

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 380**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2005 PCT/US2005/025571**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2006 WO06020287**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2005 E 05778978 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **26.03.2025 EP 1776328**

54 Título: **Estabilización de un procedimiento de hidroformilación**

30 Prioridad:

02.08.2004 US 598032 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
28.05.2025

73 Titular/es:

**DOW TECHNOLOGY INVESTMENTS LLC
(100.00%)
2020 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**PETERSON, RONALD, R.;
EISENSCHMID, THOMAS, C.;
BRYANT, DAVID, R. y
MOKHTARZADEH, MORTEZA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por la
Oficina Europea de Patentes

ES 2 671 380 T5

DESCRIPCIÓN

Estabilización de un procedimiento de hidroformilación

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº de serie 60/598.032, presentada el 2 de agosto de 2004.

Antecedentes de la invención

- 10 Esta invención pertenece a un método para estabilizar un procedimiento de hidroformilación contra un cambio o ciclación rápidos, a menudo extremos, de la velocidad de reacción y/o los parámetros del procedimiento, tales como presión total, caudal de purga y temperatura.

- 15 Es bien sabido en la técnica que pueden producirse fácilmente aldehídos haciendo reaccionar un compuesto olefinicamente insaturado con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo, y que los procedimientos preferidos implican una hidroformilación y reciclado continuos de una disolución que contiene un catalizador complejo de un metal del Grupo VIII-ligando de organopolifosfito. El rodio es un metal del Grupo VIII preferido. Tal técnica se ilustra en las patentes de EE.UU. 4.148.830; 4.717.775; y 4.769.498. Los aldehídos producidos por tales procedimientos tienen un amplio intervalo de utilidad, por ejemplo, como compuestos intermedios para hidrogenación a alcoholes alifáticos, para aminación a aminas alifáticas, para oxidación a ácidos alifáticos, y para condensación de aldol para producir plastificantes.

- 25 La técnica reconoce que los aldehídos normales o no ramificados proporcionan generalmente más valor que sus isómeros iso- o ramificados. Adicionalmente, se sabe que la relación de isómero normal a ramificado es función de la presión parcial del monóxido de carbono, y típicamente las presiones parciales de monóxido de carbono más bajas dan productos con relaciones normal a ramificado más altas. Se ha demostrado que los procedimientos catalizados por complejos de rodio-ligando de organopolifosfito dan relaciones de isómero normal a ramificado muy deseables.

- 30 A pesar de los beneficios acompañantes a tales procedimientos de hidroformilación catalizados por complejos de metal-ligando de organofósforo, la estabilización del catalizador y particularmente el ligando de organopolifosfito sigue siendo un problema principal. La pérdida del catalizador o de la actividad catalítica debido a reacciones secundarias indeseables de los caros catalizadores de rodio puede ser perjudicial para la producción del aldehído deseado. Asimismo, la degradación del ligando de organofósforo durante el procedimiento de hidroformilación puede producir compuestos envenenadores (por ejemplo, organomonofosfitos envenenadores), o inhibidores, o subproductos de fósforo ácidos que pueden disminuir la actividad catalítica del catalizador de rodio. Los costes de producción del aldehído producto aumentan cuando la productividad del catalizador disminuye.

- 40 En los procedimientos de hidroformilación, una causa principal de la degradación del ligando de organopolifosfito y la desactivación del catalizador complejo de rodio-ligando de organopolifosfito deriva de la inestabilidad hidrolítica del ligando de organopolifosfito. Todos los organopolifosfitos son susceptibles a hidrólisis en una medida u otra, siendo la velocidad de la hidrólisis dependiente generalmente de la naturaleza estereoquímica del organopolifosfito. En general, cuanto más voluminoso es el entorno estérico alrededor del átomo de fósforo, más lenta puede ser la velocidad de la hidrólisis. Todas las reacciones de hidrólisis tales, sin embargo, producen invariablemente compuestos de fósforo ácidos que catalizan adicionalmente las reacciones de hidrólisis. La hidrólisis de un organofosfito terciario, por ejemplo, produce un diéster de ácido fosfónico, que a su vez es hidrolizable a ácido fosfórico. Otras reacciones secundarias de hidrólisis producen ácidos de aldehído fuertes. De hecho, incluso ligandos de organobisfosfito impedidos estéricamente sumamente deseables, que tienden a ser menos hidrolizables, pueden reaccionar con productos de aldehído para formar organomonofosfitos envenenadores, que no solo son inhibidores catalíticos, sino también mucho más susceptibles a la hidrólisis y a la formación de subproductos de ácidos de aldehído, por ejemplo, ácidos hidroxilalquilfosfónicos, como se muestra en las patentes de EE.UU. 5.288.918 y 5.364.950. La hidrólisis de ligandos de organopolifosfito puede considerarse como autocatalítica, y si se deja sin comprobar, el sistema catalítico de un procedimiento de hidroformilación de reciclado de líquido continuo se hará cada vez más ácido con el tiempo, uniéndose los organomonofosfitos y/o subproductos de fósforo ácidos al metal catalítico en la forma de complejos inhibidores. Como consecuencia, la actividad del catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito disminuye según aumenta la concentración del complejo inhibidor. Por tanto, la acumulación eventual de cantidades inaceptables de tales materiales envenenadores e inhibidores causa la destrucción del ligando de organopolifosfito, haciendo de este modo ineficaz (desactivado) al catalizador de hidroformilación, y que el valioso rodio metal sea susceptible a la pérdida; tal como por precipitación y/o deposición sobre las paredes del reactor.

- 60 La técnica describe, como se muestra en la patente de EE.UU. 5.763.679, que la desactivación de catalizadores complejos de metal-ligando de organofósforo causada por compuestos de fósforo inhibidores o envenenadores puede ser revertida o reducida realizando el procedimiento de hidroformilación en una región de reacción donde la velocidad de la reacción de hidroformilación es de un orden negativo o inverso en el monóxido de carbono. Como se emplea en la presente memoria, una velocidad de reacción de hidroformilación que es de orden

negativo o inverso en el monóxido de carbono se refiere a una región de hidroformilación en donde la velocidad de la reacción de hidroformilación aumenta según la presión parcial del monóxido de carbono disminuye, y en donde la velocidad de la reacción de hidroformilación disminuye según la presión parcial del monóxido de carbono aumenta. En contraste, un procedimiento de hidroformilación que es de orden positivo en el monóxido de carbono se produce cuando la velocidad de reacción de hidroformilación aumenta según la presión parcial del monóxido de carbono aumenta, y cuando la velocidad de reacción de hidroformilación disminuye según la presión parcial del monóxido de carbono disminuye. (Se ilustran en lo sucesivo regiones de orden positivo e inverso de la curva de velocidad). A una presión parcial de monóxido de carbono más alta, en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad, el monóxido de carbono se coordina más eficazmente con, y compite más eficazmente por, el metal del catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo, en comparación con los compuestos de fósforo inhibidores o envenenadores. Por tanto, la concentración de compuestos de fósforo inhibidores o envenenadores libres en el fluido de reacción de hidroformilación es aumentada, de tal modo que los compuestos de fósforo inhibidores o envenenadores pueden ser hidrolizados fácilmente con agua y/o compuestos débilmente ácidos. Los fragmentos de la hidrólisis resultantes pueden ser retirados beneficiosamente del fluido de reacción.

Las presiones parciales de monóxido de carbono más altas en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad proporcionan beneficios deseables adicionales en que las pérdidas de eficacia de olefina debidas a hidrogenación pueden ser reducidas. Las presiones parciales de monóxido de carbono más altas dan tanto una actividad catalítica más alta como pérdidas de eficacia más bajas a alcanos. Además, también pueden reducirse las isomerizaciones de olefinas indeseables.

Operar cerca del pico de la curva de velocidad de la reacción de hidroformilación en la región inversa de la presión parcial del monóxido de carbono puede tener beneficios deseables adicionales en que la relación del isómero normal/ramificado producto puede ser aumentada a la vez que aumenta también la productividad del catalizador y/o la velocidad de la reacción de hidroformilación.

No obstante, la operación del procedimiento de hidroformilación en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad con respecto al monóxido de carbono presenta problemas, que no se ven típicamente en el lado del orden positivo de la curva de velocidad. Más específicamente, cuando el procedimiento de hidroformilación es de orden positivo en el monóxido de carbono, un aumento en la velocidad de reacción consume monóxido de carbono, lo que conduce por consiguiente a una disminución en la presión parcial del monóxido de carbono. La disminución en la presión parcial (o concentración) del monóxido de carbono ralentiza la velocidad de reacción de tal modo que la temperatura de reacción, la presión parcial del monóxido de carbono, la presión parcial del hidrógeno y la presión total pueden ser controladas. Por consiguiente, cuando el procedimiento se opera en orden positivo en monóxido de carbono, el procedimiento puede ser controlado fácilmente; pero, como se apuntó anteriormente, se observa una actividad del catalizador constantemente descendente, debido a una acumulación de subproductos de fósforo inhibidores y envenenadores y complejos metal-ligando de los mismos. En contraste, cuando el procedimiento es de orden negativo en monóxido de carbono, un aumento en la velocidad de reacción consume monóxido de carbono; pero la presión parcial más baja resultante del monóxido de carbono aumenta adicionalmente la velocidad de la reacción de hidroformilación. Además, el aumento en la velocidad de reacción será potenciado adicionalmente como resultado del calor de reacción, porque las hidroformilaciones son exotérmicas. En un procedimiento discontinuo, se desarrolla un bucle de retroalimentación que puede dar como resultado un consumo esencialmente rápido y completo del reaccionante limitante y la terminación del procedimiento de hidroformilación. Durante una operación continua en condiciones de orden negativo, la velocidad de la reacción de hidroformilación tiende a ciclar, como también la presión total, el flujo de purga, y/o la temperatura. Como se emplea en la presente memoria, "ciclación" se refiere a cambios periódicos y a menudo extremos en los parámetros del procedimiento (por ejemplo, velocidad de reacción, presiones parciales y/o totales, flujo de purga y/o temperatura). La ciclación interrumpe desventajosamente una operación estacionaria. Por tanto, cuando se opera en la región de orden negativo de la curva de velocidad, aunque los efectos perjudiciales de los subproductos de fósforo inhibidores pueden ser revertidos o reducidos, el procedimiento de hidroformilación en sí se hace más difícil de estabilizar y controlar. Además, la operación en condiciones de orden negativo necesita generalmente una operación a presiones parciales de monóxido de carbono altas, muy lejos del pico de la curva Velocidad de Hidroformilación frente a Presión Parcial de Monóxido de Carbono. Desventajosamente, una operación más lejos del pico en la región que es de orden negativo en monóxido de carbono produce una relación de isómero normal a ramificado más baja del aldehído producto.

La patente de EE.UU. 5.763.679 describe un método para controlar la ciclación y mantener una velocidad de reacción y parámetros de procedimiento estacionarios mientras se opera en orden negativo en monóxido de carbono. El método descrito requiere controlar el diferencial entre la temperatura de un efluente de un producto de reacción y una temperatura del refrigerante del intercambiador de calor a menos que aproximadamente 25°C. Desventajosamente, este método de la técnica anterior requiere intercambiadores de calor grandes y costosos. También, debido a la gran carga térmica del fluido de reacción, la constante de tiempo para la recuperación desde una desviación de temperatura repentina puede ser inaceptablemente lenta.

El documento EP-B1-0589463 describe un método para controlar la estabilidad de procedimientos de hidroformilación variando el caudal de un gas de síntesis de alimentación o el caudal de un gas de purga para mantener una presión parcial de monóxido de carbono constante predeterminada en el procedimiento de hidroformilación. La referencia no se pronuncia con respecto a hacer fluctuar la presión parcial del monóxido de carbono y a operar en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad de la hidroformilación con respecto al monóxido de carbono. Desventajosamente, el procedimiento descrito no está adaptado adecuadamente para procedimientos de hidroformilación que emplean ligandos de organofósforo hidrolizables y por lo tanto prefieren la operación en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad.

El documento SU-A1-1527234 describe un método para controlar la estabilidad de procedimientos de hidroformilación variando el caudal del reaccionante olefínico a un flujo de purga constante, a la vez que se opera el procedimiento de hidroformilación en la región positiva de la curva de velocidad con respecto a la olefina. Desventajosamente, el procedimiento descrito no está adaptado adecuadamente para procedimientos de hidroformilación que emplean ligandos de organofósforo hidrolizables y por lo tanto prefieren la operación en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad.

