



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **93-01282**

(22) Data de depozit: **28.09.93**

(30) Prioritate: **29.09.92 US 07/953015**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.96 BOPI nr. 7/96

(45) Data eliberării și eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 4599206; 4464515; 4717775; EP 0366212 A₁;
0177999 A₁**

(71) Solicitant: **Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, Danbury, Connecticut, US**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **James Edward Babin, John Michael Maher, Ernst (nmn) Billig, US**

Mandatar: **S.C. Rominvent S.A., București, RO**

(54) Procedeu pentru stabilizarea liganzilor fosfiți

(57) **Rezumat:** Invenția de față se referă la un procedeu pentru stabilizarea liganzilor fosfiți, față de degradarea în amestecul de reacție omogen, conținând un catalizator de metal, de tranziție, și

ligandul fosfit, la care se adaugă o cantitate eficientă de epoxid.

Revendicări: 11

RO 111194 B1



Invenția de față se referă la un procedeu pentru stabilizarea liganzilor fosfiți față de degradarea într-un amestec de reacție omogen.

Deci prezenta invenție se referă la un procedeu pentru creșterea stabilizării fosfit liganzilor, care se utilizează pentru cataliza omogenă și care sunt susceptibili de degradare.

5 În multe procedee, catalizatorul care este utilizat, cuprinde fosfit ligandul în combinație cu un metal de tranziție. În aceste procedee, se utilizează în special metal din grupa a VIII-a (cum ar fi, fără a se limita la, cobalt, rodiiu și alte metale asemănătoare). De exemplu, astfel de catalizatori sunt utilizați în procedeul pentru hidrogenarea compuşilor nesaturați (cum ar fi de exemplu copolimerii dienei conjugate și monomerii co-polimerizabili), așa cum sunt descriși în brevetele **US 4 464 515** și **4 503 196**; pentru oligomerizarea sau dimerizarea olefinelor, așa cum este descris în **EP A 366212** și **177999**; pentru sintetizarea produselor farmaceutice, optic active, așa cum s-a descris în **US A 911 518**, înregistrat în 16.07.1992; pentru hidroclianizarea butadienei în adiponitril, așa cum s-a descris în brevetul **US 4 810 815** și **4 714 773**; pentru decarbonilarea aldehydelor, așa cum s-a descris în F.Abu-Hasanayn, M.E.Goldman, A.S.Goldman, *J.Am.Chem.Soc.* 114 (7), 2520 (1992) and R.B.King., *Synlett* (10), 671, (1991) și pentru hidrosililarea olefinelor, așa cum s-a descris în brevet **US 5 103 033** și **EP A 459464**. Cel mai cunoscut procedeu menționat în
10
15
20 literatura de specialitate, în acest sens, este hidroformilarea catalitică a compuşilor olefinici cu monoxid de carbon și hidrogen, pentru producerea aldehydelor.

Astfel, brevetul **GB 988 941** descrie utilizarea unui catalizator de hidroformilare cupzinzând un metal de tranziție din grupa a VIII-a și un ligand bifilic care conține de preferință fosforul trivalent. Fosforul este combinat cu orice grupă ozganică. In mod tipic, produsele astfel folosite sunt alcooli sau aldehyde. Brevetul **GB 1 198 815** descrie efectuarea unei reacții de hidroformilare în prezența compuşilor de fosfor ciclici, a difosfurilor sub formă de complecși cu carbonil de cobalt.

Complexul catalitic conținând rodiiu, care este utilizat în reacțiile de hidroformilare, este descris în brevetul **US 3 499 933**. Complexul este format cu triarilfosfit, -arsenit, sau -bismutit. Catalizatorul pentru hidroformilarea olefinelor cuprinde complecșii de iridiu sau sodiu cu elemente bifilice din grupa a V-a, incluzând fosforul, care sunt descriși în brevet **US 3 644 446**. Metalele de tranziție din grupa a VIII-a și polifosfit liganzii utilizați în reacțiile de hidroformilare sunt descriși în brevetele **US 4 668 651** și **4 769 498**.

35 Fosfit liganzii pot fi extrași din reacție cu componentele din amestecul reacției de hidroformilare. De exemplu, în brevetul **US 4 482 769**, se descrie formarea aducțiilor anumitor triorganofosfiți ("descriși"), cu produse sub formă de aldehyde în reacția de hidroformilare. Pe de altă parte, în brevetele **US 4 496 768** și **4 496 749**, se descriu anumiți liganzi fosfiți ciclici, capabili pentru operare în perioade de timp mai
40 îndelungate în amestecurile de reacție de hidroformilare, cu o degradare slabă sau cu lipsa degradării ligandului.

În brevetele **US 4 599 206** și **4 717 775**, se descrie mecanismul care produce degradarea liganzilor utilizați în reacțiile de hidroformilare (de exemplu descompunerea autocatalitică). În acest mecanism, liganzii suferă o hidroliză slabă în prezența
45 apei în amestecul de reacție. Produsele de descompunere reacționează apoi cu produsul sub formă de aldehydă și cu apa adițională în amestecul de reacție într-o serie de faze, pentru formarea acizilor hidroxialchil-fosfonici. Acizii astfel formați catalizează apoi hidroliza ligandului. O astfel de degradare autocatalitică este un procedeu

în multe faze, care produce diferiți acizi care conțin fosfor, în special acizii fosforoși. În prezența apei, acești acizi fosforoși catalizează apoi hidroliza ligandului adițional, producându-se astfel acizii fosforoși adiționali. Efectul inevitabil de "cascadă" cauzează hidroliza ligandului fosfit care rămâne în amestecul de reacție sub formă de soluție și care devine foarte rapidă, și aceeași conduce apoi la o pierdere semnificativă a ligandului fosfit. 50

Astfel de reacții autocatalitice sunt în general bine cunoscute (*Kinetics and Mechanisms* by A.A.Frost and R.G.Pearson, John Wiley & Sons Inc. NY, 1953, pag. 19 and 20). Figura din această descriere ilustrează creșterea concentrației produselor de reacție autocatalitice (de exemplu produsele de degradare), cu timpul. Punctul A din figură este "perioada cascadă", de exemplu perioada unei reacții foarte rapide și adesea virtual necontrolabilă. Când reacția respectivă nu este dorită (de exemplu reacția de degradare a ligandului), este important să se mențină gradul de reacție cât mai departe, sub punctul A din figură, posibil, de exemplu, în apropiere de punctul B. 55 60

O metodă pentru încetinirea degradării liganzilor fosfiți ciclici, utilizați în reacția de hidroformilare, este descrisă în **US 4 567 306**. În conformitate cu această metodă, se adaugă la ligandul ciclic o amină terțiară, care altfel s-ar degrada prin hidroliză, datorită ciclului deschis al fosfitului ciclic și a producerii materialelor acide. Materialele acide catalizează mai departe hidroliza liganzilor. Aminele terțiare reduc apoi degradarea ligandului prin neutralizarea materialelor acide, formându-se astfel săruri de amoniu. Liganzii ciclici, utilizați în metoda descrisă în brevetul **US 4 567 306**, sunt liganzii descriși în brevetele **US 4 496 749** și **4 496 768**. Cu toate acestea, multe amine catalizează condensarea nedorită a produselor aldehidice, conducându-se astfel la o formare crescută a produselor secundare nedorite ("produse grele"), așa cum este descris de către Kosheckima, L.P.; Mel'nichenko, I.V. (Inst. Org. Khim, Kiev, USSR). Ukr.Khim. Zh (Russ. Ed.), 40 (2), 172-174) (*Chem. Abstr.* 80 (23), 132739 j, (1974). În plus, brevetul **US 4 567 306**, descris mai sus, menționează că aminele nu opresc descompunerea liganzilor "deschiși", descriși în brevetul **US 4 496 769**. 65 70 75

Metodele cu schimbători de ioni pentru controlul acidității au fost utilizate, reducându-se astfel degradarea fosfiților liganzi. O astfel de metodă este descrisă în brevetele **US 4 599 206** și **4 712 775** menționate mai sus. Conform acestor brevete, compușii secundari ai acidului fosfonic produse autocatalitice sunt îndepărtate din amestecul de reacție lichid, care conține ligandul, catalizatorul de hidroformilare și reactanții de hidroformilare, prin trecerea unei porțiuni din amestecul de reacție peste rășina schimbătoare de ioni slab bazică, pentru îndepărtarea acidului nedorit și recircularea amestecului tratat astfel, în reactor. Cu toate acestea, acest tratament cu rășini schimbătoare de ioni necesită ca la cel puțin o porțiune de catalizator în soluție, care se îndepărtează din reactor, să se efectueze tratamentul cu rășina schimbătoare de ioni sub formă de strat de rășină. Astfel, această metodă necesită mai mult catalizator pentru a asigura concentrația dorită de catalizator din reactor, crescând astfel riscul de pierdere de catalizator. În plus, în această metodă, este necesar să se utilizeze un echipament adițional semnificativ. 80 85 90

Produsele de descompunere a fosfit ligandului descris mai sus, includ materiale care conțin fosfor. B.Costisella, H.Gross, *J.Prakt. Chern.* 317 (5), 798...806 (1975) (*Costisella Article*) descriu reacția epoxizilor și acizilor fosforici (singuri sau într-un diluant inert), pentru a se produce esterii fosfonați prin patru metode (identificate de către Costisella, ca "Metodele A, B, C și D" în *Costisella Article*). Epoxizii și acizii sunt prezenți într-o concentrație relativ ridicată în amestecurile de reacție fără solvent în 95

metodele B și D, în concentrații nespecificate în amestecurile de reacție care conțin solvent din metodele A și C. Nu există nici o indicație în *Costisella Article* privind gradul de reacție al epoxidului și acidului la concentrațiile scăzute sau stabilitatea unor astfel de produse sub formă de esteri, în raport cu degradarea, pentru formarea produselor secundare acide. Se cunoaște din *Physiscal Chemistry* by P.W. Arkins, W.H. Freeman and Company, San Francisco, CA, US, 1978, că gradele de reacție ale reacțiilor neio-nice (cum ar fi reacția descrisă în *Costisella Article*), scad marcant cu scăderea semnificativă în concentrație a reactanților. Din *Costisella Article* nu reiese evident că, concentrațiile scăzute de epoxizi vor reacționa efectiv cu concentrațiile scăzute de acizi fosforosi, în special în lumina unei posibile reacții de competiție descrisă în continuare în *Lee Article*.

Procedeele de hidroformilare, descrise mai sus, produc aldehide, S.B. Lee, T. Takata, T. Endo, *Chem. Lett.*, (11), 2019-22 (1990) (*Lee Article*) descriu că, în prezența unei cantități catalitice de acid slab, prin reacția epoxizilor cu aldehidele, ceto-nele, lactonele și carbonații, se produc acetalii aciclici corespunzători, ortoesterii și ortocarbonații. Descrierea din materialul documentar citat mai sus sugerează că epoxizii vor reacționa cu produsul aldehydic în amestecul de reacție de hidroformilare.

EP A 0455261 A1 descrie un procedeu pentru prepararea compusului 1,3-diol (de exemplu 1,3-propandiol) și/sau 3-hidroxialdehidei (de exemplu 3-hidroxi-propionaldehida), care cuprinde contactarea unui epoxid, a monoxidului de carbon și hidrogenului în prezența unei compoziții catalitice care conține rodiiu, ceea ce conduce la hidroformilarea epoxidului în condiții efective pentru formarea a cel puțin unui com-pus ales dintre 1,3-diol și 3- hidroxialdehidă. Compoziția de catalizator care conține rodiiu, cuprinde un complex anionic care conține rodiiu. Printre catalizatorii care conțin rodiiu, sunt utilizați acei catalizatori care conțin fosfit ligandul. Epoxidul poate fi prezent în cantități care variază în limite largi, de exemplu de ordinul a aproximativ 0,01 până la aproximativ 95%, de preferință de la aproximativ 0,5 la aproximativ 75%, față de greutatea totală a reactanților, catalizatorului și mediului lichid, prezenți în timpul acestei faze. Hidroformilarea epoxidului se poate produce în prezența unui compus electrophil, cum sunt ionii H^+ , acizii protonici, acizii Lewis și alți compuși asemănători și amestecurile acestora, în special ionii de H^+ într-o cantitate eficientă, pentru a activa mai departe hidroformilarea epoxidului. Proporția moleculară a acidului față de rodiiu poate fi de ordinul a aproximativ 0,1 până la aproximativ 10, de preferință de la aproximativ 0,2 până la aproximativ 3. În acest EP A, nu se specifică utilizarea unui epoxid ca aditiv (așa cum este spre deosebire de utilizarea unui epoxid ca aditiv, reac-tant principal) sau stabilizării fosfit liganzilor față de degradarea prin utilizarea unui epoxid sau a acizilor cu efecte negative fără de fosfit liganzi.

Prezenta descriere de invenție se referă deci la un procedeu pentru stabilizarea fosfit liganzilor față de degradarea într-un amestec de reacție omogen, altul decât amestecul de reacție de hidroformilare epoxidică) conținând un catalizator de metal de tranziție din grupa a VIII-a și fosfit ligandul; acest procedeu cuprinzând adăugarea la amestecul de reacție, a unui epoxid într-o cantitate de la 0,001 procente în greu-tate până la 5 procente în greutate, față de greutatea totală a amestecului de reacție, pentru reducerea degradării ligandului.

Figura, care este o diagramă, arată creșterea în concentrație a produselor de degradare a fosfit ligandului, cu timpul, în timpul descompunerii autocatalitice a ligan-zilor.

