de 0,1 mol ou menos a 100 mols ou mais, de ligante livre por mol de metal no meio de reação de hidroformilação. Preferencialmente o processo de hidroformilação é realizado na presença de 1 a 50 mols de ligante, e mais preferencialmente de 1,1 a 4 mols de ligante, por mol de metal presente no meio de reação; as quantidades de ligante sendo a soma de ambas a quantidade de ligante que está ligado (complexado) no metal presente e a quantidade de ligante livre (não complexado) presente. Obviamente, se desejado, ligante de reposição ou adicional pode ser fornecido ao meio de reação do processo de hidroformilação em qualquer momento e em qualquer maneira adequada, por exemplo, para manter um teor predeterminado de ligante livre no meio de reação.

[0039] Como um procedimento geral, o sistema de catalisador é primeiro formado em um meio solvente desoxigenado em uma zona de reação de hidroformilação. O ligante em excesso pode exercer a função do meio

solvente. A primeira zona de hidroformilação é pressurizada com hidrogênio e monóxido de carbono e aquecida para uma temperatura de reação selecionada. O composto olefinicamente insaturado é alimentado à primeira zona de hidroformilação, e a reação é conduzida até que tenham sido alcançados o a eficiência e o rendimento de conversão desejados em cujo momento o produto da primeira zona de hidroformilação é transferido para a(s) zona(s) de reação subsequente(s) na(s) qual(uais) reagentes novos e/ou reciclados são adicionados. A reação nesta(s) zona(s) de reação subsequente(s) continua até que sejam alcançados a eficiência e o rendimento de conversão desejados em cujo momento o produto da última zona de reação é recuperado e purificado. Em um sistema contínuo o catalisador é preferencialmente reciclado de volta para a primeira zona de reação.

[0040] As condições de reação do processo de hidroformilação podem variar amplamente. Por exemplo, a razão molar de $H_2:CO$ de hidrogênio gasoso para monóxido de carbono gasoso vantajosamente pode variar de 1:10 a 100:1 ou maior, a razão molar mais preferida de hidrogênio para monóxido de carbono sendo de 1:10 a 10:1. Vantajosamente, o processo de hidroformilação pode ser conduzido em uma temperatura de reação maior do que $-25^{\circ}C$, mais preferencialmente, maior do que $50^{\circ}C$. O processo de hidroformilação vantajosamente pode ser conduzido em uma temperatura de reação menor do que $200^{\circ}C$, preferencialmente, menor do que $120^{\circ}C$. Vantajosamente, a pressão de gás total compreendendo reagente olefínico, monóxido de carbono, hidrogênio, e quaisquer leves inertes pode variar de 1 psia (6,9 kPa) a 10.000 psia (68.9 MPa). Preferencialmente, o processo pode ser operado em uma pressão de gás total compreendendo reagente olefínico, monóxido de carbono, e hidrogênio menor do que 2.000 psia (13.800 kPa), e mais preferencialmente, menor do que 500 psia (3.450 kPa). Vantajosamente, a pressão parcial de monóxido de carbono varia de 1 psia (6,9 kPa) a 1.000 psia (6.900 kPa), e preferencialmente de 3 psia (20,7 kPa) a 800 psia (5.516

kPa), e mais preferencialmente, de 15 psia (103,4 kPa) a 100 psia (689 kPa); enquanto que a pressão parcial de hidrogênio varia preferencialmente de 5 psia (34,5 kPa) a 500 psia (3.450 kPa), e mais preferencialmente de 10 psia (69 kPa) a 300 psia (2.070 kPa).

[0041] A taxa de fluxo de alimentação de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) pode variar amplamente em qualquer taxa de fluxo operável suficiente para se obter o processo de hidroformilação desejado. A taxa de fluxo de alimentação de gás de síntese depende da forma específica do catalisador, da taxa de fluxo de alimentação de olefina, e de outras condições operacionais. Igualmente, a taxa de fluxo de ventilação do(s) reator(es) Oxo pode ser qualquer taxa de fluxo operável suficiente para se obter o processo de hidroformilação desejável. A taxa de fluxo de ventilação é dependente da escala do reator e da pureza das alimentações de reagente e de gás de síntese. Taxas de fluxo de ventilação e taxas de fluxo de alimentação de gás de síntese adequadas são bem conhecidas ou facilmente calculadas pelas pessoas versadas na técnica. Em uma modalidade as pressões parciais de H_2 e CO são controladas de tal modo que a reação seja conduzida sob condições nas quais velocidade de hidroformilação é de ordem positiva para as pressões parciais de gás de síntese (H_2 e CO) para o catalisador monofosfito e de ordem negativa para a pressão parcial de CO para os catalisadores bisfosfito (tal como descrito em WO 2008/115740 A1).

