

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 199**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2019 E 19200457 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2024 EP 3744707**

54 Título: **Procedimiento para la hidroformilación de olefinas de cadena corta en la corriente de reciclaje de una hidroformilación en fase líquida**

30 Prioridad:

05.10.2018 EP 18198786

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.07.2024

73 Titular/es:

**EVONIK OXENO GMBH & CO. KG (100.0%)
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:

**HASSELBERG, JENNIFER;
FRANKE, ROBERT;
STENGER, FRANK;
KREIS, PETER;
HECHT, CORINNA y
KRISTEN, MARC OLIVER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 976 199 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidroformilación de olefinas de cadena corta en la corriente de reciclaje de una hidroformilación en fase líquida

5

Hidroformilación en fase líquida

El proyecto que dio lugar a esta solicitud de patente fue financiado en el ámbito del acuerdo de subvención N° 680395 del programa de investigación e innovación Horizon 2020 de la Unión Europea.

10

La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidroformilación de olefinas de cadena corta, en particular olefinas C2 a C5, en el que el sistema catalítico en la segunda etapa de hidroformilación está presente heterogeneizado sobre un soporte a base de un material cerámico poroso.

15

La hidroformilación es una de las reacciones más significativas en la química a gran escala, con una capacidad de producción global al año de varios millones de toneladas. En este caso, los alquenos (olefinas) se transforman con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (también: gas de síntesis o sintegás) bajo empleo de un catalizador para dar aldehídos, que son productos intermedios importantes y valiosos en la producción de productos químicos en masa, como alcoholes, ésteres o plastificantes.

20

La hidroformilación se realiza exclusivamente mediante catálisis homogénea a escala industrial. Los sistemas catalíticos de metal de transición solubles se basan habitualmente en cobalto o rodio, que se emplea frecuentemente con ligandos que contienen fósforo, a modo de ejemplo fosfinas o fosfitos, para la hidroformilación de olefinas de cadena más bien corta.

25

Los problemas en el caso de los procedimientos conocidos son múltiples, ya que estos van asociados en especial a que tanto rodio como también cobalto y sus compuestos son relativamente caros. Se realiza un elevado gasto energético y técnico en el procedimiento para evitar en lo posible pérdidas de catalizador durante el proceso de hidroformilación, a modo de ejemplo mediante etapas de reciclaje de catalizador, en parte muy complejas. Además, las etapas de purificación de producto se complican para asegurar que quede la menor cantidad posible de residuos de catalizador en el producto.

30

Otros problemas en los procedimientos por catálisis homogénea conocidos son la estabilidad de los ligandos, que deben soportar las condiciones de hidroformilación, como temperatura, presión, valor de pH, etc., y el consumo del disolvente empleado durante el proceso, que se debe compensar mediante dosificación posterior.

35

Para evitar los problemas citados anteriormente en la hidroformilación por catálisis homogénea se han desarrollado procedimientos de hidroformilación en los que el sistema catalítico se heterogeneiza, en especial mediante inmovilización sobre un material soporte (véase la discusión introductoria en el documento WO 2015/028284 A1). Por lo tanto, los conceptos heterogeneización e inmovilización se deben entender de modo que el catalizador se inmovilice sobre la superficie y/o en los poros de un material soporte sólido mediante formación de una película de líquido delgada con ayuda de un líquido iónico y en el sentido clásico no se presente una reacción de disolución, en la que el catalizador está disuelto de manera homogénea.

40

Con respecto a la inmovilización, o bien heterogeneización, el documento WO 2015/028284 A1 ya mencionado da a conocer los denominados sistemas SILP (SILP = Supported Ionic Liquid Phase), en los que el sistema catalítico se inmoviliza con rodio, iridio o cobalto como átomo central, en especial sobre un soporte de dióxido de silicio poroso, bajo empleo de un líquido iónico.

45

El documento WO2015/086634 A1 da a conocer un procedimiento para preparar aldehídos mediante hidroformilación de alquenos en dos etapas. En este caso, un gas de ciclo que contiene al menos una parte de los productos, así como eductos que no han reaccionado se retira continuamente de una zona de reacción primaria. Los eductos que no han reaccionado se someten a una hidroformilación adicional en una segunda etapa, en la que se emplea un sistema catalítico SILP.

50

El documento DE 20 55 539 A1 se refiere a un procedimiento para la hidroformilación de olefinas mediante reacción con hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de un compuesto de hidridocarbonilbis-(fosfina trisustituida, arsina o estibina)-rodio como catalizador. El catalizador se aplica en este caso sobre un soporte sólido y la reacción tiene lugar en fase gaseosa.

55

No obstante, el problema en los sistemas SILP conocidos es que, tras un cierto periodo de tiempo se puede observar un claro descenso de la actividad del catalizador y con ello una reducción de la conversión. Esto se puede atribuir a diversos efectos, a modo de ejemplo una condensación de los productos en los poros y a correspondientes reacciones derivadas, como condensaciones aldólicas, o la formación de agua, que puede conducir a una desactivación de ligandos, la formación de productos secundarios y/o la inundación de los poros, mediante lo cual no se puede descargar el catalizador.

60

65

Por lo tanto, el cometido de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento para la hidroformilación de olefinas que no presente los problemas mencionados anteriormente y que conduzca, en particular, a un aumento de la conversión y de la vida útil del catalizador.

5 Según la reivindicación 1, esta tarea se soluciona efectuándose la hidroformilación en dos etapas, empleándose en la segunda etapa de hidroformilación un catalizador en el que el sistema catalítico se presenta heterogeneizado sobre un soporte de un material cerámico poroso.

10 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de aldehídos mediante hidroformilación de una primera mezcla de partida que comprende olefinas C2 a C5 como eductos, comprendiendo la hidroformilación al menos dos etapas de hidroformilación, caracterizado por que

15 en la primera etapa de hidroformilación se hidroformila la mezcla de partida con gas de síntesis en presencia de un primer sistema catalítico en una primera zona de reacción,

se elimina continuamente un producto de salida gaseoso de la primera zona de reacción, que contiene al menos una parte de los aldehídos producto resultantes y al menos una parte de las olefinas que no han reaccionado, y el producto de salida gaseoso de la primera hidroformilación se somete a una etapa de separación de sustancias en la que el producto de salida gaseoso se separa en al menos una fase rica en olefinas que no ha reaccionado, al menos una fase de producto rica en aldehídos y opcionalmente se separa una corriente de gas de purga;

20 la fase rica en olefinas que no ha reaccionado, obtenida después de pasar por una etapa de separación de sustancias después de la primera hidroformilación, y/o la corriente de gas de purga opcional se hace pasar como una segunda mezcla de partida a la segunda etapa de hidroformilación; y

25 en la segunda etapa de hidroformilación se somete una segunda mezcla de partida en estado gaseoso con gas de síntesis, en presencia de un segundo sistema catalítico, que contiene un metal del 8º o 9º grupo del Sistema Periódico de los Elementos, al menos un ligando orgánico que contiene fósforo, un estabilizador y opcionalmente un líquido iónico, a una hidroformilación adicional en una segunda zona de reacción, conduciéndose la segunda mezcla de partida y el gas de síntesis a través de un soporte de un material cerámico poroso, sobre el que se presenta el sistema catalítico heterogeneizado,

30 siendo el soporte un monolito, es decir, un bloque de un material cerámico, sobre el que se aplica un revestimiento de lavado del mismo u otro material cerámico, referido al material cerámico del soporte.

35 Como primera mezcla de partida se pueden emplear todas las mezclas que comprenden olefinas C2 a C5, en especial eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno o 2-penteno, como eductos. De manera comprensible, la cantidad de olefinas en las mezclas de partida deberá ser suficientemente elevada para poder realizar una hidroformilación de manera rentable. A estas pertenecen en especial mezclas técnicas de la industria petroquímica, como por ejemplo corrientes de refinado (refinado I, II o III) o butano crudo. Según la presente invención, el butano crudo comprende 5 a 40 % en peso de butenos, preferentemente 20 a 40 % en peso de butenos (los butenos se componen de 1 a 20 % en peso de 1-buteno y 80 a 99 % en peso de 2-buteno) y 60 a 95 % en peso de butanos, preferentemente 60 a 80 % en peso de butanos.

40 La primera etapa de hidroformilación en la primera zona de reacción corresponde en especial a una hidroformilación por catálisis homogénea, en el que el primer sistema catalítico se presenta (completamente) disuelto en la fase líquida de la mezcla de reacción. El sistema catalítico de la primera hidroformilación comprende preferentemente un metal de transición del 8º o 9º grupo del Sistema Periódico de los Elementos (PSE) y al menos un ligando orgánico que contiene fósforo.

45 El ligando orgánico que contiene fósforo para el primer sistema catalítico presenta preferentemente la Fórmula general (VI)



50 siendo R', R'' y R''' respectivamente radicales orgánicos, con la condición de que R' y R''' no sean idénticos y ambos A sean respectivamente un grupo -O-P(-O)₂- puenteante, estando unidos dos de los tres átomos de oxígeno -O- respectivamente al radical R' y al radical R'''. Preferentemente, los radicales orgánicos R', R'' y R''' no contienen ningún grupo trialcóxilano terminal.