Catalizatorii care conțin metale de tranziție și fosfit liganzi, la care procedeul conform prezentei invenții este aplicabil, se utilizează pentru activarea și catalizarea

unui număr de reacții. De exemplu, astfel de catalizatori sunt utilizați pentru catalizarea reacției de hidroformilare a compuşilor nesaturați, cum ar fi copolimerii dienei conjugate și monomerii co-polimerizabili, carbonilarea alcanolilor la acizi alcanoici (de exemplu metanolul la acid acetic); oligomerizarea sau dimerizarea olefinelor, hidro-

150

cianizarea dienei (de exemplu butadiene la adiponitril); dicarbonilarea aldehydelor și hidrosililarea olefinelor. Această invenție este aplicabilă în special la catalizatorii utilizați în reacțiile de hidroformilare ale olefinelor pentru producerea aldehydelor.

155

În mod convenabil, detaliile procedurii prezentei invenții sunt cu o oarecare

extindere privitor la catalizatorii utilizați în reacția de hidroformilare a olefinelor pentru

160

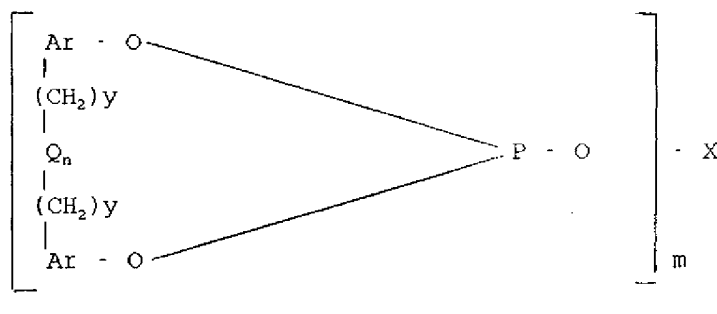
formarea aldehydelor. Cu toate acestea, prezenta invenție nu este limitată la stabilizarea catalizatorilor conținând fosfiți, utilizați în reacțiile de hidroformilare a olefinelor. Invenția de față se mai referă de asemenea la diferite alte amestecuri de reacție pentru cataliza omogenă, la care există necesitatea de a reduce degradarea catalizatorilor care conțin fosfit liganzi.

165

Liganzii fosfiți, utilizați în procedeul prezentei descrieri de invenție, conțin cel puțin un atom de fosfor trivalent, fiecare valență a atomului de fosfor care se leagă la atomul de carbon al radicalului organic fiind realizată prin atomul de oxigen. Exemple de acești liganzi includ triorganofosfiți, diorganofosfiți și bisfosfiți. Astfel de liganzi fosfiți sunt bine cunoscuți în literatura de specialitate.

Fosfit liganzii convenabili, stabiliți prin metoda prezentei invenții, includ:

(i): poli-fosfiți având următoarea formulă structurală I:



170

în care:

175

(1) Ar reprezintă o grupare aril identică sau diferită;

(2) X reprezintă un radical de hidrocarbură monovalent, selectat dintr-o grupă care constă din alchilen, achilen-oxi-alchilen, aril și grupările aril-(CH₂)_y - (Q)_n - (CH₂)_y - aril;

(3) fiecare y individual are o valoare de 0 sau 1;

(4) fiecare Q individual reprezintă o grupare de legături bivalentă selectată dintr-o clasă care constă din -CR₁R₂-, -O-, -S-, -NR₃-, -Si, R₄R₅-, și -CO-;

180

(5) radicalii R₁ și R₂ fiecare în mod independent reprezintă o grupă selectată dintr-o grupare care constă din hidrogen, alchil având de la 1 la 12 atomi de carbon, fenil, tolil și grupările anisil;

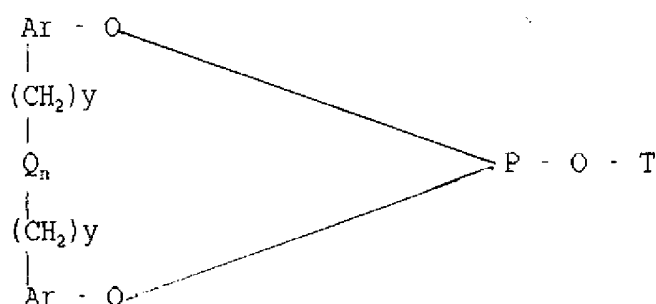
(6) radicalii R₃, R₄ și R₅ reprezintă fiecare individual H sau o grupă alchil₃;

185

(7) fiecare n individual are o valoare de la 0 până la 1; și

(8) m are o valoare de la 2 la 6;

(ii) diorganofosfiți având formula structurală II următoare:

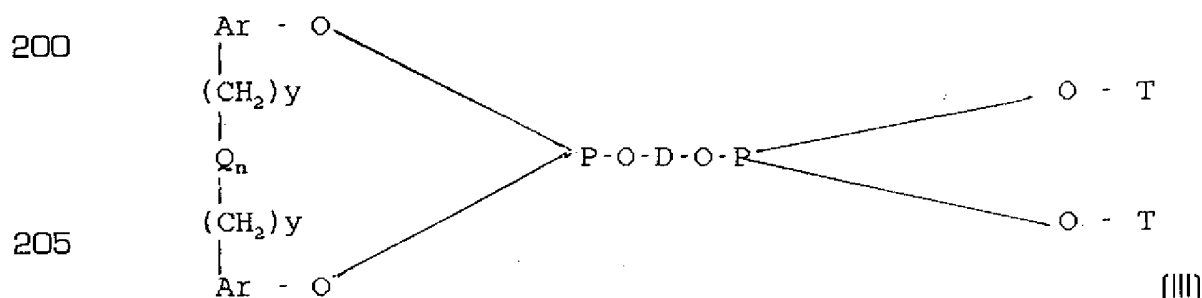


190

195

în care T reprezintă o grupă de hidrocarbură monovalentă și în care Ar, Q, n și y sunt definiți ca mai sus; și

(iii) bifosfiți cu terminație deschisă având formula structurală III următoare:



în care D reprezintă o grupă de legătură bivalentă, selectată dintre alchilen, alchilen-oxi-alchilen, aril, și aril - $(CH_2)_y$ - Q_n - $(CH_2)_y$ - aril și în care Ar, Q, n , y și T sunt definiți ca mai sus și fiecare T poate fi identic sau diferit și

(iv) triorganofosfiți "deschiși" având formula generală IV următoare:



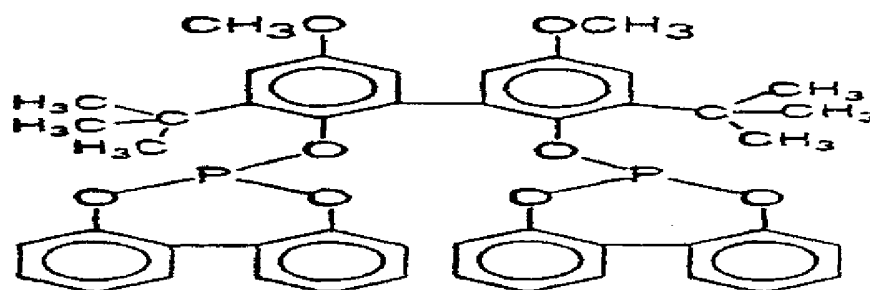
în care R⁰ este un radical de hidrocarbură monovalent, nesubstituit.

Radicalii ilustrativi reprezentați prin R⁰ în formula (IV) de mai sus, includ radicalii aril, alcaril, aralchil, alchil, cicloalchil, alcoxiaril, hidroxiaril, alcoxiachil și hidroxiachil. Radicalii R reprezentativi includ fenil, naftil, *o*-tolil, 2-etilfenil, 2,6-dimetilfenil, 4-*t*-butilfenil, 4-*izo*-pentilfenil, nonilfenil, benzil, 2-feniletil, 4-fenilbutil, metil, etil, *n*-propil, izopropil, *n*-butil, butil secundar, *t*-octil, *n*-decil, izodecil, *n*-dodecil, ciclohexil, ciclopentil, 4-metilciclohexil, parametoxi fenil, *para*-hidroxifenil, 2-etoxietil, 2-hidroxietil și alții.

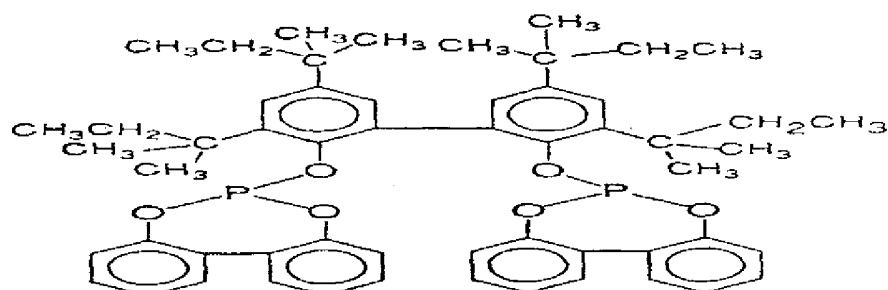
Ligandul preferat în cadrul formulei (IV) de mai sus, este trifenil fosfitul. Alți liganzi convenabili cuprinși în formula (iv) includ metil difenil fosfitul, triciclohexil fosfitul, *tri-o*-tolil fosfitul, *tri*-(2-etilfenil)fosfitul, *tri*-(2,6-dimetilfenil)fosfitul, *di-izo*-decil fenil fosfitul, *tri*-(nonilfenil)fosfitul și alți compuși asemănători.

Derivații ionici ai acestor fosfiți pot fi așadar utilizați ca liganzi fosfiți în procedeul conform prezentei invenții. Astfel de fosfiți ionici conțin în mod tipic una sau mai multe jumătăți de ioni, ca de exemplu carboxilatul sau sulfonatul, substituit la o jumătate de aril a grupării Ar din formulele precedente.

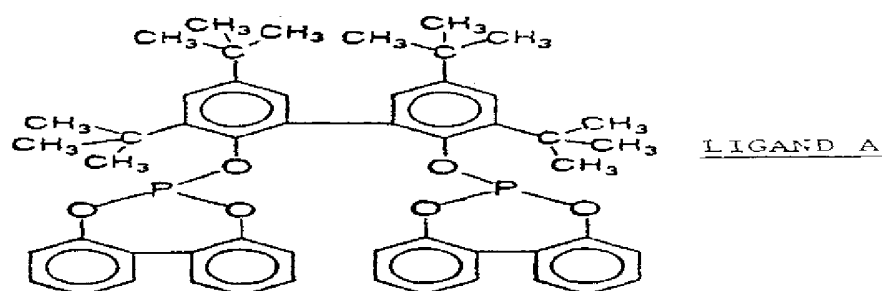
Exemplele ilustrative specifice de liganzi bisfosfiți, utilizabili în această invenție, includ liganzii preferați, ca de exemplu: 6,6'-[3,3'-*bis*(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-difenil]2,2'-diil]*bis*-dibenzo[d,f] [1,3,2]dioxafosfepin ligandul cu formula următoare:



Ligandul 6,6'-[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetilpropil)1,1'-difenil-2,2'-diil]*bis*(oxi)]*bis*-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepin, având formula următoare:



Ligandul 6,6'-(3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-1,1'difenil-2,2'-diil)bis(oxi)]bis-dibenzo (d,f)[1,3,2]-dioxafosfepin având următoarea formulă:

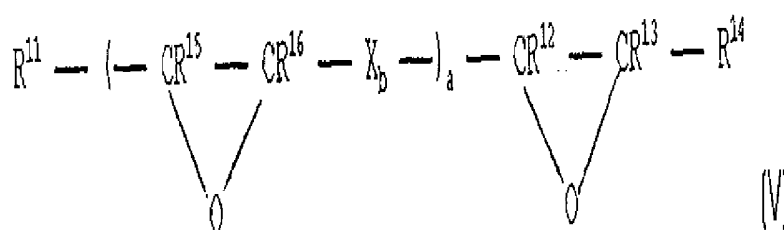


În mod tipic, concentrația fosfit ligandului în amestecurile de reacție de hidroformilare, utilizate în procedeul conform prezentei invenții, este între aproximativ 0,005 și 15 procente în greutate față de greutatea totală a amestecului de reacție. Mult mai uzual, concentrația ligandului este cuprinsă între 0,001 și 10 procente în greutate și mult mai des, aceasta este cuprinsă între aproximativ 0,05 și 5 procente în greutate față de greutatea totală a amestecului de reacție.

Procedeul conform prezentei invenții este utilizat convenabil pentru stabilizarea fosfit liganzilor, pentru modificarea catalizatorilor care cuprind metale de tranziție din grupa a VIII-a, incluzând ruteniu, rodiiu, cobalt și nichel, fiind modificați și fosfit liganzii care se utilizează în cataliza omogenă, cum ar fi de exemplu oligomerizarea și dimerizarea olefinelor, hidroclanurarea, decarbonilarea și hidroformilarea. Un exemplu reprezentativ important de astfel de procedeu este hidroformilarea compușilor olefinici cu monoxidul de carbon și hidrogen în prezența catalizatorului care conține ruteniu, rodiiu sau cobalt sau amestecul lor, pentru a produce aldehydele.

În mod tipic, concentrația metalului de tranziție din grupa a VIII-a din amestecul de reacție utilizată în prezenta invenție, este de peste aproximativ 1000 părți pe milion raportat la greutatea totală a amestecului de reacție, mult mai tipic între aproximativ 50 și aproximativ 750 părți pe milion raportat la greutatea totală a amestecului de reacție.

