



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

(11) BR 112013011810-5 B1



(22) Data do Depósito: 03/11/2011

(45) Data de Concessão: 02/02/2021

(54) Título: PROCESSO DE EXTRAÇÃO PARA REMOVER SAIS METÁLICOS DE UM FLUIDO DE REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO ORGÂNICO

(51) Int.Cl.: C07C 45/80; C07C 47/02.

(30) Prioridade Unionista: 12/11/2010 US 61/412,983.

(73) Titular(es): BASF SE; DOW TECHNOLOGY INVESTMENTS LLC.

(72) Inventor(es): GLENN A. MILLER; MICHAEL A. BRAMMER; DONALD L. CAMPBELL JR; THOMAS C. EISENSCHMID; ADRIAN LORD; JENS RODOLPH; HANS RUDIGER REEH; HANS GUNTER THELEN; MAXIMILIAN WALTHER.

(86) Pedido PCT: PCT US2011059153 de 03/11/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/064586 de 18/05/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/05/2013

(57) Resumo: PROCESSO DE EXTRAÇÃO PARA REMOVER SAIS METÁLICOS DE UM FLUIDO DE REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO ORGÂNICO. Processo de extração para remover sais metálicos de um fluido de reação de hidroformilação ("HRF") orgânico, antes de o HRF retornar para uma zona de reação de um processo de hidroformilação, o processo de extração compreendendo a etapa de contatar o HRF com uma solução- tampão aquosa, o melhoramento compreendendo -a etapa de contatar o HRF com água além daquela presente na solução- tampão aquosa, isto é, com água adicionada.

"PROCESSO DE EXTRAÇÃO PARA REMOVER SAIS METÁLICOS DE UM FLUIDO DE REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO ORGÂNICO"

Histórico da invenção

1. Campo da invenção

[0001] Esta invenção refere-se a processos de hidroformilação. Num aspecto, a invenção refere-se à atenuação de incrustação em processos de hidroformilação enquanto que noutra aspecto, a invenção refere-se à atenuação de incrustação em tais processos pela adição de água.

2. Descrição da técnica congênere

[0002] Na hidroformilação catalisada por bifosfito/ródio de olefinas, o ligante bifosfito degrada lenta e inexoravelmente num número de subprodutos. Alguns destes subprodutos são ácidos, e podem ser removidos contatando a solução de reação com um tampão aquoso (por exemplo, fosfato de sódio). Os sais metálicos resultantes são consideravelmente solúveis em água, e podem ser removidos com eficácia da fase orgânica. Descreve-se este processo de extração em WO 97/20794.

[0003] Após contato com o tampão aquoso, a fase orgânica retorna ao sistema reator. Embora as duas fases sejam imiscíveis, pode ocorrer algum arrasto gradual de tampão aquoso no reator. Condições de recalque também podem causar transporte inadvertido e episódico de tampão aquoso no processo de reação. O resultado é a formação de sais metálicos ácidos no sistema de reação.

[0004] Embora os sais metálicos ácidos sejam solúveis em água, eles são moderadamente solúveis na matriz orgânica. Surpreendentemente, eles também podem intumescer e/ou tornarem-se pegajosos quando o nível de água da matriz orgânica é maior ou igual a 0,1 por cento em peso. Este material

gelatinoso pegajoso pode aderir em superfícies frias, por exemplo, trocadores de calor, válvulas de controle, distribuidores, etc., e, por sua vez, reduzir sua eficiência operacional.

Sumário da invenção

[0005] Numa incorporação, a invenção é um processo de extração para remover sais metálicos de um fluido de reação de hidroformilação ("HRF") orgânico, antes de o HRF retornar para uma zona de reação de um processo de hidroformilação. O HRF compreende um ligante orgânico de fósforo e um complexo de metal/ligante orgânico de fósforo, e o processo de extração compreende a etapa de contatar o HRF com uma solução-tampão aquosa dentro de uma zona de extração do processo de hidroformilação. A zona de reação localiza-se a montante da zona de extração, e o processo de extração é melhorado contatando o HRF com água, fora da zona de extração, além daquela presente na solução-tampão aquosa. Usa-se a solução-tampão aquosa para estabilizar o ligante orgânico de fósforo contra degradação hidrolítica e o complexo de metal/ligante orgânico de fósforo contra degradação ou desativação e para remover ou reduzir os produtos de degradação do HRF.

[0006] Numa incorporação, a água adicionada contata o HRF antes da zona de extração do processo de hidroformilação, por exemplo, na zona de reação ou numa zona de separação, ambas localizadas a montante da zona de extração. Numa incorporação, o processo de hidroformilação compreende ainda trocadores de calor, e a água adicionada contata o HRF a montante dos trocadores de calor. Numa incorporação, a água adicionada não está tamponada, e numa incorporação a água adicionada está tamponada, mas numa concentração não maior que 10 por cento da

solução-tampão aquosa.

Breve descrição dos desenhos

[0007] A Figura 1 é uma ilustração esquemática do processo da invenção mostrando as posições da reação, zonas de extração de tampão e de separação, uma em relação à outra, e vários pontos no processo para adição de água.

[0008] A Figura 2 é uma ilustração esquemática de uma incorporação do processo da Figura 1 na qual uma zona de extração de sal está contida num recipiente separado e além de um recipiente contendo a zona de extração de tampão, a zona de extração de sal localizada a jusante da zona de extração de tampão e a montante da zona de reação.

[0009] A Figura 3 é uma ilustração esquemática de uma incorporação do processo da Figura 2 na qual uma zona de extração de sal e a zona de extração de tampão estão contidas num único recipiente, e na qual a zona de extração de sal está à jusante da zona de extração de tampão.

Descrição detalhada da incorporação preferida

Definições

[0010] Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos e aos vários grupos dentro da Tabela dirão respeito à Tabela Periódica dos Elementos publicada no Handbook of Chemistry and Physics CRC, 71^a edição (1990-1991), CRC Press, nas páginas 1-10. Salvo se declarado ao contrário, implícito do contexto, ou costumeiro na técnica, todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso e todos os métodos de teste são atuais a partir da data de depósito desta divulgação. Para propósitos de prática de patente dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente, ou publicação aqui mencionada, pela presente se incorporam por referência em

sua totalidade (ou a versão U.S. equivalente da mesma também se incorpora por referência) especialmente com respeito à divulgação de definições (até a extensão não inconsistente com quaisquer definições especificamente providas nesta divulgação) e conhecimento geral na técnica.

[0011] Nesta divulgação, as faixas numéricas são aproximadas, e, portanto, podem incluir valores fora da faixa, salvo se indicado ao contrário. As faixas numéricas incluem todos os valores desde e incluindo o valor inferior e o valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se for declarado que uma propriedade de composição, física ou outra propriedade, tal como, por exemplo, peso molecular, etc., é de 100 a 1000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como, 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como, 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., estejam expressamente enumerados. Para faixas contendo valores que sejam menores que um, ou contendo números fracionários maiores do que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.) considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, quando apropriado. Para faixas contendo números de um só dígito menores que dez (por exemplo, 1 a 5), considera-se tipicamente uma unidade como sendo 0,1. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de valores numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo enumeradas serão consideradas como estando expressamente estabelecidas neste pedido de patente. Dentro desta divulgação, provêm-se faixas numéricas para, entre outras coisas, a quantidade de água adicionada quer na massa da reação de hidroformilação e/ou de produto.

[0012] "Hidroformilação" inclui, mas não se limita a, todos os processos de hidroformilação assimétricos e não assimétricos permitidos que envolvam converter um ou mais compostos olefínicos substituídos ou não substituídos, ou uma mistura de reação compreendendo um ou mais compostos olefínicos substituídos ou não substituídos, um ou mais aldeídos substituídos ou não substituídos ou uma mistura de reação compreendendo um ou mais aldeídos substituídos ou não substituídos.

[0013] "Fluido de reação de hidroformilação" ou "HRF" inclui, mas não se limita a, uma mistura de reação contendo uma quantidade de qualquer um ou mais dos seguintes: (a) catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo, (b) ligante orgânico de fósforo livre, (c) um ou mais compostos ácidos de fósforo formados na reação (que podem ser homogêneos ou heterogêneos, e estes compostos incluem aqueles aderidos nas superfícies de equipamento de processo), (d) aldeído produto formado na reação, (e) reagentes que não reagiram, e (f) um agente de solubilização orgânico para o dito catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo e para o dito ligante orgânico de fósforo livre nos quais o ligante é um ligante de fósforo hidrolisável. O fluido produto de reação inclui, mas não se limita a, (a) o meio de reação numa zona de reação, (b) a corrente de meio de reação em seu caminho para uma zona de separação, (c) o meio de reação na zona de reação, (d) a corrente de reciclagem entre a zona de separação e a zona de reação, (e) o meio de reação retirado da zona de reação ou da zona de separação para tratamento com uma solução-tampão aquosa, (f) o meio de reação retirado tratado com a solução-tampão aquosa, (g) o meio de reação tratado que retorna para

a zona de reação ou zona separação, (h) o meio de reação num refrigerador externo, e (i) produtos de decomposição de ligante ou seus sais formados no HRF e precipitados ou depositados nas superfícies do equipamento de processo.