60 En una forma de realización preferente, R', R'' y R''' en el compuesto de la Fórmula (VI) se seleccionan preferentemente de grupos 1,1'-bifenilo, 1,1'-binaftilo y orto-fenilo sustituidos o no sustituidos, en especial de grupos 1,1'-bifenilo sustituidos o no sustituidos, con la condición de que R' y R''' no sean idénticos. De modo especialmente preferente, los grupos 1,1'-bifenilo sustituidos en posición 3,3' y/o 5,5' del cuerpo básico de 1,1'-bifenilo presentan un grupo alquilo y/o un grupo alcoxi, en especial un grupo alquilo C1-C4, de modo especialmente preferente un grupo terc-butilo y/o metilo y/o preferentemente un grupo alcoxi C1-C5, de modo especialmente preferente un grupo metoxi.

65

Como metales se pueden emplear en especial hierro, rutenio, iridio, cobalto o rodio, preferentemente cobalto o rodio. Como especies activas catalíticas se consideran habitualmente complejos (ligando)-carbonílicos de átomos metálicos, que se forman bajo presión y temperatura elevadas en la mezcla de reacción líquida.

5 La primera hidroformilación se puede realizar en especial en presencia de un disolvente, debiendo ser compatible el disolvente con el procedimiento de hidroformilación. Como disolventes se pueden emplear los disolventes conocidos por el especialista para la hidroformilación clásica, a modo de ejemplo alcanos, hidrocarburos aromáticos, agua, éteres, ésteres, cetonas, alcoholes y los productos de reacción o secundarios de hidroformilación, como aldehídos y productos de condensación de aldehídos.

10

Además, la primera hidroformilación se puede realizar a una presión de 10 a 400 bares, preferentemente 15 a 250 bares. La temperatura en la hidroformilación puede ascender a 70 hasta 250 °C, preferentemente 100 a 200 °C. Las condiciones de presión y temperatura corresponden en principio a las condiciones típicas para hidroformilaciones clásicas por catálisis homogénea. Lo único importante es que después de la primera hidroformilación se forma una fase gaseosa que contiene al menos una parte de las olefinas que no han reaccionado, que se puede llevar a cabo para la segunda hidroformilación.

15

La primera zona de reacción comprende al menos un reactor en el que se realiza la primera etapa de hidroformilación. Naturalmente, también son concebibles formas de realización en las que se presentan varios reactores accionados simultáneamente conectados en paralelo o en serie. Como reactor para la primera etapa de hidroformilación entran en consideración todos los tipos de reactor apropiados para la hidroformilación, en especial reactores gas-líquido. Son reactores apropiados en especial reactores de caldera de agitación, reactores de columnas de burbujas, reactores de columnas de burbujas en cascada, reactores de circuito de chorro o reactores de circulación en bucle.

20

Tras la primera etapa de hidroformilación, de la primera zona de reacción se extrae continuamente un producto de salida gaseoso, que contiene al menos una parte de los aldehídos producto producidos, al menos una parte de olefinas no transformadas y gas de síntesis. El producto de salida gaseoso puede contener otras sustancias, a modo de ejemplo alcanos ya contenidos en la primera mezcla de partida o productos de punto de ebullición elevado formados en la primera hidroformilación, a modo de ejemplo acetales, aldeos, semiacetales u otros productos secundarios.

25

El producto de salida gaseoso, después de la primera hidroformilación, pasa primero por una etapa de separación de sustancias en la que el producto de salida gaseoso se divide en al menos una fase rica en olefinas que no han reaccionado, la cual, además de olefinas que no han reaccionado, también puede incluir gas de síntesis y sustancias inertes, en particular alcanos, y al menos una fase rica en aldehído producto que, además del aldehído producto, puede contener también olefinas que no han reaccionado y sustancias inertes, en particular alcanos. La etapa de separación de sustancias se puede llevar a cabo mediante procedimientos de separación de sustancias conocidos tales como condensación, destilación, centrifugación, nanofiltración o una combinación de varios de ellos, preferentemente condensación o destilación, de forma especialmente preferente mediante condensación.

30

35

En el caso de la separación de sustancias, además de las dos fases mencionadas, también se puede separar una corriente de gas de purga, que tiene una composición similar o idéntica a la fase rica en olefinas que no ha reaccionado. La corriente de gas de purga se puede generar dividiendo la corriente de la fase rica en olefinas que no han reaccionado después de la separación de las sustancias, en particular la condensación, teniendo en particular la corriente de gas de purga un caudal menor que la corriente de la fase rica en olefinas que no han reaccionado. La separación y la eliminación de una corriente de gas de purga también puede ser ventajosa porque evita que se acumulen impurezas del gas de síntesis, por ejemplo N₂, o sustancias inertes presentes en la mezcla de partida (por ejemplo, alcanos) en el sistema de hidroformilación cerrado. La corriente de gas de purga no se devuelve entonces a la primera zona de reacción, sino que se conduce a los siguientes procesos (separación de sustancias, separación de aldehídos, tratamiento), con lo cual las impurezas y los compuestos inertes mencionados no permanecen en el sistema y se acumulan, sino que se eliminan.

40

45

Como segunda mezcla de partida para la segunda hidroformilación se pueden utilizar tanto la fase rica en olefinas que no han reaccionado como la corriente de gas de purga. Sin embargo, la segunda mezcla de partida debe estar presente en estado gaseoso. A modo de ejemplo, con ello se puede asegurar que las fases empleadas como segunda mezcla de partida pase previamente a través de un intercambiador de calor para asegurar que la mezcla de partida total se presente en la fase gaseosa.

50

55

Se ha demostrado que las olefinas que no se han transformado en la primera etapa de hidroformilación se pueden transformar aún en el aldehído producto deseado en la segunda etapa de hidroformilación mediante el empleo de sistemas catalíticos heterogeneizados sobre materiales cerámicos porosos. Por lo tanto, la configuración del procedimiento que combina una hidroformilación por catálisis homogénea en fase líquida con una hidroformilación adicional en la fase gaseosa con un sistema catalítico heterogeneizado es también ventajosa, ya que los eductos se pueden alimentar en estado gaseoso a la segunda etapa de hidroformilación. De este modo, una segunda etapa de hidroformilación de este tipo y la correspondiente técnica de reactor, o bien procedimiento, se pueden integrar de modo relativamente fácil en instalaciones existentes con la corriente de un reactor de hidroformilación de fase líquida ya existente.

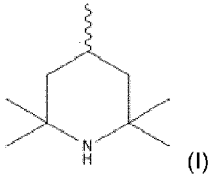
60

65

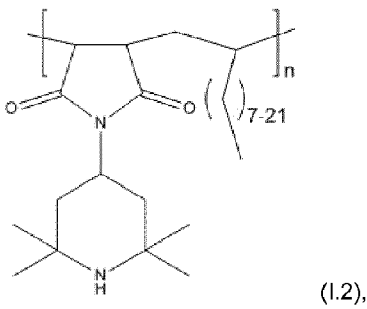
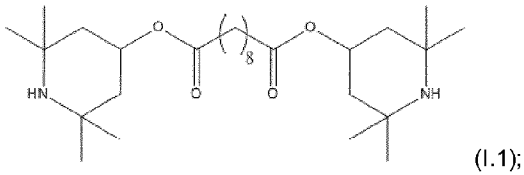
El procedimiento según la invención se refiere en especial a procedimientos técnicos de hidroformilación, que se realizan según el principio de reciclaje de gas (también procedimientos de gas de circulación o proceso de reactor de

fraccionamiento). En este caso, los productos de hidroformilación con gas de síntesis excedente se descargan del reactor en forma de gas, arrastrándose también concomitantemente productos secundarios y/u olefinas de partida no transformadas.