En vista de lo anterior, sería deseable descubrir un procedimiento de hidroformilación mejorado que controle fácilmente cambios y/o ciclación repentinos de parámetros del procedimiento y proporcione estabilidad al procedimiento a la vez operar en condiciones en donde la velocidad de la reacción de hidroformilación sea de orden negativo o inverso en el monóxido de carbono. Deseablemente, tal procedimiento mejorado debe eliminar la necesidad de intercambiadores de calor grandes y costosos, y debe proporcionar una respuesta rápida a las desviaciones del control del procedimiento. Deseablemente, tal procedimiento mejorado debe potenciar también el tiempo de vida del catalizador minimizando los efectos perjudiciales de subproductos de fósforo inhibidores o envenenadores. Además, tal procedimiento mejorado debe proporcionar deseablemente una relación de isómero normal a ramificado del producto alta, a la vez de proporcionar simultáneamente una productividad del catalizador y/o una velocidad de la reacción de hidroformilación más altas, un tiempo de vida del catalizador aceptable, una estabilidad del reactor aceptable, y problemas de ciclación mínimos. Un procedimiento que posea todas las propiedades mencionadas anteriormente debe encontrar un atractivo comercial aumentado.

Compendio de la invención

La invención descrita en la presente memoria proporciona un nuevo procedimiento de hidroformilación que comprende hacer reaccionar uno o más reaccionantes, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de una hidroformilación, que comprende un catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo, para producir un fluido producto de reacción que comprende uno o más productos, en donde dicho procedimiento se realiza a una presión parcial de monóxido de carbono tal que la velocidad de reacción aumenta según la presión parcial del monóxido de carbono disminuye y la velocidad de reacción disminuye según la presión parcial del monóxido de carbono aumenta; y en donde se realizan las siguientes etapas de procedimiento para estabilizar la velocidad de reacción, la presión total, el caudal de purga, la temperatura de reacción o una combinación de los mismos, comprendiendo las etapas del procedimiento al menos uno de los siguientes esquemas de control de procedimiento seleccionados de:

Esquema A:

(a1) establecer una presión total diana;

(a2) detectar la presión total, y determinar la diferencia entre la presión total detectada y la presión total diana; y

(a3) en base a la diferencia de presión medida en la etapa (a2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana; y

Esquema B:

(b1) establecer un caudal de purga diana;

(b2) detectar el caudal de purga, y determinar la diferencia entre el caudal de purga detectado y el caudal diana; y

(b3) en base a la diferencia de caudal de purga medida en la etapa (b2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.

En otro aspecto de esta invención, las etapas de procedimiento (a1) a (a3) y las etapas de procedimiento (b1) a (b3) se implementan todas para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana y para

ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.

El término "presión total" se referirá a la presión de gas total del procedimiento. El término "manipular" significará cualquiera o todas de las siguientes palabras que incluyen "variar", "ajustar", "adaptar" o "cambiar".

La invención del nuevo procedimiento de hidroformilación descrito anteriormente en la presente memoria controla eficazmente cambios y/o ciclación repentinos de los parámetros del procedimiento y proporciona estabilidad al procedimiento a la vez que se opera en condiciones en donde la velocidad de la reacción de hidroformilación es de orden negativo o inverso en monóxido de carbono, de tal modo que la velocidad de reacción disminuye según la presión parcial del monóxido de carbono aumenta y la velocidad de reacción aumenta según la presión parcial del monóxido de carbono disminuye. En un nuevo aspecto y en contraste con la técnica anterior, esta invención permite la fluctuación o flotación de la presión parcial del monóxido de carbono arriba y abajo, de tal modo que la velocidad de reacción puede ser ralentizada o acelerada, según se desee, para estabilizar la velocidad de reacción y los parámetros del procedimiento. De manera beneficiosa, el procedimiento de esta invención consigue esta estabilidad de reacción e impide y/o disminuye la ciclación de los parámetros del procedimiento de un modo sencillo y rentable, eliminando la necesidad de grandes y costosos intercambiadores de calor empleados en la técnica anterior. Además, en comparación con la técnica anterior, el procedimiento de esta invención proporciona ventajosamente una recuperación mejorada y más rápida de las desviaciones repentinas y extremas del procedimiento. Con una operación estable en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad, el tiempo de vida del catalizador es aumentado beneficiosamente, minimizando los efectos perjudiciales de subproductos del ligando de fósforo inhibidores o envenenadores. Como ventaja adicional, el procedimiento de esta invención permite una operación en la región de orden inverso a presiones parciales de monóxido de carbono más cercanas al pico de la curva de Velocidad de Hidroformilación frente a Presión Parcial de Monóxido de Carbono (ilustrada en lo sucesivo), lo que proporciona beneficiosamente velocidades de reacción de hidroformilación y/o productividad del catalizador más altas y relaciones de producto normal a ramificado más altas. No existe necesidad de sobrealimentar monóxido de carbono al procedimiento, que se controla cinéticamente. El control cinético, que conduce a velocidades de reacción más altas, es más preferible que los métodos de transferencia de masa de control de procedimiento actuales. Ventajosamente, el procedimiento de esta invención también proporciona una formación de alcanos reducida y una isomerización de olefinas reducida, aumentando ambos rasgos el uso eficaz del reaccionante de olefina. Finalmente, el procedimiento de esta invención proporciona un método para determinar, para cualquier ligando de organopolifosfito seleccionado, el intervalo óptimo de presiones parciales de monóxido de carbono dentro de la región de orden inverso de la curva de velocidad, y proporciona un método para una operación estable dentro de este intervalo.

En otro aspecto, esta invención es un nuevo aparato para estabilizar un procedimiento de hidroformilación, que comprende:

un reactor que comprende un medio para alimentar uno o más reaccionantes; un medio para alimentar un gas de síntesis; opcionalmente, un medio para alimentar una fuente secundaria de monóxido de carbono; un medio para alimentar una disolución de catalizador; un medio para purgar gases de reacción e inertes; un medio para extraer un fluido de reacción; un medio para medir la presión de gas total; y un medio para medir el caudal de purga de gases de reacción e inertes; y en donde el aparato comprende además al menos uno de los siguientes esquemas de diseño seleccionados de:

Diseño A:

(a1) un medio para determinar un diferencial de presión entre una presión de gas total diana y la presión de gas total medida;

(a2) un medio para generar una señal correspondiente al diferencial de presión;

(a3) un medio para recibir la señal de (a2) y para determinar y enviar una señal de salida para manipular el caudal de gas de síntesis y/o la fuente secundaria de monóxido de carbono para ajustar la presión total medida a la presión total diana; y

Diseño B:

(b1) un medio para determinar un diferencial de caudal de purga entre un caudal de purga diana y el caudal de purga medido;

(b2) un medio para generar una señal correspondiente al diferencial del caudal de purga;

(b3) un medio para recibir la señal de (b2) y para determinar y enviar una señal de salida para manipular el caudal de gas de síntesis y/o la fuente secundaria de monóxido de carbono para ajustar el caudal de purga medido al caudal de purga diana.

En una realización alternativa, el aparato puede comprender todos los rasgos de diseño (a1) a (a3) y (b1) a (b3).

Dibujos

- 5 La Figura 1 ilustra un gráfico típico de Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Presión Parcial de Monóxido de Carbono para una hidroformilación de una olefina con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador complejo de metal-organopolifosfito.
- 10 La Figura 2 ilustra un gráfico de Presión Total de Reactor frente a Caudal de Alimentación de Gas de Síntesis a caudal de purga constante para una reacción de hidroformilación. Este gráfico ilustra también el método para seleccionar caudales mínimos y máximos de alimentación de monóxido de carbono primario o gas de síntesis de acuerdo con la invención.
- 15 La Figura 3 ilustra un reactor de hidroformilación continuo con controles de flujo de olefina, gas de síntesis y de purga, configurado el reactor para el procedimiento ilustrado en la Figura 2.
- La Figura 4 ilustra un reactor de hidroformilación continuo con controles de flujo de olefina y purga, y de acuerdo con la invención, controles de flujo de alimentación de gas de síntesis primario y secundario para controlar la presión total del reactor.
- 20 La Figura 5 ilustra un gráfico de Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 4.
- 25 La Figura 6 ilustra un gráfico de Presiones Parciales frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 4.
- La Figura 7 ilustra un reactor de hidroformilación continuo convencional con controles de flujo de alimentación de olefina y gas de síntesis, y para fines comparativos frente al reactor de la Figura 4, control de la presión total del reactor en la línea de flujo de purga.
- 30 La Figura 8 ilustra un gráfico de Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 7.
- 35 La Figura 9 ilustra un gráfico de Caudal de Purga frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 7.
- La Figura 10 ilustra un gráfico de Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Caudal de Alimentación de Gas de Síntesis para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 7.
- 40 La Figura 11 ilustra un gráfico de Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor reconfigurado como en la Figura 4 de acuerdo con la invención.
- La Figura 12 ilustra un gráfico de Presiones Parciales frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor reconfigurado como en la Figura 4 de acuerdo con la invención.
- 45 La Figura 13 ilustra un reactor de hidroformilación continuo con controles de flujo de alimentación de olefina y gas de síntesis, control de flujo de purga y control de la presión total de acuerdo con la invención a través de una línea de alimentación de monóxido de carbono secundaria.
- 50 La Figura 14 ilustra un gráfico de Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 13.
- La Figura 15 ilustra un gráfico de Presiones Parciales frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 13.
- 55 La Figura 16 ilustra un reactor de hidroformilación continuo con controles de flujo de alimentación de olefina, monóxido de carbono y gas de síntesis, y para fines comparativos frente al reactor de la Figura 13, control de la presión total a través de un sensor de la línea de purga y válvula de control de la presión.
- 60 La Figura 17 ilustra un gráfico de Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 16.
- 65 La Figura 18 ilustra un gráfico de Presiones Parciales frente a Tiempo de Ejecución para una ejecución de hidroformilación en un reactor configurado como en la Figura 16.

La Figura 19 ilustra un reactor de hidroformilación continuo con controles de flujo de alimentación de gas de síntesis, y de acuerdo con la invención, control total de la presión mediante un regulador de presión trasero en la línea de purga y control de flujo de alimentación de gas de síntesis secundario para controlar el caudal de purga del reactor.

La Figura 20 ilustra un gráfico de Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Presión Parcial de Monóxido de Carbono para la hidroformilación real de propileno con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito específico.

Descripción detallada de la invención

La invención descrita en la presente memoria pertenece a un nuevo y mejorado procedimiento de hidroformilación, que proporciona los beneficios de la operación en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad de hidroformilación con respecto al monóxido de carbono, a la vez de reducir cambios repentinos, ciclación y otra inestabilidad en los parámetros del procedimiento, tales como velocidad de reacción, presión total, caudal de purga y temperatura de reacción. Un aspecto importante de esta nueva y mejorada invención reside en el uso de monóxido de carbono como gas de inactivación de la reacción y fluctuación variable para mantener una presión total diana predeterminada en y/o un caudal de purga diana predeterminado desde el reactor de hidroformilación, como se describe en detalle en lo sucesivo.

Como ilustración del problema a ser resuelto, se hace referencia a la Figura 1, que representa gráficamente la Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a la Presión Parcial de Monóxido de Carbono para una hidroformilación teórica de un compuesto olefínico insaturado en presencia de monóxido de carbono e hidrógeno y un catalizador de hidroformilación de metal-organopolifosfito. La curva con forma de U esencialmente invertida es típica de tales procedimientos, y generalmente abarca dos regiones: (1) una región de orden positivo en donde la velocidad de reacción de hidroformilación aumenta con un aumento en la presión parcial del monóxido de carbono, y en donde la velocidad de reacción de hidroformilación disminuye con una disminución en la presión parcial del monóxido de carbono; y (2) una región de orden negativo en donde la velocidad de reacción de hidroformilación aumenta con una disminución en la presión parcial del monóxido de carbono. Más específicamente, la Figura 1 ilustra que inicialmente la velocidad de reacción aumenta con una presión parcial de CO creciente; pero después de alcanzar un máximo, la velocidad de reacción cae abruptamente con una presión parcial de CO creciente. El abrupto cambio de pendiente positiva a negativa se produce según transita la velocidad de reacción de orden positivo a orden negativo o inverso en el monóxido de carbono. Como se apuntó previamente, el procedimiento de hidroformilación se opera beneficiosamente en la región de orden negativo de la curva de velocidad de hidroformilación, si no es así, el catalizador se degrada mediante la formación de subproductos de fósforo inhibidores y envenenadores.