[0014] “Ligantes de fósforo hidrolisáveis” são ligantes que contêm pelo menos um átomo de fósforo trivalente e que têm pelo menos uma ligação P-X na qual X é oxigênio, nitrogênio, cloreto, fluoreto ou brometo. Exemplos incluem, mas não se limitam a, fosfitos, bifosfato, fosfonitos, bisfosfonitos, fosfinitos, fosforoamiditos, bisfosforoamiditos, flúor fosfitos, estruturas de quelato incluindo parcelas P-X diferentes e estruturas quelantes de estrutura mista tais como fosfino/fosfitos, fosfino/fosforoamiditos, e similares.

[0015] “Complexo” significa um composto de coordenação formado pela união de uma ou mais moléculas eletronicamente ricas ou átomos de existência independente com um ou mais átomos ou moléculas eletronicamente pobres, cada um dos quais também é capaz de existência independente.

[0016] “A montante” significa que uma zona ou etapa de processo está localizada ou é executada antes que de uma zona ou etapa de referência, por exemplo, a zona de reação do processo de hidroformilação localiza-se antes ou a montante da zona de separação que se localiza antes ou a montante da zona de extração.

[0017] “A jusante” significa que uma zona ou etapa de processo está localizada ou é executada após uma zona ou etapa de referência, por exemplo, a zona de extração do processo de hidroformilação localiza-se após ou a jusante da zona de separação que se localiza após ou a jusante da zona de reação.

Processo de hidroformilação

[0018] Os processos de hidroformilação desta invenção podem ser assimétricos ou não assimétricos, os processos preferidos sendo não assimétricos, e podem ser executados em qualquer modo contínuo ou semi-contínuo e podem envolver qualquer catalisador líquido e/ou operação de reciclagem de gás desejada. Assim, deve estar claro que o processo de hidroformilação particular para produzir tais aldeídos a partir de um composto olefínico insaturado, bem como as condições de reação e ingredientes do processo de hidroformilação não são características críticas desta invenção.

[0019] Processos de hidroformilação catalisados por complexo de metal/ligante orgânico de fósforo ilustrativos que podem experimentar tal degradação hidrolítica incluem aqueles processos tais como descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n°s 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. Da mesma forma, outras espécies contendo P-X que provavelmente sofrerão degradação hidrolítica semelhante incluem fosfonitos orgânicos, fosforoamiditos, flúor fosfonitos, e similares tais como descritos e, USP 7.009.068, WO 2008/071508, USP 5.710.344, WO 2005/042458, USP 7.145.042, USP 6.440.891, USP 7.586.010, pedidos de patente U.S. publicados n°s 2009/0171121 e 2009/0299099, e USP 6.265.620. Estas espécies gerarão uma variedade de produtos de degradação ácidos e/ou polares que podem ser extraídos por uso da tecnologia de extrator ensinada em USP 5.744.649 e 5.741.944. Consequentemente, as técnicas de processo de hidroformilação desta invenção podem corresponder a quaisquer técnicas de processos conhecidas. Processos preferidos são

aqueles envolvendo processos de hidroformilação de reciclagem de líquido de catalisador.

[0020] Em geral, tais processos de hidroformilação de reciclagem de líquido de catalisador envolvem a produção de aldeídos pela reação de um composto olefínico insaturado com monóxido de carbono e hidrogênio na presença de um catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo num meio líquido que contém também um solvente orgânico para o catalisador e ligante. Preferivelmente, ligante orgânico de fósforo livre também está presente no meio líquido de reação de hidroformilação. "Ligante orgânico de fósforo livre" significa ligante orgânico de fósforo que não está complexado com (preso a ou ligado a) o metal, por exemplo, átomo de metal, do catalisador de complexo. De modo geral, o procedimento de reciclagem envolve retirar uma porção do meio líquido de reação contendo o catalisador e aldeído produto do reator de hidroformilação (isto é, zona de reação), quer continuamente ou intermitentemente, e recuperar o aldeído produto desta por uso de uma membrana compósita tal como divulgada em USP 5.430.194, separação de fase tal como divulgada em USP 5.932.772 e 5.952.530, ou pelo método mais convencional e preferido de destila-la (isto é, separação por vaporização) em um ou mais estágios e, pressão normal, reduzida ou elevada, quando apropriado, numa zona de destilação separada, o catalisador de metal não volatilizado contendo resíduo sendo reciclado para a zona de reação tal como divulgado, por exemplo, em USP 5.288.918. A condensação dos materiais volatilizados, e a separação e recuperação adicional dos mesmos, por exemplo, por destilação adicional, podem ser executadas de qualquer maneira convencional, o aldeído produto

bruto pode passar por purificação adicional e separação de isômeros, se desejado, e quaisquer reagentes recuperados, por exemplo, material olefínico de partida e gás de síntese, podem ser reciclados de qualquer maneira para a zona de hidroformilação (reator). O catalisador de metal recuperado contendo resíduo de tal separação por membrana ou catalisador de metal não-volatilizado recuperado contendo resíduo de tal separação por vaporização pode ser reciclado para a zona de hidroformilação (reator) de qualquer maneira convencional desejada.

[0021] Numa incorporação preferida, os fluidos produtos de reação de hidroformilação incluem qualquer fluido derivado de qualquer processo de hidroformilação correspondente que contenha alguma quantidade de quatro diferentes componentes ou ingredientes principais, isto é, o aldeído produto, um catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo, ligante orgânico de fósforo livre e um agente de solubilização orgânico para o dito catalisador e o dito ligante livre, os ditos ingredientes correspondendo àqueles empregados e/ou produzidos pela processo de hidroformilação de onde o material de partida de mistura de reação de hidroformilação pode derivar. As composições de mistura de reação de hidroformilação aqui empregáveis podem e normalmente conterão quantidades mínimas de ingredientes adicionais tais como aqueles que ou foram deliberadamente empregados no processo de hidroformilação ou formados no sítio durante o dito processo. Exemplos de tais ingredientes que também podem estar presentes incluem material olefínico de partida não reagido, gases hidrogênio e monóxido de carbono, e em produtos do tipo formado no sítio, tais como hidrocarbonetos saturados e/ou olefinas

isomerizadas não reagidas correspondentes aos materiais olefínicos de partida e/ou produtos de degradação de ligantes e adutos dos mesmos, e subprodutos de condensação de aldeído líquido de alto ponto de ebulição, bem como outros materiais do tipo co-solvente inerte ou aditivos de hidrocarbonetos, se empregados.

[0022] Catalisadores de metal/ligante orgânico de fósforo ilustrativos empregáveis em tais reações de hidroformilação incluídas nesta invenção, bem como métodos para sua preparação são bem conhecidos na técnica e incluem aqueles divulgados nas patentes mencionadas acima. Em geral, tais catalisadores podem ser pré-formados ou formados no sítio tal como descrito em tais referências e consistem essencialmente de metal em combinação de complexo com um ligante orgânico de fósforo. O monóxido de carbono também pode estar presente e complexado com o metal em espécies ativas. As espécies ativas podem conter também hidrogênio diretamente ligado ao metal.

[0023] O catalisador útil no processo de hidroformilação inclui um catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo que pode ser opticamente ativo ou opticamente inativo. Os metais permitidos que podem constituir os complexos de metal/ligante orgânico de fósforo incluem metais dos Grupos 7, 8, 9 e 10 selecionados de ródio (Rh), cobalto (Co), irídio (Ir), rutênio (Ru), ferro (Fe), níquel (Ni), paládio (Pd), platina (Pt), ósmio (Os), e rênio (Re) com os metais preferidos sendo ródio, cobalto, irídio e rutênio, mais preferivelmente ródio, cobalto e rutênio, especialmente ródio. Nesta invenção também podem ser usadas misturas de metais dos Grupos 7, 8, 9 e 10. Os ligantes orgânicos de fósforo permitidos que podem constituir os complexos de metal/ligante orgânico de fósforo

e os ligantes orgânicos de fósforo livres incluem mono, di, tri e polifosfonitos orgânicos, polifosforamiditos orgânicos, polifosfinitos orgânicos, polifosfonitos orgânicos, polifluorofosfonitos orgânicos, e similares. Se desejado, podem ser empregadas misturas de tais ligantes no complexo de metal/ligante orgânico de fósforo e/ou ligante livre e tais misturas podem ser as mesmas ou diferentes. Esta invenção não se limita de modo algum aos ligantes orgânicos de fósforo permitidos ou misturas dos mesmos. A prática com sucesso desta invenção não depende e não é se baseia na estrutura exata das espécies de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo que podem estar presentes em suas formas mononucleares, binucleares e/ou de nuclearidade superior. Na verdade, não se conhece a estrutura exata. As espécies catalíticas podem, em sua forma mais simples, consistir essencialmente do metal em combinação de complexo com o ligante orgânico de fósforo e monóxido de carbono e/ou hidrogênio quando usado.