[0042] Solvente inerte pode ser utilizado como o diluente do meio de reação de hidroformilação. Uma variedade de solventes pode ser usada incluindo cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetofenona, e ciclo-hexanona; aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos; aromáticos halogenados incluindo o-diclorobenzeno; éteres com tetra-hidrofurano, dimetoxietano e dioxano; parafinas halogenadas incluindo cloreto de metileno; ésteres (por exemplo, acetato de etila, ftalato de di-2-etil-hexila, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol), hidrocarbonetos

parafínicos como heptano; e similares. O solvente preferido é o produto aldeído e/ou os oligômeros do produto aldeído juntamente com a olefina reativa ou as olefinas reativas.

[0043] Em uma modalidade o processo de hidroformilação é realizado em um reator de estágios múltiplos como descrito em Patente US nº 5.763.671. Os reatores de estágios múltiplos podem ser projetados com barreiras físicas, internas, que criam mais do que um estágio reativo teórico ou mais do que uma zona reativa teórica por recipiente. O efeito é como ter numerosos reatores dentro de um único recipiente de reator de tanque agitado contínuo. Múltiplos estágios de reação dentro de um único recipiente são uma maneira efetiva em termos de custo de usar o volume do recipiente do reator. Reduz significativamente o número de recipientes que de outro modo seriam necessários para se alcançarem os mesmos resultados. Obviamente, entretanto, se o objetivo é ter pressões parciais diferentes de um reagente em estágios diferentes do processo, então dois ou mais reatores ou recipientes são utilizados. As zonas de reação podem estar em paralelo ou em série mas estão, de preferência máxima, em série.

[0044] O processo de hidroformilação desta invenção é tipicamente conduzido em uma maneira contínua, em dois estágios. Tais processos são bem conhecidos na técnica e podem envolver: (a) hidroformilar o(s) material (materiais) inicial (iniciais) olefínico(s) com monóxido de carbono e hidrogênio em uma mistura de reação homogênea líquida compreendendo um solvente, o catalisador complexo de metal - ligante de organofósforo, o ligante de organofósforo livre; (b) manter as condições de temperatura e pressão de reação favoráveis para a hidroformilação do(s) material (materiais) inicial (iniciais) olefínico(s); (c) fornecer quantidades de reposição do(s) material (materiais) inicial (iniciais) olefínico(s), monóxido de carbono e hidrogênio ao meio de reação à medida que aqueles reagentes são consumidos; e (d) recuperar o(s) produto(s) de hidroformilação aldeído

desejado(s) em uma maneira almejada. O processo contínuo pode ser realizado em um modo de passagem única no qual uma mistura vaporosa compreendendo o(s) material (materiais) inicial (iniciais) olefínico(s) e o produto aldeído vaporizado é removida da mistura de reação líquida da qual o produto aldeído é recuperado e o(s) material (materiais) inicial (iniciais) o olefínico(s) de reposição, monóxido de carbono e hidrogênio são fornecidos para o meio de reação líquido para a passagem única seguinte sem o reciclo de material (materiais) inicial (iniciais) o olefínico(s) não reagido(s). Tais tipos de procedimento de reciclo são bem conhecidos na técnica e podem envolver o reciclo do líquido de fluido catalisador complexo de metal - organofósforo separado do(s) produto(s) de reação aldeído desejado(s), como revelados em Patente US nº 4.148.830 ou um procedimento de reciclo de gás como revelado em Patente US nº 4.247.486, e também uma combinação de ambos um procedimento de reciclo de líquido e gás se desejado. O processo de hidroformilação de máxima preferência compreende um processo de reciclo de catalisador líquido contínuo. Os procedimentos de reciclo de catalisador líquido adequados são revelados, por exemplo, em Patente US nºs 4.668.651; 4.774.361; 5.102.505 e 5.110.990. Com múltiplos recipientes de reator, podem ser operados em série ou em paralelo (para misturas de ambos os esquemas).