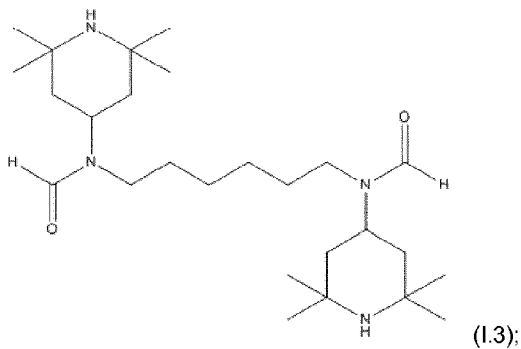
- 5 El segundo sistema catalítico utilizado en la segunda etapa de hidroformilación contiene un metal de transición del grupo 8° o 9° del Sistema Periódico de los Elementos, en especial hierro, rutenio, iridio, cobalto o rodio, de modo especialmente preferente cobalto y rodio, al menos un ligando orgánico que contiene fósforo, un estabilizador y opcionalmente un líquido iónico.
- 10 El estabilizador es preferentemente un compuesto de amina orgánica, de modo especialmente preferente un compuesto de amina orgánica que contiene al menos una unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidina según la Fórmula (I):



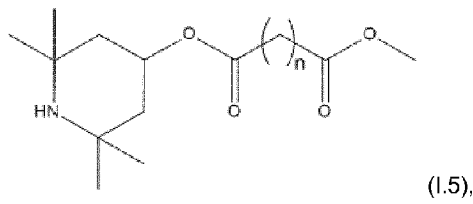
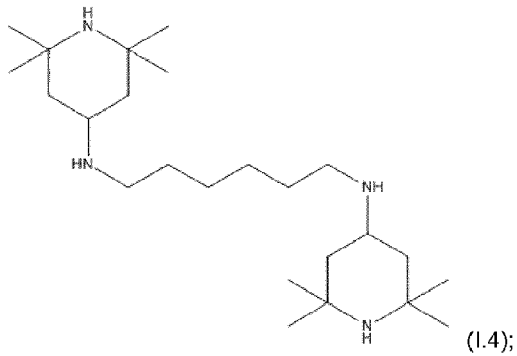
- 15 En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, el estabilizador se selecciona del grupo constituido por los compuestos de las siguientes Fórmulas (I.1), (I.2), (I.3), (I.4), (I.5), (I.6), (I.7) y (I.8).



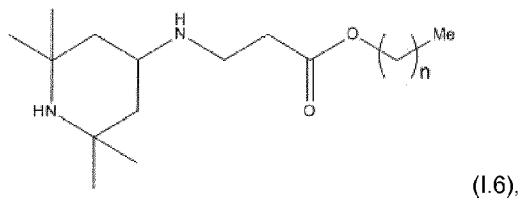
- 20 correspondiendo n a un número entero de 1 a 20;



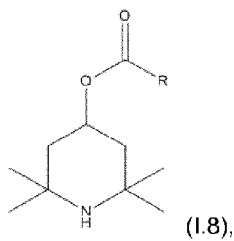
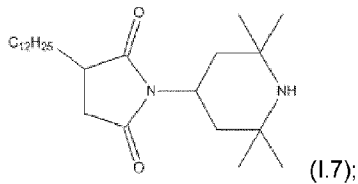
25



5 correspondiendo n a un número entero de 1 a 12;



10 correspondiendo n a un número entero de 1 a 17;



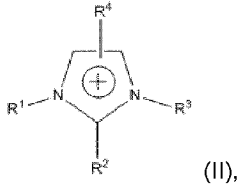
15 correspondiendo R a un grupo alquilo C6 a C20.

El líquido iónico presente opcionalmente en el sentido de la presente invención es un líquido casi anhidro (contenido en agua < 1,5 % en peso, referido al líquido iónico total), que es líquido a presión normal (1,01325 bar) y preferentemente a 25 °C. El líquido iónico está constituido preferentemente por iones en más de 98 % en peso.

En una forma de realización preferente, el anión de líquido iónico se selecciona a partir del grupo constituido por tetrafluoroborato [BF₄]⁻; hexafluorofosfato [PF₆]⁻; dicianodiamida [N(CN)₂]⁻; bis(trifluorometilsulfonyl)imida [NTf₂]⁻; triclanometida [C(CN)₃]⁻; tetracianoborato [B(CN)₄]⁻; halogenuros, en especial Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻; hexafluoroantimoniato [SbF₆]⁻; hexafluoroarseniato [AsF₆]⁻; sulfato [SO₄]²⁻; tosilato [C₇H₇SO₃]⁻; triflato CF₃SO₃⁻; nonaflato [C₄F₉SO₃]⁻; tris-(pentafluoroetil)-trifluorofosfato [PF₃(C₂F₅)₃]⁻; tiocianato [SCN]⁻; carbonato [CO₃]²⁻; [RA-COO]⁻; [RA-SO₃]⁻; [RA-SO₄]²⁻; [RAPO₄RB]⁻ y [(RA-SO₂)₂N]⁻, pudiendo RA y RB ser iguales o diferentes entre sí y respectivamente un grupo alquilo lineal o ramificado alifático o alicíclico con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo perfluoroalquilo o un grupo arilo sustituido con C5-C18, que puede estar sustituido por uno o varios átomos de halógeno.

El catión del líquido iónico se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por cationes amonio cuaternarios de la fórmula general $[NR^1R^2R^3R^4]^+$, representando R^1, R^2, R^3, R^4 en cada caso independientemente entre sí un grupo alquilo C1-C8; cationes fosfonio de la Fórmula general $[PR^1R^2R^3R^4]^+$, representando R^1, R^2, R^3, R^4 en cada caso independientemente entre sí un grupo alquilo C1-C8; cationes imidazolio de la Fórmula general (II)

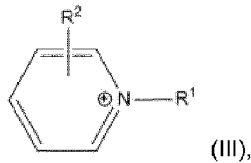
5



representando R^1, R^2, R^3 y R^4 en cada caso independientemente entre sí H o un grupo alquilo C1 a C8, un grupo alcoxi C1 a C6, un grupo aminoalquilo C1 a C6 opcionalmente sustituido o un grupo arilo C5 a C12 opcionalmente sustituido;

10

cationes piridinio de la Fórmula general (III)

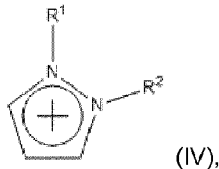


representando R^1 y R^2 en cada caso independientemente entre sí H o un grupo alquilo C1 a C8, un grupo alcoxi C1 a C6, un grupo aminoalquilo C1 a C6 opcionalmente sustituido o un grupo arilo C5 a C12 opcionalmente sustituido;

15

20

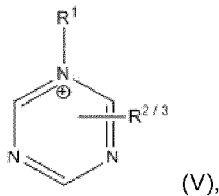
cationes pirazolio de la Fórmula general (IV)



representando R^1 y R^2 en cada caso independientemente entre sí H o un grupo alquilo C1 a C8, un grupo alcoxi C1 a C6, un grupo aminoalquilo C1 a C6 opcionalmente sustituido o un grupo arilo C5 a C12 opcionalmente sustituido;

25

cationes triazolio de la Fórmula general (V)



30

representando R^1 y R^2 y/o R^3 en cada caso independientemente entre sí H o un grupo alquilo C1 a C8, un grupo alcoxi C1 a C6, un grupo aminoalquilo C1 a C6 opcionalmente sustituido o un grupo arilo C5 a C12 opcionalmente sustituido.

35

En una forma de realización preferente, el catión del líquido iónico es un catión imidazolio según la Fórmula (II) citada anteriormente con la correspondiente definición de los radicales R^1 a R^4 . En una forma de realización especialmente preferente, el líquido iónico se selecciona del grupo constituido por bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, bis(trifluorometilsulfonil)imida de trioctilmetilamonio y octilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio.

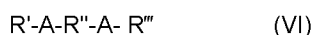
40

El líquido iónico presente opcionalmente sirve como disolución soporte para el catalizador de metal de transición con ligandos y el estabilizador en el sistema catalítico según la invención. En este caso es importante que el líquido iónico

5 pueda absorber, es decir, disolver los reactivos (olefinas de partida y gas de síntesis) en medida suficiente y presente una presión de vapor relativamente reducida, para que el sistema catalítico se presente como reserva de líquido también a temperaturas elevadas. No obstante, sorprendentemente se pudo descubrir que también el estabilizador puede formar una película de líquido estable en los poros del soporte y de este modo puede sustituir parcial o completamente el líquido iónico.

10 Para todos los componentes filmógenos, es decir, en este caso el líquido iónico y/o el estabilizador, la solubilidad en gas para los reactivos será mejor que la solubilidad en gas de los productos. Ya por este motivo se puede conseguir una separación de sustancias parcial entre olefinas educto empleadas y aldehídos producto formados. En principio, a tal efecto serían concebibles también otras sustancias filmógenas, aunque se debe asegurar que no se llegue a una formación acrecentada de productos de punto de ebullición elevado y/o que se limite el seguimiento de olefinas educto.

15 El ligando orgánico que contiene fósforo para el segundo sistema catalítico presenta preferentemente la Fórmula general (VI)



20 siendo R', R'' y R''' respectivamente radicales orgánicos, con la condición de que R' y R''' no sean idénticos y ambos A sean respectivamente un grupo -O-P(-O)₂- puenteante, estando unidos dos de los tres átomos de oxígeno -O- respectivamente al radical R' y al radical R'''. Preferentemente, los radicales orgánicos R', R'' y R''' no contienen ningún grupo trialcóxilano terminal.

25 En una forma de realización preferente, R', R'' y R''' en el compuesto de la Fórmula (VI) se seleccionan preferentemente a partir de grupos 1,1'-bifenilo, 1,1'-binaftilo y orto-fenilo sustituidos o no sustituidos, en especial a partir de grupos 1,1'-bifenilo sustituidos o no sustituidos, con la condición de que R' y R''' no sean idénticos. De modo especialmente preferente, los grupos 1,1'-bifenilo sustituidos en posición 3,3' y/o 5,5' del cuerpo básico de 1,1'-bifenilo presentan un grupo alquilo y/o un grupo alcoxi, en especial un grupo alquilo C1-C4, de modo especialmente preferente un grupo terc-butilo y/o metilo y/o preferentemente un grupo alcoxi C1-C5, de modo especialmente preferente un grupo metoxi.