[0024] Os ligantes orgânicos de fósforo que podem ser empregados na prática desta invenção podem possuir pelo menos uma ligação P-X e um ou mais átomos doadores de fósforo, cada um tendo um par de elétrons disponível ou não compartilhado que é capaz de formar uma ligação covalente coordenada independentemente ou possivelmente em combinação (por exemplo, via quelação) com o metal. Monóxido de carbono (que é também apropriadamente classificado como um ligante) também pode estar presente e complexado com o metal. A composição final do catalisador de complexo também pode conter um ligante adicional, por exemplo, hidrogênio ou um ânion satisfazendo os sítios de coordenação ou carga nuclear do metal. Ligantes adicionais ilustrativos incluem, por exemplo, halogênio (Cl,

Br, I), alquila arila, arila substituído, acila, CF_3 , C_2F_5 , CN, $(\text{R})_2\text{PO}$ e RP(O)(OH)O (onde cada R é o mesmo ou diferente e é um radical de hidrocarboneto substituído ou não substituído, por exemplo, alquila ou arila), acetato, acetil acetonato, SO_4 , PF_4 , PF_6 , NO_2 , NO_3 , CH_3 , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, CH_3CN , NH_3 , piridina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, mono-olefinas, diolefinas e triolefinas, tetraidrofurano, e similares. As espécies de complexos são preferivelmente livres de qualquer ânion ou ligante orgânico adicional que possa envenenar o catalisador ou ter um efeito adverso indevido sobre o desempenho do catalisador. Nas reações de hidroformilação catalisadas por complexo de metal/ligante orgânico de fósforo, preferivelmente os catalisadores ativos estão livres de enxofre ligado diretamente ao metal, embora não possa ser absolutamente necessário.

[0025] O número de sítios de coordenação disponíveis em tais metais é bem conhecido na técnica. Assim, as espécies catalíticas podem compreender uma mistura de catalisadores de complexos, em suas formas monoméricas, diméricas ou de nuclearidade superior, que são preferivelmente caracterizadas por pelo menos uma molécula contendo orgânico de fósforo complexada por uma molécula de metal, por exemplo, ródio. Por exemplo, as espécies catalíticas do catalisador preferido empregado numa reação de hidroformilação podem ser complexadas com monóxido de carbono e hidrogênio além dos ligantes orgânicos de fósforo em vista do monóxido de carbono e hidrogênio gasosos empregados pela reação de hidroformilação. O processo desta invenção também pode empregar catalisadores de complexo de hidroformilação tendo múltiplos centros metálicos.

[0026] Os compostos orgânicos de fósforo que podem servir como o ligante do catalisador de complexo de metila/ligante orgânico de fósforo e/ou ligante livre dos processos de hidroformilação e fluidos produtos de reação desta invenção podem ser do tipo não quiral (opticamente inativo) ou quiral (opticamente ativo) e são bem conhecidos na técnica. Preferem-se os fosfitos orgânicos não quirais.

[0027] Entre os compostos orgânicos de fósforo que podem servir como o ligante do catalisador de complexo de metila/ligante orgânico de fósforo desta invenção e/ou qualquer ligante orgânico de fósforo livre do processo de hidroformilação que também pode estar presente nos ditos fluidos produtos de reação são monofosfitos orgânicos, difosfitos orgânicos, trifosfitos orgânicos e polifosfitos orgânicos ou combinações e misturas dos mesmos. Tais ligantes orgânicos de fósforo empregáveis nesta invenção e/ou métodos para sua preparação são bem conhecidos na técnica, e se descrevem ligantes representativos, entre outras referências, em USP 5.741.944. Da mesma forma, outras espécies contendo P-X tais como fosfonitos orgânicos, fosforoamiditos, flúor fosfonitos, e similares são preparados rapidamente tal como descrito nas patentes citadas acima.

[0028] Como de notou acima, os catalisadores de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo empregáveis nesta invenção podem ser formados por métodos conhecidos na técnica. Os catalisadores de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo podem estar em forma homogênea ou heterogênea. Por exemplo, os catalisadores de ródio/ ligante orgânico de hidreto carbonil fósforo pré-formado podem ser preparados e introduzidos na mistura reagente de um processo de hidroformilação. Mais

preferivelmente, os catalisadores de complexo de ródio/ligante orgânico de fósforo pode derivar de um precursor de catalisador de ródio que pode ser introduzido no meio de reação por formação no sítio do catalisador ativo. Por exemplo, os precursores de catalisador de ródio tais como dicarbonil acetil acetonato de ródio, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ e similares podem ser introduzidos na mistura reagente juntamente com o ligante orgânico de fósforo para a formação no sítio do catalisador ativo. Numa incorporação preferida desta invenção, emprega-se dicarbonil acetil acetonato de ródio como um precursor de ródio e que reage na presença de um solvente com o ligante orgânico de fósforo para formar um precursor de complexo de ródio/ligante orgânico de fósforo catalítico que é introduzido no reator juntamente com excesso de ligante orgânico de fósforo (livre) para a formação no sítio do catalisador ativo. Em qualquer caso, para o propósito desta invenção, monóxido de carbono, hidrogênio e composto orgânico de fósforo são todos ligantes que são capazes de serem complexados com o metal e que um catalisador de metal/ligante orgânico de fósforo ativo está presente na mistura reagente na condições usadas na reação de hidroformilação.

[0029] Além do catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo, ligante orgânico de fósforo livre (isto é, ligante que não é complexado com o metal) também podem estar presentes no meio de reação de hidroformilação. O ligante orgânico de fósforo livre pode corresponder a qualquer um dos ligantes orgânicos de fósforo definidos acima discutidos acima como aqui empregáveis. Preferivelmente, o ligante orgânico de fósforo livre é o mesmo ligante orgânico de fósforo do catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo

empregado. Entretanto, tais ligantes não necessitam ser os mesmos num dado processo. O processo de hidroformilação desta invenção pode envolver de 0,1 mol ou menor a 100 mols ou mais do ligante orgânico de fósforo livre por mol de metal no meio de reação de hidroformilação. Preferivelmente, executa-se o processo de hidroformilação desta invenção na presença de 1 a 50 mols de ligante orgânico de fósforo, e mais preferivelmente para ligante orgânico polifosforoso de 1,1 a 4 mols de ligante orgânico polifosforoso por mol de metal presente no meio de reação; as ditas quantidades de ligante orgânico de fósforo sendo a soma do ligante orgânico de fósforo que está ligado (complexado) ao metal presente e do ligante orgânico de fósforo livre (não complexado) presente. Uma vez que é mais preferido produzir aldeídos opticamente inativos por hidroformilação de olefinas não quirais, os ligantes orgânicos de fósforo mais preferidos são ligantes orgânicos de fósforo do tipo não quiral. Obviamente, se desejado, ligante orgânico de fósforo adicional ou de formação pode ser fornecido para o meio de reação do processo de hidroformilação em qualquer momento e de qualquer maneira apropriada, por exemplo, para manter um nível predeterminado de ligante livre no meio de reação.

[0030] O catalisador de hidroformilação pode estar em forma heterogênea durante a reação e/ou durante a separação de produtos. Tais catalisadores são particularmente vantajosos na hidroformilação de olefinas para produzir aldeídos termicamente sensíveis ou de alto ponto de ebulição, a fim de que o catalisador possa ser separado dos produtos por filtração ou decantação em baixas temperaturas. Por exemplo, o catalisador de ródio pode ser fixado num suporte a fim de que o catalisador retenha sua forma sólida tanto no estágio de

hidroformilação quanto no estágio de separação, ou seja, solúvel num meio líquido de reação em elevadas temperaturas e depois seja precipitado no resfriamento.

[0031] Os reagentes de materiais iniciais olefínicos insaturados substituídos ou não substituídos que podem ser empregados nos processos de hidroformilação desta invenção incluem tanto compostos olefínicos insaturados opticamente inativos (não quirais) como compostos olefínicos insaturados opticamente ativos (proquirais e quirais) _contendo de 2 a 40, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono. Tais compostos olefínicos insaturados podem ser terminalmente ou internamente insaturados e pode ser de cadeia normal, ramificada ou cíclica, bem como misturas de olefinas, tais como obtidas da oligomerização de propeno, buteno, isobuteno, etc. (tal como o assim chamado propileno dimérico, trimérico ou tetramérico e similares, tais como divulgados, por exemplo, em USP 4.518.809 e 4.528.403). Além disso, tais compostos olefínicos podem conter ainda um ou mais grupos etilênico insaturados, e obviamente, se desejado, podem ser empregadas misturas de dois ou mais compostos olefínicos insaturados diferentes como material inicial de hidroformilação. Por exemplo, alfa-olefinas comerciais contendo quatro ou mais átomos de carbono podem conter quantidades mínimas de olefinas internas correspondentes e/ou ser hidrocarboneto saturado correspondente e tais olefinas comerciais não necessitam ser purificadas mesmo antes de serem hidroformiladas. Misturas ilustrativas de materiais olefínicos iniciais que podem ser empregadas nas reações de hidroformilação incluem, por exemplo, misturas de butenos, por exemplo, refinado I, II e III que, geralmente, compreendem misturas de C₄ tais como 1-

buteno, cis/trans-2-buteno, e isobuteno, e alcanos tais como butano e isobutano. Adicionalmente, tais compostos olefínicos insaturados e os aldeídos produtos correspondentes derivados deles também podem conter um ou mais grupos ou substituintes que não afetam indevidamente de modo adverso o processo de hidroformilação ou o processo desta invenção tal como descrito, por exemplo, em USP 3.527.809, USP 4.769.498 e similares.