Aunque la operación en la región de orden negativo de la curva de velocidad de hidroformilación ofrece beneficios probados, el control de los parámetros de operación en esta región de la curva de velocidad es considerablemente más difícil y problemático, hasta un punto en que la obtención de velocidades de reacción en la región de orden negativo de la curva de velocidad, como se muestra en la curva hipotética de la Figura 1, son difíciles de obtener. Para ilustrar las dificultades, se hace referencia a la Figura 2, que representa gráficamente la Presión Total frente al Caudal de Alimentación del Gas de Síntesis a un caudal de purga constante para la hidroformilación de propileno (condiciones de reacción: relación molar $H_2:CO$, 1,04:1; flujo de alimentación de propileno, 304 g/h; 75°C; caudal de purga constante total, 32,67 litros estándar por hora (SLH)). La representación gráfica ilustra una presión total constantemente decreciente desde aproximadamente 1.510 kPa (219 psig) a un flujo de alimentación de gas de síntesis de aproximadamente 85,34 SLH a aproximadamente 448 kPa (65 psig) a un caudal de alimentación de gas de síntesis de 215,77 SLH. Justo apenas más allá de este flujo de alimentación de gas de síntesis, a solo 220,60 SLH, la presión total salta drásticamente y desproporcionadamente a más de 2.551 MPa (370 psig). El abrupto aumento en la presión de reacción indica una abrupta disminución en la velocidad de reacción y aumentos abruptos acompañantes en las presiones parciales del monóxido de carbono y del hidrógeno, y posiblemente también una disminución abrupta en la temperatura de reacción. La pérdida de estabilidad de la reacción se produce en el flujo de alimentación de gas de síntesis, en el cual el procedimiento ha transitado de orden positivo a orden negativo en el monóxido de carbono.

Tales datos presentados anteriormente en la presente memoria ilustran la necesidad de controlar los parámetros del procedimiento, tales como presión total, temperatura, caudal de purga y velocidad de reacción, cuando se opera en la región de la curva de velocidad que es de orden negativo en monóxido de carbono. El problema bosquejado anteriormente en la presente memoria puede ser solucionado de manera sencilla y económica mediante la aplicación de la invención descrita en la presente memoria.

En un aspecto, esta invención proporciona un nuevo y mejorado procedimiento de hidroformilación que comprende hacer reaccionar uno o más reaccionantes, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroformilación para producir un fluido producto de reacción que comprende uno o más productos, en donde dicho procedimiento se realiza a una presión parcial de monóxido de carbono tal que la

velocidad de reacción aumenta según la presión parcial del monóxido de carbono disminuye y la velocidad de reacción disminuye según la presión parcial del monóxido de carbono aumenta; y en donde se realizan las siguientes etapas del procedimiento para estabilizar la velocidad de reacción, la presión total, el caudal de purga, la temperatura de reacción o una combinación de los mismos, comprendiendo las etapas del procedimiento al menos uno de los siguientes esquemas de control de procedimiento seleccionados de:

Esquema A:

(a1) establecer una presión total diana;

(a2) detectar la presión total, y determinar la diferencia entre la presión total detectada y la presión total diana; y

(a3) en base a la diferencia de presión medida en la etapa (a2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana; y

Esquema B:

(b1) establecer un caudal de purga diana;

(b2) detectar el caudal de purga, y determinar la diferencia entre el caudal de purga detectado y el caudal diana; y

(b3) en base a la diferencia de caudal de purga medida en la etapa (b2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.

En un aspecto alternativo de esta invención, las etapas de procedimiento (a1) a (a3) y las etapas de procedimiento (b1) a (b3) se implementan todas para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana y para ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.

El término "presión total" se tomará que significa la presión de la fase gaseosa total del procedimiento, que comprende la suma de las presiones parciales de monóxido de carbono, hidrógeno, olefina, productos de reacción, y cualesquiera gases inertes, subproductos e impurezas en fase gaseosa.

En una realización preferida, esta invención proporciona un nuevo y mejorado procedimiento de hidroformilación que comprende hacer reaccionar uno o más compuestos insaturados olefínicos con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo y opcionalmente ligando de organofósforo libre para producir un fluido producto de reacción que comprende uno o más aldehídos, en donde dicho procedimiento de hidroformilación se realiza a una presión parcial de monóxido de carbono tal que la velocidad de reacción aumenta según la presión parcial del monóxido de carbono disminuye y la velocidad de reacción disminuye según la presión parcial del monóxido de carbono aumenta; y en donde se realizan las siguientes etapas para hacer fluctuar la presión parcial del monóxido de carbono para estabilizar la velocidad de reacción, la presión total, el caudal de purga, la temperatura de reacción o una combinación de los mismos, comprendiendo las etapas del procedimiento al menos uno de los siguientes esquemas de control de procedimiento seleccionados de:

Esquema A:

(a1) establecer una presión total diana;

(a2) detectar la presión total, y determinar la diferencia entre la presión total detectada y la presión total diana; y

(a3) en base a la diferencia de presión medida en la etapa (a2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana; y

Esquema B:

(b1) establecer un caudal de purga diana;

(b2) detectar el caudal de purga, y determinar la diferencia entre el caudal de purga detectado y el caudal diana; y

(b3) en base a la diferencia de caudal de purga medida en la etapa (b2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.

5 En otro aspecto de la realización preferida, las etapas de procedimiento (a1) a (a3) y las etapas de procedimiento (b1) a (b3) se implementan todas para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana y para ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.

10 En una realización más preferida, esta invención proporciona un nuevo y mejorado procedimiento de hidroformilación que comprende hacer reaccionar en una zona de reacción uno o más compuestos insaturados olefínicos con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito y opcionalmente un ligando de organopolifosfito libre para producir un fluido producto de reacción que comprende uno o más aldehídos, y separar en al menos una zona de separación el uno o más aldehídos del catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito y el ligando de organopolifosfito libre
15 opcional, comprendiendo la mejora: realizar el procedimiento de hidroformilación a una presión parcial de monóxido de carbono tal que la velocidad de reacción aumenta según la presión parcial de monóxido de carbono disminuye y la velocidad de reacción disminuye según la presión parcial de monóxido de carbono aumenta; y en donde se realizan las siguientes etapas para hacer fluctuar la presión parcial del monóxido de carbono para estabilizar la velocidad de reacción, la presión total, el caudal de purga, la temperatura de reacción o una combinación de los mismos, comprendiendo las etapas del procedimiento al menos uno de los siguientes esquemas de control de procedimiento seleccionados de:

Esquema A:

25 (a1) establecer una presión total diana;

(a2) detectar la presión total, y determinar la diferencia entre la presión total detectada y la presión total diana; y
30 (a3) en base a la diferencia de presión medida en la etapa (a2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana; y

Esquema B:

35 (b1) establecer un caudal de purga diana;

(b2) detectar el caudal de purga, y determinar la diferencia entre el caudal de purga detectado y el caudal diana; y
40 (b3) en base a la diferencia de caudal de purga medida en la etapa (b2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.

45 En esta realización más preferida, como alternativa, las etapas de procedimiento (a1) a (a3) y las etapas de procedimiento (b1) a (b3) pueden ser implementadas para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana y para ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.

50 En otro aspecto, esta invención es un nuevo aparato para estabilizar un procedimiento de hidroformilación, que comprende:

un reactor que comprende un medio para alimentar uno o más reaccionantes; un medio para alimentar un gas de síntesis; opcionalmente, un medio para alimentar una fuente secundaria de monóxido de carbono; un medio para alimentar una disolución de catalizador; un medio para purgar gases de reacción e inertes; un medio para extraer
55 un fluido de reacción; un medio para medir la presión de gas total; y un medio para medir el caudal de purga de gases de reacción e inertes; comprendiendo el aparato además al menos uno de los siguientes esquemas de diseño seleccionados de:

Diseño A:

60 (a1) un medio para determinar un diferencial de presión entre una presión de gas total diana y la presión de gas total medida;

(a2) un medio para generar una señal correspondiente al diferencial de presión;
65 (a3) un medio para recibir la señal de (a2) y para determinar y enviar una señal de salida para manipular el

caudal de gas de síntesis y/o la fuente secundaria de monóxido de carbono para ajustar la presión total medida a la presión total diana; y

Diseño B:

(b1) un medio para determinar un diferencial de caudal de purga entre un caudal de purga diana y el caudal de purga medido;

(b2) un medio para generar una señal correspondiente al diferencial del caudal de purga;

(b3) un medio para recibir la señal de (b2) y para determinar y enviar una señal de salida para manipular el caudal de gas de síntesis y/o la fuente secundaria de monóxido de carbono para ajustar el caudal de purga medido al caudal de purga diana.

En una realización alternativa, el aparato puede comprender todos los rasgos de diseño (a1) a (a3) y los rasgos de diseño (b1) a (b3) anteriores. A un experto en la técnica se le remite a referencias estándar sobre ingeniería de sistemas de control para la descripción de medios para generar señales correspondientes a diferenciales, medios para recibir señales y medios para determinar y producir señales para controlar variables del procedimiento.

La invención del procedimiento descrito anteriormente en la presente memoria proporciona estabilización al procedimiento, que incluye reducción o eliminación de cambios extremos, repentinos, en los parámetros del procedimiento, y reducción y control sobre la ciclación de los parámetros de reacción, tales como velocidad de la reacción de hidroformilación, presión total, caudal de purga, temperatura del reactor, o una combinación de los mismos, durante la operación de procedimiento en la región de orden inverso sensible o negativo de la curva de velocidad de hidroformilación con respecto al monóxido de carbono. En una realización preferida de esta invención, se consigue un control de la reacción y una estabilidad aumentados, preferiblemente a un caudal de purga diana constante, ajustando el caudal de un gas de entrada que contiene monóxido de carbono para mantener una presión de reacción total diana. En otra realización preferida, se consigue un control de la reacción y una estabilidad, preferiblemente a una presión total diana constante, ajustando el caudal de un gas de alimentación que contiene monóxido de carbono para mantener un caudal de purga diana. Por consiguiente, el procedimiento de esta invención permite que la presión parcial del monóxido de carbono fluctúe arriba y abajo en respuesta a fluctuaciones en la presión total y/o el caudal de purga que resultan de fluctuaciones en la velocidad de reacción de hidroformilación, estabilizando de este modo el procedimiento contra desviaciones de los parámetros del procedimiento repentinas y extremas o ciclación de los mismos. Dado que en la operación práctica el procedimiento de la invención manipula los flujos de gas y la presión total, el procedimiento no es impedido por la respuesta lenta de manipular una fase líquida o por la respuesta lenta de detectar presiones parciales de componentes gaseosos específicos. Por consiguiente, la respuesta del presente procedimiento es significativamente más rápida que la respuesta de procedimientos de la técnica anterior.

El procedimiento de hidroformilación de esta invención puede ser asimétrico o no asimétrico, siendo el procedimiento preferido no asimétrico; y puede realizarse de cualquier modo continuo o semicontinuo; y puede implicar cualquier operación de reciclado líquida y/o gaseosa y/o de extracción convencional del catalizador según se desee. Como se emplea en la presente memoria, se contempla que el término "hidroformilación" incluye todos los procedimientos de hidroformilación asimétricos y no asimétricos operables que implican convertir uno o más compuestos olefínicos sustituidos o no sustituidos o una mezcla de reacción que comprende uno o más compuestos olefínicos sustituidos o no sustituidos, típicamente en presencia de un catalizador de hidroformilación, en uno o más aldehídos sustituidos o no sustituidos o una mezcla de reacción que comprende uno o más aldehídos sustituidos o no sustituidos. Puede emplearse adecuadamente en el procedimiento de esta invención cualquier catalizador de hidroformilación conocido en la técnica. Preferiblemente, el catalizador de hidroformilación comprende un catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo, en donde el ligando comprende, por ejemplo, un triorganofosfito, un ligando de organopolifosfito o una combinación de los mismos. Más preferiblemente, el catalizador de hidroformilación comprende un catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito. Los procedimientos de hidroformilación catalizados por complejos de metal-ligando de organopolifosfito ilustrativos que son aplicables a la invención incluyen, por ejemplo, los procedimientos descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 4.148.830; 4.593.127; 4.769.498; 4.717.775; 4.774.361; 4.885.401; 5.264.616; 5.288.918; 5.360.938; 5.364.950; y 5.491.266; cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia. Por consiguiente, las técnicas de procesamiento de hidroformilación aplicables a esta invención pueden corresponder a cualquiera de las técnicas de procesamiento conocidas y descritas en la técnica. Los procedimientos preferidos son los que implican procedimientos de hidroformilación con reciclado líquido del catalizador, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 4.668.651; 4.774.361; 5.102.505; 5.110.990; 5.288.918; 5.874.639; y 6.090.987; y procedimientos de hidroformilación extractivos, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.932.772; 5.952.530; 6.294.700; 6.303.829; 6.303.830; 6.307.109; y 6.307.110; cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia.

