



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 465**

51 Int. Cl.:
C07C 45/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00122423 .7**

86 Fecha de presentación : **13.10.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1106594**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2001**

54 Título: **Procedimiento para la hidroformilación de olefinas.**

30 Prioridad: **30.11.1999 DE 199 57 528**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **Evonik Oxeno GmbH**
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE

72 Inventor/es: **Wiese, Klaus-Diether;**
Protzmann, Guido;
Röttger, Dirk y
Büschken, Wilfried

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 301 465 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 301 465 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidroformilación de olefinas.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aldehídos con 3-26 átomos de carbono por reacción de olefinas con 2-25 átomos de carbono con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de un catalizador en un reactor tubular, conforme a la reivindicación 1.

10 En la síntesis de muchos compuestos orgánicos se emplean aldehídos. Sus productos consecutivos directos son alcoholes y ácidos carboxílicos, los cuales igualmente se utilizan técnicamente. Por condensación aldólica de estos aldehídos y subsiguiente hidrogenación del condensado se originan alcoholes con el doble número de átomos de carbono que el de los aldehídos de partida. Los alcoholes preparados por hidrogenación de los aldehídos encuentran utilización, entre otras, como disolventes y como precursores para la preparación de suavizantes y detergentes.

15 Es conocido el preparar aldehídos y alcoholes por reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno (hidroformilación, oxoreacción). La reacción se cataliza por hidruros de carbonilos metálicos, preferentemente de los metales del 8° grupo del Sistema Periódico. Junto a cobalto, que encuentra amplia aplicación técnica como metal catalizador, el rodio ha alcanzado en los últimos tiempos una importancia creciente. En contraposición con cobalto, el rodio permite llevar a cabo la reacción a presiones bajas. La hidrogenación de las olefinas a hidrocarburos saturados, en el caso de aplicar catalizadores de rodio, tiene lugar en una medida claramente menor que cuando se aplican catalizadores de cobalto.

20 En los procedimientos de hidroformilación llevados a cabo en la técnica, el catalizador de rodio se forma durante el proceso a partir de un precursor del catalizador, gas de síntesis y eventualmente otros ligandos. En el caso de emplear catalizadores modificados, los ligandos modificantes se pueden presentar en exceso en la mezcla de reacción. De modo particular se han acreditado como ligandos las fosfinas o fosfitos terciarios. Su aplicación hizo posible reducir la presión de reacción a valores claramente inferiores a 300 bar.

25 Sin embargo, en este procedimiento plantea problemas la separación de los productos de reacción y la recuperación de los catalizadores disueltos homogéneamente en el producto de reacción. Para ello, en general, el producto de reacción se separa por destilación de la mezcla de reacción. En la práctica, esta vía sólo se puede seguir en el caso de la hidroformilación de olefinas inferiores con hasta 5 átomos de carbono en la molécula debido a la sensibilidad térmica del catalizador o de los productos formados.

30 A gran escala técnica, aldehídos de C₄ y C₅ se preparan por hidroformilación, por ejemplo según el documento DE 32 34 701 o DE 27 15 685.

35 En el procedimiento según el documento DE 27 15 685 el catalizador se encuentra disuelto en una fase orgánica constituida por el producto y una sustancia de elevado punto de ebullición (formada a partir del producto). En esta mezcla se introduce olefina y gas de síntesis. El producto se extrae del reactor con el gas de síntesis o, respectivamente, se succiona en forma de líquido. Puesto que el catalizador se debilita lentamente en cuanto a su efecto, se tiene que evacuar continuamente una parte de él junto con la sustancia de elevado punto de ebullición y reemplazar por una cantidad equivalente de catalizador reciente. Debido al elevado precio del rodio es imprescindible la recuperación del rodio a partir del flujo de evacuación. El proceso de elaboración es complejo y, por consiguiente grava sobre el procedimiento.

40 Conforme al documento DE 32 34 701 esta desventaja se palia, por ejemplo, disolviendo el catalizador en agua. La solubilidad en agua del catalizador de rodio utilizado se consigue mediante triarilfosfinas trisulfonadas como ligandos. En la fase acuosa de catalizador se introducen olefina y gas de síntesis. El producto que se forma a partir de la reacción forma una segunda fase líquida. Las fases líquidas se separan entre sí fuera del reactor, y la fase de catalizador, separada, se recicla al reactor.

45 El procedimiento con la ventajosa separación del catalizador, nombrado en último lugar, presenta rendimientos espacio-tiempo más bajos que los procedimientos, en los cuales existe una fase orgánica líquida con un catalizador disuelto en ella. El motivo de esto es la diferente solubilidad de las olefinas. Mientras que en una solución orgánica las olefinas se disuelven bien o incluso forman la fase orgánica líquida propiamente dicha, en la cual está diluido el catalizador, las olefinas en solución acuosa apenas son solubles. La solubilidad de las olefinas en solución acuosa, de por sí ya escasa, disminuye al ir aumentando la masa molar de las olefinas. Esto tiene como consecuencia que no se puedan preparar económicamente aldehídos superiores según este procedimiento.

50 Por adición de un disolvente orgánico soluble en la fase acuosa de catalizador se puede incrementar la velocidad de reacción de la hidroformilación. La utilización de alcoholes como metanol, etanol o isopropanol como cosolvente aumenta la velocidad de reacción, pero tiene la desventaja de que el rodio pasa a la fase de producto (B. Cornils, W.A. Herrmann, Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Wiley-VCH, páginas 316-317) siendo separado así del circuito del catalizador. Un aumento de la velocidad de reacción se puede conseguir, por ejemplo, por adición de etilenglicol. La selectividad en la formación de aldehídos disminuye sin embargo por esta medida, puesto que se forman derivados de acetal a partir de aldehído y etilenglicol (V. S. R. Nair, B. M. Bhanage, R.M. Deshpande, R.V. Chaudhari, Recent Advances in Basis and Applied Aspects of Industrial Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 113, 529-539, 1998 Elsevier Science B.V.).

ES 2 301 465 T3

En el documento EP 0 157 316 se describe el aumento de la velocidad de reacción en el caso de la hidroformilación de 1-hexeno por adición de inductores de disolución tales como sales de ácidos carboxílicos, alquilpolietilenglicoles o compuestos onio cuaternarios. En este caso, se pudo incrementar la productividad por un factor de 4 en función del inductor de disolución. El aumento de la velocidad de reacción por adición de poliglicoles (por ejemplo PEG 400) y poliglicoléteres es conocida. Así, en el documento DE 197 00 805 C1 se describe la hidroformilación de propeno, 1-buteno y 1-penteno y, en el DE 197 00 804 C1, la hidroformilación de olefinas superiores tales como 1-hexeno, 4-vinilciclohexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno. A estos procedimientos les es común que por el empleo de inductores de disolución se aumenta ciertamente la velocidad de reacción, pero se dificulta la separación de la fase acuosa de catalizador y la fase orgánica de producto. Esto significa pérdidas de catalizador, el cual pasa de forma no deseada de la fase acuosa a la fase orgánica y pérdida de productos valiosos, los cuales se vuelven solubles en la fase acuosa. Si se disminuye la cantidad de inductores de disolución para minimizar estas pérdidas, entonces se vuelve a reducir al mismo tiempo la velocidad de reacción.

En el documento DE 199 25 384 se describe que el rendimiento espacio-tiempo de aldehídos en la hidroformilación de olefinas en una reacción de varias fases, en la cual se presenta de forma continua una fase de catalizador y otra fase líquida, se puede mejorar si la reacción no se lleva a cabo en un reactor con agitación, sino en un reactor de flujo con un factor de carga $B > 0,8$. Este procedimiento para la hidroformilación de olefinas por reacción de varias fases presenta factores de carga del reactor tubular muy elevados, es decir una mezcladura a fondo de las fases extremadamente elevada. A la fase de catalizador se pueden añadir como aditivos reactivos de transición de fases, reactivos con actividad superficial o reactivos anfífilos o agentes tensioactivos, empleándose agua como disolvente preferido para el catalizador.

Por consiguiente, la invención se fundamentaba en la misión de desarrollar un procedimiento para la hidroformilación de olefinas que presentara rendimientos espacio-tiempo y selectividades, elevados.

Sorprendentemente, se encontró que la hidroformilación de olefinas se puede llevar a cabo en una reacción de varias fases con elevados rendimientos y una baja formación de productos secundarios cuando la fase de catalizador se compone de una mezcla de disolventes.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la hidroformilación de una o varias olefinas con 2 a 25 átomos de carbono por una reacción de varias fases en un reactor tubular, según el cual

- a) el catalizador está contenido en la fase continua,
- b) la fase continua contiene una mezcla de disolventes conforme a la reivindicación 1,
- c) en la fase dispersa hay contenida al menos una olefina, y
- d) el factor de carga del reactor tubular es igual o mayor de 0,8.

Conforme a la invención, la hidroformilación se lleva a cabo en un reactor tubular, es decir un reactor de flujo. La fase de catalizador y la fase dispersa que contiene al menos una olefina se bombean al reactor tubular. Después de la reacción, la mezcla de reacción se divide en una fase de producto y una fase de catalizador y la fase de catalizador se vuelve a reciclar al reactor tubular. La fase de producto se separa del circuito y se puede seguir elaborando, por ejemplo por destilación, para la obtención de los aldehídos.