30 Según la invención, el sistema catalítico mencionado anteriormente se presenta heterogeneizado sobre un soporte de un material cerámico poroso. En el sentido de la presente invención, la expresión "heterogeneizado sobre un soporte" se debe entender de modo que el sistema catalítico se inmovilice sobre la superficie interior y/o exterior de un material soporte sólido mediante formación de una película delgada, sólida o líquida con ayuda del estabilizador y/u opcionalmente el líquido iónico. La película también puede ser sólida a temperatura ambiente y líquida en condiciones de reacción.

35 La superficie interna del material soporte sólido comprende en especial la superficie interna de los poros y/o canales. Conceptualmente, inmovilización comprende tanto el caso de que el sistema catalítico y/o las especies catalíticamente activas se presenten disueltos en la película sólida o líquida como también el caso de que el estabilizador actúe como agente adhesivo, o que el sistema catalítico se adsorba sobre la superficie pero no se presente unido química, o bien covalentemente sobre la superficie.

40 Por lo tanto, según la invención no se presenta una disolución de reacción en el sentido clásico, en la que el catalizador está disuelto de manera homogénea, sino que el sistema catalítico se encuentra distribuido de manera dispersa sobre la superficie y/o en los poros del soporte.

45 El material cerámico poroso se selecciona preferentemente del grupo constituido por una cerámica de silicato, una cerámica oxidica, una cerámica de nitruro, una cerámica de carburo, una cerámica de siliciuro y mezclas de estas.

50 La cerámica de silicato se selecciona preferentemente de aluminosilicato, silicato de magnesio y mezclas de estos, como por ejemplo bentonita. La cerámica oxidica se selecciona preferentemente a partir de óxido de γ -aluminio, óxido de α -aluminio, dióxido de titanio, óxido de berilio, óxido de zirconio, titanato de aluminio, titanato de bario, óxido de zinc, óxidos de hierro (ferritas) y mezclas de estos. La cerámica de nitruro se selecciona preferentemente a partir de nitruro de silicio, nitruro de boro, nitruro de aluminio y mezclas de estos. La cerámica de carburo se selecciona preferentemente a partir de carburo de silicio, carburo de boro, carburo de wolframio o mezclas de estos. También son concebibles mezclas de cerámica de carburo y nitruro, los denominados carbonitruros. La cerámica de siliciuro es preferentemente disiliciuro de molibdeno. El soporte según la presente invención, sobre el que se aplica el sistema catalítico, consiste preferentemente en una cerámica de carburo.

60 El soporte es un monolito, es decir, el soporte a partir del material cerámico poroso está constituido por un bloque (un objeto tridimensional) a partir de un material cerámico. El bloque puede tanto estar formado en una pieza como también estar constituido por varias partes, es decir, al menos dos partes individuales, que se pueden ensamblar y/o están unidas entre sí de manera fija o desmontable para dar un bloque. No obstante, el soporte no es un granulado que se pueda emplear como carga de catalizador en reactores de lecho fijo.

65 El soporte de material cerámico poroso es preferentemente un componente que se extiende tridimensionalmente y que puede presentar en su sección transversal cualquier forma geométrica, por ejemplo redonda, angular, cuadrada o similar

El componente que se extiende tridimensionalmente, que se puede emplear como soporte, presenta una dirección longitudinal (dirección de la extensión más larga) en dirección de flujo principal (dirección en la que la mezcla de partida y el gas de síntesis fluyen de la entrada a la salida del reactor) en una forma de realización preferente.

5 El soporte formado de este modo a partir del material cerámico poroso presenta al menos un canal continuo en la dirección de flujo principal. No obstante, el canal o los canales pueden estar configurados de modo que no sean completamente continuos, sino que presenten un cierre en el extremo que se opone a la entrada del reactor, o bien que el canal esté cerrado en este extremo. El soporte también puede presentar al menos dos o más canales. El diámetro de los canales se puede situar en el intervalo de 0,25 a 50 mm, preferentemente en el intervalo de 1 a 30 mm, además preferentemente en el intervalo de 1,5 a 20 mm y de modo especialmente preferente en el intervalo de 2 a 16 mm. Si están presentes varios canales, los diámetros de los canales pueden ser iguales o diferentes. El diámetro de los canales en comparación con el diámetro o uno de los diámetros del soporte total se debe seleccionar en especial de modo que no se afecte a la estabilidad mecánica.

15 Además, el soporte a partir del material cerámico es poroso, es decir, presenta poros. El sistema catalítico según la invención también se encuentra en especial en la película sólida o líquida en estos poros. El diámetro de poro se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,9 nm a 30 μm , preferentemente en el intervalo de 10 nm a 25 μm y de modo especialmente preferente en el intervalo de 70 nm a 20 μm . El diámetro de poro se puede determinar por medio de adsorción de nitrógeno o porosimetría de mercurio según la Norma DIN 66133 (estado: 06-1993).

20 En una forma de realización preferente, el soporte presenta poros continuos al menos parcialmente, que se extienden de la superficie hacia los canales y/o de un canal al siguiente canal o a los siguientes canales. También es posible que varios poros estén unidos entre sí y formen en total un único poro continuo.

25 La producción del soporte a partir de un material cerámico poroso sobre el que el sistema catalítico se presenta heterogeneizado se efectúa como se describe a continuación: sobre el soporte a partir del material cerámico se aplica adicionalmente un denominado revestimiento de lavado, que está constituido por el mismo o un material cerámico diferente, en especial un material cerámico seleccionado a partir de los materiales cerámicos citados anteriormente, preferentemente óxido de silicio, respecto al material cerámico del soporte. El propio revestimiento de lavado puede ser poroso o no poroso, el revestimiento de lavado es preferentemente no poroso. El tamaño de partícula del revestimiento de lavado asciende preferentemente a 5 nm hasta 3 μm , preferentemente 7 nm a 700 nm. El revestimiento de lavado se emplea para introducir o generar el tamaño de poro deseado y/o para aumentar la superficie del soporte. La aplicación del revestimiento de lavado se puede efectuar en especial por medio de inmersión (revestimiento por inmersión) en una disolución de revestimiento de lavado que contiene el material cerámico del revestimiento de lavado, en caso dado también como precursor. La cantidad de revestimiento de lavado que se encuentra sobre el soporte asciende a $\leq 20\%$ en peso, preferentemente $\leq 15\%$ en peso, de modo especialmente preferente $\leq 10\%$ en peso referido a la cantidad total de soporte.

40 Sobre el soporte cerámico generado de este modo con el revestimiento de lavado aplicado se aplica el sistema catalítico. A tal efecto, en primer lugar se produce una disolución de catalizador mediante mezclado, en especial a temperatura ambiente y presión ambiental, que comprende al menos un ligando orgánico que contiene fósforo, al menos un precursor metálico, a modo de ejemplo cloruros, óxidos, carboxilatos del respectivo metal, al menos un estabilizador y al menos un disolvente. Opcionalmente, en la producción del sistema catalítico se puede emplear un líquido iónico, pero la disolución de catalizador también se puede elaborar explícitamente sin líquido iónico. La producción de la disolución de catalizador se efectuará en especial en un entorno inerte, a modo de ejemplo una caja de guantes. En este caso, entorno inerte significa una atmósfera en lo posible exenta de agua y oxígeno.

50 El disolvente se puede seleccionar de todas las clases de disolventes (próticos, apróticos, polares o apolares). El requisito para el disolvente es la solubilidad del sistema catalítico (ligando, metal precursor, estabilizador y opcionalmente el líquido iónico) y preferentemente también los productos de punto de ebullición elevado producidos en la hidroformilación. La solubilidad se puede aumentar mediante calentamiento en la etapa de inmovilización.

55 Preferentemente, el disolvente es aprótico, polar, como por ejemplo acetonitrilo y acetato de etilo, o bien también aprótico, apolar, como por ejemplo THF y éter dietílico. También se pueden emplear hidrocarburos clorados, como por ejemplo diclorometano, como disolvente.

60 La disolución de catalizador producida de este modo se pone entonces en contacto con el soporte (opcionalmente incluyendo revestimiento de lavado), a modo de ejemplo mediante inmersión (revestimiento por inmersión) o por medio de llenado en un recipiente de presión, a modo de ejemplo directamente en el reactor (impregnación in situ). Si la aplicación de la disolución de catalizador se efectúa fuera del reactor, tras la separación del disolvente, naturalmente, el soporte se debe montar de nuevo en el reactor. De modo preferente, la disolución de catalizador se aplica directamente en el reactor sobre el soporte con el revestimiento de lavado, ya que de este modo se pueden evitar posiblemente etapas de montaje y desmontaje que requieren mucho tiempo, así como una posible contaminación del catalizador.