[0032] Alfa-olefinas e olefinas internas ilustrativas incluem, por exemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 2-buteno, 2-metil propeno (isobutileno), 2-metil buteno, 2-penteno, 2-hexeno, 3-hexeno, 2-hepteno, 2-octeno, ciclo-hexeno, dímeros de propileno, trímeros de propileno, tetrâmeros de propileno, butadieno, piperileno, isopreno, 2-etyl-1-hexeno, estireno, 2-metil-estireno, 4-isopropil-estireno, 4-terciobutil-estireno, alfa-metil-estireno, 4-terciobutil-alfa-metil-estireno, 1,3-diisopropenil-benzeno, 3-fenil-1-propeno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, 3-ciclohexil-1-buteno, e similares, bem como 1,3-dienos, butadieno, alcenoatos de alquila, por exemplo, pentenoato de metila, alcanoatos de alquenila, alquenil alquil éteres, alcenóis, por exemplo, pentenóis, alcenais, por exemplo, pentenais, e similares, tais como álcool alílico, butirato de alila, hex-1-e-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, vinil etil éter, vinil metil éter, alil etil éter, 7-octenoato de n-propila, 3-butenonitrila, 5-hexanamida, eugenol, isoeugenol, safrol,

isossafrrol, anetol, 4- alil anisol, indeno, limoneno, beta-pineno, diciclopentadieno, ciclo-octadieno, canfeno, linalool, tetraidro-benzaldeído, ciano ciclo-hexeno e similares.

[0033] As condições de reação dos processos de hidroformilação incluídos por esta invenção podem incluir quaisquer condições apropriadas de hidroformilação até agora empregadas para produzir aldeídos opticamente ativos e/ou opticamente inativos. Por exemplo, a pressão total de gás hidrogênio, monóxido de carbono e composto olefínico de partida do processo de hidroformilação pode variar de 0,006 a 68,95 MPa (1 a 10.000 psia). Entretanto, em geral, prefere-se que o processo seja operado numa pressão total de gás hidrogênio, monóxido de carbono e composto olefínico de partida menor que 13,80 MPa (2000 psia) e mais preferivelmente menor que 3,44 MPa (500 psia). A pressão total mínima é limitada predominantemente pela quantidade necessária de reagentes para obter uma taxa desejada de reação. Mais especificamente, a pressão parcial de monóxido de carbono do processo de hidroformilação desta invenção é preferivelmente de 0,006 a 6,89 MPa (1 a 1000 psia), e mais preferivelmente de 0,02 a 5,51 Mpa (3 a 800 psia), enquanto que a pressão parcial de hidrogênio é preferivelmente de 0,034 a 3,45 MPa (5 a 500 psia) e mais preferivelmente de 0,07 a 2,07 MPa (10 a 300 psia). Em geral, a razão molar de H₂:CO (hidrogênio gasoso para monóxido de carbono gasoso) pode variar de 1:10 a um valor maior ou igual a 100:1, razão molar mais preferida de hidrogênio gasoso para monóxido de carbono gasoso sendo de 1:10 a 10:1. Adicionalmente, o processo de hidroformilação pode ser executado numa temperatura de reação de -15°C a 200°C. Em geral, preferem-se temperaturas de reação de hidroformilação

de 50°C a 120°C para todos os tipos de materiais olefínicos de partida. Obviamente, quando se desejam aldeídos produtos opticamente inativos, empregam-se materiais olefínicos de partida do tipo não quiral, e quando se desejam aldeídos produtos opticamente ativos, empregam-se materiais olefínicos de partida do tipo proquiral ou quiral e ligantes orgânicos de fósforo. Obviamente, as condições de reação de hidroformilação empregadas governarão o tipo de aldeído produto desejado.

[0034] Os processos de hidroformilação incluídos por esta invenção também são executados na presença de um solvente orgânico para o catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo e para o ligante orgânico de fósforo livre. O solvente também pode conter água. Dependendo do catalisador e reagentes particulares empregados, os solventes apropriados incluem, por exemplo, álcoois, alcanos, alcenos, alcinos, éteres, aldeídos, subprodutos de condensação de aldeído de ponto de ebulição maior, cetonas, ésteres, amidas, aminas terciárias, aromáticos e similares. Pode-se empregar qualquer solvente apropriado que não interfira indevidamente de modo adverso com a reação de hidroformilação pretendida e tais solventes podem incluir aqueles divulgados até agora comumente empregados em conhecidas reações de hidroformilação catalisadas por metal. Se desejado, podem ser empregadas misturas de um ou mais solventes diferentes. Em geral, com respeito à produção de aldeídos não quirais (opticamente inativos), prefere-se empregar aldeídos correspondentes aos aldeídos produtos desejados a serem produzidos e/ou subprodutos de condensação líquida de aldeído de ponto de ebulição maior como os solventes orgânicos principais como é comum na técnica. Tais subprodutos de condensação de aldeídos

também podem ser pré-formados se desejados e consequentemente usados. Solventes preferidos ilustrativos empregáveis na produção de aldeídos incluem cetonas (por exemplo, acetona e metil etil cetona), ésteres (por exemplo, acetato de etila, ftalato de di-2-etil-hexila, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiol), hidrocarbonetos (por exemplo, tolueno), nitro hidrocarbonetos (por exemplo, nitrobenzeno), e éteres (por exemplo, tetraidrofurano (THF) e sulfolano). Divulgam-se solventes apropriados em USP 5.312.996. A quantidade em pregada de solvente não é crítica e somente necessita ser aquela quantidade suficiente para solubilizar o catalisador e ligante livre da mistura de reação de hidroformilação a ser tratada. Em geral, a quantidade de solvente pode variar de 5 por cento em peso até um valor maior ou igual a 99 por cento em peso, com base no peso total do material de partida da mistura de reação de hidroformilação.

[0035] O processo de hidroformilação desta invenção pode ser executado em modo contínuo ou por batelada, mas tipicamente é executado em modo contínuo. Em geral, processos contínuos de hidroformilação são bem conhecidos e podem envolver: (a) hidroformilar os materiais olefínicos de partida com monóxido de carbono e hidrogênio numa mistura de reação líquida homogênea compreendendo um solvente, o catalisador de complexo de metal/ligante orgânico de fósforo, e ligante orgânico de fósforo livre; (b) manter condições favoráveis de temperatura e pressão de reação para a hidroformilação dos materiais olefínicos de partida; (c) fornecer quantidades de formação dos materiais olefínicos de partida, monóxido de carbono e hidrogênio para o meio de reação quando aqueles reagentes são usados; (d) recuperar os aldeídos produtos de reação de

hidroformilação desejados de qualquer maneira desejada; e (e) retornar o catalisador para a zona de reação. O processo contínuo pode ser executado num modo de passe único, isto é, no qual se remove uma mistura de vapor compreendendo materiais olefínicos de partida não reagidos e vapor de aldeído produto da mistura de reação líquida a partir da qual se recupera o aldeído produto e os materiais olefínicos de partida de formação, monóxido de carbono e hidrogênio são fornecidos para o meio de reação líquido para o passe único seguinte sem reciclar intencionalmente os materiais olefínicos de partida não reagidos. Alternativamente, o processo pode reciclar intencionalmente os materiais olefínicos de partida não reagidos de volta para a zona de reação. Tais tipos de procedimento de reciclagem são bem conhecidos na técnica e podem envolver a reciclagem líquida do fluido de catalisador de metal/ligante orgânico de fósforo separado do aldeído produto de reação desejado, tal como divulgado, por exemplo, em USP 4.148.830 ou um processo de reciclagem gasoso tal como divulgado, por exemplo, em USP 4.247.486, bem como uma combinação de ambos os procedimentos de reciclagem se desejado. O processo de hidroformilação mais preferido desta invenção compreende um processo contínuo de reciclagem de catalisador líquido. Divulgam-se procedimentos de reciclagem de catalisador líquido, por exemplo, em USP 4.668.651, USP 4.774.361, USP 5.102.505, e USP 5.110.990.

[0036] Numa incorporação desta invenção, misturas de aldeídos produtos podem ser separadas, por qualquer método apropriado, dos outros componentes das misturas de reação brutas na quais as misturas de aldeídos são produzidas. Métodos de separação apropriados incluem, por exemplo, extração com

solvente, cristalização, destilação, vaporização, evaporação de película limpa, evaporação de película em queda, separação de fase, filtração e similares. Os aldeídos produtos podem ser removidos da mistura de reação bruta tal como eles são formados através do uso de agentes de retenção tal como descrito em WO 88/08835. Um método para separar as misturas de aldeídos dos outros componentes das misturas de reação brutas é por separação com membrana. Tal separação com membrana pode ser atingida tal como mostrado em USP 5.430.194. Um método preferido é vaporização em pressão reduzida, normal ou elevada.

[0037] Decomposição hidrolítica e desativação de catalisador de ródio podem ser evitadas ou diminuídas tratando pelo menos uma porção do fluido produto de reação derivado do processo de hidroformilação e que contém também compostos ácidos de fósforo formados durante o processo de hidroformilação com uma solução-tampão aquosa numa zona de extração suficiente para neutralizar e remover pelo menos alguma quantidade dos compostos ácidos de fósforo do fluido produto de reação.