Así, los aldehídos preparados según el procedimiento de la invención se pueden utilizar para la preparación de alcoholes por hidrogenación, en condensaciones aldólicas o para la preparación de ácidos carboxílicos por oxidación.

La solución de catalizador utilizada en el procedimiento conforme a la invención contiene una mezcla de disolventes y un catalizador.

Como un componente del disolvente se pueden emplear sustancias polares próticas tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, butanodiolos o glicerina. Un componente preferido del disolvente es agua.

Como demás componentes del disolvente para la formación de la mezcla de disolventes se pueden emplear sustancias orgánicas polares, especialmente aquellas que al menos contienen dos átomos de oxígeno. Estas son, por ejemplo, compuestos de los tipos de sustancias de los díoles, trioles, polioles y sus éteres parciales o totales. Como ejemplo se citan algunos compuestos o grupos de compuestos: etilenglicol, monoéter de etilenglicol, diéter de etilenglicol, etoxilatos de etilenglicol, éteres de etilenglicoletoxilatos, etilenglicolpropoxilatos, mono- y diéteres de etilenglicolpropoxilatos, propilenglicolpropoxilatos, sus mono- o diéteres, polioles que se forman por hidrogenación de hidratos de carbono (por ejemplo monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos hidrogenados), y sus éteres parciales o totales.

Por consiguiente, en el procedimiento conforme a la invención se emplea como fase continua una mezcla de disolventes a base de agua y un disolvente miscible con agua, el cual contiene al menos dos átomos de oxígeno.

ES 2 301 465 T3

La relación másica de los disolventes en la mezcla de disolventes puede variar en un amplio intervalo, manteniendo las condiciones siguientes:

La mezcla resultante debe formar una fase homogénea. La solubilidad del catalizador en esta solución (fase homogénea) tiene que ser suficiente para las concentraciones de catalizador deseadas. Además, la solución no debe hacerse tan viscosa como para que surjan dificultades durante la reacción y/o en la subsiguiente separación de fases.

Se emplean mezclas de disolventes que a 20°C presenten una constante dieléctrica de 50 a 78. Ejemplos de tales mezclas de disolventes son mezclas de agua/etilenglicol conforme a la siguiente tabla.

Agua [%] en peso	Etilenglicol [%] en peso	Constante dieléctrica
80	20	74,65
70	30	72,19
60	40	69,11
50	50	65,42
0	100	37,89

Como catalizadores de hidroformilación se pueden emplear compuestos de metales del 8° grupo secundario del Sistema Periódico de los Elementos tales como Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir o Pt, preferentemente en forma de compuestos complejos. Convenientemente, bajo las condiciones de reacción estos compuestos metálicos deberían ser solubles en la fase de catalizador, pero no en la fase de producto. Si se emplean soluciones acuosas de catalizador, esto exige compuestos metálicos solubles en agua. Como catalizadores preferidos se emplea rodio o, respectivamente, compuestos de rodio solubles en agua. Sales de rodio adecuadas son, por ejemplo, sulfato de rodio-III, nitrato de rodio-III, carboxilatos de rodio-III tales como acetato de rodio, propionato de rodio, butirato de rodio o 2-etilhexanoato de rodio.

El tipo de ligandos de los complejos metálicos empleados como catalizador depende del metal utilizado y de la mezcla de disolventes. Estos complejos no deberían perder su efecto catalítico ni en funcionamiento continuo. Condición para ello es que los ligandos no se modifiquen como, por ejemplo, por reacción con el disolvente.

Como ligandos de los metales catalíticamente activos, anteriormente citados, se pueden emplear triarilfosfinas. Las fosfinas adecuadas presentan uno o dos átomos de fósforo que por cada átomo de fósforo poseen tres radicales arilo, siendo los radicales arilo iguales o distintos y representan un radical fenilo, naftilo, bifenilo, fenilnaftilo o binaftilo. Los radicales arilo pueden estar unidos al átomo de fósforo directamente o a través de un grupo $-(CH_2)_x$, en donde x representa un número entero de 1 a 4, preferentemente 1 a 2 y, de modo particularmente preferido, 1. En sistemas catalíticos solubles en agua, un ligando debería contener uno a tres radicales $-(SO_3)M$, en donde M es igual o diferente y representa H, un ion de metal alcalino tal como Na o K, un ion amonio, un ion amonio cuaternario, un (por cálculo semi) ion de metal alcalinotérreo tal como Ca o Mg o un ion cinc.

Los radicales $-SO_3M$ son generalmente sustituyentes en los radicales arilo y confieren a las triarilfosfinas la necesaria solubilidad en agua. Una triarilfosfina sulfonada con un átomo de fósforo, preferida, es la trisodio-tri-(*m*-sulfofenil) fosfina.

Las fosfinas utilizadas, en lugar de estar sustituidas con unidades sulfonato ($-SO_3M$), pueden estar sustituidas también con otros grupos polares tales como, por ejemplo, unidades carboxilato.

La mezcla de disolventes se puede emplear en la hidroformilación inmediatamente, es decir sin el catalizador, o llevar a cabo antes una formación previa del catalizador en la mezcla de disolventes y emplear la mezcla con el catalizador preformado. Pero si la mezcla de disolventes contiene agua, entonces la solución de catalizador se puede preparar también de manera equivalentemente sencilla disolviendo en agua una sal metálica soluble en agua y/o los ligandos solubles en agua, llevándolos a la formación de complejos y, a continuación, añadiendo el o los demás disolventes para la formación de la mezcla de disolventes.

La concentración de la sal metálica utilizada en el procedimiento conforme a la invención se puede ajustar en un amplio intervalo, dependiendo también la velocidad de reacción de la concentración de la sal metálica. Por lo general, con mayores concentraciones de sal metálica se consiguen mayores velocidades de reacción, por otro lado mayores concentraciones de sal metálica significan mayores costes. Por consiguiente, según la reactividad del educto y de las demás condiciones de reacción se puede elegir un óptimo, el cual se puede obtener fácilmente por medio de

ES 2 301 465 T3

ensayos orientativos. Si se emplea rodio como catalizador activo, el contenido en rodio en la fase de catalizador es habitualmente 20 ppm hasta 2000 ppm, preferentemente 100 a 1000 ppm. La relación molar entre metal y ligandos se puede variar para alcanzar el óptimo para cada reacción individual. Esta relación metal/ligando se sitúa entre 1/5 y 1/200, especialmente entre 1/10 y 1/60.

El valor del pH de la solución de catalizador se puede optimizar para la hidroformilación de cada olefina en lo referente a la selectividad en la formación de aldehídos. Se encuentra entre 2 y 8, preferentemente entre 3,0 y 5,5. El ajuste del valor del pH se puede llevar a cabo en el procedimiento continuo y tener lugar, por ejemplo, por adición de lejía de sodio o ácido sulfúrico.

Como eductos en el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear compuestos olefínicos con 2-25 átomos de carbono, preferentemente 3-12 átomos de carbono. Los compuestos olefínicos pueden contener uno o varios enlaces dobles carbono-carbono, los cuales pueden estar dispuestos respectivamente en posición final o posición interior. Son preferidos los compuestos olefínicos con enlace doble carbono-carbono en posición final. En este caso se puede emplear una olefina con estructura unitaria. También se pueden emplear mezclas de olefinas. La mezcla puede estar constituida por olefinas isómeras de igual número de átomos de carbono o por olefinas con diferente número de átomos de carbono o de una mezcla que contenga tanto olefinas isómeras como también olefinas con diferente número de átomos de carbono. Además, bajo las condiciones de reacción las olefinas o mezclas de olefinas pueden contener sustancias inertes tales como hidrocarburos alifáticos. De preferencia, las olefinas forman, eventualmente con las sustancias inertes, la fase dispersa.

En el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear olefinas de las más variadas fuentes. Como ejemplo se pueden citar las olefinas procedentes de procesos de craqueo, de deshidrogenaciones o de la síntesis de Fischer-Tropsch. Igualmente, las olefinas o mezclas de olefinas que se formaron por dimerización, oligomerización, codimerización, cooligomerización o metátesis de olefinas son eductos adecuados.

Las olefinas empleadas pueden ser (bajo condiciones normales) gaseosas, líquidas o sólidas. Las olefinas sólidas se emplean en forma de soluciones. Como disolventes se utilizan líquidos inertes no solubles o sólo poco solubles en la fase de catalizador. Particularmente preferidos son los disolventes que tienen un punto de ebullición más elevado que el de los productos a preparar, puesto que por ello se facilita la separación destilativa y el reciclado.