En general, tales procedimientos de hidroformilación líquida catalizada implican la producción de aldehídos haciendo reaccionar un compuesto insaturado olefínico con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de

un catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo en una fase líquida que puede contener también un disolvente orgánico para el catalizador y el ligando. Preferiblemente, también está presente ligando de organofósforo libre en la fase líquida. Por "ligando de organofósforo libre" se quiere decir un ligando de organofósforo que no está complejoado con (atado a o unido a) el metal, por ejemplo, átomo de metal, del catalizador complejo. De manera general, el procedimiento de hidroformilación puede incluir un método de reciclado, en donde una porción del fluido de reacción líquido que contiene el catalizador y el aldehído producto se extrae del reactor de hidroformilación (que puede incluir una zona de reacción o una pluralidad de zonas de reacción, por ejemplo, en serie), de manera continua o bien intermitente; y el aldehído producto se separa y recupera del mismo por técnicas descritas en la técnica; y después un residuo que contiene el catalizador de metal de la separación se recicla a la zona de reacción como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 5.288.918. (Si se emplea una pluralidad de zonas de reacción en serie, la olefina reaccionante puede ser alimentada a la primera zona de reacción solamente; mientras que la disolución del catalizador, el monóxido de carbono y el hidrógeno pueden ser alimentados a cada una de las zonas de reacción). Como se emplea en lo sucesivo, se contempla que el término "fluido de reacción" o "fluido producto de reacción" incluye, pero no se limita a, una mezcla de reacción que comprende: (a) un catalizador complejo de metal-ligando, preferiblemente, un catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo, (b) aldehído producto formado en la reacción, (c) opcionalmente, ligando libre, (d) opcionalmente, reaccionantes no reaccionados, que incluyen olefina no reaccionada, (e) un agente solubilizador orgánico para dicho catalizador complejo de metal-ligando y dicho ligando libre opcional, y (f) opcionalmente, uno o más subproductos de fósforo inhibidores o envenenadores formados por hidrólisis en el fluido de reacción. Es de entender que el fluido de reacción de hidroformilación puede, y normalmente contendrá, cantidades menores de ingredientes adicionales, tales como los que se han añadido deliberadamente o bien se han formado *in situ* durante el procedimiento. Los ejemplos de tales ingredientes adicionales incluyen gases de monóxido de carbono e hidrógeno, y productos formados *in situ*, tales como hidrocarburos saturados, y/o olefinas isomerizadas no reaccionadas correspondientes a los materiales de partida olefínicos, y/o subproductos de condensación de aldehídos líquidos de alto punto de ebullición, así como otros co-disolventes inertes o aditivos hidrocarbonados, si se emplean.

Como se indicó anteriormente, la presente invención reside en el descubrimiento de que la desactivación del catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo causada por subproductos de fósforo inhibidores o envenenadores puede ser revertida o al menos reducida llevando a cabo el procedimiento de hidroformilación en una región de reacción donde la velocidad de la reacción de hidroformilación es de un orden negativo o inverso en monóxido de carbono; y además, los cambios repentinos en, o ciclación de, la velocidad de la reacción de hidroformilación, la presión total, el caudal de purga, la temperatura, o una combinación de los mismos en la región negativa o inversa de la curva de velocidad de reacción pueden ser impedidos y/o reducidos haciendo fluctuar la presión parcial del monóxido de carbono para mantener una presión total diana, o bien un caudal de purga diana, o ambos.

La selección de una presión total diana operable constituye un aspecto importante en esta invención. A este respecto, el diseño del reactor puede afectar a la selección. Preferiblemente, se emplea un diseño de reactor que permita una operación en estado estacionario durante la recogida de datos. En la Figura 3 se muestra un diseño de hidroformilación con reciclado de líquido continuo. Tal reactor está equipado preferiblemente con un impulsor (1), eje (2) del impulsor, línea de alimentación de olefinas y control (3) de flujo, línea de alimentación de gases de síntesis y control (4) de flujo, una línea de purga y control (5) del flujo de purga, un sensor (6) de la presión total, una línea de salida para retirar disolución de producto del reactor (7), y una línea de entrada para alimentar el catalizador recuperado de vuelta al reactor (8). La línea de alimentación de los gases de síntesis termina típicamente en el reactor con un rociador. Opcionalmente, el reactor puede incluir uno o más deflectores (no mostrados en la figura) que separan la cámara interna del reactor en una pluralidad de zonas de reacción. Por regla general, cada deflector está unido a la pared interna del reactor y se extiende en el reactor perpendicular al eje del impulsor; y cada deflector contiene una abertura o agujero de tamaño suficiente para el paso del eje del impulsor, así como el fluido de reacción y los gases. Por regla general, cada cámara o zona en el reactor formada por tales deflectores contiene un impulsor, así como un rociador de gases para hacer circular y mezclar el fluido de reacción en esa cámara o zona.

Para fines ilustrativos, la selección de una presión total diana operable se discute con referencia a la Figura 2 usando el aparato configurado como en la Figura 3. En el inicio, se seleccionan diversos parámetros de procedimiento, que incluyen un compuesto insaturado olefínico específico o mezcla de compuestos olefínicos, un catalizador de hidroformilación específico, preferiblemente, un catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo, opcionalmente ligando en exceso, un disolvente, una temperatura de reacción, una velocidad de alimentación de la olefina, y una relación molar $H_2:CO$ del gas de síntesis. Se selecciona una velocidad de alimentación del gas de síntesis inicial que es estequiométricamente menor que la velocidad de alimentación de la olefina, preferiblemente, menos que $\frac{1}{2}$ de la velocidad de alimentación estequiométrica en relación a la velocidad de alimentación de la olefina. También se selecciona un caudal de purga desde el reactor. Por regla general, todas las variables se fijan, con la excepción del caudal de alimentación de gas de síntesis y la presión total.

Con referencia a la Figura 2, se inicia el flujo de alimentación de gas de síntesis, y después de que la reacción alcanza una operación en estado estacionario, la presión total se detecta y se registra. En la fase inicial de esta

evaluación, está presente un exceso de alimentación de olefina, y el sistema de reacción está limitado en velocidad por la alimentación de gas de síntesis subestequiométrica. Por tanto, según aumenta el flujo de alimentación de gas de síntesis a una velocidad de alimentación de olefina fijada (y porque típicamente la reacción inicialmente es de orden positivo en el monóxido de carbono), la presión total del sistema disminuye de manera constante según están disponibles más monóxido de carbono e hidrógeno para satisfacer la estequiometría de la reacción de hidroformilación. La presión total continúa disminuyendo, hasta que se alcanza un punto en donde la presión parcial del monóxido de carbono es suficientemente alta para cruzar hacia la región de orden negativo de la curva de velocidad. Cuando se alcanza ese punto, la presión total sube repentinamente y drásticamente, dado que cada incremento de presión parcial de monóxido de carbono adicional ralentiza, o desacelera, la velocidad de hidroformilación. Las presiones totales diana deseables se seleccionan del intervalo de presiones totales medido en la región de orden negativo de la curva (Fig. 2, pendiente positiva creciente de manera muy acusada con la presión parcial del flujo de alimentación del gas de síntesis y del CO crecientes).

Una vez que se selecciona una presión total diana como se describió anteriormente en la presente memoria, entonces, en una realización de la invención, la presión real durante el procedimiento de hidroformilación es monitorizada de manera intermitente o preferiblemente de manera continua usando medios de detección de la presión estándar, y se calcula la diferencia entre la presión total diana y la presión total real. Después de eso, se consigue la estabilidad de la reacción ajustando el caudal de un gas de entrada de monóxido de carbono hacia arriba o bien hacia abajo para reajustar la presión medida a la presión total diana, preferiblemente, a la vez que se mantiene un caudal de purga diana. (La determinación del caudal de purga diana se describe en lo sucesivo). Por tanto, si la presión real es alta en relación a la presión diana, lo que implica una velocidad de hidroformilación insuficiente, el caudal del gas que contiene monóxido de carbono se baja de nuevo. Si la presión medida es baja en relación a la presión diana, lo que implica una velocidad de hidroformilación inaceptablemente rápida, el caudal del gas que contiene monóxido de carbono se aumenta.

La presión total se mide adecuadamente por cualquier medio de detección de la presión convencional, que puede estar situado en la línea de la fuente de alimentación del gas de síntesis justo antes de la entrada de gas de síntesis al reactor, o alternativamente, situado en el propio reactor, o en una línea de purga que sale del reactor. El gas que contiene monóxido de carbono puede alimentarse al reactor de cualquier manera que satisfaga las condiciones de que la reacción sea realizada en una región que sea de orden negativo en el monóxido de carbono y que la presión total se mantenga constante ajustando el caudal de un gas que contiene monóxido de carbono, preferiblemente, al caudal de purga del reactor diana. En una realización de la invención, mostrada en la Figura 4, un flujo de alimentación primario de gas de síntesis (4) se varía para controlar la presión del reactor. Se obtienen resultados particularmente deseables ajustando un flujo (4) de gas que contiene monóxido de carbono primario mínimo (esto es, flujo de gas de síntesis), y ajustando después la presión total a la presión diana con una alimentación secundaria de un gas (9) que contiene monóxido de carbono. En el modo de operación mencionado anteriormente, otras condiciones del procedimiento, tales como la velocidad de alimentación del reaccionante (por ejemplo, olefina), la composición de la alimentación del reaccionante, la composición de la alimentación de gas de síntesis, el nivel de líquido, la velocidad de agitación, la velocidad de extracción del fluido de reacción, la velocidad de reciclado de la disolución del catalizador, la temperatura y el caudal de purga, más preferiblemente, se ajustan a valores esencialmente constantes.

Este último método, en donde se utilizan flujos de alimentación de monóxido de carbono primario y secundario, puede ilustrarse con la Figura 4 usando información obtenida a partir de los datos ilustrados en la Figura 2. En este método, se selecciona una presión total diana a lo largo de la pendiente positiva de la curva que crece de manera acusada (por ejemplo, Fig. 2, Punto 3). Después de eso, se selecciona un caudal de gas que contiene monóxido de carbono primario mínimo como aproximadamente el caudal de alimentación de monóxido de carbono mínimo correspondiente a la presión total diana (Fig. 2, Punto 1, primera intersección de la curva de presión total con la presión total diana de la línea plana). Preferiblemente, se emplea deseablemente un caudal de alimentación de gas de síntesis o monóxido de carbono más alto para asegurar que el sistema no se estabiliza en la región de orden positivo de la curva de velocidad. Mientras se opera con un caudal de monóxido de carbono primario mínimo adecuado donde la presión total es menor que la presión diana deseada, se alimenta al reactor un flujo secundario, típicamente incremental, de un gas que contiene monóxido de carbono (Fig. 4 (9)) para ajustar la presión total al valor diana. Con la adición de monóxido de carbono de un flujo de alimentación secundario, la presión total descenderá aún más hasta que se alcance el punto mínimo, como se muestra en la Figura 2. Pasado el mínimo, la reacción entra en la región de pendiente más empinada, que es de orden negativo en el monóxido de carbono; sin embargo, el flujo de monóxido de carbono secundario, como se ve en el diseño de la Figura 4 (9), actuará como agente de inactivación en esta región, proporcionando de este modo un control de la reacción rápido y sensible. Por tanto, según se consume el monóxido de carbono y se acelera la velocidad de reacción, se añade monóxido de carbono adicional para inactivar y estabilizar la reacción. De esta manera, como se ilustra en la Figura 4, la alimentación y la presión parcial del monóxido de carbono no son constantes, sino que por el contrario fluctúan arriba y abajo para mantener la presión total tan cerca como sea posible a la presión total diana. Como se muestra en la Figura 2 (Punto 2), el caudal de gas que contiene monóxido de carbono primario máximo puede elegirse preferiblemente en la segunda intersección de la presión total del reactor con la presión total diana.

Preferiblemente, se usa gas de síntesis para proporcionar la fuente primaria de alimentación de gas que contiene monóxido de carbono. (Véase la Fig. 4 (4)). Una corriente independiente de monóxido de carbono puro o gas que contiene monóxido de carbono, por ejemplo, gas de síntesis, puede proporcionar la fuente secundaria de gas de inactivación de la reacción. (Véase la Fig. 4 (9) o la Fig. 13 (12)). Los gases que contienen monóxido de carbono adecuados incluyen mezclas de monóxido de carbono con hidrógeno, gas de síntesis, nitrógeno, helio, argón y/o metano, y mezclas de los mismos. Pueden proporcionarse controles de flujo del gas independientes para los flujos primario y secundario, o en el caso donde el flujo secundario usa gas de síntesis como gas que contiene monóxido de carbono, puede usarse un único medidor de flujo con controles de procedimiento apropiados.