[0038] Após contato com o tampão aquoso, a fase orgânica retorna para o sistema reator. Embora as duas fases sejam imiscíveis, pode ocorrer algum arrasto gradual de tampão aquoso no reator. Algum tampão, produtos de degradação de ligante, e/ou sais dos mesmos podem estar dissolvidos na fase orgânica. Condições de recalque também podem causar transporte inadvertido e episódico de tampão aquoso no processo de reação. O resultado é a formação de sais metálicos ácidos no sistema de reação a partir da reação dos tampões com produtos ácidos de degradação de ligante. Tipicamente, estes sais metálicos ácidos são sais de sódio ou potássio (não de ródio) do ácido

conjugado correspondente, por exemplo, fosfato de sódio. Estes sais podem tornar-se insolúveis que devido a uma redução no teor de água na matriz, menor polaridade da matriz devido ao aumento de teor de olefina ou de aldeído produto, ou mudanças nos contra-íons (por exemplo, fosfato trocando com fosfonatos). A forma física (por exemplo, cristalina ou amorfa) também pode mudar devido à formação de hidrato mudando o caráter de sólidos suspensos tornando-os menos móveis (tamanho maior, gelatinoso, etc.) e com maior tendência de incrustar pontos de temperatura menor no sistema tais como refrigeradores e tubos.

[0039] Traços do aldeído produto formarão o ácido correspondente devido à oxidação gradual. A introdução de tampão ou de sais metálicos ácidos no reator pode causar estes traços de ácidos para formar sais metálicos ácidos adicionais, que podem agravar problemas de solubilidade.

[0040] Semelhantemente, naqueles sistemas onde se adicionam aminas, estes sais ácidos de aminas ou sais ácidos de amônio também podem precipitar e causar incrustação. Estes sais de amônio podem tornar-se insolúveis quer devido a uma redução do teor de água na matriz ou mudanças em contra-íons (por exemplo, fosfato trocando com fosfato). Exemplos de aditivos de aminas incluem imidazóis, pirazóis, indazóis, 1,2-diazinas, 1,3,5-triazóis, benzimidazóis, e piperidinas tal como 2,2,6,6-tetrametil piperidina. Outras espécies polares contribuem também para incrustar alguns dos quais não podem ser considerados formalmente sais. Exemplos incluem ácidos fosfônicos de aldeídos, tais como ácido hidroxi butil fosfônico (HBPA), ácido hidroxi pentil fosfônico (HPPA), ácido fosforoso (H_3PO_3), e ácido fosfórico (H_3PO_4), e sais dos mesmos. Outros

exemplos incluem fragmentos hidrolisáveis de ligante de fósforo tais como pirróis, aminas, halogenos, ésteres, e álcoois tais como fenóis e bisfenóis (por exemplo, a partir de ligantes de fosfato e fosfina) e espécies derivadas da hidrólise de aldeídos pesados em ácidos pesados (e seus sais), e similares.

[0041] Tampões aquosos usados em USP 5.741.944 são geralmente sais de bases ou ácidos fracos, mas usualmente são sais de metais de Grupo 1 ou 2 (Na, K, Ca, etc.) de ácidos fracos. Em alguns casos onde se usam aminas, eles geram sais iônicos (saís de amônio) quando eles neutralizam as impurezas ácidas. Embora os saís metálicos ácidos e/ou de amônio sejam solúveis em água, eles são moderadamente solúveis na matriz orgânica de reator. Pequenas na concentração de água ou composição da matriz orgânica podem causar mudanças na solubilidade dos saís. Por exemplo, quando a alimentação de olefina contém alcano saturado ou olefinas internas menos reativas (por exemplo, 2-buteno), a quantidade de hidrocarbonetos pode aumentar e a polaridade da fase orgânica pode diminuir. A mudança do fluxo de catalisador através da zona de extração (durante desarranjos, manutenção, etc.) pode mudar a quantidade de água dissolvida na camada de catalisador que resulta em mudanças de concentração de água na matriz orgânica e sua capacidade de manter saís em solução.

[0042] Falando de modo geral, determina-se a quantidade de água na zona de reação por vários fatores incluindo, mas não se limitando ao teor de água das alimentações, condições de modo de separação de produtos, e a solubilidade de água no fluido de reação na zona de extração. A adição direta de água no HRF pode permitir concentrações mais elevadas de água dissolvida no HRF que as descritas em USP 5.744.649. Embora a

patente USP 5.744.649 ensine que a adição de solução-tampão na zona de reação também aumentaria o teor de água, isto também aumenta a concentração de sal no fluido de reação o que é contraproducente na dissolução e remoção de sais. Tipicamente, descreve-se a solubilidade como o produto de solubilidade que é o produto de [cátion] vezes [ânion] no qual [cátion] é a concentração de metal e [ânion] é a concentração do ânion de ácido fraco conjugado do tampão ou impureza de degradação de fósforo (tipicamente ácido alquil fosfônio ou ácido fosforoso). Uma vez que a adição de tampão aumenta a concentração de cátion, a adição de água tamponada diminui a solubilidade de todos os sais metálicos dissolvidos incluindo o incrustante. Isto também pode fazer com que o próprio tampão precipite tornando ainda pior o problema de incrustação.

[0043] Quando a concentração de água no fluido de reação for baixa (por exemplo, menor que 0,1% em peso de água), os sais metálicos ácidos estarão bem comportados, isto é, eles serão sólidos suspensos que não incrustarão. Surpreendentemente, quando o nível de água aumenta, os sais metálicos ácidos tornam-se géis volumosos e sólidos pegajosos que podem agarrar-se nas superfície frias e causar incrustação de trocadores de calor.

[0044] Surpreendentemente, descobriu-se que níveis moderadamente maiores de água não tamponada dissolvem o material depositado e abrandar incrustação. Além disso, esta adição de água não acelera apreciavelmente hidrólise de ligante ou afeta negativamente o desempenho global do sistema. Remove-se pelo extrator o material depositado que agora está agora dissolvido, suavizando assim o problema de incrustação. Sem estar ligado por teoria, acredita-se que uma vez que os

incrustantes já tenham sido neutralizados, eles não agem como ácidos fortes e não participam da decomposição catalisada por ácido autocatalítica dos ligantes de fósforo hidrolisáveis. Embora os níveis de água possam ser mais elevados que aqueles usados anteriormente, não se observa hidrólise significativa de ligante de fósforo hidrolisável. Isto é o contrário de USP 5.741.944 onde os sólidos são ácidos fortes e seria indesejável dissolve-los e aumentar sua concentração na solução. Embora USP 5.744.649 adicione água no sistema, isto é para controlar acidez que não ocorre na presente invenção (o controle de acidez já ocorreu antes da adição de água). A USP 5.744.649 ensina também que a água deve produzir uma camada separada que não é necessária na presente invenção.

[0045] A adição da água pode ocorrer em qualquer lugar dentro do sistema de reação do lado de fora da zona de extração aquosa. Isto incluiria os reatores, trocadores de calor, zonas de separação de produtos (separadores de membranas, vaporizadores, etc.), ou alimentações. Embora se adicione água, o processo é essencialmente "não aquoso" pelo fato de a água presente no meio de reação não estar presente numa quantidade suficiente para causar quer a reação particular ou o dito meio ser considerado como incluindo camada ou fase de água ou aquosa separada significativa além da fase orgânica.

[0046] Quando se usa extrator de contracorrente tal como em USP 5.744.649, a adição de outra zona de extração a jusante da zona de extração de tampão aquoso - que contém somente água - é outro exemplo da presente invenção. Naquela incorporação, o fluido orgânico de reação em elevação passa através de uma camada de água e, consequentemente, quaisquer sais dissolvidos ou arrastado são removidos antes do fluido orgânico de reação

retornar para a zona de reação. Esta zona de extração de água pode ser uma unidade separada ou uma zona separada dentro de um extrator de contracorrente (um extrator de zona dupla) onde a zona inferior é principalmente uma zona de extração de tampão (removendo ácidos) e a zona superior é uma zona de purificação de sal.

[0047] A água adicionada na presente invenção pode conter tampão para manter o pH durante armazenamento, etc., mas não deve ser maior que 50, preferivelmente não maior que 20 e ainda mais preferivelmente não maior que 10 por cento da concentração do tampão usada na etapa de extração. Por razões de solubilidade, prefere-se que o tampão diluído na água adicionada não seja do mesmo íon do tampão primário (por exemplo, o tampão da água adicionada é de carbonato de potássio e o tampão usado na zona de extração é de fosfato de sódio). A quantidade de água adicionada introduzida no HRF pode variar, mas tipicamente é maior ou igual a 0,1 ou 0,2 ou 0,3 ou 0,4 ou 0,5 por cento em peso, com base no peso do HRF. A quantidade máxima de água adicionada que pode ser introduzida no processo é, tipicamente, uma função de considerações práticas tais como custo, diminuição de retornos, facilidade de operação, etc., mas tipicamente, a quantidade máxima de água adicionada contatada com o HRF não ultrapassa 5, ou 4, ou 3, ou 2, ou 1 por cento em peso, com base no peso do HRF.