En el procedimiento conforme a la invención se emplean preferentemente compuestos α -olefínicos. Ejemplos de compuestos α -olefínicos adecuados son 1-alquenos, alquilalquenoatos, alquilenalcanoatos, alquenilalquiléteres y alquenoles tales como, por ejemplo, propeno, buteno, penteno, butadieno, pentadieno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 2-etil-1-hexeno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, 3-ciclohexil-1-buteno, estireno, 4-vinilciclohexeno, alilacetato, vinilformiato, vinilacetato, vinilpropionato, alilmetiléter, vinilmetiléter, viniletiléter, alcohol alílico, 3-fenil-1-propeno, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, 3-butenilacetato, alilpropionato, alilbutirato, n-propil-7-octenoato, ácido 7-octenoico, 5-hexenamida, 1-metoxi-2,7-octadieno y 3-metoxi-1,7-octadieno. Especialmente adecuados son propeno, 1-buteno o mezclas olefínicas técnicamente disponibles, las cuales contienen esencialmente 1-buteno, 2-buteno e i-buteno, y/o 1-penteno.

Los productos de la hidroformilación de olefinas son aldehídos con un átomo de carbono más de longitud y eventualmente los correspondientes alcoholes que se han originado por una hidrogenación durante el procedimiento conforme a la invención. Pero los aldehídos preparados según el procedimiento conforme a la invención se pueden hidrogenar también para dar los correspondientes alcoholes saturados, los cuales se pueden utilizar como disolventes, así como para la preparación de detergentes o suavizantes.

Como agentes de hidroformilación se emplean en el procedimiento conforme a la invención mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis) u otras mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono y sustancias inertes bajo las condiciones de reacción. Preferentemente se utiliza gas de síntesis con 50% en volumen de H_2 y 50% en volumen de CO.

En el caso de la utilización de olefinas líquidas u olefinas sólidas en solución es favorable emplear el agente de hidroformilación en exceso para alcanzar una transformación lo más completa posible. Esto disminuye la complejidad de la elaboración. Por el contrario, en el caso de emplear olefinas en forma gaseosa puede ser ventajoso utilizar el reactivo de hidroformilación en defecto puesto que la olefina gaseosa en exceso se separa de la fase líquida de producto y puede ser reciclada de nuevo al proceso.

La relación molar de olefina a hidrógeno y olefina a monóxido de carbono puede ser respectivamente mayor, menor o igual a 1.

El procedimiento conforme a la invención en el caso de emplear una olefina en forma de gas es primeramente una reacción de dos fases, formándose durante la reacción una fase líquida de producto y originándose, por consiguiente, un sistema trifásico. En el caso de emplear una olefina líquida se presenta desde el principio al menos un sistema trifásico.

El reactor tubular empleado en el procedimiento conforme a la invención puede contener cuerpos de relleno o piezas insertadas. Los cuerpos de relleno en el sentido de la presente invención son por ejemplo: anillos Rasching,

ES 2 301 465 T3

5 apoyos, anillos de choque, platillos, anillos de malla, tejidos de malla. Ejemplos de piezas insertadas son placas de filtro, rompedores de flujo, fondos de columnas, chapas perforadas u otros dispositivos de mezcladura. Pero como piezas insertadas en el sentido de la presente invención cabe pensar también en varios tubos estrechos, conectados en paralelo por lo que resulta un reactor multitubular. Particularmente preferidas son las empaquetaduras estructuradas para mezcladura o empaquetaduras Demister.

10 En el procedimiento conforme a la invención tiene una importancia decisiva mantener o, respectivamente, sobrepasar una mínima carga por sección o, respectivamente, un factor de carga del reactor tubular. En el caso de un funcionamiento en sentido ascendente del reactor (dirección del flujo de abajo arriba) se debería sobrepasar el punto de inundación. Por lo tanto, el reactor se hace funcionar por encima del punto en el cual habitualmente se hacen funcionar las columnas de burbujas. En el caso de un funcionamiento en sentido descendente (dirección de la corriente de arriba abajo) hay que ajustar la carga por sección de tal modo que el reactor esté totalmente inundado. Por consiguiente se trabaja por encima del punto en el que aún se puede hablar de una fase de aspersión (trickle bed).

15 Para ajustar con más precisión la carga mínima que debe mantener el reactor, se calcula el factor de carga B del reactor tubular como una pérdida de presión adimensional con

$$B = PD/PS$$

20 en donde PD [Pa/m] significa una pérdida de presión a lo largo del reactor bajo las condiciones de trabajo, referida a la longitud, y PS [Pa/m] una magnitud de cálculo con las dimensiones de una presión referida a la longitud, definida como la relación del caudal másico M [kg/s] de todos los componentes en el reactor, a caudal volumétrico V [m³/s] de todos los componentes bajo las condiciones de reacción, multiplicado por $g = 9,81 \text{ m/s}^2$, es decir $PS = (M/V) \cdot g$. Evidentemente, PS sería la presión estática por metro de una mezcla de varias fases en un tubo dispuesto de forma vertical, si todas las fases fluyesen con igual velocidad. PS es una magnitud puramente de cálculo que resulta de los flujos cuantitativos aportados al reactor y que se puede indicar independientemente de la dirección de flujo del reactor, de la velocidad de flujo de todas las fases o del estado de flujo del reactor.

30 La pérdida de presión PD [Pa/m] se utiliza como magnitud de cálculo para fijar las condiciones del proceso y se puede calcular según los métodos convencionales para flujos de una fase o varias fases. Procedimientos convencionales para el cálculo de la pérdida de presión PD en tubos, piezas insertadas o vertidos de cuerpos de relleno etc., se pueden consultar, por ejemplo, en VDI-Wärmeatlas 7^a edición aumentada, editorial-VDI GmbH, Düsseldorf 1994 secciones La1 a Lgb7, así como en el manual estándar Heinz Brauer, Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen, editorial Sauerländer, Aarau y Frankfurt am Main, 1971.

35 La pérdida de presión PD en el caso del flujo de una fase a través de un tubo vacío viene dada por

$$PD = C_w \cdot \rho / 2 \cdot w^2 / D$$

40 con

45 ρ [kg/m³] densidad del medio que fluye bajo condiciones de funcionamiento,

w [m/s] velocidad de flujo (caudal volumétrico/superficie de la sección),

D [m] diámetro del tubo, y

50 C_w [-] coeficiente de resistencia del tubo por el que circula el flujo.

55 En el caso de un flujo a través de cuerpos de relleno, vertidos o piezas insertadas, la velocidad w debe ser reemplazada por la velocidad efectiva (w/Ψ), así como el diámetro del tubo D , por el diámetro hidráulico del canal d_H de los cuerpos de relleno o de las piezas insertadas, de manera que vale:

$$PD = C_w \cdot \rho / 2 \cdot (w / \Psi)^2 \cdot 1 / d_H$$

60 con

d_H [m] diámetro hidráulico del canal

Ψ [-] proporción de tubo vacío

65 C_w [-] coeficiente de resistencia del aparato con relleno por el que circula el flujo.

ES 2 301 465 T3

Los datos específicos d_H y Ψ de los cuerpos de relleno forman parte frecuentemente de las especificaciones del suministrador de los cuerpos de relleno. En el VDI-Wärmeatlas, antes mencionado, se indican datos para una serie de cuerpos de relleno.

- 5 La proporción de tubo vacío Ψ se puede determinar también experimentalmente midiendo el volumen en litros del reactor antes y después del relleno con los cuerpos de relleno. Por otra parte, el diámetro del canal hidráulico se puede calcular, si no se conoce, a partir de la superficie específica F [m^2/m^3] de los cuerpos de relleno o de las piezas insertadas (por lo general, es conocido o determinable experimentalmente) según la sencilla relación

$$10 \quad d_H = 4 \Psi / F$$

- El coeficiente de resistencia de tubos, piezas insertadas y cuerpos de relleno se describe por lo regular en función del número de Reynolds Re , el cual proporciona información sobre el estado del flujo bajo las condiciones elegidas. 15 En el caso de cuerpos de relleno, piezas insertadas, etc. se puede aplicar casi siempre la siguiente relación:

$$C_w = K_1/Re^n + K_2/Re^m$$

- 20 en donde con frecuencia se utiliza $n = 1$, $m = 0$ (premisa según S. Ergun, Chem. Engng. Progr. 48, (1948), 89), o $n = 1$, $m = 0,1$ (premisa según Brauer *et al.*). K_1 , K_2 son constantes específicas de los cuerpos de relleno, conocidas por los datos del suministrador o de la bibliografía (en el VDI-Wärmeatlas y en Brauer *et al.* se pueden encontrar ejemplos). Pero también se pueden determinar experimentalmente, haciendo funcionar el reactor tubular con cuerpos de relleno con un líquido y bajo diferentes velocidades y calcularlas en función de Re a partir de los datos conocidos y de la 25 medida de la pérdida de presión C_w .

- Finalmente, el número de Reynolds adimensional se define como $Re = w * (\rho/\eta) * D$ para tubos vacíos o, respectivamente $Re = (w/\Psi) * (\rho/\eta) * d_H$ para tubos con piezas insertadas o cuerpos de relleno. η [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] designa en cada caso la viscosidad y ρ [kg/m^3] la densidad del medio que fluye. 30

- La pérdida de presión en el caso de flujos de dos fases (aquí gas-líquido para gas de síntesis/solución de catalizador) aumenta de forma más rápida que proporcionalmente. Generalmente, la pérdida de presión del flujo de dos fases P_{lg} se refiere según Lockhart-Martinelli (en Brauer *et al.*) a la pérdida de presión de una de las dos fases, por ejemplo a la pérdida de presión de la fase líquida P_l que fluye pura, y en referencia a la relación de la pérdida de presión de las dos 35 fases P_l y P_g consideradas como que fluyen solas.