Epoxizii convenabili, utilizați în procedeul conform invenției, includ epoxizii având formulele prezentate în continuare. Una dintre aceste prime formule, are formula structurală V următoare:



în care: (1) a este O sau 1;

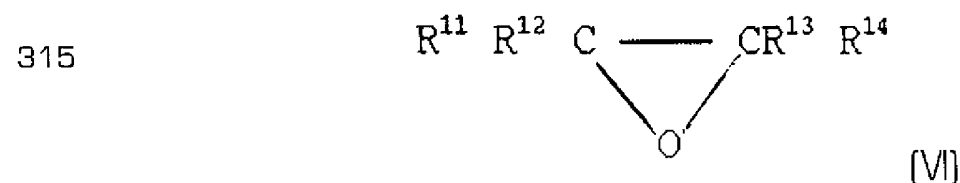
(2) b este O sau 1;

295 (3) R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} și R^{16} sunt independent selectați dintr-o grupă care constă din hidrogen; radicali de hidrocarburi monovalenți, ca de exemplu alchil, aril, aralchil, și grupele alcaril având de la 1 la aproximativ 30 atomi de carbon; grupele alchil, aril, aralchil și alcaril având de la 1 la aproximativ 30 atomi de carbon, substituite; și grupele în care doi sau mai mulți radicali R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} și R^{16} luați
300 împreună, formează o structură ciclică care are peste aproximativ 30 atomi de carbon și care poate cuprinde o pluralitate de structuri ciclice, cum ar fi de exemplu grupările biciclo-, triciclo-, tetraciclo- și n-ciclo;

(4) X este o grupare de legătură bivalentă, selectară dintr-o grupare care constă din grupe substituie sau nesubstituie alchilen, arilen, aralchilen și grupe alcarilen având peste aproximativ 30 atomi de carbon, -O-, -S-, -NR¹⁹-, -Si R²⁰R²¹ și -CO- și în care fiecare radical R^{16} , R^{20} și R^{21} reprezintă individual H, sau grupe alchil.
305

În această definiție, cuvântul "substituit" înseamnă prezența de grupe care nu reacționează cu epoxizii, cum ar fi de exemplu grupele alcoxi și grupele ariloxi. Excluse din definiția "substituit" sunt halogenii, jumătățile de molecule de carboxi, grupările nitril și oricare alte jumătăți de molecule care reacționează cu epoxizii. Se preferă în general epoxizii hidrocarburilor.
310

Când a este egal cu O și b este egal cu O în formula (V) de mai sus, epoxizii convenabili utilizați în procedeul conform prezentei invenții, au formula următoare:



în care radicalii R^{11} , R^{12} , R^{13} și R^{14} sunt definiți ca mai sus, în formula (V). Exemplele de astfel de epoxizi cu formula (VI) includ, fără a se limita la acestea, 1,2-ciclohexan oxidul; stiren oxidul, propilen oxidul; 1,2-octen oxidul; 1,2-decen oxidul; 1,2-dodecen oxidul; 1,2-hexadecen oxidul; 1,2-octadecen oxidul; etilen oxidul; 1,2-ciclododecen oxidul; stilben oxidul; izobutilen oxidul; 2,3-epoxibutanul; 1,2-epoxibutanul, 1,2-epoxihexanul; ciclopenten oxidul; cicloocten oxidul; ciclodocen oxidul și 1,2-epoxi-3-fenoxipropanul. În formula (VI), radicalii R^{11} și R^{12} sunt de preferință hidrogen.
320
325

Compușii epoxi cu formula (VI) de mai sus având cel puțin un ciclu în structura ciclică formată prin combinația uneia din grupările R^{11} și R^{12} , cu unul dintre R^{13} și R^{14} , includ structurile ciclice care au o pluralitate de cicluri asociate cu aceste grupări, incluzând grupările biciclo și alte grupări n-ciclo. Grupările biciclo sunt grupări de hidrocarburi ciclice care constau din două cicluri, având doi sau mai mulți atomi în comun. Compușii triciclo-, tetraciclo- și alți compuși n-ciclici sunt de asemenea incluși în definiția structurilor ciclice având o pluralitate de cicluri. Exemple de astfel de structuri ciclice (plurale) formate prin combinarea uneia din grupările R^{11} și R^{12} cu una din grupările R^{13} și R^{14} , includ compușii biciclonorbornan care este de altfel cunoscut ca biciclo(2,2,1)heptan și *alfa*-pinenul care este de altfel cunoscut ca 2,7,7-trimetil- Δ^2 -biciclo(1,1,3) heptena. Compușii epoxi convenabili pentru utilizare în procedeul conform prezentei invenții, care sunt formați din norbornan și *alfa*-pinen, sunt compușii 2,3-epoxinorbornanul, care este cunoscut ca 2,3-epoxibiciclo(2,2,1)heptan și oxidul de *alfa*-pinen.
330
335
340

Compușii epoxi, utilizați în procedeul conform prezentei invenții, includ acei compuși care au formula (VI) de mai sus în care grupările R^{11} și R^{12} luate împreună

sau grupările R^{13} și R^{14} luate împreună, sau ambele, pot forma structurile ciclice având o pluralitate de cicluri. Structura ciclică a acestor compuși poate include compuși biciclo-, triciclo- și alți compuși n -ciclo. Nopinenul, care este cunoscut ca *beta*-pinan sau 7,7-dimetil-2-metilenorpinenul, reprezintă un compus având o structură ciclică care produce un compus epoxi, utilizat în prezenta invenție. 345

Compusul epoxi derivat de la nopinen, oxidul *beta*-pinen este un compus cu formula (VI) de mai sus, în care radicalii R^{11} și R^{12} formează o structură ciclică și anume având o pluralitate de structuri ciclice, iar radicalii R^{13} reprezintă o grupă metil și R^{14} este hidrogen. 350

Diepoxizii sunt utilizați în procedeul conform prezenței invenții. Compușii diepoxi convenabili cu formula (VI) includ 1,3-butadien diepoxidul, 1,2,7,8-diepoxioctanul, diepoxiciclooctanul, dicrolo-pentadiena dioxid, și 3,4-epoxi ciclohexil metil-3,4-epoxi-ciclohexil carboxilatul (convenabil ca ERL - 4221®, marca comercială a Uniunii Produselor Carbid Chimice și Corporației de Tehnologie a Materialelor Plastice). 355

Cantitatea de epoxid, utilizată în conformitate cu procedeul conform prezentei invenții, este o cantitate suficientă pentru a interacționa cu acizii fosforosi care produc degradarea catalizatorilor conținând ligandul fosfit. De preferință, cantitatea de epoxid este suficientă pentru a menține concentrația produselor secundare acide, sub nivelul valorii de prag care produce degradarea rapidă a ligandului (de exemplu, aproape de punctul B din figură). Această cantitate preferată de epoxid, care asigură că nu se produce nici o degradare a ligandului prin "mecanismul necatalitic", este descrisă în *The Kinetic Rate Law for Autocatalytic Reactions* by Meta-Perez et al, *Journal of Chemical Education*, vol. 64, No. 11 Nov. 1987, pages 925 to 927, mai bine decât în cazul "mecanismului catalitic", descris în acest articol. Preferabil, cantitatea este suficientă pentru a se menține concentrația catalizatorilor aici la un nivel esențial nedetectabil. 360 365

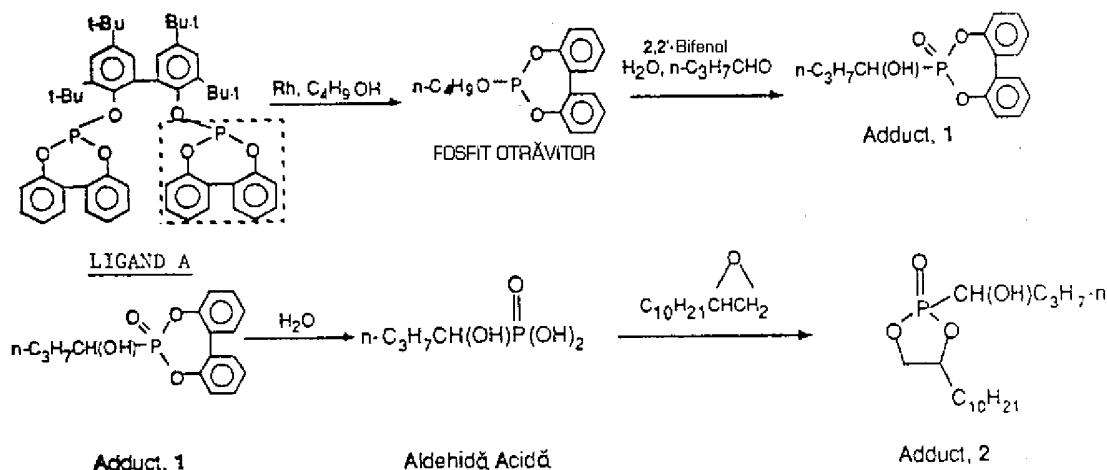
O concentrație convenabilă de epoxid în amestecul de reacție de hidroformilare utilizat în prezența invenției este de cel puțin aproximativ 0,001 procente în greutate față de greutatea totală a amestecului de reacție. În mod tipic, concentrația maximă de epoxid este limitată prin considerațiile practice, cum ar fi de exemplu costul epoxidului și prin efectele secundare nedorite ale unei cantități prea mari de epoxid (de exemplu formarea de acetal și produse secundare polieterice și posibilitatea contaminării produsului dorit cu excesul de epoxid). Așadar, concentrația maximă de epoxid nu este limitată pentru scopul prezentei invenții; un maxim al concentrației de epoxid în practică, în mod tipic nu depășește aproximativ 5 procente în greutate din greutatea totală a amestecului de reacție. Concentrația de epoxid, de preferință, este cel puțin aproximativ egală și preferabil depășește întrucâtva concentrația stoechiometrică necesară de epoxid pentru a interacționa cu fiecare moleculă de acid fosforos produsă în timpul degradării fosfitului. În mod tipic, o grupare epoxidică este necesară pentru a interacționa cu fiecare moleculă de acid fosforos. Un exces de epoxid nu este dăunător și o deficiență stoechiometrică a epoxidului limitează numai eficacitatea procedeului conform prezentei invenții. De preferință, concentrația de epoxid este menținută între aproximativ 0,01 și 2 procente în greutate față de greutatea totală a amestecului de reacție. Mai mult, este preferabilă concentrația de epoxid menținută între aproximativ 0,1 și 1 procente în greutate față de greutatea totală a amestecului de reacție. 370 375 380 385

În procedeul conform prezentei invenții, epoxidul este adăugat și amestecat deodată în amestecul de reacție, utilizându-se orice procedeu convenabil. Epoxidul poate fi amestecat sau dizolvat în orice fluid reactant sau în curenții de solvenți care 390

se formează sau epoxidul poate fi adăugat periodic în amestecul de reacție.

Epoxidul poate fi adăugat la amestecul de reacție în cantități mici pe o perioadă mai îndelungată. În acest caz, concentrația efectivă de epoxid, care stabilizează ligandul obținut în timpul acestei etape de operare, este obținută cu epoxidul consumat prin reacția cu acidul fosforos, care s-a format astfel. Epoxidul poate fi adăugat intermitent la o concentrație mai ridicată, cu intenția de a se obține un efect de stabilizare pe termen lung, prin începerea cu o concentrație mai ridicată decât cea necesară și apoi de la o concentrație mai scăzută la o concentrație tipică în timpul acestei perioade, fără o adăugare adițională. Solvenții organici care se utilizează în mod tipic în amestecurile de reacție catalizate omogen, includ hidrocarburi saturate, hidrocarburi aromatice, eteri, aldehide, cetone, nitrili și produse aldehidice de condensare. Astfel de solvenți pot fi prezenți în amestecurile de reacție, utilizate în procedeul conform invenției și includ, dar fără a se limita la acestea, pentani, ciclohexanul, benzenul, xilenul, toluenul, dietil eterul, butiraldehida, valeraldehida, acetofenona, ciclohexanona, benzonitrilul și Texanolul® (2,4,4-trimetil-1,3-pentandiol monoizobutiratul).

Fără a se dori ca să fie legat de o teorie specială, se pare că, în procedeul conform prezentei invenții, epoxidul reacționează cu acizii fosforosi rezultați din fosfitul de degradare și această reacție scade concentrația acizilor fosforosi și se reduce corespunzător formarea acizilor fosforosi adiționali care se produc autocatalitic. Epoxidul reacționează cu acizii fosforosi, conform schemei de reacție de mai jos:



În procedeul conform prezentei invenții, se operează prin convertirea unor astfel de acid alderlide în aducti relativ inerti (de exemplu aductul 2 în schema de reacție de mai sus).

Cu privire la mecanismul specific care cuprinde stabilizarea ligandului în procedeul conform prezentei descrieri de invenție, utilizarea epoxizilor reduce aciditatea amestecurilor de reacție, utilizate conform prezentei invenții. Astfel, în practica procedeului conform invenției, se preferă minimalizarea raportului molar a oricărui acid față de metalul de tranziție în amestecul de reacție (în special prin utilizarea unui aditiv epoxid), astfel ca acest raport să nu fie mai mare de 2,5:1, mai preferabil nu mai mare decât 0,5:1 și cel mai preferabil nu mai mare de 0,05:1. Deoarece acizii sunt preferați în reacțiile de hidroformilare ca epoxizi, amestecurile de reacție utilizate în acest proces nu vor include amestecurile de reacție utilizate în reacțiile de hidroformilare ca epoxizi (amestecurile de reacție descrise mai sus sunt menționate în publicațiile menționate mai sus **EP A 0456261 A1**; de exemplu amestecurile de reacție conținând un epoxid, monoxidul de carbon și hidrogenul ca reactanți principali).