[0048] A Figura 1 ilustra uma incorporação de um processo de hidroformilação e os vários locais nos quais se pode introduzir a água adicionada. O processo compreende uma zona de reação 1 (tipicamente contida ou acomodada em uma ou mais colunas ou reatores de tanque agitado contínuos) na qual a olefina e o gás de síntese contatam em condições de

hidroformilação para produzir um produto de reação de hidroformilação num fluido de reação de hidroformilação. O HRF é transferido através de um conduíte 2 (por exemplo, um cano) para a zona de separação 3 (também tipicamente acomodada numa coluna) na qual produtos, por exemplo, aldeídos, são recuperados, determinados subprodutos descarregados, e materiais de partida não reagidos e catalisador ("HRF de reciclagem") são reciclados de volta para a zona de reação 1 via conduítes 4, 4b e 7. Uma parte do HRF de reciclagem no conduíte 4 é retirada e passada através do conduíte 4a para a zona de extração de tampão 5 na qual contata com a solução-tampão aquosa. Tipicamente, a zona de extração 5 é acomodada numa coluna com o HRF de reciclagem passando para cima através da coluna e a solução-tampão aquosa passando para baixo através da coluna numa contracorrente. O tampão em excesso passa para fora da zona de extração 5 através da parte inferior da coluna, e o HRF de reciclagem tamponado para fora da zona de extração de tampão 5 através do topo da coluna, através do conduíte 6, no conduíte 7 e de volta para a zona de reação 1. A parte do HRF de reciclagem que não passou através da zona de extração de tampão 5 passa não tamponada através do conduíte 4b, no conduíte 7 no qual se mistura com o HRF de reciclagem tamponando da zona de extração de tampão 5, e de volta para a zona de reação 1. A água adicionada desta invenção pode ser introduzida no processo em qualquer ponto fora da zona de extração de tampão 5, isto é, na zona de reação 1, na zona de separação 3, e/ou em qualquer um dos conduítes 2, 4, 4a, 4b, 6 e/ou 7.

[0049] A Figura 2 ilustra uma variação da incorporação da Figura 1 na qual a zona de extração de sal 8 localiza-se acima

e a jusante da zona de extração 5. Nesta variação, o HRF de reciclagem tamponado passa para fora do topo da zona de extração de tampão 5 acomodada em coluna na zona de extração de sal 8 (nesta incorporação acomodada numa coluna separada e distante da zona de extração de tampão 5 acomodada em coluna). O HRF de reciclagem tamponado passa para cima através da zona de extração de sal 8 acomodada em coluna fazendo contato com a água adicionada passando para baixo através da coluna em contracorrente. Remove-se água em excesso do fundo da zona de separação de sal 8 acomodada em coluna. Como mostrado na Figura 2, a água adicionada também pode ser introduzida no processo nos mesmos pontos mostrados na Figura 1 embora com a introdução da água adicionada na zona de separação de sal 8, qualquer adição complementar de água adicionada é tipicamente desnecessária para se obter as vantagens desta invenção.

[0050] A Figura 3 ilustra uma variação da incorporação mostrada na Figura 2, isto é, a zona de extração de sal 8 acomodada dentro do mesmo recipiente (por exemplo, coluna) que acomoda a zona de extração de tampão 5. Nesta incorporação, a zona de extração de sal localiza-se ainda acima e a jusante da zona de extração de tampão 5, isto é, o HRF de reciclagem tamponado passa para fora da zona de extração de tampão 5 na zona de extração de sal 8, e embora as duas zonas possam estar fisicamente separadas por meios mecânicos, por exemplo, um defletor, tipicamente elas não estão separadas por quaisquer meios físicos. A diferença principal entre as duas zonas é que a água adicionada quer apenas levemente tamponada ou não tamponada é adicionada na zona de separação de sal enquanto que a água tamponada (não água adicionada) é adicionada na zona de extração de tampão. Tipicamente, a água adicionada é

introduzida no topo da coluna enquanto que a corrente aquosa tamponada é adicionada na coluna num ponto abaixo do qual se adiciona a água adicionada, por exemplo, próximo ou no centro da coluna. Recupera-se tanto a água adicionada em excesso como a solução aquosa tamponada da parte inferior da coluna.

[0051] O nível de água no fluido de reação de hidroformilação pode ser determinado por meios convencionais tais como de Karl-Fischer ou métodos espectroscópicos na linha tais como infravermelho (IR) ou próximo do infravermelho (NIR). Níveis de sais dissolvidos ou arrastados nas caudas de extrator ou fluido de reação de hidroformilação podem ser determinados por cromatografia iônica, NMR (^{31}P ou ^{13}C), absorção atômica (para Na, por exemplo), ou por outros meios convencionais. Incrustação pode manifestar-se por eficiência de transferência de calor menor que design de trocadores de calor, quedas mais elevadas de pressão através do equipamento (ou fluxo restrito) e problemas semelhantes de processamento que pioram com o tempo. Em alguns casos, amostras retiradas do fluido de reação podem exibir opacidade, nebulosidade, ou sólidos durante resfriamento. Pode-se medir a concentração de ligante no fluido de reação de hidroformilação por meios convencionais tais como NMR de ^{31}P , GC, GPC, UV-visível, ou HPLC que permitem o cálculo de taxa de decomposição de ligante com o tempo. Da mesma forma, a taxa de formação de pesos pode ser determinada por análise de GC de amostras de fluido de reação de hidroformilação retiradas durante intervalos de tempo.

[0052] Descreve-se ainda a invenção através dos exemplos seguintes. Salvo se notado diferentemente, todas as partes e porcentagens estão em peso.

Incorporações específicas

[0053] Destilou-se recentemente aldeído valérico em pressão reduzida antes de usar. Obtiveram-se trímeros de aldeído valérico por destilação a vácuo de uma amostra de reciclagem de catalisador comercial. Determinou-se por cromatografia gasosa e espectroscopia de massa (GC/MS) que o destilado era uma mistura de 75% de trímeros de aldeído valérico e 25% de dímeros de aldeído valérico. Uma porção de aldeído valérico e trímeros de aldeído valérico foi saturada com água, e depois misturada com material destilado recentemente para prover soluções de níveis variáveis de água. Salvo se notado diferentemente, todas as concentrações de foram determinadas por titulação de Karl-Fischer.

Exemplo Comparativo 1

[0054] Uma pequena porção (15 mg) de um sal dissódico de ácido hidroxi pentil fosfônico (Na₂-HPPA) foi carregada num pequeno frasco de vidro de 20 mL sob nitrogênio. Adicionou-se aldeído valérico anidro (3,52 g; 0,0961% em peso de água) e se agitou a mistura resultante em temperatura ambiente. Após agitação por suas horas, os sólidos permaneceram particulados suspensos fluindo livres.

Exemplos 1-3

[0055] Carregou-se uma pequena porção (70 mg) de um sal dissódico de ácido hidroxi pentil fosfônico (Na₂-HPPA) em cada um de três recipientes de pressão de vidro de 3 onças. Depois, adicionou-se aldeído valérico, trímeros de aldeído valérico (razão ponderal de 2:1) e 1-buteno via seringa e se agitou em temperatura ambiente por duas horas. A Tabela 1 mostra as observações:

Tabela 1. Observações dos Exemplos 1-3

Exemplo	Aldeído valérico/trímeros de aldeído valérico	1-buteno (g)	Água (%)	Observações
1	8,42	2,41	0,29	Material gelatinoso volumoso
2	8,94	2,26	0,87	Mistura de gel e sólidos pegajosos
3	8,97	2,22	1,47	Material pegajoso na superfície de vidro

Exemplos 4-6

[0056] Carregou-se uma pequena porção (130-160 mg) de um sal dissódico de ácido hidroxi pentil fosfônico ($\text{Na}_2\text{-HPPA}$) em cada um de três recipientes de pressão de vidro de 3 onças. Depois, adicionou-se aldeído valérico, trímeros de aldeído valérico (razão ponderal de 2:1) e 1-buteno via seringa e se agitou as misturas resultantes (que continham vários níveis de água) a 70°C por duas horas. As amostras foram então removidas em temperatura, filtradas rapidamente, e o filtrado foi extraído duas vezes com água para facilitar a quantificação de solubilidade de $\text{Na}_2\text{-HPPA}$ por cromatografia iônica. A Tabela 2 mostra as observações:

Tabela 2. Observações dos Exemplos 4-6

Exemplo	Aldeído valérico (% peso)	Trímero de aldeído valérico (% peso)	1-buteno (% peso)	Água (% peso)	Descrição	Solubilidade de $\text{Na}_2\text{-HPPA}$ (ppm)
4	52,0	26,0	21,2	0,103	Solução aquosa embaciada	4,8
5	52,1	26,0	21,1	0,380	Líquido muito embaciado	15,5
6	52,7	26,4	20,8	0,860	Gel sólido	21,3

[0057] As soluções dos Exemplos 4-6 pretendiam modelar

condições reais de solução de hidroformilação. Os Exemplos 4-6 mostram claramente que aumentos modestos no teor de água têm um efeito dramático sobre a solubilidade de Na₂-HPPA até o ponto em que a concentração de Na₂-HPPA possa ser removida na ou acima da taxa em que ela se forma.

Exemplo 7

[0058] Carregou-se uma pequena porção (67 mg) de um sal dissódico de ácido hidroxi pentil fosfônico (Na₂-HPPA) num recipiente de pressão de vidro de 3 onças. Adicionou-se uma mistura 2:1 de aldeído valérico e trímeros de aldeído valérico (1,22 g) via seringa, e p tubo foi colocado num banho de óleo a 70°C. Lentamente adicionou-se mais água para determinar propriedades de solubilidade condições simuladas de reação de hidroformilação. O teor total de água baseia-se no nível inicial de água (determinado por titulação de Karl-Fischer) mais as adições incrementais de água feitas durante todo o tempo. A Tabela 3 mostra os resultados.