- Para el cálculo de pérdidas de presión en flujos de dos fases se emplean frecuentemente presiones adimensionales según $\Phi^2 = P_{lg}/P_l$ y $X^2 = P_l/P_g$. La otra relación $\Phi^2 = \text{función}(X^2)$ se ha examinado numerosas veces. Se encuentran ejemplos en las siguientes citas bibliográficas: 40

Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda: "Pressure Loss and Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Down Flow"; *J. Chem. Eng. Of Japan*, vol 6 (nº 2), 1973, 147-152;

- 45 D. Sweeney: "A Correlation for Pressure Drop in Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds"; *AIChE-Journal*, Vol. 13, 7/1967, 663-669;

- V. W. Weekman, J. E. Myers: "Fluid-Flow Characteristics of Concurrent Gas-Liquid Flow in Packed Beds"; *AIChE-Journal*, Vol. 10 (nº 6), 11/1964, 951-957; 50

R. P. Larkins, R. P. White, D. W. Jeffrey: "Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds"; *AIChE-Journal*, Vol. 7 (nº 2), 6/1961, 231-239 o

- 55 N. Midoux, M. Favier, J.-C. Charpentier: "Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liquid Down-Flow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Liquids"; *J. Chem. Eng. of Japan*, Vol. 9 (nº 5), 1976, 350-356.

- 60 Con frecuencia se emplea para el cálculo la relación propuesta por Midoux, que se comprobó para muchos sistemas gas-líquido. En el caso de sistemas no formadores de espuma es, por ejemplo,

$$\Phi^2 = 1 + 1/X + 1,14/X^{0,54}$$

- 65 Esta relación mencionada por Lockart-Martinelli se representa gráficamente en muchos artículos, trabajos detallados sobre ella se encuentran en muchos libros de estudio de técnica de procedimientos y en publicaciones, así como también en Brauer *et al.*

ES 2 301 465 T3

La pérdida de presión del flujo de dos fases P_{gl} resulta de la pérdida de presión determinada experimentalmente, o estimada tal como se indicó anteriormente, de la fase líquida P_l que fluye pura, luego con

$$P_{gl} = \Phi^2 * P_l$$

En el presente caso de la obtención de aldehídos por hidroformilación de olefinas, el cálculo de la pérdida de presión resulta aún más complejo. Junto a la fase de gas de síntesis y una fase líquida de catalizador, hay que tener en cuenta la presencia de una fase líquida orgánica. Esta problemática se puede justificar por la determinación de otra presión adimensional $\Phi_{org}^2 = P_{gl}/P_{lg}$, de manera que la pérdida de presión se puede determinar como sigue:

$$P_{gl} = \Phi^2 * \Phi_{org}^2 * P_l$$

En general, para una longitud del reactor L [m], vale

$$PD = P_{gl}/L \quad \text{o, respectivamente,} \quad PD = P_{gl}/L$$

La pérdida de presión de un flujo de varias fases se puede determinar, por lo tanto, mediante los medios habituales de la técnica de procedimientos químicos. Lo mismo sirve para la pérdida de presión adimensional B anteriormente definida, es decir para el factor de carga del reactor de varias fases.

La magnitud del factor de carga adimensional B representa una necesaria condición de base del procedimiento conforme a la invención; B debería ser mayor o igual a 0,8, preferentemente mayor o igual a 0,9 o, de modo particularmente preferido, mayor o igual a 1. En el intervalo de B mayor o igual a 0,8 comienza a inundarse un reactor que funciona de arriba abajo. Se debe advertir expresamente, que manteniendo estas condiciones también se consiguen las ventajas del procedimiento conforme a la invención cuando el reactor funciona de abajo arriba o en otra dirección.

Cargas por sección más elevadas del reactor ($B \gg 1$), reconocibles en el aumento de la diferencia de presión a lo largo del reactor, son posibles en cualquier momento e incluso deseadas, siempre que rendimientos crecientes espacio-tiempo justifiquen en igual medida el creciente consumo de energía. Por lo tanto, un límite superior viene dado sólo por consideraciones prácticas, tales como consumo de energía o dificultades en la separación de las fases una vez realizada la reacción.

Por lo tanto, es evidente que, junto a los caudales volumétricos de las fases individuales o, respectivamente, de las velocidades del tubo vacío $w = V/(\pi D^2/4)$, derivadas de ello, juegan un importante papel las dimensiones del aparato reactor (longitud L , diámetro D), así como en especial los datos de los cuerpos de relleno utilizados (diámetro hidráulico d_H , proporción de tubo vacío Ψ). El procedimiento se puede adaptar fácilmente a las más variadas exigencias a través de la elección correcta de estos parámetros, solamente es importante mantener la exigencia $B \geq 0,8$, preferentemente $B \geq 0,9$ y, de modo particularmente preferido, $B \geq 1$.

En el caso de una reacción lenta, el diámetro hidráulico de los cuerpos de relleno se elegirá, por ejemplo, pequeño o su superficie específica, respectivamente, alta, de modo que las condiciones exigidas para B se consigan ya con pequeñas velocidades de flujo. De esta manera se obtienen suficientes tiempos de permanencia a lo largo de un reactor dimensionado técnicamente de forma razonable. En el caso de reacciones muy rápidas se recomienda un modo de proceder invertido.

Otro criterio en la forma de llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención es la relación del flujo másico de la fase líquida M_1 que contiene el catalizador, al flujo másico de la o las fases dispersas M_2 . En el presente caso de la hidroformilación, el flujo másico de la fase de catalizador M_1 es esencialmente mayor que el flujo másico de las fases dispersas, es decir de la fase orgánica olefínica M_{2a} y de la fase de gas de síntesis M_{2b} . En el procedimiento conforme a la invención, la relación másica M_1/M_2 de la fase continua (M_1) a las fases dispersas (M_2) puede ser mayor que 2, preferentemente vale $M_1/M_2 > 10$. Relaciones de flujo con $M_1/M_2 > 100$ son totalmente posibles y frecuentemente incluso ventajosas. Bajo la condición $M_1/M_2 > 2$ la fase de catalizador es la fase continua, mientras que las fases dispersas se dividen en finas burbujas o, respectivamente, en finas gotas. En el procedimiento conforme a la invención es posible que al menos un educto (olefina) sea dispersado por la energía de la fase continua (catalizador) introducida en el reactor tubular: esto conduce a una distribución en burbujas o gotas de al menos un educto dentro de la fase continua de catalizador.

Esto también se puede estimar con habituales medios de ingeniería técnica. Para ello son adecuadas las premisas con índices adimensionales tales como

$$d_s/d_H = k * Re_{gl(gll)}^m * We_{gl(gll)}^n$$

con

d_s diámetro de las gotas o, respectivamente, burbujas según Sauter (en Brauer *et al.*)

ES 2 301 465 T3

- d_H diámetro hidráulico de los cuerpos de relleno,
- $Re_{gl(gll)}$ número de Reynolds del flujo de varias fases = $w_{gl(gll)} * (\rho_l/\eta_l) * (d_H/\Psi)$,
- 5 $We_{gl(gll)}$ índice de Weber del flujo de varias fases = $w_{gl(gll)}^2 * (\rho_l/\sigma_{gl}) * (d_H/\Psi)^2$,
- k, m, n constantes empíricas (conocidas u obtenibles por ensayos),
- w velocidades en el tubo vacío [m/s] = $V/(\pi D^2/4)$,
- 10 V caudal volumétrico bajo condiciones de funcionamiento [m³/s],
- ρ densidad bajo condiciones de funcionamiento [kg/m³],
- 15 η viscosidad bajo condiciones de funcionamiento [Pa*s], y
- γ tensión de superficie límite bajo condiciones de funcionamiento [N/m]
- y los índices l (fase líquida), g (fase gaseosa), gl (flujo de dos fases gas/líquido) y
- 20 gll (flujo trifásico gas/líquido/líquido).