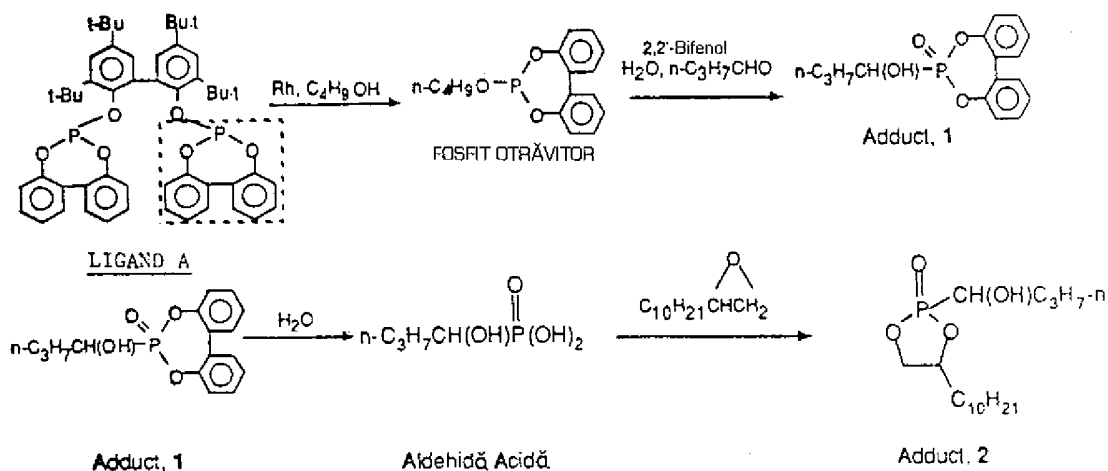
O altă problemă a fost observată când fosfitul ligand activat de catalizatorii cu

rodium, este utilizat în procedeele de hidroformilare a olefinelor, de exemplu, pierderea activității catalitice în timp, în perioada de utilizare continuă a unor astfel de catalizatori complecși care conțin rodium-fosfiți. Această pierdere a activității catalitice se poate produce chiar în absența otrăvurilor extrinsece, cum ar fi de exemplu compușii sub formă de cloruri sau de compuși de sulf. Această pierdere "intrinsecă" a activității catalitice observată când sunt utilizate sistemele de catalizatori conținând rodium care activează ligandul fosfit, se crede că este cel puțin parțială, datorită formării produselor secundare sub formă de fosfiți, care pot fi produse de descompunere a liganzilor fosfiți.

Când se utilizează liganzii diorganofosfiți, produsele secundare sunt formate din alchil (1,1'-diaril-2,2'-diil) fosfiți în care radicalul alchil corespunzător *n*-aldehidei produsă prin procedeul de hidroformilare și porțiunea (1,1'-diaril-2,2'-diil) a fosfitului este derivată din ligandul organodifosfit utilizat.

Astfel de produse secundare sunt ilustrate prin "otrăvirea cu fosfit", arătată în secvența de reacție de mai sus. De exemplu, ligandul organobisfosfit utilizat în procedeul de hidroformilare continuă a propilenei în exemplul 14 din **US 4 769 498** (referitor la ligandul poli-fosfit în acest exemplu) va fi experimentat desigur în cursul procedurii de hidroformilare continuă, ca o scădere intrinsecă a activității catalitice datorită formării compusului *n*-butil [(1,1'-difenil-2,2'-diil)fosfit. Astfel, compușii alchil (1,1'-diaril-2,2'-diil) fosfiți pot fi coordonați cu rodium și forma complecși care sunt mai puțin reactivi decât catalizatorii de rodium care activează ligandul organodifosfit. Ca efect, astfel de compuși sub formă de alchil (1,1'-diaril-2,2'-diil) fosfiți acționează ca otrăvuri sau ca inhibitori pentru catalizatori și scad activitatea catalizatorilor în cazul catalizatorilor de rodium.

Efectul unor astfel de fosfiți otrăvitori este redus sau eliminat conform procedurii din cererea US de mai sus, care este completat cu procedeul din lucrarea intitulată *Procedeu de hidroformilare îmbunătățit* (semnat de Docket 16997). Ultimul procedeu reprezintă un procedeu de hidroformilare îmbunătățit, continuu, pentru producerea alchidelor, care cuprinde reacția unui compus olefinic nesaturat cu monoxidul de carbon și hidrogen, în prezența unui catalizator complex bifosfit de rodium solubilizat, în care ligandul bifosfit al acestui complex catalitic este un ligand selectat dintr-o clasă care constă din compuși având formulele de mai jos:



în care fiecare radical X_1 și X_2 reprezintă individual un radical selectat dintr-o grupă care constă în hidrogeri, metil, etil și *n*-propil; în care fiecare radical Z_1 și Z_2 reprezintă individual hidrogen sau un radical substituent care conține de la 1 la 18 atomi de carbon; în care fiecare radical X reprezintă un radical bivalent selectat dintr-o

grupă care constă din alchilen, alchilen-oxialchilen, arilen și arilen-(Q)_n-arilen și în care
 490 fiecare radical alchilen conține individual de la 2 la 18 atomi de carbon și sunt identici
 sau diferiți; în care fiecare Q reprezintă individual o grupare de legătură bivalentă -CR⁵
 R⁶ și fiecare radical R⁵ și R⁶ reprezintă fiecare individual hidrogen sau un radical metil
 și în care fiecare *n* are individual o valoare 0 sau 1. Imbunătățirea procedului din ce-
 495 rerea de brevet US de mai sus cuprinde efectuarea procedului în prezența unei can-
 tități minore de activitate catalitică, care conține aditivul prezent în mediul de reacție
 de hidroformilare din acest procedeu. Aditivul este selectat dintr-o clasă care constă
 din apă, un compus acidulat slab (de exemplu un compus având o valoare a pKa de
 500 la aproximativ 1,0 până la aproximativ 12) sau ambii componenți, apa adăugată și
 compusul acidulat slab. Compușii acidulați slab, utilizați în procedeul din această
 cerere de brevet, completată cu lucrarea de mai sus, includ bifenolul (denumit astfel
 2,2'-dihidroxi difenil sau 2,2'-difenol). Într-un mod preferat al prezentei invenții, un
 aditiv al acesteia este astfel utilizat împreună cu epoxizii descriși mai sus.

Condițiile reacției în procedeul de hidroformilare, cuprinse în prezenta invenție,
 pot include orice condiții convenabile de hidroformilare, continuă, descrise până în pre-
 505 zent în brevetele menționate mai sus. De exemplu, presiunea gazului total de monoxid
 de carbon, de hidrogen și compusul inițial olefinic nesaturat din procedeul de hidrofor-
 milare poate fi de ordinul a aproximativ 0,07 kgf/cm² (1) până la aproximativ 0,7
 kgf/cm² (10000 psia). În general, cu toate acestea, se preferă ca procedeul să de-
 curgă la o presiune totală a gazului hidrogen, monoxidului de carbon și compusul inițial
 510 olefinic nesaturat, de cel puțin aproximativ 105 kgf/cm² (1500 psia) și mult mai pre-
 ferabil mai puțin de aproximativ 3,5 kgf/cm² (500 psia). Presiunea minimă totală este
 limitată predominant la cantitatea de reactanți necesară pentru a se obține gradul de
 reacție dorit. Mult mai specific, presiunea parțială a monoxidului de carbon în pro-
 cedeul de hidroformilare, conform prezentei invenții, este de preferință de la aproxi-
 515 mativ 0,21 (3) până la aproximativ 0,63 kgf/cm² (90 psia), în timp ce presiunea par-
 țială de hidrogen este de preferință de la aproximativ 1,05 (15) până la aproximativ
 11,20 kgf/cm² (160 psia) și mult mai preferabil de la aproximativ 2,10 (30 psia)
 până la aproximativ 7 kgf/cm² (100 psia). În general, raportul molar H₂:CO, de hi-
 520 drogen gazos față de monoxidul de carbon poate fi cuprins de la aproximativ 1:10
 până la 100:1 sau mai mare, cel mai mult preferat fiind raportul molar dintre hi-
 drogen și monoxidul de carbon de la aproximativ 1:1 până la aproximativ 10:1. În con-
 tinuare, procedeul de hidroformilare poate fi condus la o temperatură de reacție de
 la aproximativ 45 până la aproximativ 150°C. În general, temperatura reacției de
 hidroformilare este de aproximativ 50 până la aproximativ 120°C, aceasta fiind pre-
 525 ferată pentru toate tipurile de reacție cu materiile prime de tip olefinic, cele mai pre-
 ferate temperaturi de reacție fiind de la aproximativ 50 până la aproximativ 100°C și
 cele mai preferate, în special, fiind de aproximativ 80°C.

Reactanții, respectiv materiile prime olefinice, care pot fi utilizați în procedeul
 de hidroformilare, cuprins în prezenta descriere de invenție, includ compuși olefinici
 530 care conțin de la 2 până la 30 atomi de carbon. Astfel de compuși olefinici pot avea
 structuri nesaturate terminale sau interne și pot avea catene lineare sau catene rami-
 ficat sau structuri ciclice, de asemenea pot fi sub formă de amestecuri de compuși
 olefinici, astfel fiind obținuți din oligomerizarea propenei, butenei, izobutenei etc. (care
 se numesc propilene dimerice, trimerice sau tetramerice și altele asemănătoare, con-
 535 form descrierii, de exemplu din **US 4 518 809** și **4 528 403**). Mai mult decât atât,
 astfel de compuși olefinici pot să conțină una sau mai multe grupări nesaturate eti-
 lenice și desigur amestecuri de două sau mai multe grupe de compuși diferiți olefinici,

care se pot utiliza ca materii prime în reacția de hidroformilare dacă se dorește.

În continuare, astfel de compuși olefinici și produsele aldehydice corespunzătoare, derivate de la acești compuși, pot să conțină de asemenea una sau mai multe grupe sau substituenți, care în mod nejustificat afectează negativ procedeul de hidroformilare sau procedeul conform prezentei invenții, așa cum s-a descris în **US 3 527 809** și altele asemănătoare. 540

Compușii olefinici nesaturați, ilustrativi, sunt de exemplu următorii:

alfa-olefinele, olefinele interne, alchil alchenoații, alchenil alchenoații, alchenil alchil eterii, alchenolii și alți compuși asemănători, ca de exemplu etilena, propilena, 1-butenă, 1-pentena, 1-hexena, 1-octena, 1-nonena, 1-decena, 1-undecena, 1-dodecena, 1-tridecena, 1-tetradecena, 1-pentadecena, 1-hexadecena, 1-heptadecena, 1-octadecena, 1-nonadecena, 1-eicosena, 2-butenă, 2-metil-propena (izobutilena), 2-metilbutena, 2-pentena, 2-hexena, 3-hexena, 2-heptena, ciclohexena, propilen dimetil, propilen trimerii, propilen tetramerii, 2-etil-1-hexena, 2-octena, stirenul, 3-fenil-1-propena, 1,4-hexadiena, 1,7-octadiena, 3-ciclohexil-1-butenă, alil alcoolul, alil butiratul, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, acetatul de vinil, acetatul de alil, 3-butenil acetatul, vinil propionatul, alil propionatul, metil metacrilatul, vinil etil eterul, vinil metil eterul, alil etil eterul, *n*-propil-7-octenoatul, 3-butenitrilul, 5-hexanamida, 4-metil stirenul, 4-izopropil stirenul, 4-terțiar-butil stirenul, alfa-metil stirenul, 1,2-diizopropenil benzenul, eugenolul, izo-eugenolul, safrolul, izosafrolul, anetolul, 4-alilanisolul, indenu, limonenul, beta pinenul, dicitlopentadiena, ciclooctadiena, camfenul, linaloolul și alți compuși asemănători. 550

Pot fi utilizate dacă se dorește, în procedeul de hidroformilare al prezentei invenții amestecuri de diferite materii prime. Prin procedeul conform prezentei invenții, se obțin în special aldehide, prin reacția de hidroformilare a *alfa*-olefinelor conținând de la 2 la 20 atomi de carbon, incluzând *izo*-butilena și olefinele interne conținând de la 4 la 20 atomi de carbon, ca și amestecuri de materii prime, cum ar fi de exemplu *alfa*-olefinele și olefinele interne. Alfa olefinele comerciale, care conțin patru sau mai mulți atomi de carbon, pot conține cantități minore de olefine interne corespunzătoare și/sau hidrocarburie saturate corespunzătoare acestora și aceste olefine comerciale nu sunt necesare a fi purificate din amestecul de obținere, înainte de a fi hidroformilate. Procedeul de hidroformilare, conform prezentei invenții, include utilizarea unui catalizator complex ligand fosfit de rodiiu, așa cum s-a descris mai sus. Desigur că, amestecurile de astfel de catalizatori pot fi utilizate după dorință. Catalizatorul complex fosfit de rodiiu, prezent în mediul de reacție al procedurii de hidroformilare, conform invenției, trebuie să fie numai în cantitatea minimă necesară pentru a se asigura concentrația de rodiiu prevăzută, care se dorește a se utiliza și care asigură baza pentru cel puțin o cantitate catalitică de rodiiu necesară pentru a cataliza procedeul de hidroformilare, așa cum s-a descris, de exemplu în brevetele menționate mai sus. 560

În general, concentrațiile de rodiiu sunt de ordinul a aproximativ 10 părți pe milion până la aproximativ 1000 părți pe milion, calculate ca rodiiu liber. În mediul de reacție de hidroformilare, aceste concentrații vor fi suficiente pentru majoritatea procedurilor, deoarece se preferă în general să se utilizeze de la aproximativ 10 la aproximativ 500 părți pe milion de rodiiu și mult mai preferabil de la 25 la 350 părți pe milion de rodiiu. 570

În plus, complexul ligand de fosfit-rodiiu utilizat drept catalizator în procedeul reacției de hidroformilare, preferat în prezenta descriere de invenție, poate fi utilizat cu ligandul fosfit liber (de exemplu un ligand care nu este complexat cu metalul rodiiu). Ligandul fosfit liber poate corespunde la oricare dintre liganzii fosfiți de mai sus și discutați ca fiind utilizați în procedeul conform prezentei invenții. Atunci când sunt 580 585

utilizați acești compuși, se preferă ca liganzi fosfiți liberi să fie asemănători cu catalizatorul complex fosfit-rodium, utilizat în proces.