65 En la impregnación in situ, el reactor se lava con un gas inerte, a modo de ejemplo gases nobles, alcanos o nitrógeno, antes del llenado. El lavado se puede realizar a 1 hasta a 25 bar, preferentemente bajo ligera sobrepresión de 20 a 90

mbar, de modo especialmente preferente 30 a 60 mbar por encima de la presión normal. El reactor se puede enfriar con gas inerte antes del lavado para impedir que el disolvente de la disolución de catalizador a cargar se evapore inmediatamente. No obstante, si el disolvente presenta una temperatura de ebullición mayor que la temperatura del reactor, se puede suprimir el enfriamiento del reactor.

Tras el lavado con gas inerte se puede descargar la presión presente, a modo de ejemplo a través de la regulación de presión, preferentemente hasta que el reactor no presente presión, es decir, presión ambiental (aproximadamente 1 bar). Por otra parte, en el reactor también se puede generar un vacío, a modo de ejemplo con una bomba de vacío. En una configuración de la presente invención, el reactor se puede lavar de nuevo con un gas inerte como se ha descrito anteriormente tras la descarga de la presión o tras la extracción de vacío. Este proceso de descarga de presión / extracción en vacío y nuevo lavado se puede repetir tan frecuentemente como se desee.

La disolución de catalizador se dispone en un recipiente de presión para el llenado del reactor, y se carga preferentemente con una sobrepresión de gas inerte de 1 a 25 bar, de modo especialmente preferente una ligera sobrepresión de gas inerte de 20 a 90 mbar, preferentemente 30 a 60 mbar por encima de la presión del reactor. El gas inerte puede ser un gas noble, un alcano, a modo de ejemplo butano, o nitrógeno. La disolución de catalizador se introduce entonces en el reactor con la citada sobrepresión con la que se carga el recipiente de reacción, en especial a presión. La presión del recipiente de presión será más elevada que en el reactor. En este caso se deben presentar temperaturas en el intervalo de 20 a 150 °C y una presión de 1 a 25 bar.

Otra posibilidad de llenado consiste en mantener el reactor en vacío tras el lavado con gas inerte y extraer la disolución de catalizador mediante la presión negativa en el reactor. En este caso, para la producción de la disolución de catalizador se empleará un disolvente que entre en ebullición en el vacío, o bien en la presión negativa dominante y las temperaturas dominantes.

El llenado del reactor con la disolución de catalizador se puede efectuar a través de las entradas, o bien salidas normales. Los distribuidores de líquido o toberas dentro del reactor pueden asegurar una distribución uniforme del líquido catalizador, así como los elementos de inserción de pérdida de presión o regulaciones para la velocidad de dosificación, presentes opcionalmente.

Tras la aplicación del sistema catalítico se separa el disolvente. En este caso, en primer lugar se descarga la disolución de catalizador restante a través de la salida del reactor. Después se evaporan radicales de disolvente remanentes en el reactor mediante ajuste de la presión o aumento de la temperatura. En otra forma de realización, el ajuste de la presión se puede realizar también bajo aumento simultáneo de la temperatura. En función del disolvente, la temperatura puede ascender a 20 hasta 150 °C. La presión se puede ajustar en función del disolvente a un vacío elevado (10^{-3} a 10^{-7} mbar), aunque también son concebibles sobrepresiones de algunos mbar a varios bar según disolvente y temperatura.

El estabilizador y el líquido iónico presentes opcionalmente permanecen con el catalizador de metal, en especial cobalto o rodio, y el ligando orgánico que contiene fósforo, heterogeneizado sobre el soporte.

La aplicación del sistema catalítico sobre el soporte se puede efectuar tanto directamente en el reactor (in situ) como también fuera del reactor. En una forma preferente de realización de la presente invención, la aplicación del sistema catalítico se realiza directamente en el reactor, es decir, in situ. Tras la separación del disolvente, el reactor se puede emplear directamente y cargar con la segunda mezcla de partida. Esto tiene la ventaja de que no son necesarias etapas de montaje y desmontaje que requieren mucho tiempo, que tendrían por consecuencia un fallo más largo del reactor. Además, el tamaño del soporte ya no está limitado por que se presenten instalaciones apropiadas con condiciones inertes de un determinado tamaño. El tamaño del soporte se puede seleccionar libremente en función del diseño del reactor. Otro problema consiste en que el soporte se debe transportar siempre bajo exclusión de aire, lo que es difícil de realizar en parte.

Una vez efectuada la aplicación del sistema catalítico sobre el soporte y una vez efectuada la separación del disolvente, la instalación, en especial el reactor, se debe arrancar, es decir, poner en marcha mediante un procedimiento de puesta en funcionamiento de dos o más etapas.

El objetivo del procedimiento de puesta en funcionamiento es una activación cuidadosa del sistema catalítico y una amortiguación de la actividad inicial máxima del catalizador para la prolongación de la vida útil del sistema catalítico. Además, mediante el procedimiento de puesta en funcionamiento se impedirá la formación de una fase líquida, ya que esto puede llevar a una desactivación, un bloqueo o a la eliminación por lavado del sistema catalítico. Además, en la puesta en funcionamiento de un sistema catalítico recién producido (sobre el soporte) con educto concentrado, se puede alcanzar un máximo de conversión de reacción que también está vinculado a una formación máxima de productos secundarios (productos de punto de ebullición elevado). Si la proporción de productos secundarios de punto de ebullición elevado en función de las condiciones de funcionamiento (presión y temperatura) sobrepasa un cierto valor, debido a las presiones de vapor de los componentes individuales, dependientes de la mezcla presente, esto puede producir la formación de una fase líquida, que puede dañar, bloquear o eliminar por lavado el sistema catalítico.

Según la invención, la activación del sistema catalítico se realiza preferentemente con un aumento de conversión prolongado en el tiempo. De este modo, para cada combinación de presión, temperatura y composición de la mezcla de partida se puede calcular una conversión máxima permitida para la formación de productos secundarios, que no se debe sobrepasar para que no se produzcan los problemas citados anteriormente. La conversión para la formación de productos secundarios también se puede determinar en función de la conversión para la formación de aldehídos producto (= en función de la concentración de aldehído), es decir, el procedimiento de puesta en funcionamiento se ajusta a la conversión máxima de olefinas de partida.

En condiciones de funcionamiento a largo plazo del segundo reactor conocidas, que posibilitan un grado de conversión seguro de las olefinas de partida de 20 a 95 %, preferentemente de 80 % - 95 %, el procedimiento de puesta en funcionamiento se puede realizar de modo que la composición de la mezcla de partida que se conduce al segundo reactor se modifique gradualmente sin que se sobrepase la conversión máxima de olefinas de partida.

En este caso, la composición de la mezcla de partida, que procura una conversión fiable de las olefinas en condiciones de funcionamiento a largo plazo, se puede variar de modo que, con un caudal constante, se eleva el contenido de olefina y/o del gas de síntesis en al menos dos, preferiblemente más de tres etapas, en particular cuatro o más etapas, sin que se supere la conversión máxima de las olefinas de partida. A la mezcla de partida técnica y la mezcla de gas de síntesis se pueden alimentar gases inertes, tales como, p. ej., N₂, argón, helio o similares, en la(s) primera(s) etapa(s).

Con tiempo de funcionamiento en avance puede descender la actividad del catalizador, a modo de ejemplo debido al enriquecimiento de productos de punto de ebullición elevado y/o al recubrimiento o la desactivación de centros activos. Los productos de punto de ebullición elevado pueden conducir a una condensación intensificada en los poros, de modo que los poros ya no son accesibles para las olefinas educto o lo son más lentamente. Por otra parte, algunos productos secundarios pueden conducir a una descomposición del sistema catalítico, con lo cual desciende asimismo la actividad del catalizador. Un descenso de la actividad del catalizador se puede determinar, a modo de ejemplo, por medio de la reducción de conversiones o selectividades, en especial mediante una correspondiente analítica por medio de espectroscopía Raman, cromatografía de gases o flujometría de masas (MDM). También sería posible una supervisión de la actividad del catalizador basada en modelos. Esto representaría un método independiente de las condiciones de funcionamiento para la supervisión de la actividad del catalizador, pero también para extrapolar el curso y de este modo apoyar una planificación de revisión/regeneración.

En el caso de una actividad de catalizador insuficiente, se puede sustituir el sistema catalítico, que se presenta heterogeneizado sobre el soporte cerámico poroso. A tal efecto, el reactor, o bien el soporte en el reactor, se puede lavar una vez o varias veces con un disolvente. Mediante el lavado se puede desmovilizar y eliminar el sistema catalítico. El disolvente puede ser uno de los disolventes citados para la producción de la disolución de catalizador. La temperatura en el lavado con disolvente puede ascender a 20 hasta 150 °C. La presión en el lavado con disolvente puede ascender además a 1 hasta 25 bares.