En la realización mencionada anteriormente, se alimenta al reactor una cantidad ajustadora de gas que contiene monóxido de carbono desde una fuente de monóxido de carbono secundaria para controlar la presión total a un valor diana predeterminado. El flujo de purga del reactor puede ser mantenido constante, pero medido y controlado independientemente, por ejemplo, por un medidor en el orificio que mide el flujo, y un medio de control, esto es, una válvula, que controla el caudal a través del medidor de purga en el orificio. El término "válvula" se referirá a uno cualquiera de numerosos dispositivos mediante los que el flujo de un gas puede ser iniciado, detenido o regulado, típicamente, por una pieza móvil que abre, cierra u obstruye parcialmente uno o más orificios o pasos, que incluyen, pero no se limitan a, válvulas de globo, compuerta, aguja, tapón (llave), mariposa, asiento y distribución.

Cuando se opera el procedimiento como se describe en la presente memoria, hasta el punto que la relación de hidrógeno a monóxido de carbono que se alimenta sea diferente de la estequiometría de la hidroformilación y la hidrogenación de olefinas subproducto, el gas en exceso y el gas subproducto deben ser purgados para mantener la productividad del procedimiento. De lo contrario, a una presión total de procedimiento predeterminada, una fracción creciente de la presión total del procedimiento será destinada a componentes indeseables o menos deseables. De una manera similar, las impurezas en el gas de síntesis, que incluyen metano, dióxido de carbono, nitrógeno u otros inertes o inertes gaseosos en la alimentación de olefina pueden acumularse y disminuir la productividad del procedimiento. Estas impurezas también necesitan ser purgadas.

Por tanto, en otra realización preferida de esta invención, la estabilidad de la reacción puede controlarse por medio del caudal de purga. (Fig. 19) En tal realización, se usa el caudal de un gas que contiene monóxido de carbono alimentado al reactor (Fig. 19 (14)) para ajustar el caudal de purga del reactor a un caudal de purga diana, preferiblemente, a la vez que se mantiene la presión total diana. El caudal de purga diana se determina monitorizando la corriente efluente del reactor (Fig 19 (11)), y eligiendo un caudal de purga que maximice la liberación de inertes, tales como hidrógeno y gases de impurezas, y minimice la liberación de olefina reaccionante y, opcionalmente, gas de síntesis. Pueden emplearse adecuadamente técnicas estándar de cromatografía de gases para el análisis de la corriente de purga. Una velocidad de purga diana mínima es la que retirará el hidrógeno en exceso y gases de impurezas a esencialmente la velocidad en que se están introduciendo, reconociendo por supuesto que algunos de los inertes, tales como hidrocarburos saturados formados por hidrogenación de la olefina, o inertes alimentados con una olefina, también pueden salir disueltos en la disolución del catalizador. También son permisibles velocidades de purga diana más altas que la mínima, pero a costa de una eficacia de procedimiento reducida. De acuerdo con la invención, cuando el caudal de purga medido fluctúa del caudal de purga diana, entonces el gas de alimentación que contiene monóxido de carbono se varía para ajustar el caudal de purga medido de nuevo al caudal de purga diana. En la práctica, un caudal de purga creciente por encima del caudal de purga diana da como resultado una disminución en la velocidad del gas de alimentación que contiene monóxido de carbono, y una disminución en el caudal de purga por debajo del caudal de purga diana da como resultado un aumento en la velocidad del gas de alimentación que contiene monóxido de carbono. En esta realización preferida, más preferiblemente, otras condiciones del procedimiento, tales como la velocidad de alimentación del reaccionante (por ejemplo, olefina), la composición de la alimentación del reaccionante, la composición de la alimentación de gas de síntesis, el nivel de líquido, la velocidad de agitación, la velocidad de extracción del fluido de reacción, la velocidad de reciclado de la disolución del catalizador, la temperatura y la presión total se ajustan a valores esencialmente constantes.

Tanto la primera como la segunda realizaciones preferidas de esta invención tienen varios aspectos en común. Un flujo de gas de alimentación que contiene monóxido de carbono mínimo se controla típicamente usando una fuente de monóxido de carbono primaria y usando parámetros operacionales predeterminados tomados del gráfico de Presión Total frente a Caudal de Alimentación de Gas de Síntesis (Fig. 2). La presión total (control 1) y el caudal de purga del reactor (control 2) se controlan individualmente o ambos a valores diana predeterminados constantes (2 variables controladas). Se proporcionan típicamente dos medios de control (o equivalentes; por ejemplo, válvulas), un medio en el gas de alimentación que contiene monóxido de carbono secundario y otro medio en la línea de purga del reactor (2 variables manipuladas). La diferencia principal entre las dos realizaciones es que en el primer diseño se mide la presión total, mientras que en el segundo diseño se mide el caudal de purga. Cualquiera de las medidas se transmite por un medio de señalización apropiado a la línea de alimentación de monóxido de carbono, preferiblemente, una línea de alimentación de monóxido de carbono secundaria, para ajustar la presión total a la presión diana o para ajustar el caudal de purga al caudal de purga diana. Preferiblemente, los ajustes se hacen tan cerca como sea posible en la práctica de la presión diana y el caudal de purga diana dentro de las limitaciones del diseño.

En una tercera realización preferida de esta invención, se combinan aspectos de la primera y segunda realizaciones preferidas. La presión total y el caudal de purga del reactor (2 variables controladas) se controlan ambas a valores diana predeterminados usando dos medios de control (esto es, válvulas o equivalentes), un medio en el gas de alimentación que contiene monóxido de carbono y otro medio en la línea de purga del reactor (2 variables manipuladas). Las medidas combinadas apropiadamente se transmiten por medios de señalización apropiados a la línea de alimentación de monóxido de carbono, preferiblemente, una línea de alimentación de monóxido de carbono secundaria, y a la línea de purga del reactor para ajustar la presión total a la presión diana y para ajustar el caudal de purga al caudal de purga diana.

Cuando el procedimiento de hidroformilación se realiza en una pluralidad de reactores de tanque agitado continuo conectados en serie, puede usarse el caudal de purga y/o la presión de reactor de uno o más de los reactores en serie para estimar el caudal de purga total y/o la presión sobre la pluralidad de reactores en serie, y la(s) medida(s) pueden transmitirse después a una línea de entrada de gas que contiene monóxido de carbono (por ejemplo, gas de síntesis) en el primer reactor o cualquier otro reactor o combinación de reactores para ajustar la presión total y/o caudal de purga sobre la serie entera de reactores a la presión total diana o el caudal de purga diana, o combinación de los mismos.

Como otra opción, puede reciclarse como alimentación al reactor una porción de los gases de purga totales del reactor, con o sin separación o purificación adicional.

Inesperadamente, por el método de esta invención el procedimiento de hidroformilación puede ser controlado de manera sencilla, económica y eficaz en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad con respecto al monóxido de carbono, donde se mejoran unas relaciones de isómeros de aldehído normales a ramificados y una estabilidad del ligando/catalizador sumamente deseables, pero donde por lo demás, hasta el presente descubrimiento, el control del procedimiento ha sido un desafío. Además, es posible, por medio de esta invención, seleccionar y operar en una región de presión parcial de monóxido de carbono óptima en la región de orden inverso de la curva de velocidad. Preferiblemente, se eligen presiones parciales de monóxido de carbono que consiguen una velocidad de reacción de hidroformilación en la máxima o dentro del 50 por ciento de la velocidad de reacción máxima (pico), más preferiblemente, en o dentro del 30 por ciento de la velocidad de reacción pico, y lo más preferiblemente, en o dentro de 10 por ciento de la velocidad de reacción pico, determinado por una representación gráfica de la velocidad de reacción de hidroformilación frente a la presión parcial del monóxido de carbono.

Con referencia a las condiciones adecuadas del procedimiento de hidroformilación, los catalizadores complejos de metal-ligando ilustrativos empleables en el procedimiento de hidroformilación de esta invención, así como los métodos para su preparación, son bien conocidos en la técnica, e incluyen los descritos en las patentes referenciadas mencionadas anteriormente. En general, tales catalizadores pueden preformarse o formarse *in situ* y consisten esencialmente en un metal en combinación compleja, típicamente, con un ligando de organofósforo, preferiblemente, un ligando de organopolifosfito. Se cree que el monóxido de carbono también está presente y complejo con el metal en la especie activa, que también puede contener hidrógeno unido directamente al metal.

Los metales permisibles que constituyen los complejos metal-ligando incluyen metales del Grupo 8, 9 y 10 seleccionados de rodio (Rh), cobalto (Co), iridio (Ir), rutenio (Ru), hierro (Fe), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), osmio (Os) y mezclas de los mismos, siendo los metales preferidos rodio, cobalto, iridio y rutenio, más preferiblemente rodio, cobalto y rutenio, y lo más preferiblemente, rodio. Otros metales permisibles incluyen metales del Grupo 6 seleccionados de cromo (Cr), molibdeno (Mo), tungsteno (W) y mezclas de los mismos. También pueden usarse mezclas de metales de los Grupos 6, 8, 9 y 10 en esta invención.

Los ligandos de organopolifosfito preferidos que constituyen los complejos de metal-ligando de organopolifosfito y el ligando de organopolifosfito libre incluyen mono-, di-, tri- organopolifosfitos y superiores. Pueden emplearse mezclas de tales ligandos si se desea en el catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito y/o ligando libre, y tales mezclas pueden ser las mismas o diferentes.

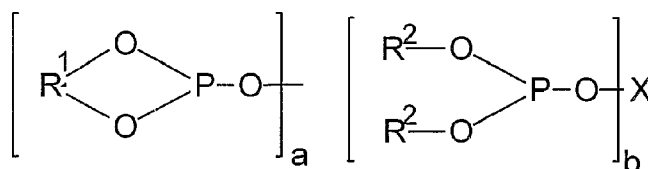
El término "complejo", como se emplea en la presente memoria y en las reivindicaciones, significa un compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas o átomos electrónicamente ricos con una o más moléculas o átomos electrónicamente pobres. Por ejemplo, los ligandos de organopolifosfito empleables en la presente memoria poseen dos o más átomos donadores de fósforo, que tienen cada uno un par de electrones disponible o no compartido, que son capaces cada uno de formar un enlace covalente coordinado independientemente o posiblemente junto con (por ejemplo, por quelación) el metal. El monóxido de carbono también puede estar presente y complejo con el metal. La composición última del catalizador complejo también puede contener un ligando adicional, por ejemplo, hidrógeno o un anión que satisface los sitios de coordinación o la carga nuclear del metal. Ligandos adicionales ilustrativos incluyen, por ejemplo, halógeno (Cl, Br, I), alquilo, arilo, arilo sustituido, acilo, CF₃, C₂F₅, CN, (R)₂PO y RP(O)(OH)O (en donde cada R es el mismo o diferente y es un radical hidrocarbonado sustituido o no sustituido, por ejemplo, alquilo o arilo), acetato,

acetilacetato, SO_4 , PF_4 , PF_6 , NO_2 , NO_3 , CH_3O , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, CH_3CN , NH_3 , piridina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, mono-olefinas, diolefinas y triolefinas, tetrahidrofurano y similares.

El número de sitios de coordinación disponibles en tales metales es bien conocido en la técnica. Por tanto la especie catalítica puede comprender una mezcla de catalizadores complejos, en sus formas de nuclearidad monomérica, dimérica o superiores, que se caracterizan preferiblemente por al menos una molécula que contiene organofósforo complejada por una molécula de metal, por ejemplo, rodio. Por ejemplo, se considera que la especie catalítica del catalizador preferido empleado en la reacción de hidroformilación puede complejarse con monóxido de carbono e hidrógeno además del (de los) ligando(s) de organofósforo en vista del monóxido de carbono y gas hidrógeno empleados por la reacción de hidroformilación.