[0045] Como usado no contexto desta invenção, “a solução de catalisado” é qualquer solução na qual o metal catalítico (por exemplo, ródio) e/ou o ligante de organofósforo estão presentes e serão usados no processo para a fabricação d aldeídos. Isto inclui os conteúdos do reator (em geral referidos como “zona de reação” incluindo trocadores de calor), zona de separação de catalisador-produto (tipicamente um vaporizador ou decantador), qualquer zona de tratamento de catalisador (tipicamente um extrator, filtro, ou recipientes de inativação, etc.) e qualquer tubulação, trocadores de calor, e/ou bombas conectando quaisquer dos citados acima. A

solução de catalisador compreende complexo de metal-organofósforo, ligante livre (não complexado), reagentes não reagidos (tipicamente olefina e gás de síntese), produtos, subprodutos (por exemplo, álcoois), produtos de degradação de ligante, e um solvente adequado (tipicamente pesados de aldeído como descritos em Patente US nº 4.148.830).

[0046] No momento de uma paralisação de um processo de hidroformilação, o catalisador pode estar em uma variedade de estados que podem influenciar a estabilidade de armazenagem do catalisador. Por exemplo, a solução de catalisador pode conter teores altos ou baixos de ácidos e/ou teores altos ou baixos de água. Visto que a hidrólise do ligante de organofósforo é dependente do teor de água e da presença de catalisadores ácidos, o teor de água e/ou de ácido é reduzido o máximo possível. Entretanto, nem sempre é possível alcançar ambos teor de ácido baixo e teor de água baixo, especialmente durante as paralisações não planejadas. A presente invenção evita a armazenagem da solução de catalisador com ambos teor de ácido alto e teor de água alto (na ausência de tampão).

[0047] Em uma modalidade da invenção, no momento de uma paralisação de um processo de hidroformilação a concentração de ácido, particularmente dos ácidos aldeído-fosfônico e de fósforo, na solução de catalisador é primeiro reduzida, neutralizada ou removida, e então a solução de catalisador é armazenada em uma atmosfera de gás de síntese. Por exemplo, como descrito em Patentes US nºs 4.599.206, 5.288.918, 5.741.942, 5.741.942, 4.835.299 e US 2003/0018220, as reações com água, oxigênio adventício, e/ou aldeído gera ácidos como ácido 1-hidroxibutilfosfônico (um ácido aldeído-fosfônico derivado de butiraldeído), ácido fosforoso (H_3PO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácidos de degradação de ligante como $ArO-P(=O)H(OH)$ e $ArO-P(=O)(OH)_2$, e ácido fluorídrico (HF). A oxidação do produto aldeído por oxigênio adventício ou peróxidos dará o ácido carboxílico correspondente. A presença e a concentração destas impurezas ácidas podem

ser medidas na solução de catalisador diretamente (^{31}P NMR, IC) ou por extração de água antes da análise (IC, titulação) ou indiretamente por medição de componentes ácidos em um efluente aquoso de extrator (^{31}P NMR, IC). Todas as medições de ácido são tipicamente convertidas em “equivalentes de H_3PO_3 ” para propósitos de comparação. A concentração do ácido pode ser reduzida por qualquer método adequado, por exemplo, extração, adição de base, precipitação, etc., como aqueles descritos nos documentos de patente precedentes. O teor de ácido deve ser reduzido para menor do que (<) 1.000 partes por milhão (ppm) (como H_3PO_3), preferencialmente <800 ppm (como H_3PO_3), preferencialmente <600 ppm (como H_3PO_3), preferencialmente <400 ppm (como H_3PO_3), preferencialmente <200 ppm (como H_3PO_3), preferencialmente <100 ppm (como H_3PO_3), preferencialmente <50 ppm (como H_3PO_3), preferencialmente <20 ppm (como H_3PO_3), e de preferência máxima <10 ppm (como H_3PO_3) na solução de catalisador.

[0048] Em uma modalidade da invenção, a quantidade de água na solução de catalisador também é reduzida antes da armazenagem. A água é normalmente desejável para hidrolisar o complexo de fosfito envenenador durante a operação comercial (Patente US nº 5.288.918), mas pode não ser desejável durante a armazenagem. Para minimizar a hidrólise e a formação de ácidos, o teor de água é reduzido o máximo possível, mas a remoção completa de água não é factível. O teor de água da solução de catalisador pode ser reduzido por qualquer método conveniente, por exemplo, evaporação, extração, etc., e pode ser reduzido antes da, durante a, ou após a redução da concentração de ácido da solução de catalisador. Um exemplo é dado em Patente US nº 7.262.330, mas um processo mais simples é usar um vaporizador existente para remover a água com o produto e bloquear qualquer fonte de água (por exemplo, desviando-se de um extrator de água). O teor de água na armazenagem é tipicamente menor do que (<) 5 por cento em peso de (% em peso), preferencialmente <4% em peso, preferencialmente <3% em

peso, preferencialmente <2% em peso, preferencialmente <1% em peso, preferencialmente <0,8% em peso, preferencialmente <0,5% em peso, preferencialmente <0,25% em peso, e de preferência máxima menos do que 0,1 % em peso (conforme medido por NIR ou titulação por Karl-Fischer).