Tabela 3. Observações do Exemplo 7

Temperatura (°C)	Teor de água (%)	Aditivos	Resultado
22	0,86	Nenhum	Opaco com sólidos gelatinosos pegajosos no recipiente e líquido turvo
22	0,86	1,22 g de 1-buteno	Nenhuma mudança
70	0,86	Nenhum	Nenhuma mudança
70	3,19	0,1 mL de água	Nenhuma mudança
70	5,54	0,1 mL de água	Menos turvo
70	7,72	0,1 mL de água	Muito menos turvo; sólidos sumiram
70	9,8	0,1 mL de água	Solução transparente

[0059] O material gelatinoso formado por sal dissódico de ácido hidroxi pentil fosfônico na presença de baixos níveis de água (< 1%) em temperatura ambiente não redissolveram durante

aquecimento nas condições de reação os sais assim formados ou precipitados em temperaturas de extrator e se esperava que persistissem nos reatores e aderissem às superfícies de equipamento de processo. O Exemplo 7 mostra claramente que a adição de água dissolve os sólidos precipitados nas condições de processo.

[0060] Combinando as observações dos Exemplos 1-3 e 4-6 com o Exemplo 7 observa-se uma tendência onde a natureza e aparência física da mistura muda como uma função de teor de água. Em teor muito baixo de água (por exemplo, 0,1% em peso) em relação ao HRF, sal metálico ácido, Na₂-HPPA é um sólido suspenso improvável de causar incrustação. Quando o nível de água aumenta, forma-se material gelatinoso volumoso que pode ser capa de incrustar nas superfícies. Aumento adicional de teor de água converte o gel num sólido pegaçoso que pode depositar-se e incrustar rapidamente nas superfícies de reator. Até mesmo em níveis mais elevados, os sólidos se dissolvem ou se tornam suspensos na matriz orgânica tal que eles seriam transportados para a zona de extração num sistema contínuo de reciclagem onde eles seriam removidos.

[0061] Como se pode observar dos dados, em algumas circunstâncias onde a taxa de decomposição de ligante e/ou formação de ácido e/ou sal é maior que sua taxa de remoção, a concentração destes materiais pode ser maior que sua solubilidade no fluido de reação de hidroformilação, e pode resultar em incrustação. No caso em que se ultrapassa a solubilidade, os materiais podem causar incrustação no sistema e não podem ser removidos adequadamente na zona de extração. A presente invenção permite aumentar a solubilidades destes sais aumentando o teor de água do fluido de reação de

hidroformilação (sem aumentar a concentração de íon comum) ou removendo (limpando) íons comuns aumentando assim a solubilidade de sal. Esperar-se-ia que os incrustantes solubilizados fossem removidos na zona de extração.

Exemplo 8

[0062] O refinado 2 foi hidroformilado continuamente num reator de coluna de bolhas equipado com uma alça de resfriamento na presença de um catalisador de ródio complexado com um ligante orgânico de bifosfito, ligante livre, hidrogênio, monóxido de carbono e solvente (monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiol) para dar uma mistura de n-aldeído valérico com 2-metil butanal e 3-metil butanal (aldeídos isovalérico). Removeu-se o calor de reação por meio de um trocador de calor refrigerado a água instalado dentro da alça de resfriamento. O fluido de reação de hidroformilação descarregado do reator de hidroformilação foi transferido para uma zona de recuperação para recuperação dos aldeídos valérico formados. O fluido de reação de hidroformilação residual remanescente após separação de aldeído valérico foi extraído com solução-tampão de fosfato de sódio e depois retornou para o reator de hidroformilação como mostrado na Figura 1. Dois dias após funcionamento da planta detectou-se incrustação no trocador de calor. A planta operou por mais quatro dias. Durante estes quatro dias a incrustação aumentou até o ponto em que o calor de reação não pode mais ser suficientemente removido, causando assim um aumento de temperatura no reator de hidroformilação e no fluido de reação de hidroformilação. Esta perda de remoção de calor necessitou paralização da planta.

[0063] Após limpeza completa do reator, conduítes, trocador

de calor, válvulas de controle, bombas e outros equipamentos de planta que tinham estado em contato com o fluido de reação de hidroformilação, a planta funcionou novamente nas mesmas condições de processo usadas anteriormente. Após dois dias de operação ocorreu novamente incrustação no trocador de calor.

[0064] Após a re-ocorrência de incrustação, foram feitas mudanças de equipamentos para permitir a adição contínua de água desionizada no reator até o teor de água no fluido de reação de hidroformilação (HRF) ter aumentado aproximadamente 0,15%. Após um dia após aquela adição de água pode-se notar uma diminuição significativa de incrustação no trocador de calor e dissolução do precipitado gelatinoso pegajoso nas placas de trocador de calor. A operação da planta pode continuar sem necessitar parada como resultado transferência de calor insuficiente causada por incrustação. Manteve-se neste nível o teor de água do fluido de hidroformilação e não re-ocorreu incrustação.

[0065] Embora a invenção tenha sido descrita com determinados detalhes através da descrição precedente das incorporações preferidas, estes detalhes têm o propósito principal de ilustração. Aquele habilitado na técnica pode fazer muitas variações e modificações sem se afastar do espírito e abrangência da invenção descrita nas reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de extração para remover sais metálicos de um fluido de reação de hidroformilação orgânico, ("HRF") antes de o HRF retornar para uma zona de reação de um processo de hidroformilação, o HRF compreendendo um ligante orgânico de fósforo e um complexo de metal/ligante orgânico de fósforo, o processo de extração caracterizado pelo fato de compreender a etapa de contatar o HRF com uma solução-tampão aquosa dentro de uma zona de extração de tampão do processo de hidroformilação, a zona de reação localizada a montante da zona de extração de tampão, o melhoramento compreendendo a etapa de contatar, fora da zona de extração de tampão, o HRF com água ("água adicionada") além da água presente na solução-tampão aquosa.
2. Processo de extração, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o processo de hidroformilação compreender ainda uma zona de separação de produto localizada a jusante da zona de reação e a montante da zona de extração, e a água adicionada e o HRF contatarem um com o outro em pelo menos uma da zona de reação ou da zona de separação.
3. Processo de extração, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a água adicionada ser contatada com o HRF a jusante da zona de extração e antes do retorno do HRF para a zona de reação.
4. Processo de extração, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma zona de extração de sal localizada a jusante da zona de extração de tampão, e o HRF ser contatado com a água adicionada na zona de extração de sal e antes do HRF retornar para a zona de reação.
5. Processo de extração, de acordo com a reivindicação 4,

caracterizado pelo fato de a zona de extração de sal e a zona de extração de tampão estarem localizadas em recipientes separados.

6. Processo de extração, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a zona de extração de sal e a zona de extração de tampão estarem localizadas em um único recipiente.

7. Processo de extração, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o processo de hidroformilação compreender ainda trocadores de calor e a água adicionada ser contatada com o HRF antes de o HRF entrar nos trocadores de calor.

8. Processo de extração, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de a água adicionada não estar tamponada.

9. Processo de extração, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de a água adicionada estar tamponada.

10. Processo de extração, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de a concentração de tampão da água adicionada ser menor que 50 por cento da concentração da solução-tampão aquosa.

11. Processo de extração, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de a concentração de tampão da água adicionada ser menor que 20 por cento da concentração da solução-tampão aquosa.

12. Processo de extração, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de a concentração de tampão da água adicionada ser menor que 10 por cento da concentração da solução-tampão aquosa.

13. Processo de extração, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de a quantidade de água adicionada ser 0,1 por cento ou mais com base no peso do HRF.

14. Processo de extração, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de a solução-tampão aquosa compreender um sal metálico de um ácido fraco.