Los organopolifosfitos preferidos que pueden servir como el ligando del catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito y/o ligando libre de los procedimientos de hidroformilación y los fluidos producto de reacción de esta invención pueden ser aquirales (ópticamente inactivos) o quirales (ópticamente activos) y son bien conocidos en la técnica. Se prefieren los organopolifosfitos aquirales. Los organopolifosfitos representativos contienen dos o más átomos de fósforo terciarios (trivalentes), y pueden incluir los que tienen la fórmula:

(I)

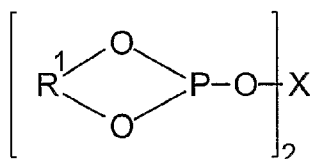


en donde X representa un radical orgánico formador de puente n-valente sustituido o no sustituido que contiene de 2 a 40 átomos de carbono, cada R^1 es el mismo o diferente y representa un radical orgánico divalente que contiene de 4 a 40 átomos de carbono, cada R^2 es el mismo o diferente y representa un radical hidrocarbonado monovalente sustituido o no sustituido que contiene de 1 a 24 átomos de carbono, a y b pueden ser los mismos o diferentes y tienen cada uno un valor de 0 a 6, a condición de que la suma de a+b es 2 a 6 y n es igual a a+b. Por supuesto, es de entender que cuando a tiene un valor de 2 o más, cada radical R^1 puede ser el mismo o diferente, y cuando b tiene un valor de 1 o más, cada radical R^2 puede ser el mismo o diferente.

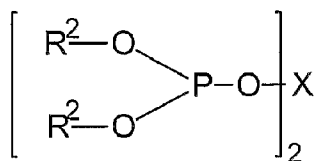
Los radicales orgánicos formadores de puentes n-valentes (preferiblemente divalentes) sustituidos o no sustituidos representativos representados por X y los radicales orgánicos divalentes representativos representados por R^1 anteriormente, incluyen tanto radicales acíclicos como radicales aromáticos, tales como radicales alquileo, alquileo- Q_m -alquileo, cicloalquileo, arileno, bisarileno, arileno-alquileo y arileno- $(\text{CH}_2)_y$ - Q_m - $(\text{CH}_2)_y$ -arileno, y similares, en donde cada y es el mismo o diferente y es un valor de 0 o 1. Q representa un grupo formador de puente divalente seleccionado de $-\text{C}(\text{R}^3)_2$, $-\text{O}$, $-\text{S}$, $-\text{NR}^4$, $-\text{Si}(\text{R}^5)_2$ y $-\text{CO}$, en donde cada R^3 es el mismo o diferente y representa hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, fenilo, toliilo y anisilo, R^4 representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado monovalente sustituido o no sustituido, por ejemplo, un radical alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; cada R^5 es el mismo o diferente y representa hidrógeno o un radical alquilo, y m es un valor de 0 o 1. Los radicales acíclicos más preferidos representados por X y R^1 anteriormente son radicales alquileo divalentes, mientras que los radicales aromáticos más preferidos representados por X y R^1 anteriormente son radicales arileno y bisarileno divalentes, tales como los descritos más extensamente, por ejemplo en las patentes de EE.UU. Nos. 4.769.498; 4.774.361; 4.885.401; 5.179.055; 5.113.022; 5.202.297; 5.235.113; 5.264.616; 5.364.950; 5.874.640; 5.892.119; 6.090.987; y 6.294.700 y similares, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia. Los radicales hidrocarbonados monovalentes preferidos representativos representados por cada radical R^2 anterior incluyen radicales alquilo y aromático.

Los organopolifosfitos preferidos ilustrativos pueden incluir bisfosfitos tales como los de las Fórmulas (II) a (IV) a continuación:

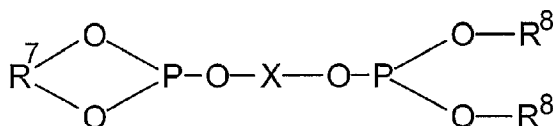
(II)



(III)



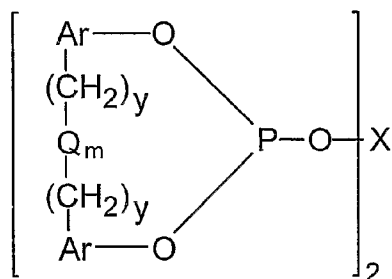
(IV)



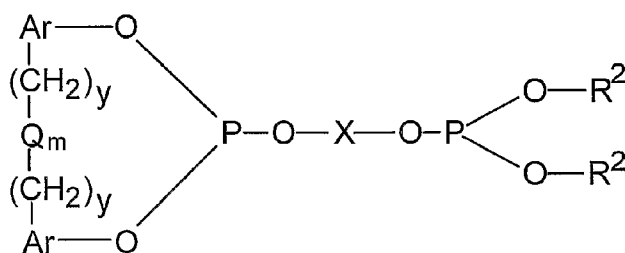
5 en donde cada R^1 , R^2 y X de las Fórmulas (II) a (IV) es el mismo que el definido anteriormente para la Fórmula (I). Preferiblemente cada R^1 y X representan un radical hidrocarbonado divalente seleccionado de alquileno, arileno, arileno-alquileno-arileno, y bisarileno, mientras que cada radical R^2 representa un radical hidrocarbonado monovalente seleccionado de radicales alquilo y arilo. Pueden encontrarse ligandos de organopolifosfito de tales Fórmulas (II) a (IV) descritos, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.668.651; 4.748.261; 4.769.498; 4.774.361; 4.885.401; 5.113.022; 5.179.055; 5.202.297; 5.235.113; 5.254.741; 5.264.616; 5.312.996; 5.364.950; y 5.391.801; todas cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia.

Representativos de clases más preferidas de organobisfosfitos son los de las siguientes Fórmulas (V) a (VII):

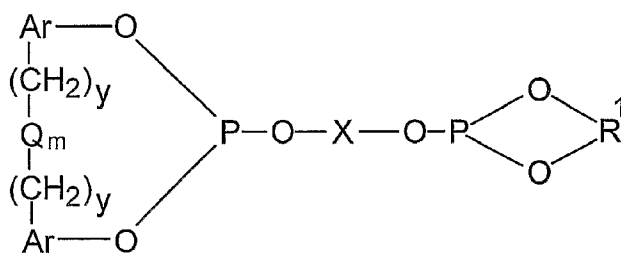
(V)



(VI)



(VII)



20 en donde Q, R^1 , R^2 , X, m, y y son como se definieron anteriormente, y cada Ar es el mismo o diferente y representa un radical arilo sustituido o no sustituido. Lo más preferiblemente X representa un radical arilo- $(\text{CH}_2)_y$ -(Q_m)- $(\text{CH}_2)_y$ -arilo divalente en donde cada y tiene individualmente un valor de 0 o 1; m tiene un valor de 0 o 1 y Q

es -O-, -S- o $-C(R^3)_2$ donde cada R^3 es el mismo o diferente y representa hidrógeno o un radical metilo. Más preferiblemente cada radical alquilo de los grupos R^2 definidos anteriormente puede contener de 1 a 24 átomos de carbono y cada radical arilo de los grupos Ar, X, R^1 y R^2 definidos anteriormente de las Fórmulas (V) a (VII) anteriores puede contener de 6 a 18 átomos de carbono y dichos radicales pueden ser los mismos o diferentes, mientras que los radicales alquileo preferidos de X pueden contener de 2 a 18 átomos de carbono y los radicales alquileo preferidos de R^1 pueden contener de 5 a 18 átomos de carbono. Además, preferiblemente los radicales Ar divalentes y los radicales arilo divalentes de X de las fórmulas anteriores son radicales fenileno en los que el grupo formador de puente representado por $-(CH_2)_y-(Q)_m-(CH_2)_y-$ está unido a dichos radicales fenileno en posiciones que son orto para los átomos de oxígeno de las fórmulas que conectan los radicales fenileno a su átomo de fósforo de las fórmulas. Se prefiere también que cualquier radical sustituyente, cuando está presente en tales radicales fenileno, esté unido en la posición para y/o orto de los radicales fenileno en relación al átomo de oxígeno que une el radical fenileno sustituido dado a su átomo de fósforo.

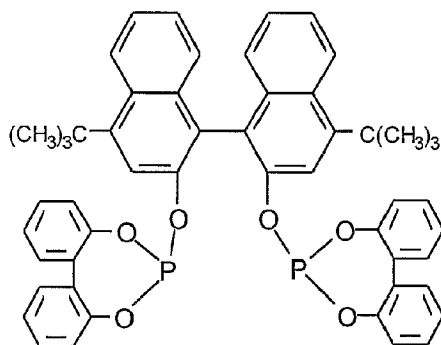
Además, si se desea, cualquier organopolifosfito dado en las Fórmulas (I) a (VII) anteriores puede ser un fosfito iónico, esto es, puede contener uno o más restos iónicos seleccionados del grupo que consiste en: $-SO_3M$, en donde M representa un catión inorgánico u orgánico, $-PO_3M$, en donde M representa un catión inorgánico u orgánico, $N(R^6)_3X^1$, en donde cada R^6 es el mismo o diferente y representa un radical hidrocarbonado que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo, radicales alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cicloalquilo, y X^1 representa anión inorgánico u orgánico, $-CO_2M$, en donde M representa catión inorgánico u orgánico, como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 5.059.710; 5.113.022; 5.114.473; y 5.449.653; cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria por referencia. Por tanto, si se desea, tales ligandos de organopolifosfito pueden contener de 1 a 3 restos iónicos tales, aunque se prefiere que solo un resto iónico tal esté sustituido en cualquier resto arilo dado en el ligando de organopolifosfito cuando el ligando contenga más que un tal resto iónico. Como contraiones adecuados, M y X^1 , para los restos aniónicos de los organopolifosfitos iónicos se pueden mencionar hidrógeno (esto es, un protón), los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio, rubidio, calcio, bario, magnesio y estroncio, el catión amonio y cationes de amonio cuaternario, cationes fosfonio, cationes arsonio y cationes iminio. Los átomos aniónicos adecuados de los radicales incluyen, por ejemplo, sulfato, carbonato, fosfato, cloruro, acetato, oxalato y similares.

Por supuesto, cualquiera de los radicales R^1 , R^2 , X, Q y Ar de tales organopolifosfitos no iónicos e iónicos de las Fórmulas (I) a (VII) anteriores puede estar sustituido si se desea, con cualquier sustituyente adecuado que contenga de 1 a 30 átomos de carbono que no afecte de manera adversa al resultado deseado del procedimiento de esta invención. Los sustituyentes que pueden estar en dichos radicales, además, por supuesto, de los correspondientes radicales hidrocarbonados tales como sustituyentes alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y ciclohexilo, pueden incluir por ejemplo radicales sililo tales como $-Si(R^7)_3$; radicales amino tales como $-N(R^7)_2$; radicales fosfina tales como $-aril-P(R^7)_2$; radicales acilo tales como $-C(O)R^7$; radicales alcilo tales como $-OC(O)R^7$; radicales amido tales como $-CON(R^7)_2$ y $-N(R^7)COR^7$; radicales sulfonilo tales como $-SO_2R^7$, radicales alcoxi tales como $-OR^7$; radicales sulfinilo tales como $-SOR^7$; radicales sulfenilo tales como $-SR^7$; radicales fosfonilo tales como $-P(O)(R^7)_2$; así como radicales halógeno, nitro, ciano, trifluorometilo, hidroxilo, y similares, en donde cada radical R^7 representa individualmente el mismo o diferente radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono (por ejemplo, radicales alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo y ciclohexilo), a condición de que en sustituyentes amino tales como $-N(R^7)_2$ cada R^7 tomado conjuntamente puede representar también un grupo formador de puente divalente que forma un radical heterocíclico con el átomo de nitrógeno, y en sustituyentes amido tales como $-C(O)N(R^7)_2$ y $-N(R^7)COR^7$ cada R^7 unido a N puede ser también hidrógeno. Por supuesto, es de entender que cualquiera de los grupos radicales hidrocarbonados sustituidos o no sustituidos que constituyen un organopolifosfito dado particular puede ser el mismo o diferente.

Más específicamente, los sustituyentes ilustrativos incluyen radicales alquilo primarios, secundarios y terciarios tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, t-butilo, neo-pentilo, n-hexilo, amilo, sec-amilo, t-amilo, iso-octilo, decilo, octadecilo y similares; radicales arilo tales como fenilo, naftilo y similares; radicales aralquilo tales como bencilo, feniletilo, trifenilmetilo y similares; radicales alcarilo tales como tolilo, xililo y similares; radicales alicíclicos tales como ciclopentilo, ciclohexilo, 1-metilciclohexilo, ciclooctilo, ciclohexiletilo y similares; radicales alcoxi tales como metoxi, etoxi, propoxi, t-butoxi, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2)_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2)_3OCH_3$ y similares; radicales arilo tales como fenoxi y similares; así como radicales sililo tales como $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$, $-Si(C_3H_7)_3$ y similares; radicales amino tales como $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-NH(C_2H_5)$ y similares; radicales arilfosfina tales como $-P(C_6H_5)_2$ y similares; radicales acilo tales como $-C(O)CH_3$, $-C(O)C_2H_5$, $-C(O)C_6H_5$ y similares; radicales carbonilo tales como $-C(O)OCH_3$ y similares; radicales oxicarbonilo tales como $-O(CO)C_6H_5$ y similares; radicales amido tales como $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$, $-NHC(O)CH_3$ y similares; radicales sulfonilo tales como $-S(O)_2C_2H_5$ y similares; radicales sulfinilo tales como $-S(O)CH_3$ y similares; radicales sulfenilo tales como $-SCH_3$, $-SC_2H_5$, $-SC_6H_5$ y similares; radicales fosfonilo tales como $-P(O)(C_6H_5)_2$, $-P(O)(CH_3)_2$, $-P(O)(C_2H_5)_2$, $-P(O)(C_3H_7)_2$, $-P(O)(C_4H_9)_2$, $-P(O)(C_6H_{13})_2$, $-P(O)CH_3(C_6H_5)$, $-P(O)(H)(C_6H_5)$ y similares.