[0049] Em uma modalidade da invenção, tanto o teor de ácido e quanto o teor de ácido da solução de catalisador são reduzidos antes de a solução de catalisador ser armazenada.

[0050] Os teores de água e de ácido desejados aqui relatados são aqueles teores na típica solução de catalisador reconhecendo-se que as concentrações podem variar em todo o processo (por exemplo, os conteúdos do reator podem ser mais altos do que as frações residuais do vaporizador simplesmente por diluição).

[0051] Assim que a concentração de ácido e/ou o teor de água da solução de catalisador são reduzido para o(s) nível (níveis) desejado(s), a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de gás de síntese. A solução de catalisador de concentração de ácido reduzida e/ou de teor de água reduzida pode ser armazenada dentro ou fora do equipamento de hidroformilação. Armazenada quer dentro quer fora do equipamento, ela pode ser quer continuamente quer periodicamente circulada, ou pode permanecer imóvel. Se armazenada fora do equipamento do processo de hidroformilação, ela é tipicamente transferida por bomba do equipamento do processo de hidroformilação ou do equipamento usado para reduzir a concentração de ácido e/ou o teor de água para um recipiente de retenção de um material que é essencialmente inerte à solução de catalisador, por exemplo, o mesmo material a partir do qual o equipamento de hidroformilação. O gás de síntese é usado em uma quantidade e em uma maneira suficiente para cobrir a solução de catalisador armazenada e protegê-la dos compostos que reagem com o catalisador ou suas partes componentes. Tipicamente, a quantidade mínima de gás de síntese usada é aquela necessária para garantir que a solução esteja

pelo menos sob pressão atmosférica e que a pressão parcial (pp) de cada um dos gases CO e H₂ seja pelo menos 5 libras-força por polegada quadrada (psi) (35,5 kPa) para uma pressão total de gás de síntese de pelo menos 10 psi (355 kPa).

[0052] No momento de uma paralisação de um processo de hidroformilação, em uma modalidade da invenção a solução de catalisador é armazenada com materiais que neutralizarão e/ou absorverão espécies ácidas, em partículas ácidos fosfóricos e aldeído, que quer estão presentes no momento da armazenagem, quer são formados durante a armazenagem. Esta situação pode ocorrer quando não for possível reduzir a água contida da solução de catalisador antes da armazenagem tal como durante uma paralisação não planejada ou devido à manutenção do vaporizador. Neste caso, são desejadas a prevenção do acúmulo de impurezas ácidas e que se evite o início da hidrólise autocatalítica e esta é realizada pela remoção do catalisador ácido. Os materiais de neutralização e/ou absorção são tipicamente fornecidos como parte de uma mistura ou solução aquosa tampão em uma concentração suficiente para neutralizar ou absorver pelo menos 50, tipicamente pelo menos 90 e mais tipicamente pelo menos 95, por cento das espécies ácidas dentro da solução de catalisador. Preferencialmente, a concentração dos materiais na mistura ou solução tampão é suficiente para neutralizar e/ou absorver todas as espécies ácidas presentes dentro da solução de catalisador no momento da armazenagem e que podem se formar durante o período de armazenagem. Isto pode ser realizado pela adição de reagentes no catalisador armazenado para absorver os ácidos durante a armazenagem. Como um exemplo, é a adição de uma solução tampão compreendendo uma amina substituída ou um epóxido na solução de catalisador no tanque de armazenagem para reagir com, absorver, ou diferentemente neutralizar o ácido à medida que é formado. Estas podem ser tecnologias de remoção de ácido iguais àquelas ou diferentes daquelas utilizadas antes da paralisação.

[0053] Se uma solução tampão é usada, ela pode ser adicionada na solução de catalisador armazenada, ou, preferencialmente, ela pode ser misturada com a solução de catalisador para formar uma mistura de duas fases que se separará no decorrer do tempo. Em uma modalidade a solução tampão é misturada, quer contínua quer intermitentemente, com a solução de catalisador armazenada durante o período inteiro de armazenagem. A misturação pode ser realizada por qualquer meio, por exemplo, uso de um dispositivo de misturação mecânica como uma hélice, uma bomba etc. Como a solução de catalisador armazenada com concentração de ácido reduzida, a solução de catalisador nesta modalidade também pode ter um teor de água reduzido, e estar armazenada sob uma atmosfera de gás de síntese e/ou de gás inerte.