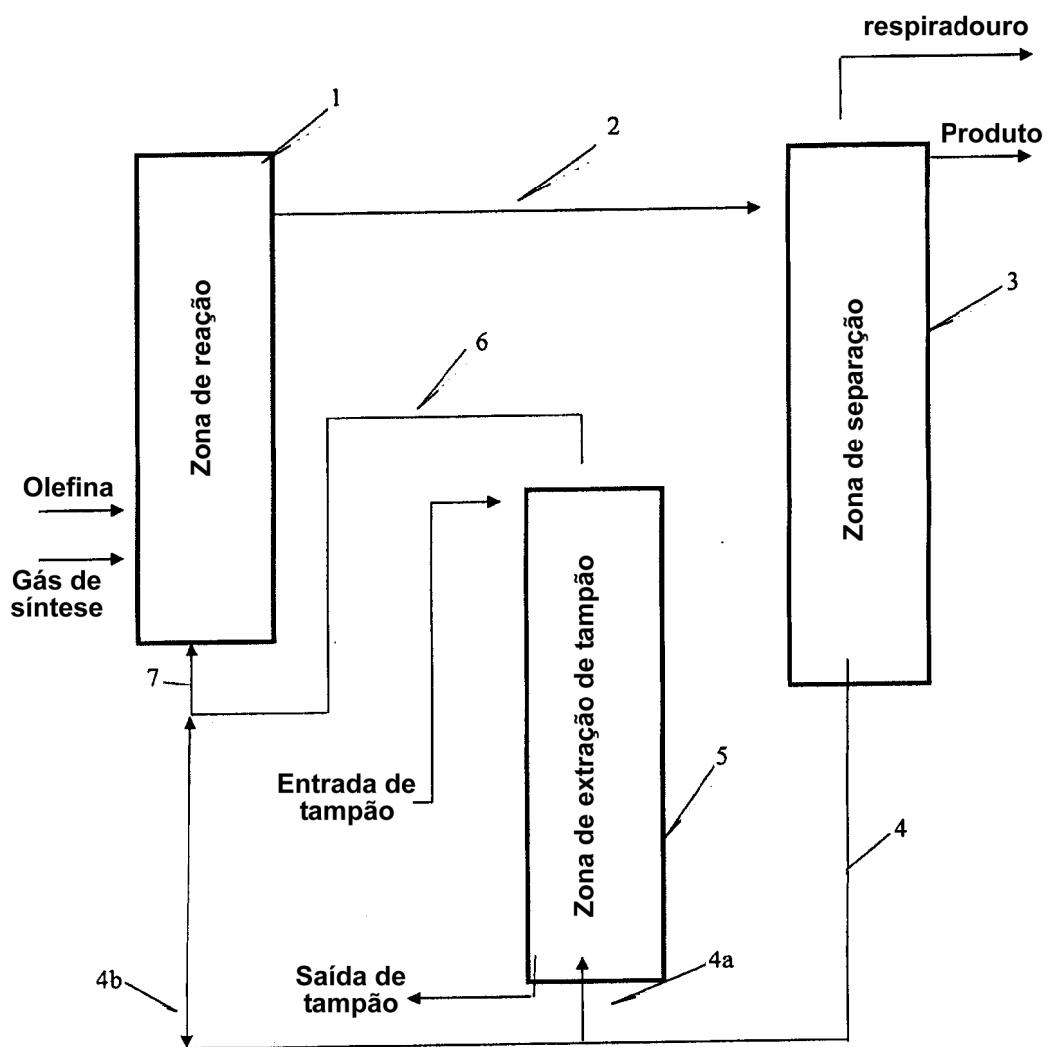


FIG.1

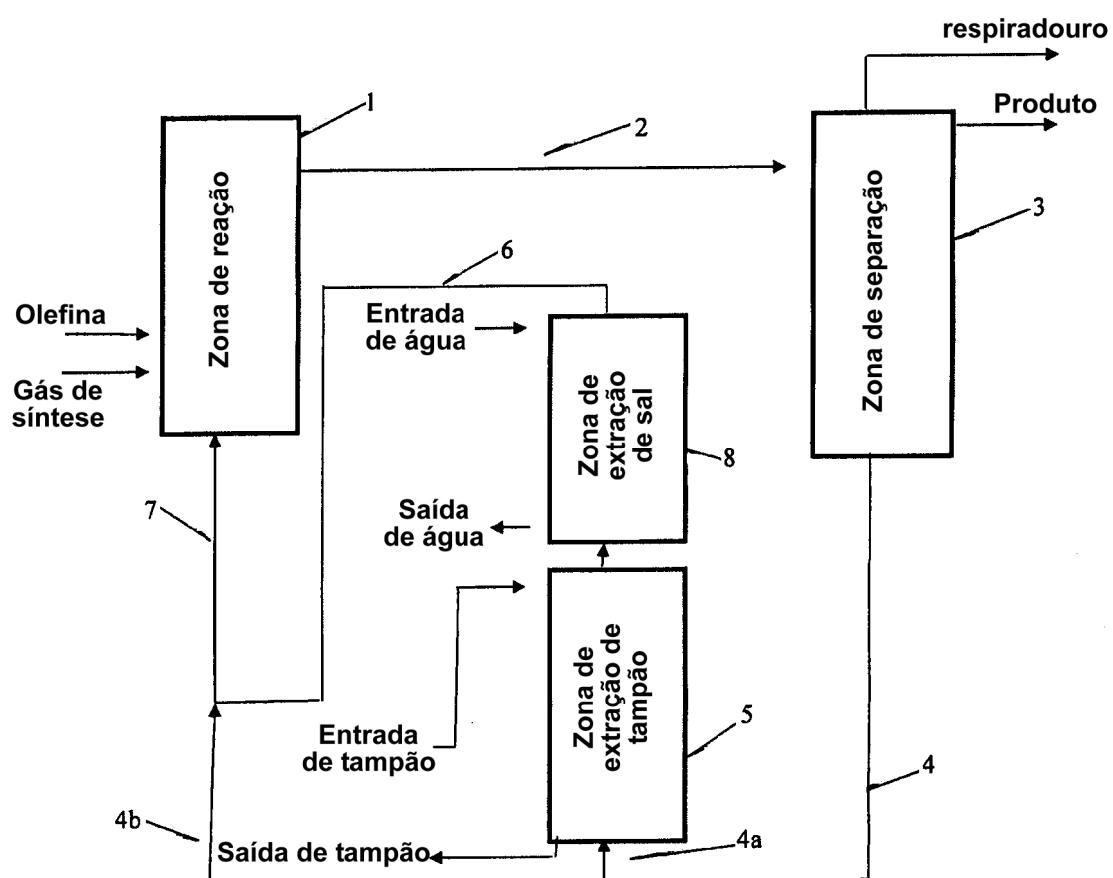


FIG.2

3/3

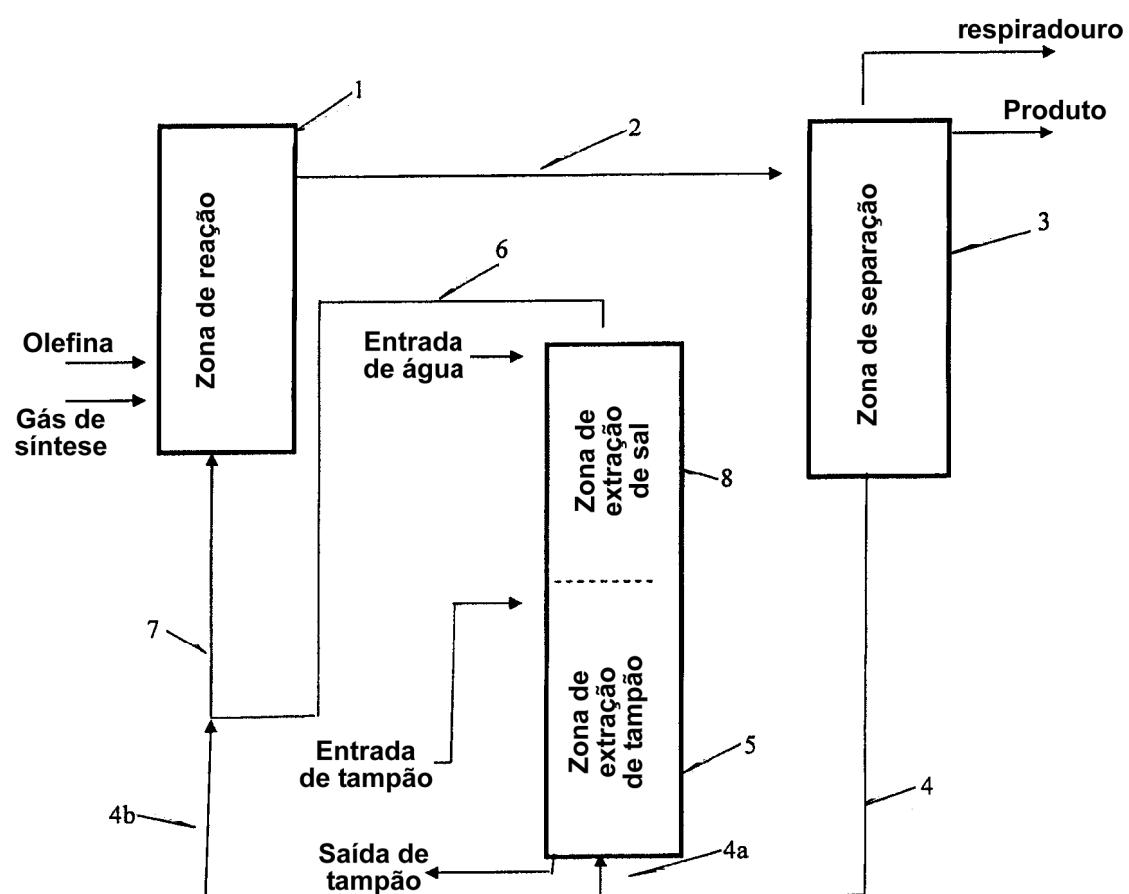


FIG.3

RESUMO

“PROCESSO DE EXTRAÇÃO PARA REMOVER SAIS METÁLICOS DE UM FLUIDO DE REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO ORGÂNICO”

Processo de extração para remover sais metálicos de um fluido de reação de hidroformilação (“HRF”) orgânico, antes de o HRF retornar para uma zona de reação de um processo de hidroformilação, o processo de extração compreendendo a etapa de contatar o HRF com uma solução-tampão aquosa, o melhoramento compreendendo a etapa de contatar o HRF com água além daquela presente na solução-tampão aquosa, isto é, com água adicionada.