Cu toate acestea, astfel de liganzi sunt necesari să fie aceiași în orice procedeu dat. Mai mult decât atât, deoarece nu va fi absolut necesar ca procedeul de hidroformilare să fie efectuat în prezența oricărui ligand liber, este preferabilă prezența a cel puțin unei cantități oarecare de ligand fosfit liber în mediul de reacție de hidroformilare. Astfel, procedeul de hidroformilare conform prezentei invenții poate fi efectuat în absența sau în prezența oricărei cantități de ligand fosfit liber, de exemplu peste 100 moli sau mai mult, per mol de metal rodium în mediul de reacție de hidroformilare. De preferință, procedeul conform prezentei invenții este efectuat în prezența a aproximativ 1 până la aproximativ 30 moli de ligand fosfit și mult mai preferabil, de la aproximativ 1 până la aproximativ 4 moli de ligand fosfit per mol de metal rodium prezent în mediul de reacție; aceste cantități de ligand fosfit reprezintă suma ambelor cantități de ligand fosfit care este legat (complex) la metalul rodium prezent și la cantitatea de ligand fosfit liber (necomplexat), prezent. Desigur, dacă se dorește, efectuarea reacției cu adăugarea de ligand fosfit adițional, poate fi suplimentată la mediul de reacție în procedeul de hidroformilare în orice timp și de orice manieră corespunzătoare, pentru a se menține un nivel predeterminat de ligand liber în mediul de reacție.

Procedeul de hidroformilare, cuprins în prezenta descriere de invenție, se realizează în prezența unui solvent organic pentru complexul catalitic conținând fosfit-rodium și a ligandului fosfit liber care ar putea fi prezentat în mediul de reacție. Orice solvent convenabil care nu influențează negativ procedeul de hidroformilare menționat, poate fi de asemenea utilizat.

Ca solvenți ilustrativi pentru procedeul de hidroformilare catalizat de rodium, se includ cei descriși, de exemplu în brevet **US 4 658 651**. Dacă se dorește, se poate utiliza un amestec de unul sau mai mulți solvenți diferiți. Mult mai preferabili, sunt solvenții în care materia primă olefinică, catalizatorul și aditivul cu aciditate slabă, care este utilizat, se pot solubiliza substanțial, în întregime. În general, se preferă ca să se utilizeze compuși alchidici care corespund produselor alchidice care se doresc a fi obținute și/sau produsele secundare de condensare alchidice, lichide cu puncte de fierbere ridicate, utilizate ca solvenți primari, cum ar fi de exemplu produsele secundare de condensare alchidice lichide cu puncte de fierbere ridicate care se produc *in situ* în timpul procedeului de hidroformilare. Într-adevăr, deoarece se poate utiliza orice solvent convenabil la începutul acestui procedeu de hidroformilare continuu, solventul primar va cuprinde eventual în mod normal atât produsele alchidice, cât și produsele secundare condensate alchidice, lichide, cu puncte de fierbere ridicate, datorită naturii acestor procedee continue. Astfel de produse secundare de condensare alchidice pot fi preformate dacă se dorește și utilizate corespunzător. Cantitatea de solvent utilizată nu este critică, privind obiectul prezentei invenții, și necesită numai a fi suficient de mare pentru a asigura mediul de reacție cu o concentrație de rodium specială, care este dorită pentru procedeul dat. În general, cantitatea de solvent poate fi cuprinsă de la aproximativ 5 procente în greutate până la peste aproximativ 95 procente în greutate sau mai mult, față de greutatea totală a mediului de reacție.

În procedeul de hidroformilare, conform prezentei invenții, de preferință, catalizatorul lichid se recirculă. Astfel de procedee de recirculare a catalizatorilor lichizi sunt bine cunoscute, așa cum sunt descrise în brevet **US 4 668 651**; **4 774 361**; **5 102 505** și **5 110 990**. În astfel de procedee de recirculare a catalizatorilor lichizi, de o bicea are loc o îndepărtare continuă a unei porțiuni din produsul de reacție

din mediul lichid, care conține de exemplu produsul aldehidic, catalizatorul complex fosfit de rodii solubilizat, ligandul fosfit liber și solvențul organic, ca și produsele secundare produse *in situ* prin procedeul de hidroformilare, ca de exemplu produsele secundare de condensare aldehidice etc. și materia primă olefinică nereacționată, monoxidul de carbon, și hidrogenul (gaz de sinteză) dizolvat în mediul respectiv, din reaktorul de hidroformilare, la o zonă de distilare, ca de exemplu un vaporizator/ separator în care produsul aldehidic dorit este distilat într-una sau în mai multe faze la o presiune normală, redusă sau ridicată, convenabilă și separat din mediul lichid. Produsul aldehidic dorit, vaporizat sau distilat, astfel separat, poate fi apoi condensat și recuperat în orice manieră convențională, așa cum s-a discutat mai sus. Reziduu lichid nevolatilizat care rămâne, conținând un catalizator complex de fosfit-rodii, solvențul, ligandul bifosfit liber și de obicei o cantitate oarecare de produs aldehidic nedistilat, sunt recirculate înapoi, cu sau fără un alt tratament dacă se dorește, odată cu un oarecare produs secundar și cu reactanții gazoși nevolatilizați, care ar putea fi încă dizolvați în acest reziduu lichid, recirculat în orice manieră convenabilă dorită, în reaktorul de hidroformilare, așa cum s-a descris de exemplu în brevetele menționate mai sus. Mai mult decât atât, gazele de reacție astfel îndepărtate printr-o distilare din vaporizator, pot fi recirculate înapoi în reaktor, dacă se dorește.

Distilarea și separarea produsului aldehidic dorit din catalizatorul complex fosfit-rodii conținând produsul sub formă de soluție, pot avea loc la orice temperatură convenabilă dorită. În general, este recomandat ca o astfel de distilare să aibă loc la temperaturi relativ scăzute, ca de exemplu sub 150°C și mult mai preferabil la o temperatură de ordinul a aproximativ 50 până la aproximativ 130°C. Așadar, în general, este recomandat ca o astfel de distilare a aldehidelor să aibă loc la presiune redusă, de exemplu, presiunea de gaz totală care este substanțial mai mică decât presiunea de gaz totală utilizată în timpul reacției de hidroformilare, când aldehidele cu punct de fierbere scăzut (de exemplu cele cu C₄ până la C₆) sau aldehidele cu punct de fierbere ridicat, sub *vacuum* (de exemplu aldehidele cu C₇ sau mai mult) sunt conținute de asemenea în amestec. De exemplu, o practică comună este cea prin care se supune mediul lichid cu produsul de reacție, îndepărtat din reaktorul de hidroformilare, la o presiune redusă, pentru a se volatiliza o porțiune substanțială din gazele nereacționate, dizolvate în mediul lichid și care se trec apoi cu mediul lichid care conține astfel o concentrație mai mică de gaze de sinteză decât cea prezentă în mediul de reacție de hidroformilare, în zona de distilare, de exemplu în vaporizator/separator, în care produsul aldehidic dorit este distilat. În general, presiunile de distilare se situează de la presiunile de *vacuum* sau mai scăzute, până la presiunea de gaz totală la aproximativ 3,50 kgf/cm² (50 psia), ceea ce este suficientă pentru majoritatea scopurilor propuse.

Prezenta descriere de invenție a fost descrisă mai sus cu referire la reacția de hidroformilare a olefinelor, care este aplicabilă pe scară largă și la alte reacții catalizate de complexii liganzi fosfit-metal de tranziție (diferite de hidroformilarea epoxidică).

În scopul ilustrării, procedeul prezentei invenții este aplicabil la compușii nesaturați de hidrogenare (cum ar fi de exemplu copolimerii dienei conjugate și monomerilor copolimerizați), așa cum s-au descris în brevetele **US 4 464 515** și **4 503 196**; oligomerizarea sau dimerizarea olefinelor are loc conform descrierii din **EP A 365212** și **177999**; sinterizarea produselor optice active, așa cum s-a descris în **US, A 911518** cu completare la 16 iulie 1992; hidrocianizarea butadienei la adiponitril, așa cum s-a descris în **US 4 810 815** și **4 714 773**; decarbonilarea

685 aldehydelor așa cum s-a descris de către F.Abu-Hassanyan, M.E.Goldman, A.S.Goldman, *J.Am.Chem.Soc.* 114(7), 2520 (1992) și R.B.-King, *Synlett* (10), 671 (1991) și hidrosililarea olefinelor, așa cum s-a descris în brevet **US 5 103 033** și în **EP A 459464**. Descrierile brevetelor menționate mai sus, articolele și brevetul cu aplicații referitoare la reactanții speciei și condițiile de reacție sunt incluse în prezenta invenție prin referințe.

690 Invenția de față prezintă avantajul măririi stabilității fosfit liganzilor în procesul de hidroformilare a olefinelor.

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției.

În următoarele exemple, notațiile utilizate au următoarele semnificații:

- 695 - Diepoxid A = 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilat;
 - Ligand A = numele și formula ligandului bisfosfit sunt date mai sus.

Procedeul general de preparare și testare a soluțiilor. ("Procedeul general").

700 Pentru a se furniza soluții comparabile din care o pluralitate de experimente paralele ar putea fi efectuate pentru a ilustra prezenta invenție, soluția de catalizator care conține ligandul fosfit este preparată și divizată în diferite părți alicote. Soluția conține Ligandul A, difenol, rodii dicarboniacetilacetat și *n*-butiraldehidă. Fiecare parte alicotă este tratată în diferite condiții, așa cum este descris în exemplele de la 1 la 7. Aceste condiții se constituie ca un test sever al stabilității liganzilor fosfiți și servesc ca un tot tehnic pentru identificarea epoxizilor utilizați pentru stabilizarea ligandului. Aceste exemple ilustrează că procedeul conform prezentei invenții este eficient în stabilizarea liganzilor fosfiți. Părțile alicote de soluție de catalizator, care conține fosfit ligandul, sunt separate și încărcate în containerele în serie prin care se trece un curent de azot. Soluția din primul container sau unitatea de testare nu conține nici un epoxid și servește drept probă de control pentru a se evalua gradul normal de hidroliză pentru catalizatorul care conține ligandul fosfit nestabilizat. Acizii hidroxi-

705 alchilfosfonici sunt produse secundare, formate în reacția de hidroformilare cu descompunere a ligandului A în soluție și catalizează descompunerea autocatalitică a ligandului A. La soluția din cel de al doilea container sau la unitatea de testare se adaugă acid hidroxi-

710 alchilfosfonic și apă pentru a stimula amorsarea hidrolizei autocatalitice. Gradul și extinderea hidrolizei se determină la sfârșitul perioadei de testare. La părțile alicote care rămân, se adaugă nu numai acidul hidroxi-

715 alchilfosfonic și apa, dar și epoxizi, de asemenea (așa cum s-au identificat în fiecare exemplu) pentru stabilizarea ligandului. Fiecare container în care este încărcată soluția de catalizator, este apoi purificat cu azot și presurizat la aproximativ 4,20 kgf/cm² (60 psia) cu gaz de sinteză

720 (de exemplu compoziția gazoasă cuprinde aproximativ 50 procente de hidrogen și 50 procente monoxid de carbon). Temperatura conținutului din container este menținută la valoarea de aproximativ 110°C și conținutul din acest container este de asemenea menținut la această temperatură o perioadă de 24 h. Analiza cromatografică gazoasă periodică pentru fiecare soluție de reacție este utilizată pentru a determina extinderea

725 hidrolizei ligandului fosfit prin determinarea cantității de ligand care rămâne în soluție.

În exemplele de la 1 la 7 de mai jos, procedeul general descris mai sus este utilizat în acele condiții care sunt condiții de simulare a reacției de hidroformilare, cu excepția faptului că, nu este prezentă nici o olefină și nu se produce nici o reacție de hidroformilare, și de asemenea nu se formează nici un compus aldehydic.

730 **Exemplul 1.** Soluția de reacție de hidroformilare simulată conține 72 părți pe molion în greutate de rodii, 0,6 procente în greutate din ligandul A, aproximativ 84 procente în greutate de butiraldehidă, 8,2 procente în greutate de tetraglină

(tetraetilen glicol dimetil eter) ca solvent, și aproximativ 7,1 procente în greutate de difenol. Cinci părți alicote egale din această soluție sunt încărcate separat în containere purificate cu azot (flacoane de tipul Fisher Porter). Proba A este lăsată neschimbată pentru a servi ca probă de control pentru evaluarea ligandului fosfit cu gradul de hidroliză normal. La fiecare dintre aceste probe (probele B sunt la E), se adaugă 0,1 procente în greutate acid hidroxipentilfosfonic și 0,6 procente în greutate apă, fiecare raportat la greutatea totală a conținutului din containere. Nu se adaugă epoxid în proba B, în timp ce în proba C, se adaugă 5 procente în greutate oxid de ciclohexenă, în proba D, se adaugă 5 procente în greutate oxid de stiren, și în proba E, se adaugă 5 procente în greutate oxid de propilenă. Soluțiile sunt testate așa cum s-a menționat în procedeul general descris mai sus, pentru a simula condițiile reacției de hidroformilare. Deci n-a fost prezent nici un compus olefinic și n-a avut loc nici o reacție de hidroformilare.

Probele de soluție sunt luate periodic pentru determinarea cantității de ligand care rămâne în soluție. Tabelul 1 arată procentajul de ligand inițial care rămâne după 24 h. Rezultatele ilustrate în probele C, D și E arată îmbunătățirile care sunt obținute prin practica prezentei invenții.

Tabelul 1

Proba	Ligandul inițial, procente în greutate rămase
1A	100
1B	0
1C	97
1D	34
1E	39

În exemplele de la 2 la 7 de mai jos, probele de control, similare celor din probele A și B din exemplul 1, sunt preparate și testate, cu rezultate similare cu rezultatele arătate în tabelul 1, pentru probele A și B. Pentru o exprimare concisă, astfel de probe preparate și teste de control sunt omise din descrierea din exemplele de la 2 la 7.