[0054] Em uma modalidade da invenção, o gás de síntese é usado puro para cobrir a solução de catalisador armazenada. Em uma modalidade da invenção, o gás de síntese é usado em combinação com um ou mais gases inertes, por exemplo, nitrogênio, hélio, metano, etc., para cobrir a solução de catalisador armazenada. Em uma modalidade da invenção, gás de síntese não é usado para cobrir a solução de catalisador armazenada; preferencialmente a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de gás inerte.

[0055] Os meios de neutralização e/ou absorção podem ser removidos da solução de catalisador por qualquer meio conveniente, por exemplo, separação, precipitação ou destilação, no momento que a solução de catalisador estiver pronta para ser removida da armazenagem e posta de volta em operação dentro do processo de hidroformilação. Isto pode ser feito mais convenientemente pela passagem da solução de catalisador armazenada através do extrator que removerá qualquer tampão ou camada aquosa.

[0056] Em uma modalidade da invenção a concentração de ácido e o teor de água da solução de catalisador é reduzida(o) antes da armazenagem, e então a solução de catalisador é armazenada com materiais que neutralizarão

e/ou absorverão espécies ácidas e sob uma atmosfera de gás de síntese e/ou de um gás inerte.

[0057] Em uma modalidade a concentração de ácido da solução de catalisador armazenada é reduzida antes de reiniciar o processo de hidroformilação pela circulação da solução de catalisador através de um extrator aquoso, onde a temperatura da solução de catalisador está abaixo da temperatura normal utilizada no reator, tipicamente menor do que 50°C. Opcionalmente o vaporizador pode ser iniciado antes do início das alimentações de olefina do reator para remover um pouco da água. Em qualquer caso, é preferido que os reatores mantenham uma pressão positiva de gás de síntese, por exemplo maior do que (>) 10 psi (69 kPa).

[0058] Embora a invenção tenha sido descrita com certo detalhe por intermédio da descrição precedente das modalidades preferidas, este detalhe é para o propósito principal de ilustração. Muitas variações e modificações podem ser feitas por um versado na técnica sem se desviarem do espírito e do escopo da invenção como descritos nas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de preparar uma solução de catalisador de hidroformilação para armazenagem, a solução de catalisador compreendendo:

A. Um metal de transição em combinação com um ou mais ligantes de organofósforo,

B. Uma concentração de espécies ácidas indicadas como equivalentes de H_3PO_3 , e

C. Água,

o método caracterizado pelo fato de compreender a etapa de reduzir a concentração de espécies ácidas na solução de catalisador para não maior do que 200 ppm, e na qual a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de gás de síntese ou na qual a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de um gás inerte ou na qual a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de gás de síntese em combinação com um ou mais gases inertes.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração de ácido é reduzida por uma ou mais dentre extração, adição de base e precipitação.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de água da solução de catalisador é reduzido para não maior do que 0,8 % em peso.

4. Método de preparar uma solução de catalisador de hidroformilação para armazenagem, a solução de catalisador compreendendo:

A. Um metal de transição em combinação com um ou mais ligantes bisfosfito,

B. Uma concentração de espécies ácidas, e

C. Água,

o método caracterizado pelo fato de compreender a etapa de misturar a solução de catalisador com uma solução aquosa tampão

compreendendo um ou mais materiais que neutralizarão e/ou absorverão pelo menos 50 por cento das espécies ácidas, e na qual a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de gás de síntese ou na qual a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de um gás inerte ou na qual a solução de catalisador é armazenada sob uma atmosfera de gás de síntese em combinação com um ou mais gases inertes.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa tampão compreende pelo menos um dentre uma amina substituída ou um epóxido.

6. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a solução de catalisador é armazenada com uma solução aquosa tampão como uma fase separada em contato com a solução de catalisador.

7. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a solução de catalisador e a solução aquosa tampão são armazenadas em um estado misturado ou agitado.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a solução de catalisador é armazenada dentro de um equipamento do processo de hidroformilação.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizado pelo fato de que a solução de catalisador é armazenada fora do equipamento do processo de hidroformilação.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o metal de transição do catalisador de hidroformilação é ródio.

11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que as espécies ácidas incluem ácidos aldeído-fosfônico e fosfórico.