Tras el lavado, el soporte se impregna de nuevo una o varias veces, en especial con la impregnación in situ del soporte descrita anteriormente. La impregnación in situ se renueva de este modo, y el sistema catalítico heterogeneizado se aplica nuevamente. La impregnación in situ renovada se puede realizar exactamente bajo las mismas condiciones que se han descrito con anterioridad para la primera impregnación in situ.

Debido al hecho de que el sistema catalítico se sustituye por completo mediante lavado y nueva aplicación, estas etapas se pueden repetir continuamente tan pronto descienda de nuevo la actividad del catalizador. Otra ventaja consiste en que tanto los productos de punto de ebullición elevado y los aldehídos producto como los productos de descomposición del sistema catalítico se pueden extraer. No obstante, se debe asegurar que no se reduzcan las propiedades del soporte mediante desmovilización y nueva impregnación in situ. En caso contrario, habría que realizar una sustitución del soporte cerámico poroso.

Otra opción consiste en sustituir todo el soporte cerámico poroso sobre el que se presenta el sistema catalítico heterogeneizado. El sistema catalítico, que se presenta heterogeneizado sobre el soporte (eliminado del reactor), se puede intercambiar entonces fuera del reactor como se ha descrito anteriormente y almacenar hasta el siguiente montaje y empleo en el reactor. Como se ha mencionado, en la aplicación del sistema catalítico es necesario un entorno inerte, por lo que la manipulación y el almacenamiento en el procedimiento de desmontaje y montaje citado anteriormente se debería realizar bajo condiciones correspondientes.

En principio es concebible una guía de procedimiento con varios reactores, en el que los reactores se presentan conectados en paralelo o en serie. Se prefiere un procedimiento en el que en la segunda zona de reacción se encuentran varios reactores en paralelo y se utilizan alternativamente. En este caso se emplea al menos un reactor (a) para la hidroformilación según la invención, es decir, uno que está en funcionamiento, y al menos un reactor (b), que está en espera. Esto se debe entender en el sentido de que, tan pronto se determina una actividad del catalizador ya insuficiente en el reactor (a) que se encuentra en funcionamiento, la corriente de la segunda mezcla de partida se cambia de este reactor (a) al siguiente reactor (b) en espera, que se pone en funcionamiento de este modo. El reactor (a) se convierte entonces en modo de regeneración, en el que el sistema catalítico se regenera o se desmoviliza como se ha descrito anteriormente y el soporte se impregna de nuevo, y después se convierte en la posición de espera hasta que se efectúa

un nuevo cambio con reactor (b). Este principio también se puede aplicar a 3 o más reactores, estando al menos un reactor en funcionamiento, uno o más reactores en modo de espera al mismo tiempo y uno o más reactores en modo de regeneración al mismo tiempo.

5 La segunda etapa de hidroformilación se realiza preferentemente en las siguientes condiciones: la temperatura en la segunda etapa de hidroformilación se debe situar en el intervalo de 65 a 200 °C, preferentemente 75 a 175 °C y de modo especialmente preferente 85 a 150 °C. La presión no debe sobrepasar 35 bares, preferentemente 30 bares, de modo especialmente preferente 25 bares durante la segunda etapa de hidroformilación. La relación molar entre el gas de síntesis y la segunda mezcla de partida debería estar entre 6:1 y 1:1. Opcionalmente, la segunda mezcla de partida se puede diluir con gas inerte, a modo de ejemplo los alcanos que se encuentran en corrientes de hidrocarburos técnicas.

10 En una forma de realización de la presente invención, la segunda etapa de hidroformilación se dispone después, es decir, aguas abajo, de la separación de sustancias, alimentándose la segunda etapa de hidroformilación con la fase rica en olefinas que no han reaccionado como segunda mezcla de partida. La fase rica en aldehído producto formada en la separación de sustancias se puede alimentar a la subsiguiente separación de aldehído, en la que se separa el aldehído producto de las citadas sustancias que se encuentran en esta fase. La corriente de gas de purga puede conducirse igualmente a la separación de aldehídos para separar los aldehídos producto contenidos en ella y eliminar del sistema impurezas (p. ej., nitrógeno en el gas de síntesis) o sustancias inertes (p. ej., alcanos en la mezcla de partida). Las impurezas o sustancias inertes se pueden eliminar habitualmente durante la segunda separación de sustancias como sustancias altamente volátiles, por ejemplo en la parte superior de una columna.

15 El producto de salida obtenido de la segunda hidroformilación se puede separar luego mediante una segunda separación de sustancias en al menos una segunda fase rica en olefinas que no han reaccionado y al menos una segunda fase rica en aldehído producto. La segunda fase, que es rica en olefinas que no han reaccionado, puede devolverse (reciclarse) al primer reactor para convertir las olefinas contenidas en el mismo en el aldehído producto. La segunda fase producto rica en aldehído formada en la segunda separación de sustancias se puede aportar a una separación de aldehídos posterior junto con la fase producto rica en aldehído producto formada en la separación de sustancias que precede a la segunda etapa de hidroformilación, en la que el aldehído producto se separa de las otras sustancias que se encuentran en esta fase, tales como los alcanos inertes. Por otro lado, también es posible que en la segunda separación de sustancias ya se separe un aldehído producto tan puro que no sea necesaria eliminación adicional alguna del aldehído y el aldehído producto resultante de la segunda hidroformilación se mezcle directamente con el producto de salida de aldehído producto resultante de la separación de aldehídos.

20 En otra forma de realización de la presente invención, la segunda etapa de hidroformilación se dispone después, es decir, aguas abajo, de la separación de sustancias, alimentándose la segunda etapa de hidroformilación con la corriente de gas de purga como segunda mezcla de partida. En este caso, la fase rica en aldehído producto formada durante la separación de sustancias puede alimentarse a la posterior separación de aldehídos, en la que el aldehído producto se separa de las sustancias ya mencionadas que igualmente están presentes en esta fase. La fase rica en olefinas que no han reaccionado puede devolverse (reciclarse) al primer reactor para convertir las olefinas contenidas en el mismo en el aldehído producto.

25 El producto de salida obtenido de la segunda hidroformilación se separa luego mediante una segunda separación de sustancias en al menos una segunda fase rica en olefinas que no han reaccionado y al menos una segunda fase rica en aldehído producto. La segunda fase rica en olefinas que no han reaccionado se puede devolver (reciclar) al primer reactor para convertir las olefinas contenidas en el mismo en el aldehído producto, o se puede conducir a una separación de aldehídos para separar cualquier aldehído producto todavía presente. La segunda fase rica en aldehído producto formada en la segunda separación de sustancias se puede alimentar a la separación de aldehídos posterior junto con la primera fase rica en aldehído producto formada en la primera separación de sustancias aguas arriba de la segunda etapa de hidroformilación, en la que se separa el aldehído producto como se mencionó. Por otro lado, también es posible que en el caso de la segunda separación de sustancias ya se separe un aldehído producto tan puro que no sea necesaria eliminación adicional alguna del aldehído y el aldehído producto resultante de la segunda hidroformilación se mezcle directamente con el producto de salida de aldehído producto resultante de la separación de aldehídos.

30 En una forma de realización adicional de la presente invención, tanto la fase rica en olefinas que no han reaccionado de la primera separación de sustancias como la corriente de gas de purga se someten en cada caso a una segunda etapa de hidroformilación. Por lo tanto, esta forma de realización corresponde a una combinación de las dos últimas formas de realización mencionadas, en las que la segunda etapa de hidroformilación está dispuesta después de la separación de sustancias, es decir, aguas abajo.

35 Los productos de salida de las dos segundas etapas de hidroformilación pueden entonces alimentarse a una segunda separación de sustancias, donde se separan en al menos una segunda fase rica en olefinas que no han reaccionado y al menos una segunda fase rica en aldehído producto. Las fases correspondientemente obtenidas pueden entonces procesarse como se ha mencionado anteriormente.

40 También se describe en esta memoria una instalación con la que se puede llevar a cabo el presente procedimiento y que, en particular, comprende un primer reactor en el que se lleva a cabo la primera etapa de hidroformilación y un segundo reactor en el que se lleva a cabo la segunda etapa de hidroformilación. Adicionalmente, una instalación de este tipo

comprende una unidad de separación de sustancias, con la que se separa el producto de salida gaseoso en al menos una fase rica en olefinas que no han reaccionado y al menos una fase rica en aldehído producto, estando dispuesta esta unidad de separación de sustancias delante del segundo reactor. Después del segundo reactor se encuentra aguas abajo una unidad de separación de aldehídos, con la que se separa el aldehído producto.

5

La invención se explica por medio de las siguientes figuras, que muestran las formas de realización descritas de manera ejemplar. Estas figuras son únicamente una ilustración de la invención y, por lo tanto, no se deben entender de manera limitante.

10 Figura 1:

Diagrama de flujo del procedimiento simplificado del procedimiento según la invención, en el que la primera separación de sustancias se lleva a cabo entre la primera y la segunda etapa de hidroformilación y en el que el segundo reactor se carga con la fase rica en olefinas que no han reaccionado.