En el caso de empaquetaduras estructuradas, tales como Sulzer-SMV o de tubos estrechos como piezas insertadas, parece plausible que no sea razonable un diámetro de gotas o, respectivamente de burbujas, d_s mayor que el diámetro del canal. Pero esto no es válido para empaquetaduras y cuerpos de relleno permeables tales como, por ejemplo, anillos de malla de alambre o tejido de malla de alambre (las denominadas empaquetaduras Demister o separadores de gotas). En el procedimiento conforme a la invención se pueden utilizar diámetros de gotas calculados que sean al menos igual o menores que el diámetro hidráulico del canal:

$$d_s/d_H \leq 1, \quad \text{preferentemente} < 0,9$$

A partir de los diámetros calculados de las gotas, se puede calcular finalmente una superficie de transición de sustancia según

$$A_s = 6\varphi_g d_s [m^2/m^3]$$

Para la proporción de fase φ_g de la fase dispersa (en el caso de la hidroformilación el gas de síntesis y/o la fase orgánica están dispersas), con las velocidades en tubo vacío de las fases se puede establecer

$$\varphi_g \sim w_g/w_{gl}$$

El tiempo de permanencia τ de las fases que fluyen a través del reactor se puede calcular aproximadamente según $\tau \sim L * \Psi / w_{lg}$. Por lo regular, en el procedimiento conforme a la invención el tiempo de permanencia τ es bastante inferior a una hora y se puede situar en el intervalo de minutos o incluso por debajo. A pesar de ello, en esta forma de trabajar totalmente inhabitual - elevada cantidad de catalizador en el reactor, comparativamente escasa proporción de educto en la masa de reacción, y condicionado de nuevo por ello, tiempo de permanencia muy corto - se alcanzan rendimientos espacio-tiempo sorprendentemente elevados. Alternativamente, para los mismos rendimientos espacio-tiempo se puede trabajar a temperaturas claramente más bajas de lo habitual, puesto que lo permite económicamente el incremento de la velocidad de reacción, que puede traer consigo, por ejemplo, minimizar las reacciones consecutivas y, con ello, una mejor selectividad.

El procedimiento conforme a la invención se puede adaptar de forma muy flexible a las exigencias más diversas. Para exigencias especiales se ofrecen las siguientes formas de ejecución del procedimiento conforme a la invención:

Si el motivo de su empleo exige una zona de mezcladura muy larga o si se requieren zonas de reposo, por ejemplo para la toma de flujos de sustancias, entonces se ofrece una disposición de reactores tubulares en cascada, con piezas insertadas o cuerpos de relleno.

Si se desea una pérdida de presión particularmente baja, se recomienda una disposición en cascada de reactores tubulares o la disposición alternativa de sectores de tubo compactados y vacíos.

Por otra parte, se puede emplear una disposición paralela de reactores tubulares o la utilización de un reactor de múltiples tubos, en el cual los tubos pueden asumir la función de las piezas insertadas. Además, los reactores pueden ir provistos de una alimentación múltiple de gas a lo largo de la longitud del reactor, cuando el consumo de gas es tan elevado que resultan relaciones de fase gas a líquido desfavorables, cuando se juntan las dos fases antes del reactor.

ES 2 301 465 T3

Las condiciones especiales del procedimiento conforme a la invención permiten otras formas de ejecución del procedimiento. Así, el necesariamente alto circuito de la fase de catalizador o, respectivamente, de la fase continua, se puede aprovechar para accionar adicionalmente una boquilla de chorro, que se coloca antes del reactor tubular propiamente dicho como compresor de gas por chorro de líquido. Esto se puede utilizar para mezclar previamente a fondo las dos fases, así como para comprimir la fase gaseosa, lo que hace posible la forma de trabajo a presiones previas más altas en el reactor. Esto se ofrece para el caso de utilizar olefinas gaseosas. Por último, si al contrario, en lugar de la compresión del gas se aprovecha el efecto de succión, es posible incluso llevar un circuito de gas con simultánea mezclado previa de las fases. De esta manera, la energía introducida en el reactor tubular por la fase continua que contiene el catalizador, se puede emplear para la dispersión de la fase de educto o, respectivamente, al menos de un educto.

En el procedimiento conforme a la invención tampoco es crítica la extracción de calor en el caso de reacciones fuertemente exotérmicas como las de hidroformilación de olefinas. El elevado caudal del circuito de catalizador actúa como transmisor de calor, de manera que incluso en la modalidad de trabajo adiabático del reactor tan sólo aparecen pequeñas diferencias de temperatura y resulta una distribución homogénea de temperaturas en el reactor, sin puntas de temperatura. El calor generado se puede evacuar entonces cómodamente por medio de un intercambiador de calor convencional colocado arbitrariamente en el circuito exterior del catalizador o bien aprovecharlo para la obtención de energía. Para evacuar mejor el calor, en ocasiones puede ser favorable conducir el circuito del catalizador de modo aún más elevado (o sea a un valor B más alto) de lo necesario técnicamente, puesto que a través del circuito de catalizador se puede ajustar un pequeño gradiente de temperatura a lo largo del reactor.

En comparación con el estado actual de la técnica el procedimiento conforme a la invención ofrece considerables ventajas, se mencionan:

- Para temperaturas comparativamente bajas se pueden conseguir elevados rendimientos espacio-tiempo.
- La formación de productos secundarios es extremadamente baja, son posibles valores de 1 - 2% en peso y más bajos.
- El catalizador se conserva bien, su desactivación es muy baja, desaparece una pérdida continua por evacuación.

En el caso presente de obtención de aldehídos por hidroformilación de olefinas con el procedimiento conforme a la invención se añaden a éstas otras ventajas:

- En razón de la velocidad de reacción más elevada también se puede utilizar económicamente este procedimiento para la hidroformilación de olefinas superiores con más de 6 átomos de carbono.
- En el caso de olefinas gaseosas se puede reciclar la porción de educto que permanece remanente después de una transformación parcial, por un sencillo reciclado por medio de una boquilla de chorro.

En el procedimiento conforme a la invención la fase continua es la fase de catalizador; es conveniente una relación de masas entre la fase de catalizador y la o las fases dispersas, es decir la o la(s) fase(s) olefínica(s) a la entrada del reactor en el intervalo de 5000/1 a 4/1, preferentemente en el intervalo de 2000/1 a 50/1. La relación de masas entre la fase de catalizador y el agente de hidroformilación (por regla general gas de síntesis) es 4/1 a 10000/1, preferentemente 200/1 a 4000/1.

Los reactivos se pueden añadir precalentados, es decir en el intervalo de temperaturas de la reacción, o en frío. En razón de la elevada relación de las fases a la fase de catalizador el precalentamiento también puede tener lugar por el calor del proceso.

El procedimiento para la hidroformilación de olefinas conforme a la invención se lleva a cabo preferentemente en un intervalo de temperaturas de 20°C a 250°C, de modo especialmente preferido en un intervalo de 90°C a 150°C. En este caso la presión total se encuentra entre 10 bar y 300 bar, preferentemente entre 20 bar y 150 bar.

El reactor tubular se puede conducir a flujo continuo de arriba a bajo o al contrario. Por razones de seguridad se da preferencia a la alimentación desde arriba.

El calor de la reacción se puede evacuar a través de distintos intercambiadores de calor. En este caso los intercambiadores de calor no tienen por qué estar en las proximidades del lugar de la reacción, si no que pueden estar arbitrariamente fuera del reactor. Los distintos flujos de calor son función del calor de reacción específico, así como de las temperaturas deseadas en el reactor y en los dispositivos de elaboración.

De este modo, el calor de reacción evacuado se puede utilizar de manera muy sencilla, por ejemplo en el mismo proceso, para la calefacción de un dispositivo de destilación o para la producción de vapor.

En el caso de la utilización de olefinas gaseosas o en el caso de una transformación incompleta la mezcla que abandona el reactor se puede desgasificar en un recipiente de separación líquido-gas. La separación líquido-gas se

ES 2 301 465 T3

puede llevar a cabo a la misma presión que reina en la salida del reactor. Esto es especialmente ventajoso cuando al menos una parte del gas expandido se recicla al reactor. De otro modo, también se puede expandir a presión más baja (hasta descender a 1 bar).

5 El flujo de gas separado se puede reciclar al reactor total o parcialmente.

Este reciclado se puede conseguir de forma conocida, por ejemplo a través de una boquilla de chorro o de una boquilla mezcladora que esté colocada en la corriente del circuito del catalizador delante del reactor o por medio de un compresor del gas. Por razones energéticas es preferible utilizar una boquilla de chorro o una boquilla mezcladora, que se coloca en el flujo del circuito del catalizador delante del reactor.

15 La cantidad restante o a voluntad la totalidad del gas se puede conducir, enfriado o sin enfriar, al sistema de aprovechamiento de gases de escape. En el caso de utilizar un refrigerador, el condensado de gas que se produce en el refrigerador se puede llevar por una tubería al recipiente de separación gas-líquido.

La mezcla líquida desgasificada se separa mecánicamente en la fase de catalizador y en la fase de producto en un recipiente de separación líquido-líquido. Esto se puede realizar en un recipiente de decantación de diferente construcción o en centrifugas. Por razones de costes son preferibles los recipientes de decantación.

20 Aunque los tiempos de permanencia en el dispositivo de separación básicamente no sean críticos, es preferible mantenerlos cortos. Ello tiene las siguientes ventajas: el dispositivo de separación es pequeño y la inversión para él es correspondientemente menor. Para tiempos de permanencia cortos prácticamente no se producen reacciones secundarias en el recipiente de separación. Para que la separación de las fases tenga lugar rápidamente las diferencias de densidad de las dos fases tiene que ser suficientemente grande y sus viscosidades pequeñas. Las tres magnitudes

25 son una función de la temperatura y se pueden determinar fácilmente con ensayos orientativos.

Además, la densidad y la viscosidad de la solución de catalizador se pueden variar seleccionando el disolvente y la concentración de catalizador. Como otra posibilidad se pueden variar la densidad y la viscosidad de la fase de producto por adición de un disolvente.