Exemplul 2. Soluțiile reacției de hidroformilare similare, cuprinzând 71 părți pe milion raportat la greutate de rodiiu, ligandul A într-o cantitate suficientă pentru a produce amestecul de reacție având concentrația ligandului de 0,6 procente în greutate și 69 procente în greutate de butiraldehidă, se amestecă cu 0,2 procente în greutate de acid hidroxipentilfosfonic, 0,6 procente apă și oxid ciclohexenă la concentrațiile menționate în tabelul 2. Soluțiile sunt testate așa cum este menționat în procedeul general descris mai sus. Datele din tabelul 2 ilustrează efectul concentrației de epoxid asupra stabilității fosfit ligandului după 24 h.

Tabelul 2

Proba	Concentrație de epoxid (% greutate)	Ligandul inițial rămas (% în greutate)
2C	3,0	100
2D	1,0	81
2E	0,5	11
2F	0,1	0

Exemplul 3. Soluția reacției de hidroformilare simulată este constituită din 75 părți pe milion în greutate de rodiiu, ligandul A într-o cantitate suficientă pentru a produce amestecul de reacție având concentrația ligandului de 0,6 procente în greutate și 70 procente în greutate de butiraldehidă; la porții separate de soluție, au fost adăugate acidul hidroxipentilfosfonic, apă și oxid de ciclohexenă în concentrațiile menționate în tabelul 3. Soluțiile sunt testate așa cum s-a menționat mai sus în procedeul general. Datele din tabelul 3 ilustrează efectul concentrației în epoxid și concentrația de acid asupra stabilității fosfit ligandului după 24 h.

Tabelul 3

Proba	HPPA 1 (% în greutate)	Apă (% greutate)	Concentrație epoxid (% greutate)	Ligand (% greutate)
3C	0,01	7,5	0,2	100+
3D	0,02	7,5	0,2	89
3E	0,005	2,5	0,05	99
3F	0,01	7,5	0,05	94

Nota 1: HPPA reprezintă acidul hidroxipentilfosfonic

Exemplul 4. Soluția reacției de hidroformilare simulată este constituită din 72 părți pe milion în greutate de rodiiu, ligandul A într-o cantitate suficientă pentru a produce amestecul de reacție având concentrația în ligand de 0,6 procente în greutate și 70 procente în greutate de butiraldehidă. Apoi se adaugă la această soluție 0,01 procente în greutate de acid hidroxipentilfosfonic, 2,5 procente în greutate apă și 0,02 procente în greutate de oxid de ciclohexenă. Soluția este testată așa cum s-a menționat în procedeul general descris mai sus. Soluția reține 97 procente în greutate din concentrația ligandului inițial.

Exemplul 5. Soluția reacției de hidroformilare simulată este constituită din 70 părți pe milion în greutate de rodiiu, ligandul A într-o cantitate suficientă pentru producerea amestecului de reacție având concentrația ligandului de 0,6 procente în greutate și 83 procente în greutate de butiraldehidă. La această soluție, se adaugă apoi 0,2 procente în greutate de acid hidroxipentilfosfonic, 0,6 procente în greutate apă și 5 procente în greutate 2,3-epoxinorbornan. Soluția este testată așa cum s-a menționat în procedeul general descris mai sus. Soluția reține 83 procente în greutate din concentrația ligandului inițial.

Exemplul 6. Soluția de reactant de hidroformilare simulată este constituită din 72 părți pe milion în greutate de rodiiu, ligandul A în cantități suficiente pentru a produce amestecurile de reacție, având o concentrație de ligand așa cum este menționat în tabelul 6 și 85 procente în greutate de butiraldehidă. La porții separate de soluție, se adaugă 0,3 procente în greutate acid hidroxipentilfosfonic, 0,7 procente în greutate apă și epoxizi de tipul și de concentrațiile menționate în tabelul 6. Soluțiile sunt testate așa cum s-a menționat în procedeul general descris mai sus. Datele din tabelul 6 ilustrează efectul concentrației de epoxid și identitatea epoxidului privind fosfit ligandul, ca stabilitate după 24 h.

Tabelul 6

Proba	Concentrație ligand inițial (% greutate)	Tip epoxid	Concentrație de epoxid (% greutate)	Ligandul inițial rămas (% greutate)
6C	0,467	C8	5,7	79
6D	0,416	C12	5,7	83
6E	0,307	Cy C12	5,7	44
6F	0,165	C10	5,0	70
6G	0,160	C16	5,0	88
6H	0,140	C18	5,0	89

Epoxizii s-au notat astfel:

- C8 = 1,2-octen oxidul
- C12 = 1,2-dodecen oxidul
- Cy C12 = 1,2-ciclododecen oxidul
- C10 = 1,2-decen oxidul
- C16 = 1,2-hexadecen oxidul
- C18 = 1,2-octadecen oxidul

Exemplul 7. Soluțiile de reactanți de hidroformilare, simulate, sunt constituite din rodii în concentrațiile menționate în tabelul 7, ligandul A în cantități suficiente pentru a se produce amestecurile de reacție având concentrațiile de ligand menționate în tabelul 7 și solvenții în cantitățile menționate în tabelul 7. La aceste soluții, se adaugă apoi 0,3 procente în greutate de acid hidroxipentilfosfonic, 1,5 procente în greutate apă și 3,0 procente în greutate oxid de ciclohexenă. Soluțiile sunt testate conform mențiunilor din procedeul general descris mai sus. Datele din tabelul 7 ilustrează efectul diferențelor în soluție a compoziției privind stabilizarea fosfit ligandului după 24 h.

Tabelul 7

Proba	Rh ppm greutate	Concentrație ligand inițial (% greutate)	Solvent tipul*	Concentrație solvent (% greutate)	Concentrație ligand final (% greutate)	Ligand inițial rămas** (% greutate)
7C	762	7,1	Tol	88	7,7	117
7D	0	7,8	Tol	88	8,3	106
7E	74	0,64	TG	89	0,64	109
7F	750	6,4	Tol	88	6,0	94
7G	74	2,9	THF	89	3,0	103

* Solvenții s-au notat astfel:

Tol: Toluene; TG: Tetraglimă; THF: tetrahidrofuran

** indică ligandul separat de cei cu procente mai mari de 100 care reflectă erori experimentale. În fiecare probă, deci, se va stabili rezonabil că în esență, toți liganzii inițiali sunt preparați după 24 h.

Exemplul 8. Soluțiile de reactanți, care conțin 250 părți pe milion în greutate de rodii și ligandul A la o concentrație de 2,5 procente în greutate, sunt utilizate pen-

tru catalizarea reacției de hidroformilare a propilenei într-un aparat de testare continuă în unități de testare continuă. Fiecare unitate de testare continuă cuprinde un flacon de 85 g sub presiune, care este inserat într-o baie de ulei cu un geam de sticlă (pentru vizibilitate). Cataliza omogenă este lăsată să se desfășoare în fiecare unitate de testare până ce gradul de hidroformilare a crescut la un nivel stabilizat.

Soluția de catalizator (20 g) este introdusă în flacon, cu ajutorul unei seringi, după ce flaconul a fost purificat cu un curent de azot. Flaconul este apoi închis și din nou purificat cu un curent de azot. Baia de ulei este încălzită la temperatura de reacție de hidroformilare dorită (100°C).

Reacția de hidroformilare este condusă în flacoane la aproximativ 3,15 kgf/cm² (45 psia) presiuni parțiale de hidrogen și monoxid de carbon și propilenă respectiv la 0,7 kgf/cm² (10 psia). Curgerea masei gazoase în flacoane (azot, monoxid de carbon, hidrogen și olefine) este controlată individual cu dispozitive de măsurare a masei fluide și masa gazoasă este dispersată într-o soluție de catalizator cu ajutorul unor dispozitive de barbotare, fritate. Gradul de hidroformilare devine mai stabil în aproximativ o săptămână.

Unul dintre flacoane servește ca probă de control (proba 8 A). La fiecare din celelalte flacoane (probele 8 B până la 8 E), se adaugă 0,005 părți în greutate de acid hidroxipentilfosfonic și 0,05 părți în greutate de apă pentru simularea formării de acid. Două din aceste flacoane (probele 8 B și 8 D) nu sunt tratate cu epoxid și hidroformilarea este lăsată să se desfășoare până ce ligandul suferă o degradare autocatalitică complet esențială. Două din celelalte flacoane tratate cu acid și cu apă (probele 8 C și 8 E) sunt încărcate în continuare cu 0,015 g de oxid de ciclohexenă și respectiv cu 0,3 g de dodecen oxid.

Datele din tabelul 8 ilustrează eficacitatea tratamentului epoxidic în conformitate cu procedeul conform prezentei invenții. Proba netratată 8 A arată în esență că nu există nici o scădere în raportul (R) al gradului de hidroformilare față de presiunea parțială de propilenă, după o perioadă de 8 zile. Testarea probei 8 A este condusă fără adăugare de acid, epoxid sau apă. Rezultatele cu proba 8 A arată că este necesar să se introducă acidul hidroxialchilfosfonic și apă, pentru a introduce degradarea autocatalitică în perioade scurte de timp, cuprinse în testele din acest exemplu. Proba 8 C (sunt adăugate acidul, apa și oxidul de ciclohexenă) arată lipsa vreunei scăderi în valoarea lui R și proba 8 E (acid, apă dodecen oxid adăugat) arată creșterea lui R după 5 zile. Ambele probe la care nu s-a adăugat epoxid, dar la care s-a adăugat atât acid cât și apă (de exemplu probele 8 B și 8 D) suferă o pierdere esențială completă de activitate catalitică, așa cum s-a indicat prin valorile lui R la valoarea zero, după numai 5 zile.

Tabelul 8

Proba	R inițial	R final	Durata evaluării (zile)
8A	0,4	0,4	8
8B	0,4	0,0	5
8C	0,4	0,4	8
8D	0,46	0,02	5
8E	0,46	0,56	5

Exemplele 9 și 10 de mai jos indică faptul că pentru actualul acid fosfonic hidroxi-alcan "agentul de chelatizare" în timpul reacției de hidroformilare în conformitate cu procedeul de hidroformilare din prezenta invenție, este epoxidul și nu aldehida formată în reacția de hidroformilare. Formarea de dioxolani prin reacția produsului de degradare a acidului fosfonic și aldehida, poate avea loc așa cum sunt prezentate de S.B. Lee, T.Takata, T.Endo, *Chem.Lett.*, (II), 2019 - 22 (1990). Aceste exemple sugerează că, "chelatarea" acestor acizi (de exemplu acidul 1-hidroxi-alcan fosfonic) cu epoxid este catalizată de unii componenți din mediul de reacție de hidroformilare, deoarece reacția acidului 1-hidroxi-butil fosfonic cu epoxidul nu se produce prin simpla contactare a acidului fosfonic cu epoxidul în mediul de aldehydă. 905 910

Exemplul 9. Un flacon cu fund rotund de 200 ml capacitate, prevăzut cu un agitator magnetic, este încărcat cu o soluție de 0,86 g de acid 1-hidroxi-amilfosfonic, 1,97 g de 1,2-epoxidodecan și 51 g de *n*-valeraldehydă. Nici un compus nou de fosfor nu este detectat prin analiza spectroscopică de rezonanță magnetică nucleară 31 NMR după agitare timp de două săptămâni la temperatura camerei. După încă o săptămână la temperatura camerei, nu există nici o reacție aparentă între acidul 1-hidroxi-amilfosfonic și 1,2-epoxidodecan, așa cum a rezultat din analiza spectroscopică de rezonanță magnetică nucleară 31 NMR. Amestecul de reacție este apoi spălat de trei ori cu o soluție de bicarbonat de sodiu 5%. Extractul nu conține nici un component de fosfor evidențiat prin analiza spectroscopică de rezonanță magnetică nucleară 31 NMR. Extractul este spălat odată cu apa distilată, uscat pe sulfat de magneziu anhidru și stripat în evaporatorul rotativ, pentru a se obține astfel un ulei incolor în greutate de 10,1 g. Un component major al acestei soluții cu punctul de fierbere ridicat, așa cum s-a determinat prin spectroscopia de masă gazoasă cromatografică, este 2-*n*-amil-4-*n*-decil-1,3-dioxolan. Aceste rezultate indică faptul că nu apare nici o reacție a acidului 1-hidroxi-amilfosfonic cu compusul 1,2-epoxidodecan în condițiile în care 1,2-epoxidodecanul reacționează cu *n*-valeraldehydă, pentru a forma 2-*n*-butil-4-*n*-decil-1,3-dioxolan. 915 920 925 930

Exemplul 10. Un vas de reacție de sticlă sub presiune, de tipul Fisher Porter RM, este încărcat cu 20 ml soluție de catalizator conținând 0,25 părți de rodiiu (dicarbonil-1,3-pentandionatul de rodiiu), 2,5 părți de ligand A, 2 părți de 2,2'-difenol și 95, 475 părți de tetraglimă. Propilena, monoxidul de carbon și hidrogenul sunt trecute prin soluția de catalizator pentru a menține o valoare medie a presiunilor parțiale de 0,22 (3,1), 3,08 (44) și respectiv 3,08 kgf/cm² (44 psia). Azotul este încărcat în reactor pentru a se menține presiunea totală a reactorului la 11,55 kgf/cm² (156 psia). După o operare timp de 48 h, se adaugă în acest reactor 1 ml de soluție de tetraglimă conținând 0,5 părți de acid 1-hidroxi-butil-fosfonic și 5 părți apă și apoi 1,3 ml de soluție *n*-butiraldehydă conținând 0,64 g de 2-*n*-butil-4-*n*-decil-1,3-dioxolan. Nu se produce nici o reacție de hidroliză după operare timp de 48 h, așa cum s-a determinat prin analiza spectroscopică de rezonanță magnetică nucleară 31pNMR. Se adaugă apoi porțiuni adiționale de acid 1-hidroxi-butilfosfonic și dioxolan, în cantități echivalente cu cele adăugate inițial. După o operare de încă 24 h, reactorul este monitorizat prin analiza spectroscopică de rezonanță magnetică nucleară 31 pNMR. Aproximativ 52% de ligand a fost convertit în produse de hidroliză. Aceste rezultate arată ineficiența 2-*n*-amil-4-*n*-decil-1,3-dioxolanului în hidroliza ligandului A în timpul reacției de hidroformilare, catalizată de acidul hidroxi-butilfosfonic, hidroliză care este astfel oprită. 935 940 945 950

Exemplul 11. Acest exemplu ilustrează utilizarea 1,2-epoxidodecanului pentru oprirea hidrolizei autocatalitică a Ligandului A. Un reactor de sticlă este încărcat cu

20 ml de soluție de catalizator având aceeași compoziție ca soluția utilizată în exemplul 10 de mai sus. Se aduc în soluție propilena, monoxidul de carbon și hidrogenul. Valorile medii de propilenă, monoxid de carbon și hidrogen la presiuni parțiale sunt de 0,28 (4,0), 3,22 (46) și respectiv 3,22 kgf/cm² (46 psia).