15

Figura 2:

Diagrama de flujo del procedimiento simplificado del procedimiento según la invención, en el que la primera separación de sustancias se lleva a cabo entre la primera y la segunda etapa de hidroformilación y en el que el segundo reactor se carga con la corriente de gas de purga.

20

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de procedimiento simplificado para la realización de una forma de realización del procedimiento de hidroformilación según la invención. El complejo industrial necesario a tal efecto se compone de la siguiente manera. Líneas discontinuas indican configuraciones opcionales.

25

La instalación comprende una primera zona de reacción, que se compone del primer reactor R-1, que se alimenta con gas de síntesis a través del conducto 1, la mezcla de partida, que comprende las olefinas C2 a C5, a través del conducto 2 y el sistema catalítico homogéneo a través del conducto 3 (en tanto sea necesario en el funcionamiento continuo). En la primera zona de reacción se realiza la primera etapa de hidroformilación, es decir, la hidroformilación de olefinas de partida para dar los correspondientes aldehídos, del procedimiento según la invención. En este caso, dentro del reactor R-1 de la zona de reacción primaria se forma habitualmente una fase de reacción líquida, que está indicada en la figura dentro del reactor R-1. En este caso, la fase líquida contiene principalmente el aldehído producto líquido, gas de síntesis disuelto, las olefinas de partida y el sistema catalítico disuelto.

30

A partir del primer reactor R-1 se extrae un producto de salida gaseoso, que comprende tanto aldehídos producto como olefinas que no han reaccionado y gas de síntesis, a través del conducto 4. La retirada del producto de salida gaseoso puede ser controlada por el compresor V-1 y/o V-2. El producto de salida gaseoso se conduce entonces a través del conducto 4 a un intercambiador de calor WT-1 y luego a través del conducto 5 a la primera separación de sustancias ST-1, en particular a un condensador. En el caso de la primera separación de sustancias ST-1 resultan - como se describió anteriormente - una fase rica en olefinas que no han reaccionado y una fase rica en aldehído producto. La fase rica en aldehído producto se alimenta a través del conducto 11 a la segunda separación de sustancias ST-2, en particular a la separación de aldehídos, por ejemplo una columna de destilación. En una ejecución opcional también se puede conducir una eventual corriente de gas de purga a través del conducto 12 a la segunda separación de sustancias ST-2 para separar los aldehídos productos allí contenidos y/o expulsar los alcanos inertes.

45

El aldehído producto se elimina a través del conducto 13 para su posterior preparación o procesamiento, en particular como producto del fondo en el caso de una destilación. El conducto 14 transporta el producto de salida empobrecido en aldehído producto, que comprende al menos gas de síntesis residual y alcanos inertes de la mezcla de partida, para su posterior procesamiento, por ejemplo para la separación del gas de síntesis o la deshidrogenación de los alcanos.

50

La fase rica en olefinas que no han reaccionado se alimenta a través de los conductos 9 y 10 al segundo reactor R-2. Opcionalmente, entre la separación de sustancias ST-1 y el segundo reactor puede estar dispuesto un compresor V-1 y/o un intercambiador de calor WT-2 para poder ajustar las condiciones necesarias de presión y temperatura. En una ejecución opcional, la fase rica en olefinas que no han reaccionado puede conducirse parcialmente alrededor del reactor R-2 a través del conducto 10 (línea discontinua), por ejemplo para limitar la cantidad del producto de salida gaseoso enviada al reactor R-2. Si es necesario, adicionalmente se puede alimentar gas de síntesis al reactor R-2 a través del conducto 1a.

55

En el reactor R-2 se lleva a cabo la segunda etapa de hidroformilación, tras lo cual tiene lugar una segunda separación de sustancias ST-3 en al menos una fase rica en aldehído producto y una fase empobrecida en aldehído producto. La fase empobrecida en aldehído producto se devuelve al reactor a través de los conductos 7 y 8 y a través de un compresor V-2. Dependiendo de la realización del procedimiento, el aldehído producto ya se puede separar en la separación de sustancias ST-3 y combinarse con el el producto de salida aldehído producto que sale del conducto 13 a través del conducto 6. En caso contrario, la fase producto rica en aldehído producto se envía para su posterior procesamiento a la separación de sustancias ST-2, en particular para la separación de aldehído.

60

65

La Figura 2 muestra una forma de realización adicional de la presente invención, en la que la primera separación de sustancias ST-1 está entre la primera zona de reacción, que se compone del primer reactor R-1, y la segunda zona de reacción, que se compone del segundo reactor R-2. El reactor R-1 se carga con gas de síntesis, olefinas de partida y catalizador (si es necesario) como se describe en la Figura 1 y se lleva a cabo la primera etapa de hidroformilación. Después de pasar por el primer reactor R-1, el producto de salida se conduce a través del conducto 4 al intercambiador de calor y desde allí a través del conducto 5 a la primera separación de sustancias ST-1. En el caso de la primera separación de sustancias ST-1 resultan - como se describió anteriormente - una fase rica en olefinas que no han reaccionado, una fase rica en aldehído producto y, adicionalmente, una corriente de gas de purga.

La fase rica en aldehído producto se conduce a través del conducto 11 a la segunda separación de sustancias ST-2; el modo de proceder ulterior corresponde al transcurso descrito en la Figura 1. La fase rica en olefinas que no han reaccionado se devuelve al primer reactor R-1 a través de los conductos 9 y 10 y a través del compresor V-1.

La corriente de gas de purga se alimenta a través de los conductos 12 al segundo reactor R-2 para convertir las olefinas de partida contenidas en el mismo. Si es necesario, el segundo reactor puede alimentarse con gas de síntesis adicional a través del conducto 1a (línea discontinua). Opcionalmente, se puede disponer un compresor V-2 entre la separación de sustancias ST-1 y el segundo reactor para poder ajustar las condiciones necesarias de presión y temperatura. En una ejecución opcional adicional, la corriente de gas de purga se puede conducir parcialmente alrededor del reactor R-2 a través del conducto 12 (línea discontinua), por ejemplo para limitar la cantidad de descarga gaseosa enviada al reactor R-2.

En el reactor R-2, como se menciona para la Figura 1, se lleva a cabo la segunda etapa de hidroformilación, tras lo cual tiene lugar una segunda separación de sustancias ST-3 en al menos una fase rica en aldehído producto y una fase empobrecida en aldehído producto. La fase empobrecida en aldehído producto se conduce a través del conducto 8 a la separación de sustancias ST-2, en particular a la separación de aldehído. Dependiendo de la realización del procedimiento, el aldehído producto ya se puede separar en la separación de sustancias ST-3 y combinarse con el el producto de salida aldehído producto que sale del conducto 13 a través del conducto 6. En caso contrario, la fase producto rica en aldehído producto se envía para su posterior procesamiento a la separación de sustancias ST-2, en particular para la separación de aldehído.

La presente invención se explica con más detalle a continuación con ayuda de Ejemplos. De modo análogo se pueden obtener formas de realización alternativas de la presente invención.

Ejemplo;

Ensayo 1: Empleo de un sistema catalítico según la invención

Como soporte se empleó un monolito de carburo de silicio con una longitud de aproximadamente 20 cm y un diámetro de aproximadamente 25 mm. El soporte era poroso y se trató previamente con un revestimiento de lavado (SiO₂). El soporte presentaba 31 canales con un diámetro de aproximadamente 3 mm. El soporte se introdujo en un reactor y se cargó con una disolución de catalizador que contenía Rh(acac)(CO)₂, Bisphephos (ligando), sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (estabilizador), 1-etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometanosulfonil)imida ([EMIM][NTf₂] / líquido iónico) y diclorometano como disolvente y producida mediante mezclado en un entorno inerte (caja de guantes). A tal efecto, tras el lavado del reactor con nitrógeno se introdujo la disolución de catalizador en el reactor bajo ligera sobrepresión. Tras eliminación del disolvente del reactor mediante descarga y evaporación se empleó el sistema catalítico heterogeneizado sobre el soporte para la hidroformilación.

Como mezcla de partida se empleó una corriente de hidrocarburos con la siguiente composición:

	Cantidad (% en peso)
1-buteno /iso-buteno	19,14
cis-2-buteno	19,10
trans-2-buteno	28,40
n-butano	30,80
iso-butano	0,02
2-metilbutano	2,50

La mezcla de partida se condujo al reactor junto con gas de síntesis (proporción molar gas de síntesis: mezcla de partida = 3,5 : 1) para la hidroformilación con una corriente volumétrica de gas de 390 ml/min. La hidroformilación se realizó a una temperatura de 120 °C y una presión de 10 bar. La conversión total de butenos (es decir, la conversión de todos los

butenos que se encontraban en la mezcla de partida) y la selectividad n/iso (proporción de productos lineales respecto a ramificados) se determinó mediante cromatografía de gases a través de la composición del producto.