30 La separación de fases se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de temperaturas. En este caso, la temperatura de separación también puede ser más elevada que la temperatura del producto de la reacción a la salida del reactor. Sin embargo, por razones energéticas no es favorable utilizar una temperatura superior a la temperatura del líquido en el separador de gas. Como temperatura más baja posible se considera el punto de estancamiento de una de las dos fases líquidas. Sin embargo, en consideración a tiempos de separación cortos no se eligen, como se mencionó anteriormente, temperaturas excesivamente bajas.

El flujo de producto se puede dividir según procedimientos conocidos, por ejemplo por destilación.

40 La solución de catalizador separada, después de la eventual extracción de una pequeña cantidad y su correspondiente sustitución por nueva solución de catalizador, se recicla al reactor.

Los ejemplos siguientes deben describir la invención, sin limitar la amplitud de su aplicación que se desprende de las reivindicaciones de la patente.

45 *Hidroformilación de propeno*

Ejemplo 1

50 (Ejemplo comparativo, *reacción en lotes (batch)*)

En un autoclave con agitación se disponen previamente 290,3 g del ligando TPPTS (trifenilfosfintrisulfonato) en forma de su sal de sodio, 31,8 g de propeno y una parte de 291 g de un disolvente constituido por 20% en peso de etilenglicol y 80% de agua, a 120°C y 50 bar de gas de síntesis. La reacción de hidroformilación se desencadenó por adición de 0,531 g de acetato de rodio disuelto en el resto de disolvente. Después de completada la reacción, que se pudo detectar a través de la curva de absorción del gas de síntesis, se extrajo de la mezcla de reacción una muestra líquida.

60

65

ES 2 301 465 T3

Ejemplo	1
Sustancia	proporción % en peso
Propeno	0,64
i-butiraldehído	5,90
n-butiraldehído	75,76
n-butanol	1,69
i-propil-1,3-dioxolano	0,74
n-propil-1,3-dioxolano	7,33
Sustancia de elevado punto de ebullición	7,94

Todos los ensayos de hidroformilación continuos (también aquellos con otro educto que propeno) tuvieron lugar en un sistema de aparatos para ensayo, que se representa esquemáticamente en la figura 1. Si en la descripción del ejemplo no se citó ningún otro reactor, se empleó un reactor con una longitud de 3 m y un diámetro de 17,3 mm (volumen 705 ml), el cual contenía elementos de mezcla estática de la razón social Sulzer con un diámetro hidráulico de 2 mm. El catalizador líquido se bombea al circuito mediante una bomba 1. A la solución de catalizador se añade por mezcla olefina (propeno) 3 y gas de síntesis 4. La mezcla de varias fases 5 así obtenida se bombea por la boquilla mezcladora 11 a través del reactor tubular 6, el cual está provisto con elementos de mezcla estática. En este punto es de particular importancia la íntima intermezcladura de las fases, las cuales en el caso de ciertos elementos de mezcla son una función del número de Reynolds. La mezcla 7 resultante, constituida por producto, educto sin transformar y el catalizador se desgasifican en el recipiente 8. El gas 9, constituido por olefina (propeno), gas de síntesis y sustancias inertes enriquecidas se recicla nuevamente, en su mayor parte, al reactor 6 a través de una tubería 10 de retorno de gas con ayuda de una boquilla mezcladora 11. Una pequeña parte del flujo gaseoso 9 se evacua a través de la tubería 12. Por refrigeración 13 adecuada y reciclado del propeno supercrítico, la evacuación 14 se reduce a sustancias inertes enriquecidas y pequeñas cantidades de gases de síntesis sin reaccionar.

Por esta disposición, la transformación de olefina (propeno) no se limita prácticamente por la evacuación de las sustancias inertes.

El flujo líquido 15 resultante después de la desgasificación en el recipiente 8 se conduce a un recipiente 16 separador de fases. Aquí se separa la fase acuosa 2 de catalizador y se lleva de nuevo al circuito. El calor de reacción se puede extraer elegantemente a través de un intercambiador de calor 17 situado en el exterior.

Ejemplos 2 a 5

(Ejemplos comparativos, *proceso continuo sin mezcla de disolventes*)

Estos ejemplos representan ensayos comparativos en el sistema de aparatos continuos descritos, para resaltar las ventajas de la presente invención en lo referente al rendimiento espacio-tiempo frente a un disolvente puramente acuoso. Para estos ejemplos estaba cerrada la tubería 10 para el reciclado de los gases. Como disolvente para el catalizador se empleó agua. Por el reactor con un volumen de 705 ml se hizo fluir una carga de catalizador de 400 kg/h a una temperatura de 120°C. La presión de reacción era 50 bar. La concentración de rodio era 800 ppm referido a la fase de disolvente. Como ligando se empleó TSTPP en forma de su sal de sodio (NaTSTPP), la relación P/Rh era 60. Para el ejemplo 3 se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 2 con la diferencia de que la temperatura de reacción era 130°C. Para el ensayo 4 se ajustaron las condiciones del ejemplo 2 con la diferencia de que la presión de reacción era 70 bar. Para el ensayo 5 se ajustaron las condiciones del ejemplo 2 con la diferencia de que la carga de catalizador del reactor era 300 kg/h. Los flujos cuantitativos de los eductos aportados, así como de los productos se indican en la tabla en mol/h.

ES 2 301 465 T3

Ejemplo	2	3	4	5
RZA [t/(m ³ · h)]	0,98	1,39	1,23	0,71
Educto				
CO	22,79	16,99	28,24	12,73
H ₂	21,28	15,87	26,38	11,89
N ₂	0,12	0,09	0,15	0,07
Propeno	51,49	35,57	31,13	33,45
Propano	0,17	0,12	0,10	0,11
Producto				
CO	2,15	2,09	2,08	2,11
H ₂	0,89	0,93	0,98	0,97
Propeno	3,35	6,73	3,04	4,00
i-butanal	0,24	0,51	0,53	0,20
n- butanal	5,46	11,03	9,82	4,66
i- butanol	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
n-butanol	0,07	0,07	0,07	0,07
2-etilhexanal	0,09	0,03	0,08	0,02
2-etilhexenal	0,26	0,19	0,18	0,09
Gas de escape				
CO	9,50	3,06	13,23	6,81
H ₂	8,45	1,46	9,97	3,59
N ₂	0,29	0,10	0,09	0,16
Propeno	37,37	13,56	17,72	36,93
Propano	0,17	0,10	0,17	0,09
i-butanal	0,08	0,08	0,03	0,01
n- butanal	4,59	3,13	2,72	2,56

55 Ejemplos 6 a 11

(Conformes a la invención)

60 Estos ejemplos describen el empleo conforme a la invención de mezclas de disolventes en el sistema de aparatos continuos descrito, en el ejemplo de agua/etilenglicol. Los datos medidos aclaran los rendimientos crecientes espacio-tiempo. En este caso, no se cita formación alguna de dioxolanos digna de mención en contraposición a los sistemas con agitación. En el ejemplo 6 se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 5, con la diferencia de que como disolvente se utilizó una mezcla de agua y etilenglicol (20% en peso); en el ejemplo 7 se incrementó la concentración de etilenglicol a 40% en peso. En el ejemplo 8 se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 7, con la diferencia de que la carga de catalizador del reactor eran 400 kg/h y la temperatura de reacción 130°C. En el ejemplo 9 se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 8, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 120°C y la presión de reacción 70 bar. En el ejemplo 10 se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 9, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 90°C. Este ensayo documenta la posibilidad de llevar a cabo la hidroformilación de

ES 2 301 465 T3

propeno en el sistema de varias fases también a bajas temperaturas, aún con elevados rendimientos espacio-tiempo. En el ejemplo 11 se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 10, con la diferencia de que la presión de reacción era 50 bar y la concentración de rodio 200 ppm referida al disolvente. Este ensayo documenta la posibilidad de llevar a cabo la hidroformilación de propeno en el sistema de varias fases también con bajas concentraciones de rodio, aún con elevados rendimientos espacio-tiempo. Los flujos cuantitativos de los eductos aportados, así como de los productos se indican en la tabla en mol/h.