Se adaugă în reactor azot pentru menținerea unei presiuni totale în reactor de 11,55 kgf/cm² (165 psia). După un timp de 48 h, se adaugă o soluție de acid 1-hidroxibutilfosfonic în tetraglimă apoasă și apoi o soluție de 1,2-epoxidodecan în *n*-butiraldehidă, în vasul reactor. După un timp de operare de încă 24 h, se repetă aditia de acid și de epoxid. După un alt timp de 24 h, soluția analizată prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară 31 pNMR arată că ligandul este aproximativ 16% hidrolizat.

Exemplul 12. Un amestec de materii prime, de olefine (butenă-1 și butenă-2 [*cis*- și *trans*-]) este hidroformilat timp de 124 zile, după cum urmează: se utilizează un sistem reactor pentru recircularea lichidelor care conțin două vase de reacție de 2,8 l capacitate, din oțel inoxidabil, prevăzute cu sistem de agitare (reactorul 1 și reactorul 2) conectate în serie. Fiecare reactor are un agitator vertical montat și un dispozitiv de barbotare tubular circular lângă partea inferioară pentru alimentarea olefinelor și/sau a gazului de sinteză în sistemul reactor. Dispozitivul de barbotare conține o pluralitate de orificii de o mărime suficientă pentru a asigura gazul dorit în debit, corespunzător în mase de lichid. Fiecare reactor conține o masă uleioasă de silicon care menține conținutul din reactor la o temperatură superioară temperaturii de reacție și fiecare reactor conține spirale de răcire interne pentru controlul temperaturii de reacție. Reactoarele 1 și 2 sunt conectate la o linie de transfer a gazelor nereacționate de la reactorul 1 la reactorul 2, apoi sunt conectate la o linie astfel ca o porțiune din soluția de reacție lichidă care conține produsul aldehydic și catalizatorul din reactorul 1 să se poată pompa în reactorul 2. Apoi olefina nereacționată din reactorul 1 este hidrolizată în continuare în reactorul 2.

Fiecare reactor conține așadar un dispozitiv de control al nivelului de lichid pneumatic, pentru control automat la nivelele de lichid din reactor. Reactorul 1 conține în continuare o linie pentru introducerea olefinelor, monoxidului de carbon și hidrogenului în dispozitivul de barbotare, efectuând adăugarea de monoxid de carbon și hidrogen în reactorul 2 printr-o linie de transfer și astfel gazele nereacționate sunt aduse din reactorul 1 la reactorul 2. Reactorul 2 conține un ventil pentru evacuarea gazelor rămase nereacționate. O linie de la partea inferioară a reactorului 2 este conectată la partea superioară a vaporizatorului, astfel ca o porțiune din soluția de reacție lichidă să poată fi pompată din reactorul 2 la vaporizator. Aldehida evaporată este separată dintre componentele nevolatilizate din amestecul de reacție lichidă în partea separatorului gaz-lichid din evaporator. Soluția rămasă care conține substanțe care nu se volatilizează, este pompată prin linia de recirculare înapoi la reactorul 1. Linia de recirculare conține un dispozitiv de control al nivelului lichid pneumatic. Produsul aldehydic vaporizat este trecut într-un condensator de răcire a apei, lichefiat și colectat într-un recipient de produse. Reacția de hidroformilare este condusă prin încărcarea reactorului 1 cu un litru de soluție de catalizator cuprinzând dicarbonilacetilacetonat de rodiiu (aproximativ 125 părți de milion de rodiiu), aproximativ 0,75% ligand A (aproximativ 7,4 echivalenți moli de ligand A per rodiiu), 3,75% de 2,2'-difenol și ca solvent aproximativ 10% tetraetilenglicol dimetil eter și aproximativ 85,5% aldehydă C₅ (*n*-valeraldehydă) și 2 -metilbutiraldehydă în raport de aproximativ 30:1. Reactorul 2 este încărcat cu aceleași cantități din aceeași soluție. Vasele de reacție sunt apoi purificate cu azot pentru îndepărtarea oxigenului prezent. Apoi ambele vase de reacție

sunt aduse la o presiune de aproximativ 7 kgf/cm² (100 psia) a azotului și aceste vase de reacție sunt încălzite până la temperaturile de reacție arătate în tabelul 9. Debitele controlate de hidrogen, monoxid de carbon și amestecuri de butene [1-butena și butena-2 (*cis*- și *trans*-)] purificate sunt conduse prin dispozitivul de barbotare la partea inferioară a vasului de reacție 1 și se crește presiunea vasului de reacție până la valoarea presiunii de operare dată în tabelul 9.

Când nivelul lichidului din reactorul 1 începe să crească ca rezultat al formării produsului lichid, o porțiune din soluția de reacție lichidă este pompată din reactorul 1 în reactorul 2, printr-o linie la partea superioară a reactorului 2 într-un grad suficient pentru a se menține constant nivelul lichidului din reactorul 1. Presiunea din reactorul 2 este crescută până la valoarea presiunii de operare dată în tabelul 9. Gazul evaporat din reactorul 2 este colectat și măsurat. Debitul controlat al gazului de sinteză format (CO și H₂) este adus la reactorul 2 în vederea menținerii presiunilor parțiale dorite în reactorul 2. Presiunile de operare menționate mai sus și temperaturile de reacție sunt menținute în timpul reacției de hidroformilare. Când nivelul lichidului din reactorul 2 începe să crească ca rezultat al formării produsului aldehydic lichid, o porțiune din amestecul de reacție lichid este pompată în vaporizator/separator într-un grad suficient pentru a se menține un nivel de lichid constant în reactorul 2. Produsul aldehydic brut este separat la temperatura de 109°C și la 1,73 kgf/cm² (24,7 psia) din soluția de reacție lichidă, condensată și colectată într-un vas de colectare pentru produs. Amestecul de reacție lichid care conține catalizatorul nevolatilizat și care a rămas în reactorul 2 este recirculat înapoi în reactorul 1. La fiecare a treia zi, după o perioadă de operare de 124 de zile, se introduc 2 ml de 1,2-epoxidodecan în fiecare din reactoarele 1 și 2 cu ajutorul unei valve fixate printr-un perete despărțitor la partea inferioară a fiecărui reactor, pentru a se obține o concentrație de epoxid după fiecare adădire, de aproximativ 0, 2% în fiecare reactor.

Reacția de hidroformilare a masei de amestec de butene este continuată timp de 124 zile. Condițiile reacției de hidroformilare, de asemenea cantitatea de aldehide C₅ obținută (în termeni de gram moli per litru per oră) și cantitate de aldehide ramificate (*n*-valeraldehydă până la 2-metilbutiraldehydă), sunt cele menționate în tabelul 9. Activitatea catalizatorului este constantă după 124 de zile de operare a procedurii conform tabelului 9. Această activitate constantă arată că degradarea excesivă a ligandului nu se produce în timpul funcționării reactorului și desfășurării reacției de hidroformilare.

Tabelul 9

Ziua de operare	2	21	41	81	124
Reactorul 1					
·C	85	85	85	85	85
H ₂ , kgf/cm ²	5,59	6,19	5,82	6,87	6,93
CO, kgf/cm ²	6,36	6,41	6,19	5,71	6,24
1-C ₄ H ₈ , kgf/cm ²	0,45	0,73	1,04	0,53	0,38
2-C ₄ H ₈ , kgf/cm ²	2,96	1,93	2,46	2,62	2,58*
Reactorul 2					

Tabelul 9 (continuare)

1	2	3	4	5	6
·C	90	95	85	85	85
H ₂ , kgf/cm ²	4,80	5,52	5,22	5,23	6,77
CO, kgf/cm ²	6,11	5,72	5,96	6,11	5,93
1-C ₄ H ₈ , kgf/cm ²	0,06	0,07	0,11	0,08	0,08
2-C ₄ H ₈ , kgf/cm ²	2,23	1,61	2,06	2,12	2,36**
Rezultate					
Aldehida C ₅ g/mol/l/h	1,489	1,706	1,751	1,847	1,832
Raport aldehide lineare/ramificate	32,3	31,2	30,3	35,9	30,0

* Presiunea medie de 1,13 kgf/cm² (16,2 psia) în reactorul 1 datorită izomerului *cis*- și presiunea medie de 1,00 kgf/cm² (14,3 psia) datorită izomerului *trans*- în perioada de funcționare de 124 zile.

** Media de 1,18 kgf/cm² (16,9 psia) din reactorul 2 datorită izomerului *cis* și presiunea medie de 0,083 kgf/cm² (11,9 psia) datorită izomerului *trans*- în perioada de funcționare a reactorului de 124 zile.

Exemplul 13. Urmând procedeul descris în exemplul 12 de mai sus, se utilizează două reactoare în serie pentru butenele amestecate hidroformilate.

Aceleași presiuni parțiale de gaze reactante sunt utilizate și aceleași concentrații de rodii și liganzi sunt utilizate ca în exemplul 12 de mai sus. Această operație diferă de operația din exemplul 12, utilizându-se diepoxidul A în loc de 1,2-epoxidodecan ca aditiv de stabilizare. Gradul de formare a produselor aldehydice C₃ în prima zi de desfășurare a reacției este de 2,11 g/mol/l/h și gradul de formare a produselor aldehydice în cea de a 22-a zi a acestei reacții este de 1,71 g/mol/litru/oră. Nu există nici o evidență semnificativă în ceea ce privește degradarea ligandului în timpul acestei perioade de funcționare a instalației.

Exemplul 14. Se supune reacției de hidroformilare propilena, cu recircularea catalizatorului lichid, timp de 52 zile, utilizându-se un singur vas de reacție. Se utilizează un litru de soluție de catalizator care conține acetilacetonat dicarbonil de rodii (aproximativ 102 părți pe milion de rodii), aproximativ 0,6 procente în greutate de 6,6'[[3,3', 5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)1,1'-difenil-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo(d,f) [1,3,2]-dioxafosfepin ligand [Ligand A] (aproximativ 7,2 moli echivalenți din ligandul A pe mol echivalent de rodii) și ca solvent, aproximativ 12 procente în greutate de tetraetilenglicol dimetil eter (tetraglimă) și aproximativ 85,4 procente în greutate de aldehydă C₄n-butiraldehydă și *izo*-butiraldehydă într-un raport de aproximativ 25-30:1). Se adaugă de asemenea apă, la sistemul de reacție, într-o proporție de aproximativ 1000 părți pe milion în greutate față de greutatea gazului de sinteză (CO + H₂) sub formă de gaz de sinteză saturat cu apă, prin barbotarea celui de al treilea gaz de sinteză utilizat în rezervorul cu apă înainte de adăugarea acesteia în reactor. Concentrația apei în soluția de reacție a reactorului este în medie de aproximativ 0,2 procente în greutate; deci, deviația standard este mai mare decât normal. Experiențele similare efectuate ulterior conțin o concentrație de apă de aproximativ 0,2 procente în greutate. O cantitate egală la un volum de 0,07 procente de 1,2-epoxidodecan se adaugă de trei ori pe săptămână pentru stabilizarea ligandului. Nu se adaugă nici un

RO 111194B1

aditiv la amestecul de reacție.

Hidroformilarea masei de propilenă este continuată timp de 52 de zile. Condițiile reacției de hidroformilare ca și proporția de butiraldehide produse (exprimată în gram moli de produs aldehydic per litru de soluție de catalizator per oră de reacție) și raportul dintre cantitatea de aldehydă lineară față de cea ramificată (*n*-butiraldehydă față de *izo*-butiraldehydă) sunt arătate în tabelul 10.