5 Tras un tiempo de ensayo de 500 horas, la conversión total de butenos ascendía a 27 % y la selectividad n/iso ascendía a 98 %.

Ensayo 2: Empleo de un sistema catalítico según la invención sin líquido iónico

10 Como soporte se empleó un monolito de carburo de silicio con una longitud de aproximadamente 20 cm y un diámetro de aproximadamente 25 mm. El soporte era poroso y se trató previamente con un revestimiento de lavado (SiO₂). El soporte presentaba 31 canales con un diámetro de aproximadamente 3 mm. El soporte se introdujo en un reactor y se cargó con una disolución de catalizador que contenía Rh(acac)(CO)₂, Bisphephos (ligando), sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (estabilizador) y diclorometano como disolvente y producida mediante mezclado en un entorno inerte (caja de guantes). A tal efecto, tras el lavado del reactor con nitrógeno se introdujo la disolución de catalizador en el reactor bajo ligera sobrepresión. Tras eliminación del disolvente del reactor mediante descarga y evaporación se empleó el sistema catalítico heterogeneizado sobre el soporte para la hidroformilación.

20 Como mezcla de partida se empleó una corriente de hidrocarburos con composición casi idéntica a la del Ensayo 1. La mezcla de partida se condujo al reactor junto con gas de síntesis (proporción molar gas de síntesis: mezcla de partida = 3,5 : 1) para la hidroformilación con una corriente volumétrica de gas de 390 ml/min. La hidroformilación se realizó a una temperatura de 120 °C y una presión de 10 bar. La conversión total de butenos (es decir, la conversión de todos los butenos que se encontraban en la mezcla de partida) y la selectividad n/iso (proporción de productos lineales respecto a ramificados) se determinó mediante cromatografía de gases a través de la composición del producto.

25 Tras un tiempo de ensayo de 500 horas, la conversión total de butenos ascendía a 56 % y la selectividad n/iso ascendía a 97 %.

Ensayo 3: Empleo de un sistema catalítico SILP no según la invención

30 La producción del sistema catalítico se efectuó análogamente a la producción de la composición catalíticamente activa Rh(II) en el documento WO 2015/028284 A1.

Como mezcla de partida se empleó una corriente de hidrocarburos con la siguiente composición:

	Cantidad (% en peso)
1-buteno /iso-buteno	27,40
cis-2-buteno	15,00
trans-2-buteno	25,00
n-butano	29,50
iso-butano	0,02
2-metilbutano	3,00

35 La mezcla de partida se condujo al reactor junto con gas de síntesis (proporción molar gas de síntesis: mezcla de partida = 3,5 : 1) para la hidroformilación con una corriente volumétrica de gas de 390 ml/min. La hidroformilación se realizó a una temperatura de 120 °C y una presión de 10 bar. La conversión total de butenos (es decir, la conversión de todos los butenos que se encontraban en la mezcla de partida) y la selectividad n/iso (proporción de productos lineales respecto a ramificados) se determinó mediante cromatografía de gases a través de la composición del producto.

40 Tras un tiempo de ensayo de 500 horas, la conversión total de butenos ascendía a 25 % y la selectividad n/iso ascendía a 92 %.

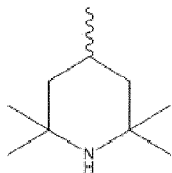
45 Por consiguiente, a partir de la serie de ensayos se puede identificar que los sistemas catalizadores heterogeneizados según la invención, frente a los sistemas SILP conocidos, tienen la ventaja de que con ellos se pueden obtener conversiones más elevadas con linealidad (selectividad n/iso) de productos más elevada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de aldehídos mediante hidroformilación de una primera mezcla de partida que comprende olefinas C2 a C5 como eductos, comprendiendo la hidroformilación al menos dos etapas de hidroformilación, **caracterizado por que** en la primera etapa de hidroformilación se hidroformila la mezcla de partida con gas de síntesis en presencia de un primer sistema catalítico en una primera zona de reacción, se elimina continuamente un producto de salida gaseoso de la primera zona de reacción, que contiene al menos una parte de los aldehídos producto resultantes y al menos una parte de las olefinas que no han reaccionado, y el producto de salida gaseoso de la primera hidroformilación se somete a una etapa de separación de sustancias en la que el producto de salida gaseoso se separa en al menos una fase rica en olefinas que no ha reaccionado, al menos una fase de rica en aldehído producto y opcionalmente se separa una corriente de gas de purga; la fase rica en olefinas que no ha reaccionado, obtenida después de pasar por una etapa de separación de sustancias después de la primera hidroformilación, y/o la corriente de gas de purga opcional se hace pasar como una segunda mezcla de partida a la segunda etapa de hidroformilación; y en la segunda etapa de hidroformilación se somete una segunda mezcla de partida en estado gaseoso con gas de síntesis, en presencia de un segundo sistema catalítico, que contiene un metal del 8º o 9º grupo del Sistema Periódico de los Elementos, al menos un ligando orgánico que contiene fósforo, un estabilizador y opcionalmente un líquido iónico, a una hidroformilación adicional en una segunda zona de reacción, conduciéndose la segunda mezcla de partida y el gas de síntesis a través de un soporte de un material cerámico poroso, sobre el que se presenta el sistema catalítico heterogeneizado, siendo el soporte un monolito, es decir, un bloque de un material cerámico, sobre el que se aplica un revestimiento de lavado del mismo u otro material cerámico, referido al material cerámico del soporte.
2. Procedimiento según la reivindicación 2, presentando el ligando orgánico que contiene fósforo del sistema catalítico de hidroformilación la Fórmula general (VI)



- siendo R', R'' y R''' respectivamente radicales orgánicos, con la condición de que R' y R''' no sean idénticos y ambos A sean respectivamente un grupo -O-P(-O)₂- puenteante, estando unidos dos de los tres átomos de oxígeno -O- respectivamente al radical R' y al radical R'''.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, siendo el estabilizador un compuesto de amina orgánico que contiene al menos una unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidina según la Fórmula (I):



4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, seleccionándose el material cerámico poroso que constituye el soporte a partir del grupo constituido por una cerámica de silicato, una cerámica oxídica, una cerámica de nitruro, una cerámica de carburo, una cerámica de siliciuro y mezclas de estas.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la cerámica de silicato se selecciona de aluminosilicato, silicato de magnesio y mezclas de los mismos; la cerámica oxídica se selecciona de óxido de γ -aluminio, óxido de α -aluminio, dióxido de titanio, óxido de berilo, óxido de zirconio, titanato de aluminio, titanato de bario, óxido de zinc, óxidos de hierro (ferritas) y mezclas de los mismos; la cerámica de nitruro se selecciona de nitruro de silicio, nitruro de boro, nitruro de aluminio y mezclas de los mismos; la cerámica de carburo se selecciona de carburo de silicio, carburo de boro, carburo de tungsteno o mezclas de los mismos; y la cerámica silicídica es siliciuro de molibdeno.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, siendo el material cerámico poroso que constituye el soporte una cerámica de carburo.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, seleccionándose la cerámica de carburo a partir de carburo de silicio, carburo de boro, carburo de wolframio o mezclas de estas.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, ascendiendo la cantidad de revestimiento de lavado que se encuentra sobre el soporte a ≤ 20 % en peso, referido a la cantidad total de soporte.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, presentando el soporte de material cerámico uno o varios canales en dirección de flujo principal.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, realizándose la segunda etapa de hidroformilación a una temperatura en el intervalo de 65 a 200 °C.

5 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, no siendo la presión mayor que 35 bar en la segunda etapa de hidroformilación.

Figura 1

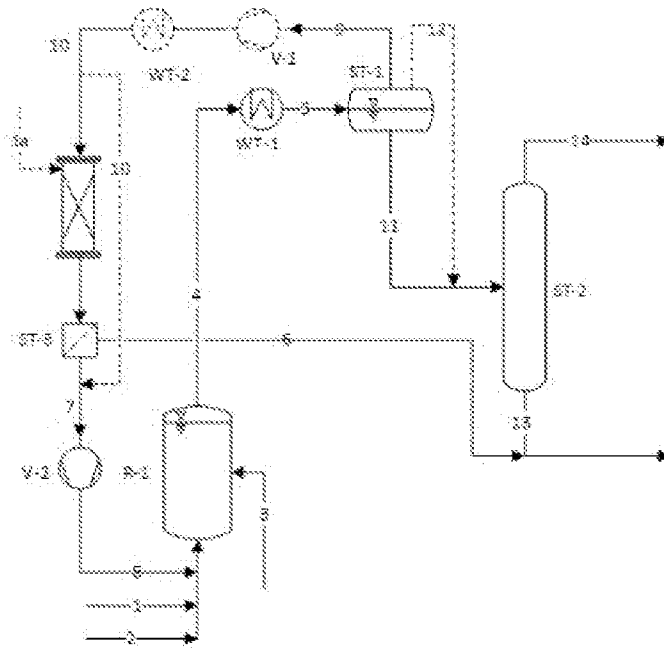


Figura 2