Ejemplo	6	7	8	9	10	11
RZA [t/m ³ /h]	1,3	1,7	3,8	2,3	0,3	0,5
Educto						
CO	23,31	23,28	53,28	45,72	22,96	23,23
H ₂	21,40	21,57	49,16	42,38	21,70	21,33
N ₂	0,12	0,11	0,25	0,20	0,12	0,09
Propeno	49,88	35,20	59,35	42,89	38,04	35,59
Propano	0,12	0,08	0,12	0,09	0,08	0,07
Producto						
CO	2,25	8,55	2,05	2,50	0,61	0,29
H ₂	0,83	1,51	0,41	1,02	0,16	0,10
Propeno	4,37	5,38	6,33	4,14	0,51	0,18
i-butanal	0,55	1,20	3,47	2,13	0,06	0,03
n-butanal	9,34	17,25	36,99	21,60	0,96	0,52
i-butanol	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00
n-butanol	0,06	0,15	0,48	0,23	0,01	0,00
i-propildioxolano	<0,01	0,02	0,04	0,03	<0,01	<0,01
n-propildioxolano	0,05	0,21	0,46	0,37	0,13	0,12
2-etilhexanal	0,20	0,21	0,46	0,39	0,08	0,05
2-etilhexenal	0,41	0,50	0,60	0,58	0,10	0,17
gas de escape						
CO	9,09	3,15	5,79	16,42	18,42	18,37
H ₂	5,05	1,20	1,85	11,61	14,90	14,29
N ₂	0,22	0,09	0,33	0,25	0,13	0,12
Propeno	30,09	6,31	9,21	13,04	35,28	34,04
Propano	0,18	0,06	0,17	0,20	0,10	0,10
i-butanal	0,09	0,04	0,01	0,26	0,13	0,20
n-butanal	3,43	0,36	1,35	1,87	1,61	2,95

ES 2 301 465 T3

Hidroformilación selectiva de 1-buteno

Una aplicación más del procedimiento conforme a la invención es la hidroformilación selectiva de 1-buteno a partir de una mezcla I de refinado. Esta mezcla que se compone de olefinas-C₄ y parafinas-C₄ contiene partes de 1-buteno de 26-29% en peso. Como disolvente del catalizador se eligió una mezcla de agua y etilenglicol (50/50% en peso).

Ejemplo 12

(Ejemplo comparativo, *proceso en lotes (batch)*)

10

Este ejemplo representa un ensayo comparativo en autoclave con agitación, para destacar las ventajas de la presente invención en cuanto a calidad del producto en comparación con los reactores con agitación habituales. En un autoclave con agitación se dispusieron 29,81 g de NaTSTPP, 86,2 g de 1-buteno, 13,5 g de isobutano y 67,7 g de un disolvente compuesto por 30% en peso de etilenglicol y 70% en peso de agua, a 105°C y 30 bar de gas de síntesis. La reacción de hidroformilación se inició por adición de 2,09 g de una solución de acetato de Rh que contenía 3,7% de Rh (30% en peso de etilenglicol y 70% en peso de agua). Una vez completada la reacción, lo cual se pudo detectar a través de la curva de absorción del gas de síntesis, se tomó una muestra líquida de la mezcla de reacción. Para el listado siguiente se sacó por cálculo el isobutano, que sirvió de estándar interno.

20

Ejemplo	12
Sustancia	proporción % en peso
1-buteno	6,1
2-metilbutanal	1,19
pentanal	77,4
i-propil-1,3-dioxolano	0,13
n-propil-1,3-dioxolano	11,9
Resto	3,28

25

30

35

Prescindiendo de que la tubería de retorno de gas 10 estaba cerrada, la hidroformilación continua de 1-buteno en los ejemplos 13 a 26 se llevó a cabo como la hidroformilación de propeno.

40

Ejemplo 13

Este ejemplo describe la utilización conforme a la invención de una mezcla de disolventes de 50% en peso de agua y 50% en peso de etilenglicol en el aparato continuo descrito. A partir de los datos medidos se documenta la formación claramente disminuida de dioxolanos en contraposición con sistemas con agitación. Por el reactor de 3 metros de longitud se hizo circular una carga de catalizador de 400 kg/h a una temperatura de 115°C. A esto se aportaron 600 NI/h de gas de síntesis y 3 kg/h de refinado I. La presión de reacción era 50 bar. Se determinaron los siguientes datos:

50

Ejemplo	13
1-buteno, educto % en peso	27,00
U (1-buteno)	64,68%
RZA [t/m ³ /h]	0,74
Producto:	
i-butano	1,39
n-butano	5,77
Ciclobutano	0,04

55

60

65

ES 2 301 465 T3

5	trans-buteno	5,93
	1-buteno	5,07
	iso-buteno	21,77
	cis-buteno	4,14
10	neo-pentano	0,04
	1,3-butadieno	0,00
	2-metilbutanal	1,88
15	3-metilbutanal	5,28
	n-pentanal	42,58
20	2-metilbutanol	0,12
	Metilpropil-dioxolano	0,09
	1-pentanol	0,41
25	2-n-butyl-1,3-dioxolano	0,25
	Etilenglicol	0,03
30		

Ejemplo 14

35 Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la carga de catalizador del reactor fue de 200 kg/h.

40	Ejemplo	14
	1-buteno, educto % en peso	27,30
45	U (1-buteno)	59,46%
	RZA [t/m ³ /h]	0,69
	Producto:	
50	i-butano	3,10
	n-butano	9,71
55	Ciclobutano	0,06
	trans-buteno	8,55

60

65

ES 2 301 465 T3

5	1-buteno	9,50
	iso-buteno	35,98
	cis-buteno	5,60
	neo-pentano	0,06
10	1,3-butadieno	0,00
	2-metilbutanal	1,03
	3-metilbutanal	2,25
15	n-pentanal	22,07
	2-metilbutanol	<0,01
20	Metilpropil-dioxolano	<0,01
	1-pentanol	0,22
	2-n-butil-1,3-dioxolano	0,23
25	Etilenglicol	<0,01

30

Ejemplo 15

35 Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la carga de catalizador del reactor fue de 100 kg/h y la temperatura de reacción era 85°C.

40	Ejemplo	15
	1-buteno, educto % en peso	28,90
	U (1-buteno)	17,09%
45	RZA [t/m ³ /h]	0,21
	Producto:	
50	i-butano	1,98
	n-butano	10,50
	Ciclobutano	0,07
55	trans-buteno	9,89
	1-buteno	22,17
60	iso-buteno	37,42
	cis-buteno	6,19

65

ES 2 301 465 T3

neo-pentano	0,09
1,3-butadieno	0,11
2-metilbutanal	0,29
3-metilbutanal	0,48
n-pentanal	9,61
2-metilbutanol	0,03
Metilpropil-dioxolano	0,03
1-pentanol	0,23
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,19
Etilenglicol	<0,01

Ejemplo 16

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la carga de catalizador del reactor fue de 250 kg/h y la temperatura de reacción era 85°C.

Ejemplo	16
1-buteno, educto % en peso	28,90
U (1-buteno)	20,98%
RZA [t/(m ³ · h)]	0,26
Producto:	
i-butano	1,88
n-butano	8,53
Ciclobutano	0,06
trans-buteno	8,88
1-buteno	17,07
iso-buteno	28,61
cis-buteno	5,48
neo-pentano	0,09
1,3-butadieno	0,00

ES 2 301 465 T3

2-metilbutanal	0,77
3-metilbutanal	0,68
n-pentanal	27,55
2-metilbutanol	0,05
Metilpropil-dioxolano	0,01
1-pentanol	0,11
2-n-butyl-1,3-dioxolano	0,04
Etilenglicol	<0,01

Ejemplo 17

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 90°C.

Ejemplo	17
1-buteno, educto % en peso	28,90
U (1-buteno)	27,11%
RZA [t/(m ³ h)]	0,33
Producto:	
i-butano	2,19
n-butano	8,97
Ciclobutano	0,06
trans-buteno	8,94
1-buteno	17,11
iso-buteno	32,67
cis-buteno	5,53
neo-pentano	0,07
1,3-butadieno	0,00
2-metilbutanal	0,76
3-metilbutanal	0,57
n-pentanal	22,99

ES 2 301 465 T3

2-metilbutanol	0,05
Metilpropil-dioxolano	0,00
1-pentanol	0,07
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,03
Etilenglicol	<0,01

5

10

15

Ejemplo 18

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 70°C.

20

Ejemplo	18
1-buteno, educto % en peso	27,00
U (1-buteno)	9,39%
RZA [t/(m ³ h)]	0,11
Producto:	
i-butano	2,51
n-butano	10,96
Ciclobutano	0,06
trans-buteno	9,80
1-buteno	23,13
iso-buteno	39,01
cis-buteno	6,38
neo-pentano	0,06
1,3-butadieno	0,17
2-metilbutanal	0,24
3-metilbutanal	0,63
n-pentanal	4,79
2-metilbutanol	0,02
Metilpropil-dioxolano	0,08
1-pentanol	0,3
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,31
Etilenglicol	<0,01

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 301 465 T3

Ejemplo 19

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 80°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ejemplo	19
1-buteno, educto % en peso	27,00
U (1-buteno)	19,71%
RZA [t/(m ³ *h)]	0,23
Producto:	
i-butano	2,01
n-butano	10,91
Ciclobutano	0,08
trans-buteno	11,71
1-buteno	18,23
iso-buteno	28,57
cis-buteno	8,01
neo-pentano	0,12
1,3-butadieno	0,15
2-metilbutanal	0,67
3-metilbutanal	0,41
n-pentanal	17,79
2-metilbutanol	0,04
Metilpropil-dioxolano	0,04
1-pentanol	0,25
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,02
Etilenglicol	<0,01

ES 2 301 465 T3

Ejemplo 20

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 85°C.