Tabelul 10

	Medie	Interval	
Zile de operare	52,5	-	1100
Condițiile de operare din reactor			
Presiune, kgf/cm ²	12,30	1,93-7,47	
Temperatura °C	85,0	-	
Concentrație rodii ppm greutate	61	47-71	1105
Concentrație ligand % greutate	0,39	0,51-0,29	
Concentrație aldehydă % greutate	85,2	90-80	
Presiune parțială CO, kgf/cm ²	3,74	420-2,10	
Presiune parțială H ₂ , kgf/cm ²	3,73	4,40-1,54	
Presiune parțială C ₃ H ₆ , kgf/cm ²	2,80	3,71-1,54	1110
Condiții de operare în vaporizator			
Temperatura °C	104,5	100-125	
Presiunea, kgf/cm ²	1,65	1,80-1,55	
Raport alimentare-evacuare	0,26	0,62-0,15	
Performanță catalitică medie			
Raport aldehyde, gmol/l/h	3,6	4,1-3,1	1115
Raport izomeri (<i>n</i> : <i>izo</i>)	22,7	32-2,7	
Selectivitate propan %	2,3	2,7-1,3	
Selectivitate elemente grele %	0,05		
Raport elemente grele grame/l/oră	0,2		1120

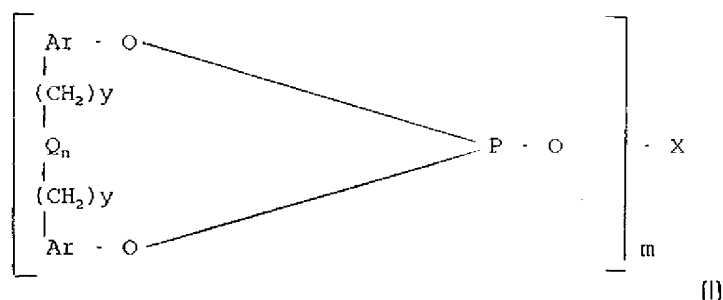
Exemplele de mai sus arată că după opt zile de operare cu toți liganzii liberi, aceștia au fost oxidați datorită unei surse de oxigen necunoscute inadvertente. Pierderile celor trei liganzi reprezintă o coborâre clară a raportului produsului aldehydic izomer și o creștere a activității catalizatorului. Se adaugă ligandul proaspăt pregătit și reacția începe să funcționeze normal, din nou, fără a se evidenția vreo pierdere de rodii. Presiunile parțiale ale gazului de sinteză sunt periodic scăzute, de la 4,20 (60 psi) fiecare, până la 2,10 kgf/cm² (30 psi) pentru controlul răspunsurilor cinetice ale gazelor. Consumul de ligand în timpul funcționării exclude problema de oxidare inițială, acesta fiind de 0,14 g/l/h. Analiza spectroscopică de rezonanță magnetică nucleară NMR a fosforului în soluția de catalizator arată că nu există vreun comportament

neobișnuit privind descompunerea ligandului. Fosfitul ortăvitor nu este evident în spectrele care apar după prima oxidare a ligandului. Temperatura vaporizatorului este menținută la aproximativ 100°C, pentru majoritatea operațiilor și astfel activitatea catalizatorului este stabilizată. Când temperatura din vaporizator este crescută la 115°C, se observă un declin în activitatea catalizatorului, acesta crescând rapid când temperatura din vaporizator crește până la 125°C. Aceste rezultate demonstrează eficacitatea aditiei atât a apei ca aditiv de creștere a activității catalizatorului în procedeul reacției de hidroformilare, cât și a epoxidului pentru stabilizarea ligandului.

Revendicări

1. Procedeu pentru stabilizarea liganzilor fosfiți față de degradarea într-un amestec de reacție omogen, care este altul decât amestecul de reacție de hidroformilare epoxidică, conținând un catalizator de metal de tranziție din grupa a VIII-a și ligandul fosfit. **caracterizat prin aceea că**, în amestecul de reacție, se adaugă o cantitate de 0.001... 5% în greutate față de greutatea amestecului total de epoxid.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, ligandul care se stabilizează în amestecul de reacție, este selectat dintr-o grupare care constă din (i) poli-fosfiți având formula generală structurală I de mai jos:



în care:

(1) Ar reprezintă o grupă aril identică sau diferită;

(2) X reprezintă un radical hidrocarbonat m-valent, selectat dintr-o grupă care constă din alchilen, alchilen-oxi-alchilen, aril și aril-(CH₂)_y - {Q}_n - (CH₂)_y - aril;

(3) fiecare y individual are o valoare de 0 sau 1;

(4) fiecare Q reprezintă individual o grupare bivalentă de legături selectată dintr-un grup care constă din -CR¹R²-, -O-, -S-, -NR³-, -Si, R⁴R⁵-, și -CO-;

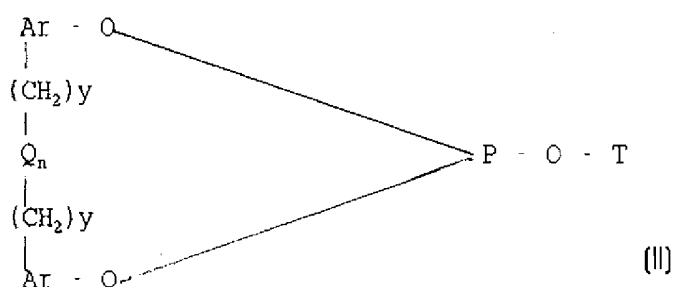
(5) radicalii R¹ și R² fiecare în mod independent reprezintă o grupă selectată dintre un atom de hidrogen, un radical alchil având de la 1 la 12 atomi de carbon, fenil, tolii și anisil;

(6) radicalii R³, R⁴ și R⁵ reprezintă fiecare individual -H sau o grupă alchil;

(7) fiecare n individual are o valoare de la 0 sau 1; și

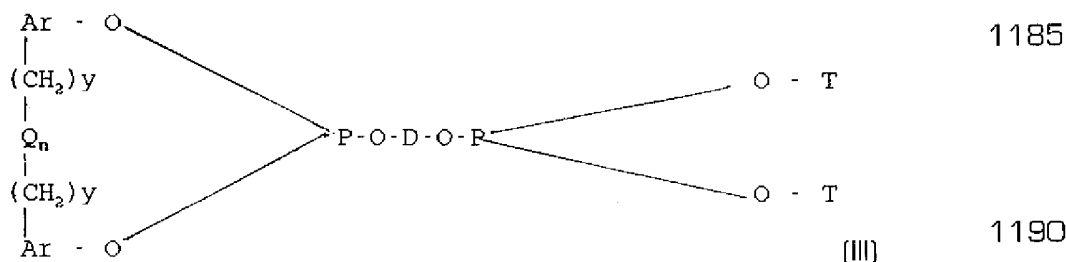
(8) m are o valoare de la 2 la 6;

(ii) diorganofosfiți având formula structurală II următoare:



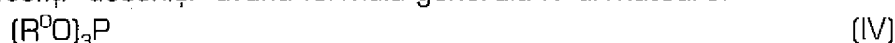
în care T reprezintă o grupă de hidrocarbură monovalentă și în care Ar, Q, n și y sunt definiți ca mai sus; și

(iii) bifosfiți cu terminație deschisă având formula structurală III următoare:



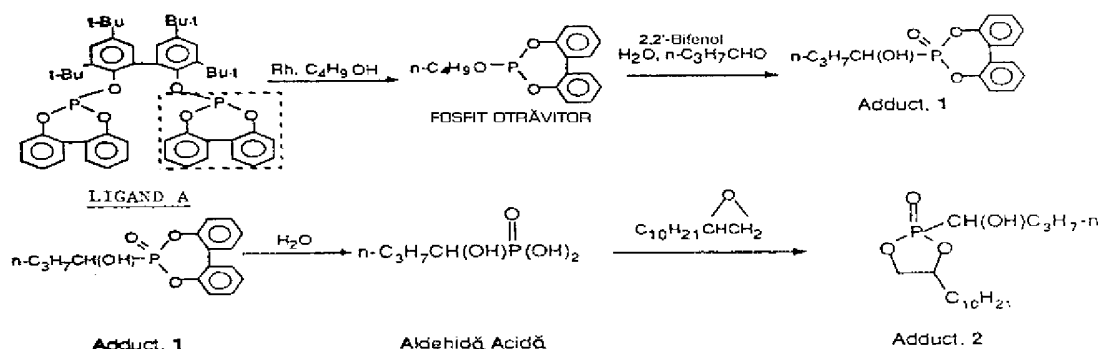
în care D reprezintă o grupă de legătură bivalentă selectată dintre alchilen, alchilen-oxi-alchilen, aril, și aril - $(\text{CH}_2)_y$ - Q_n - $(\text{CH}_2)_y$ - aril și în care Ar, Q, n , y și T sunt definiți ca mai sus și fiecare T poate fi identic sau diferit și

(iv) triorganofosfiți "deschiși" având formula generală IV următoare:



în care R^0 este un radical de hidrocarbură monovalent, nesubstituit sau substituit.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, ligandul care se stabilizează în amestecul de reacție, este selectat dintr-o grupare care constă din compuși având următoarele formule generale:



în care fiecare radical X_1 și X_2 reprezintă individual un radical selectat dintr-o grupă care constă dintr-un atom de hidrogen, un radical metil, etil și n -propil; în care fiecare radical Z^1 și Z^2 reprezintă individual un atom de hidrogen sau un radical substituent care conține de la 1 la 18 atomi de carbon; în care fiecare X reprezintă un radical bivalent selectat dintr-o grupă care constă dintr-un radical alchilen, alchilen-oxi-alchilen, arilen și arilen- $(\text{Q})_n$ -arilen și în care fiecare radical alchilen conține de la 2 la 18 atomi de carbon identici sau diferiți și în care fiecare radical arilenic, individual, conține de la 6 la 18 atomi de carbon și sunt identici sau diferiți; fiecare Q reprezintă individual o grupare de legătură bivalentă $-\text{CR}^5\text{R}^6$ și fiecare radical R^5 și R^6 reprezintă fiecare individual un atom de hidrogen sau un radical metil, și în care fiecare n are individual o valoare 0 sau 1.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul de metal de tranziție din amestecul de reacție este selectat dintr-o grupă care constă din rodiu, cobalt, ruteniu sau amestecul lor.

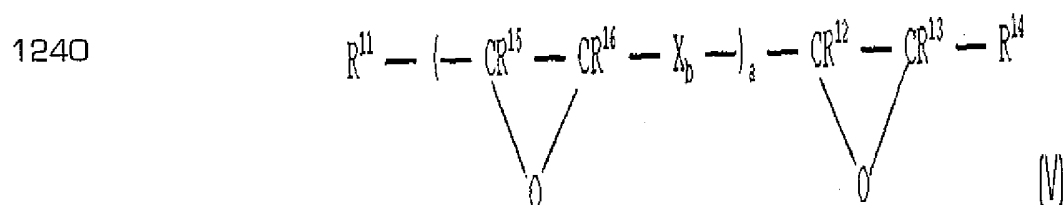
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul de metal de tranziție din amestecul de reacție este rodiul.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, degradarea ligandului fosfit este autocatalitică în absența epoxidului, amestecul de reacție nefiind un amestec de reacție de hidroformilare epoxidică și raportul molar al oricărui acid

1230 în amestecul de reacție față de metalul de tranziție nu este mai mare de 0,05:1.

7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, concentrația epoxidului în amestecul de reacție este cuprinsă între aproximativ 0,01 până la aproximativ 2% în greutate față de greutatea totală a amestecului de reacție, concentrația epoxidului în amestecul de reacție este cuprins de preferință între aproximativ 0,1 și 1,0 procente în greutate față de greutatea totală a amestecului de reacție.

8. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, epoxidul care se adaugă la amestecul de reacție are următoarea formulă generală:

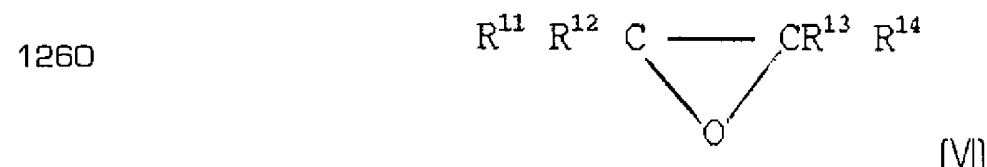


1245 în care (1) a este 0 sau 1; (2) b este 0 sau 1; (3) R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} și R^{16} sunt independent selectați dintr-o grupă care constă din hidrogen, radicali monovalenți de hidrocarburi, ca de exemplu alchil, aril, aralchil, și grupe alcaril având de la 1 la aproximativ 30 atomi de carbon; grupe alchil, aril, aralchil și alcaril substituite având de la 1 la aproximativ 30 atomi de carbon, și grupe în care doi sau mai mulți radicali R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} și R^{16} se leagă între ei pentru a forma o structură ciclică, care are până la aproximativ 30 atomi de carbon și care poate cuprinde o pluralitate de structuri ciclice, cum ar fi de exemplu grupările biciclo-, triciclo-, tetraciclo- și *n*-ciclo;

1250 (4) X este o grupă de legătură bivalentă selectată dintr-o grupare care constă din grupe substituite sau nesubstituite de radicali alchilen, arilen, aralchilen și alcarilen având până la aproximativ 30 atomi de carbon, -O-, -S-, -NR¹⁹-, -SiR²⁰R²¹ și -CO- și în care fiecare radical R^{19} , R^{20} și R^{21} reprezintă individual H, sau grupe alchil.

1255

9. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, epoxidul care se adaugă la amestecul de reacție are următoarea formulă generală:



1265 în care R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} și R^{16} sunt independent selectați dintr-o grupă care constă din hidrogen; radicali de hidrocarburi monovalenți, ca de exemplu alchil, aril, aralchil, și grupele alcaril având de la 1 la aproximativ 30 atomi de carbon; grupe substituite de radical alchil, aril, aralchil și alcaril având de la 1 la aproximativ 30 atomi de carbon; și grupa în care doi sau mai mulți dintre radicalii R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} și R^{16} sunt legați între ei pentru a forma o structură ciclică care conține până la aproximativ 30 atomi de carbon și care poate cuprinde o pluralitate de structuri ciclice, cum ar fi de exemplu grupele biciclo-, triciclo-, tetraciclo- și *n*-ciclo.

1270

10. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, epoxidul care se adaugă la amestecul de reacție este selectat dintr-o grupă care constă din oxidul de ciclohexenă, 2,3-epoxinorbornan; oxidul de 1,2-octenă; oxidul de 1,2-dodecenă; oxidul de 1,2-ciclododecenă; oxidul de 1,2-decenă; oxidul de 1,2-hexadecenă; oxidul de 1,2-octadecenă; oxidul de 1,2-ciclododecenă; 1,2-epoxidodecan; 2,3-epoxibutan și 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexan-carboxilat.

1275 11. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cataliza-

torul de metal de tranziție se utilizează la catalizarea reacției de hidroformilare a compusului olefinic, reacție care constă în aducerea în contact a compusului olefinic 1280 cu monoxidul de carbon și hidrogen, olefina fiind propilenă sau butenă.

Președintele comisiei de examinare: **farm. Pentelescu Elena**

Examinator: **chim. Novac Maria**