Ejemplo	20
1-buteno, educto % en peso	27,00
U (1-buteno)	24,23%
RZA [t/(m ³ h)]	0,28
Producto:	
i-butano	1,68
n-butano	9,18
Ciclobutano	0,06
trans-buteno	9,01
1-buteno	16,27
iso-buteno	31,89
cis-buteno	6,34
neo-pentano	0,07
1,3-butadieno	0,09
2-metilbutanal	0,78
3-metilbutanal	0,47
n-pentanal	19,07
2-metilbutanol	0,06
Metilpropil-dioxolano	0
1-pentanol	0,15
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,03
Etilenglicol	<0,01

ES 2 301 465 T3

Ejemplo 21

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 95°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Ejemplo	21
1-buteno, educto % en peso	27,00
U (1-buteno)	32,66%
RZA [t/(m ³ h)]	0,38
Producto:	
i-butano	1,90
n-butano	9,81
Ciclobutano	0,07
trans-buteno	10,01
1-buteno	14,99
iso-buteno	31,62
cis-buteno	7,04
neo-pentano	0,08
1,3-butadieno	0,07
2-metilbutanal	0,82
3-metilbutanal	0,75
n-pentanal	22,39
2-metilbutanol	0,05
Metilpropil-dioxolano	0,01
1-pentanol	0,09
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,02
Etilenglicol	<0,01

Ejemplo 22

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 105°C.

55

60

65

Ejemplo	22
1-buteno, educto % en peso	27,00
U (1-buteno)	44,34%

ES 2 301 465 T3

	RZA [t/(m ³ h)]	0,51
5	Producto:	
	i-butano	2,09
	n-butano	9,47
10	Ciclobutano	0,06
	trans-buteno	8,97
	1-buteno	12,56
15	iso-buteno	34,63
	cis-buteno	6,24
20	neo-pentano	0,06
	1,3-butadieno	0,05
25	2-metilbutanal	0,85
	3-metilbutanal	1,08
	n-pentanal	21,35
30	2-metilbutanol	0,05
	Metilpropil-dioxolano	0,00
35	1-pentanol	0,12
	2-n-butyl-1,3-dioxolano	0,04
40	Etilenglicol	<0,01

Ejemplo 23

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la temperatura de reacción era 115°C.

Ejemplo	23
1-buteno, educto % en peso	28,10
U (1-buteno)	66,66%
RZA [t/(m ³ h)]	0,80
Producto:	

ES 2 301 465 T3

5	i-butano	1,71
	n-butano	7,77
	Ciclobutano	0,05
	trans-buteno	7,37
10	1-buteno	6,19
	iso-buteno	26,46
	cis-buteno	4,87
15	neo-pentano	0,03
	1,3-butadieno	0,00
20	2-metilbutanal	1,8
	3-metilbutanal	4,65
25	n-pentanal	36,17
	2-metilbutanol	0,09
	Metilpropil-dioxolano	0,1
30	1-pentanol	0,41
	2-n-butil-1,3-dioxolano	0,47
35	Etilenglicol	<0,01

40 Ejemplo 24

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la presión de reacción era 33 bar.

Ejemplo	24
1-buteno, educto % en peso	28,30
U (1-buteno)	52,86%
RZA [t/(m ³ h)]	0,64
Producto:	
i-butano	2,63
n-butano	10,63
60 Ciclobutano	0,06
trans-buteno	10,22

65

ES 2 301 465 T3

1-buteno	12,20
iso-buteno	35,78
cis-buteno	7,45
neo-pentano	0,03
1,3-butadieno	0,01
2-metilbutanal	0,48
3-metilbutanal	1,3
n-pentanal	17,64
2-metilbutanol	0,04
Metilpropil-dioxolano	<0,01
1-pentanol	0,14
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,15
Etilenglicol	<0,01

Ejemplo 25

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la presión de reacción era 43 bar.

Ejemplo	25
1-buteno, educto % en peso	28,30
U (1-buteno)	58,59%
RZA [t/(m ³ *h)]	0,71
Producto:	
i-butano	1,67
n-butano	8,02
Ciclobutano	0,05
trans-buteno	8,37
1-buteno	7,90
iso-buteno	24,87
cis-buteno	6,20

ES 2 301 465 T3

neo-pentano	0,04
1,3-butadieno	0,01
2-metilbutanal	1,29
3-metilbutanal	5,18
n-pentanal	30,29
2-metilbutanol	0,04
Metilpropil-dioxolano	0,47
1-pentanol	0,79
2-n-butil-1,3-dioxolano	1,48
Etilenglicol	<0,01

Ejemplo 26

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la longitud del reactor era 1 m.

Ejemplo	26
1-buteno, educto % en peso	27,60
U (1-buteno)	62,22%
RZA [t/(m ³ /h)]	0,73
Producto:	
i-butano	2,11
n-butano	8,16
Ciclobutano	0,06
trans-buteno	8,50
1-buteno	7,14
iso-buteno	25,78
cis-buteno	5,50
neo-pentano	0,05
1,3-butadieno	0,01
2-metilbutanal	1,64

ES 2 301 465 T3

3-metilbutanal	4,57
n-pentanal	33,65
2-metilbutanol	0,07
Metilpropil-dioxolano	0,09
1-pentanol	0,41
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,34
Etilenglicol	<0,01

5

10

15

20 Ejemplo 27

Se ajustaron las condiciones de reacción del ejemplo 13, con la diferencia de que la longitud del reactor era 2 m (con relleno y diámetros iguales)

25

Ejemplo	27
1-buteno, educto % en peso	27,60
U (1-buteno)	62,53%
RZA [t/(m ³ h)]	0,73
Producto:	
i-butano	1,38
n-butano	6,41
Ciclobutano	0,04
trans-buteno	7,16
1-buteno	6,02
iso-buteno	22,28
cis-buteno	5,35
neo-pentano	0,05
1,3-butadieno	0,01
2-metilbutanal	1,34
3-metilbutanal	3,36
n-pentanal	36,93
2-metilbutanol	0,04

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 301 465 T3

Metilpropil-dioxolano	<0,03
1-pentanol	0,61
2-n-butil-1,3-dioxolano	0,43
Etilenglicol	0,12

Hidroformilación de 1-deceno

Por el reactor del sistema de aparatos para ensayos en los ejemplos 28 y 29 se hizo fluir 400 kg/h de una solución de catalizador. La temperatura de reacción fue 125°C y la presión de reacción 70 bar. La concentración de rodio fue 800 ppm, referida a la fase de catalizador. Como ligando se empleó TSTPP en forma de su sal de sodio.

Ejemplo 28

(Ejemplo comparativo, *proceso continuo sin mezcla de disolventes*)

Como disolvente para el catalizador se empleó agua. El valor del pH fue 4,5. La relación P/Rh en el catalizador era 5. Los flujos cuantitativos de los eductos así como de los productos se indican en la tabla en mol/h.

Ejemplo	28
RZA [t/(m ³ ·h)]	0,05
B	13,96
Educto	
CO	11,38
H ₂	10,52
N ₂	0,05
1-deceno	7,12
Producto	
1-deceno	6,67
Undecanal	0,34
2-metildecanal	0,11
Gas de escape	
CO	10,36
H ₂	9,89
N ₂	0,05

ES 2 301 465 T3

Ejemplo 29

(Conforme a la invención)

5 El ejemplo describe el empleo conforme al invento de una mezcla de disolventes a base de 50% en peso de agua y 50% en peso de etilenglicol para la hidroformilación de 1-deceno, para documentar la superioridad de la presente invención en lo referente al rendimiento espacio-tiempo frente al disolvente agua.

10 Como disolvente para el catalizador se empleó una mezcla de agua y etilenglicol (1:1). El valor del pH fue 7,3. La relación P/Rh en el catalizador era 60. Los flujos cuantitativos de los eductos, así como de los productos se indican en la tabla en mol/h.

Ejemplo	29
RZA [t/(m ³ *h)]	0,08
B	12,94
Educto	
CO	13,86
H ₂	12,86
N ₂	0,06
1-deceno	7,33
Producto	
1-deceno	6,65
Undecanal	0,61
2-metildecanal	0,04
Gas de escape	
CO	12,92
H ₂	12,27
N ₂	0,07

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la hidroformilación de una o varias olefinas con respectivamente 2 a 25 átomos de carbono por una reacción de varias fases en un reactor tubular, **caracterizado** porque
- a) el catalizador está contenido en la fase continua,
 - 10 b) la fase continua contiene una mezcla de disolventes, estando compuesta la mezcla de disolventes por agua y un disolvente orgánico miscible con agua, el cual contiene al menos dos átomos de oxígeno y presenta una constante dieléctrica de 50 a 78.
 - c) en la fase dispersa hay contenida al menos una olefina, y
 - 15 d) el factor de carga del reactor tubular es igual o mayor de 0,8.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador contiene un metal del 8º grupo secundario del Sistema Periódico de los Elementos.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el catalizador contiene rodio.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque como catalizador se emplean compuestos de rodio solubles en agua.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el factor de carga B es mayor o igual a 0,9.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el factor de carga B es mayor o igual a 1,0.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la relación másica de la fase continua a la o las fases dispersas es mayor de 2.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la fase continua antes del reactor tubular acciona una boquilla de chorro.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque al menos un educto se dispersa por la energía introducida en el reactor tubular por la fase continua.

40

45

50

55

60

65

Fig.1