Los ejemplos ilustrativos específicos de tales ligandos de organobisfosfito incluyen los siguientes:

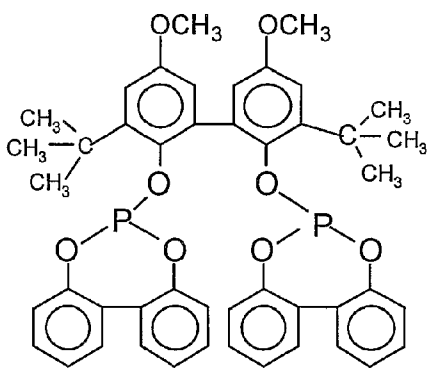
6,6'-[[4,4'-bis(1,1-dimetiletil)-[1,1'-binaftil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina, que tiene la fórmula:



Ligando A

5

6,6'-[[3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,[1,3,2]dioxafosfepina, que tiene la fórmula:

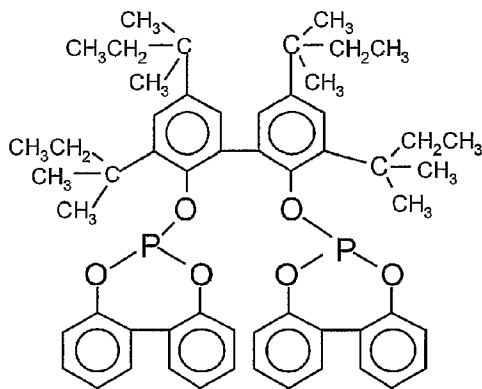


10

Ligando B

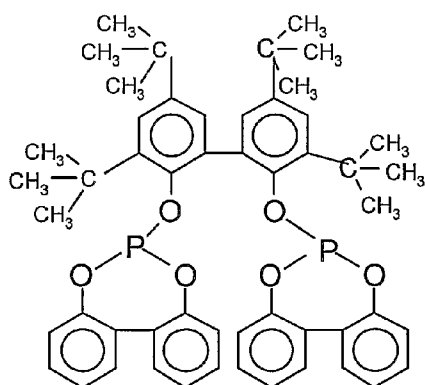
6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetilpropil)-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina, que tiene la fórmula:

15



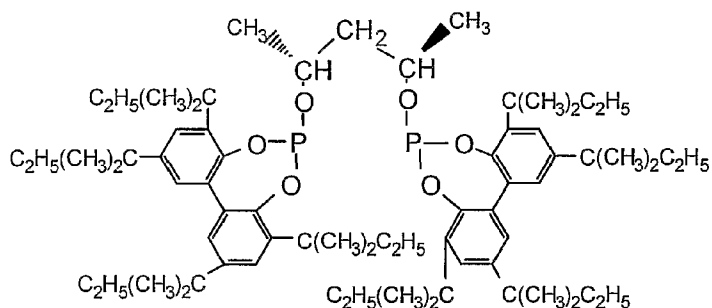
Ligando C

20 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina, que tiene la fórmula:



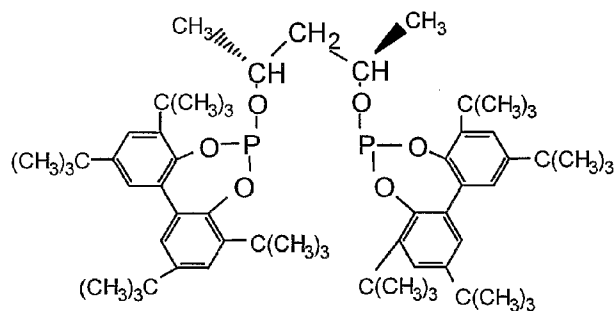
Ligando D

5 (2R,4R)-di[2,2'-(3,3',5,5'-tetrakis-terc-amil-1,1'-bifenil)]-1,4-pentildifosfito, que tiene la fórmula:



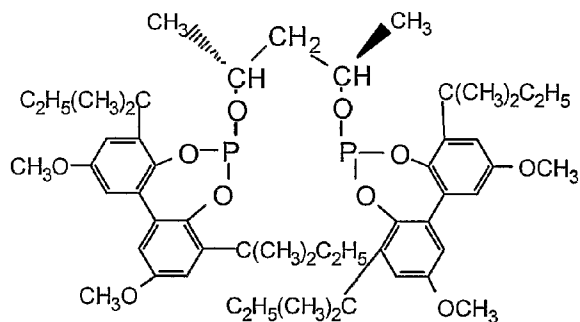
Ligando E

10 (2R,4R)-di[2,2'-(3,3',5,5'-tetrakis-terc-butil-1,1'-bifenil)]-2,4-pentildifosfito, que tiene la fórmula:



15 Ligando F

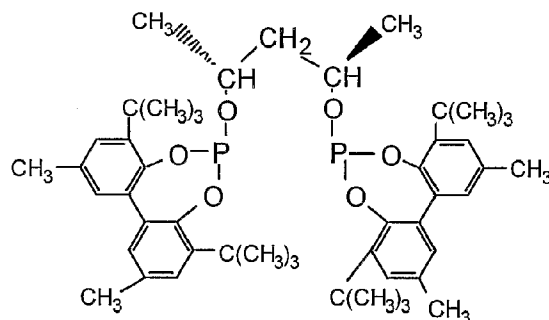
(2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-amil-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil)]-2,4-pentildifosfito, que tiene la fórmula:



Ligando G

20

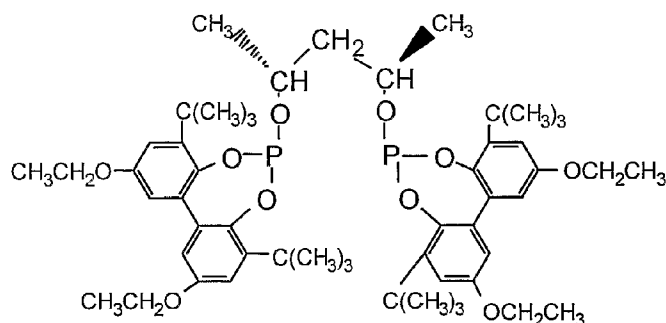
(2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetil-1,1'-bifenil)]-2,4-pentildifosfito, que tiene la fórmula:



5

Ligando H

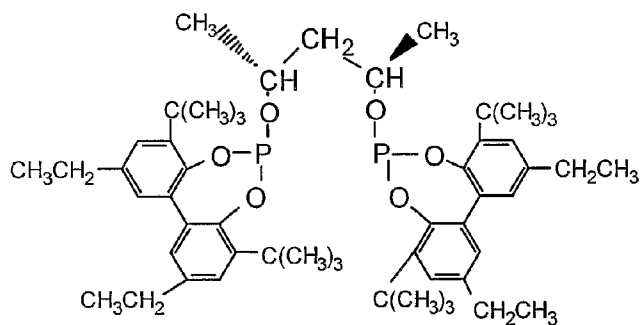
(2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dietoxi-1,1'-bifenil)]-2,4-pentildifosfito, que tiene la fórmula:



10

Ligando I

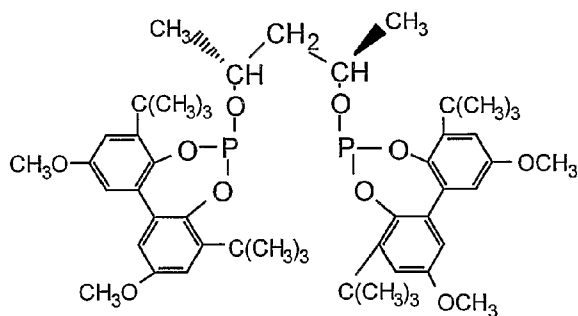
(2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dietil-1,1'-bifenil)]-2,4-pentildifosfito, que tiene la fórmula:



15

Ligando J

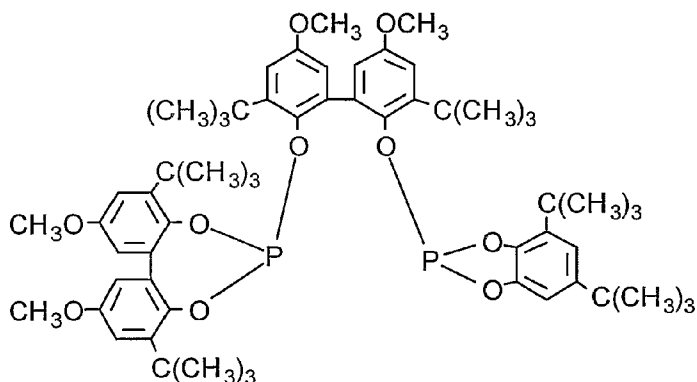
(2R,4R)-di[2,2'-(3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-1,1'-bifenil)]-2,4-pentildifosfito, que tiene la fórmula:



20

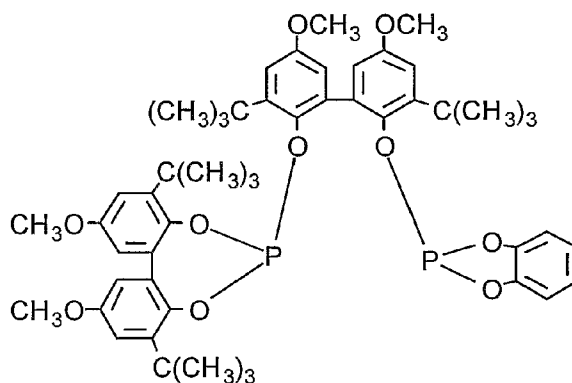
Ligando K

6-[[2'-[(4,6-bis(1,1-dimetiletil)-1,3,2-benzodioxafosfol-2-il)oxi]-3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il]oxi]-4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina, que tiene la fórmula:



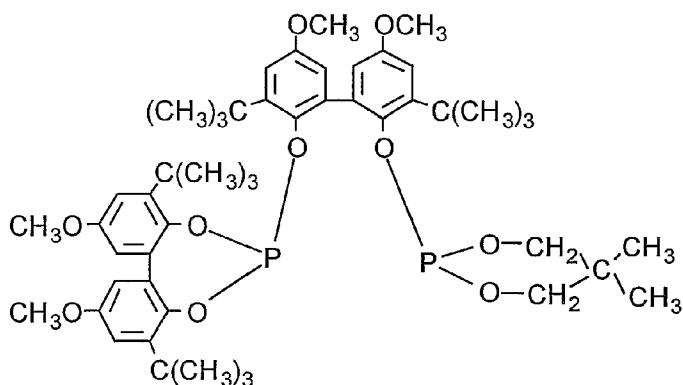
Ligando L

6-[[2'-[1,3,2-benzodioxafosfol-2-il)oxi]-3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il]oxi]-4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina, que tiene la fórmula:



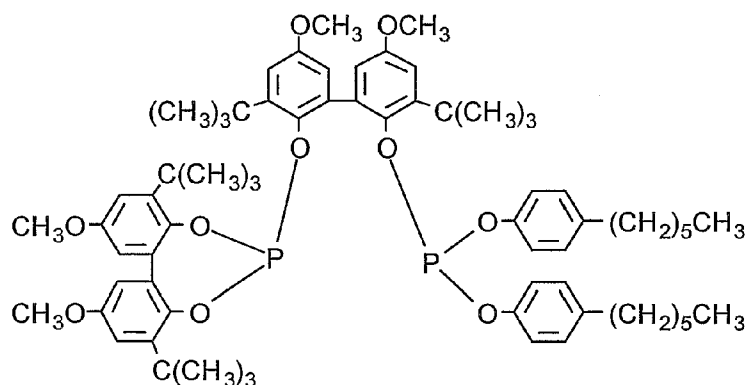
Ligando M

6-[[2'-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)oxi]-3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-il]oxi]-4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina, que tiene la fórmula:



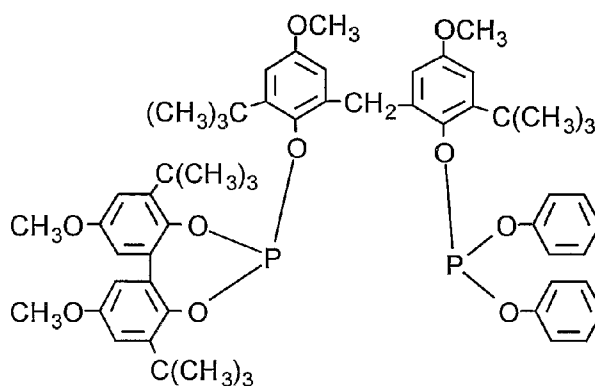
Ligando N

2'-[[4,8-bis(1,1-dimetiletil)-2,10-dimetoxidibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepin-6-il]oxi]-3,3'-bis(1,1-dimetiletil)-5,5'-dimetoxi[1,1'-bifenil]-2-ilbis(4-hexilfenil)éster de ácido fosforoso, que tiene la fórmula:



Ligando O

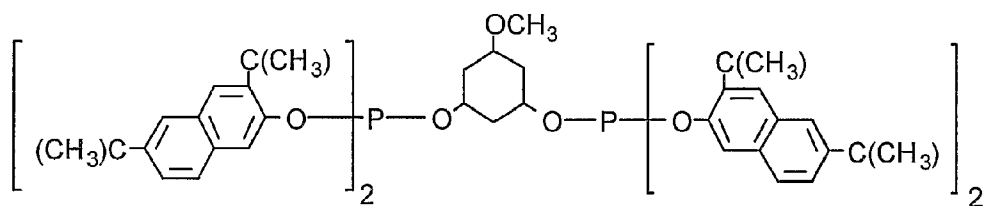
- 5 éster 2-[[2-[[4,8-bis(1,1-dimetiletil), 2,10-dimetoxidibenzo-[d,f][1,3,2]dioxofosfepin-6-il]oxi]-3-(1,1-dimetiletil)-5-metoxifenil]metil]-4-metoxi, 6-(1,1-dimetiletil)fenildifenílico de ácido fosforoso, que tiene la fórmula:



10

Ligando P

3-metoxi-1,3-ciclohexametilentetrakis[3,6-bis(1,1-dimetiletil)-2-naftalenil]éster de ácido fosforoso, que tiene la fórmula:

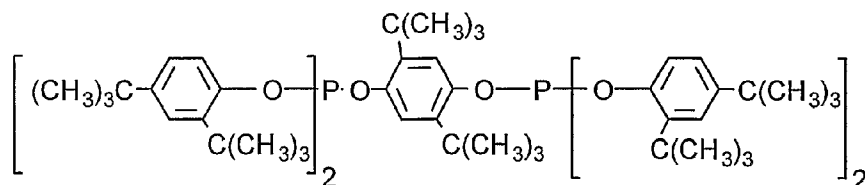


15

Ligando Q

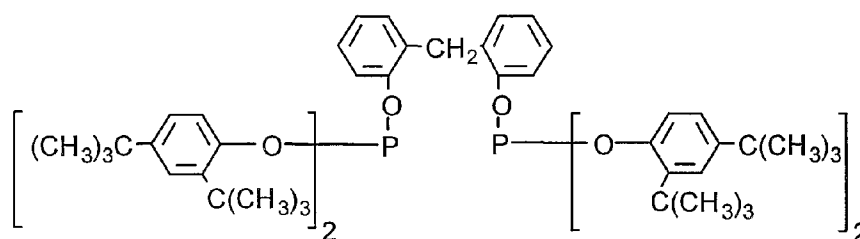
1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,4-fenilentetrakis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenil]éster de ácido fosforoso, que tiene la fórmula:

20



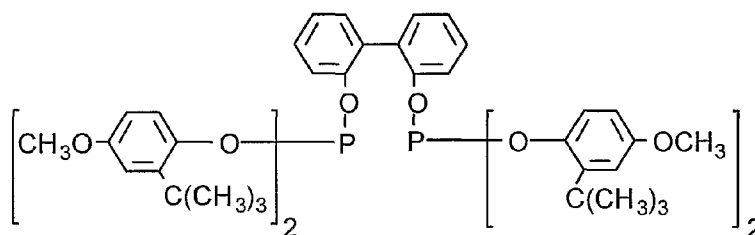
Ligando R

- 25 metilendi-2,1-fenilentetrakis[2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenil]éster de ácido fosforoso, que tiene la fórmula:



Ligando S

5 [1,1'-bifenil]-2, 2'-diiltetrakis[1-(1,1-dimetiletil)-4-metoxifenil]éster de ácido fosforoso, que tiene la fórmula:



Ligando T

La cantidad de catalizador complejo de metal-ligando presente en el fluido de reacción del procedimiento de hidroformilación de esta invención solo necesita ser la cantidad mínima necesaria para proporcionar la concentración de metal dada deseada y necesaria para catalizar el procedimiento de hidroformilación deseado. En general, concentraciones de metal, por ejemplo, rodio, en el intervalo de 10 partes por millón a 1.000 partes por millón, calculadas como metal libre en el fluido de reacción de hidroformilación, deben ser suficientes para la mayoría de los procedimientos, aunque se prefiere generalmente emplear de 10 a 500 partes por millón de metal, y más preferiblemente de 25 a 350 partes por millón de metal.

Además del catalizador complejo de metal-ligando, también puede estar presente ligando libre (esto es, ligando que no está complejoado con el metal) en el fluido de reacción de hidroformilación. El ligando libre puede corresponder a cualquiera de los ligandos de organofósforo mencionados anteriormente. El procedimiento de hidroformilación de esta invención puede implicar de 0,1 moles o menos a 100 moles o más, de ligando libre por mol de metal en el fluido de reacción de hidroformilación. El procedimiento de hidroformilación de esta invención se lleva a cabo en presencia de 1 a 50 moles de ligando, y más preferiblemente de 1,1 a 4 moles de ligando, por mol de metal presente en el fluido de reacción; siendo dichas cantidades de ligando la suma de tanto la cantidad de ligando que está unido (complejado) al metal presente como la cantidad de ligando libre (no complejoado) presente. Si se desea, puede suministrarse ligando de reconstitución o adicional al fluido de reacción del procedimiento de hidroformilación en cualquier momento y de cualquier manera adecuada, por ejemplo para mantener un nivel predeterminado de ligando libre en el fluido de reacción.

El compuesto olefínico insaturado sustituido o no sustituido que puede emplearse en el procedimiento de hidroformilación de esta invención incluye tanto compuestos insaturados olefínicos ópticamente activos (proquirales y quirales) como no ópticamente activos (aquirales) que contienen de 2 a 40, preferiblemente 3 a 20, átomos de carbono. Tales compuestos insaturados olefínicos pueden ser insaturados terminalmente o internamente, y ser de estructuras de cadena lineal, cadena ramificada o cíclicas, así como mezclas de olefinas, tales como las obtenidas a partir de la oligomerización de propeno, buteno, isobuteno, etc. (tales como los llamados propileno dimérico, trimérico o tetramérico y similares, como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 4.518.809 y 4.528.403). Además, tales compuestos olefínicos pueden contener además uno o más grupos insaturados etilénicos, y, por supuesto, pueden emplearse mezclas de dos o más compuestos insaturados olefínicos diferentes si se desea. Las mezclas ilustrativas de materiales de partida olefínicos que pueden emplearse en las reacciones de hidroformilación incluyen, por ejemplo, butenos mixtos. Tales compuestos insaturados olefínicos adicionales y los correspondientes productos de aldehídos derivados de los mismos pueden contener también uno o más grupos o sustituyentes que no afecten de manera adversa excesivamente al procedimiento de hidroformilación o el procedimiento de esta invención tal como se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3.527.809, 4.769.49. Lo más preferiblemente la presente invención es especialmente útil para la producción de aldehídos no ópticamente activos, hidroformilando alfa-olefinas aquirales que contienen de 2 a 30, preferiblemente 3 a 20, átomos de carbono, y olefinas internas aquirales que contienen de 4 a 20 átomos de carbono, así como mezclas de materiales de partida de tales alfa-olefinas y olefinas internas.

Las olefinas alfa e internas ilustrativas incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno,

1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 2-buteno, 2-metilpropeno (isobutileno), 2-metilbuteno, 2-penteno, 2-hexeno, 3-hexano, 2-hepteno, 2-octeno, ciclohexeno, dímeros de propileno, trímeros de propileno, tetrámeros de propileno, butadieno, piperileno, isopreno, 2-etil-1-hexeno, estireno, 4-metiestireno, 4-isopropilestireno, 4-terc-butilestireno, alfa-metilestireno, 4-terc-butil-alfa-metilestireno, 1,3-diisopropenilbenceno, 3-fenil-1-propeno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, 3-ciclohexil-1-buteno y similares, así como, 1,3-dienos, butadieno, alquenoatos de alquilo, por ejemplo, pentenoato de metilo, alcanosatos de alqueno, alquiléteres de alqueno, alquenoles, por ejemplo, pentenoles, alquenoales, por ejemplo, pentenales y similares, tales como alcohol alílico, butirato de alilo, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, acetato de vinilo, acetato de alilo, acetato de 3-butenilo, propionato de vinilo, propionato de alilo, metacrilato de metilo, éter vinilético, éter vinilmetílico, éter alilético, 7-octenoato de n-propilo, 3-butenonitrilo, 5-hexenamida, eugenol, iso-eugenol, safrol, iso-safrol, anetol, 4-alilanisol, indeno, limoneno, beta-pineno, dicitlopentadieno, ciclooctadieno, camfeno, linalool y similares.

Los materiales de partida olefínicos sustituidos y no sustituidos ilustrativos adecuados incluyen los compuestos olefínicos descritos en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta Edición, 1996, cuyas partes pertinentes se incorporan en la presente memoria por referencia.

Las condiciones de reacción del procedimiento de hidroformilación abarcado por esta invención pueden variar en amplios intervalos. Por ejemplo, la relación molar $H_2:CO$ de hidrógeno gaseoso a monóxido de carbono puede variar de aproximadamente 1:10 a 100:1 o más, siendo la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono más preferida de 1:10 a 10:1. En general, el procedimiento de hidroformilación puede realizarse a una temperatura de reacción mayor que $-25^\circ C$, más preferiblemente, mayor que $50^\circ C$. El procedimiento de hidroformilación puede realizarse a una temperatura de reacción menor que $200^\circ C$, preferiblemente, menor que $120^\circ C$. La presión de gas total diana se seleccionará como se describió anteriormente en la presente memoria. La presión total mínima está limitada predominantemente por la cantidad de monóxido de carbono necesaria para entrar en la región de orden negativo o inverso de la curva de velocidad, que dependerá de la forma específica del ligando del ligando de organofósforo y el catalizador de hidroformilación. De manera general, la presión de gas total que comprende hidrógeno, monóxido de carbono y compuesto de partida olefínico puede variar de 6,8 kPa (1 psia) a 68,9 MPa (10.000 psia). En general, sin embargo, se prefiere que el procedimiento sea operado a una presión de gas total que comprenda hidrógeno, monóxido de carbono y compuesto de partida de olefina menor que 6.895 kPa (2.000 psia) y más preferiblemente menos que 34,5 kPa (500 psia). Más específicamente la presión parcial de monóxido de carbono del procedimiento de hidroformilación de esta invención puede variar de 6,8 kPa (1 psia) a 6.800 kPa (1.000 psia), y más preferiblemente de 20,7 kPa (3 psia) a 5.516 kPa (800 psia), e incluso más preferiblemente, de 103,4 kPa (15 psia) a 689 kPa (100 psia); mientras que la presión parcial de hidrógeno es preferiblemente 34,5 kPa (5 psia) a 3.450 kPa (500 psia), y más preferiblemente de 68,0 kPa (10 psia) a 2.070 kPa (300 psia).

El caudal de alimentación del gas de síntesis puede ser cualquier caudal operable suficiente para obtener el procedimiento de hidroformilación deseado. Por regla general, el caudal de alimentación del gas de síntesis puede variar ampliamente y puede depender de la forma específica del catalizador, el caudal de la alimentación de olefina y otras condiciones de operación. Asimismo, el caudal de purga puede ser cualquier caudal de purga operable suficiente para obtener el procedimiento de hidroformilación deseado. El caudal de purga es típicamente dependiente de la escala del reactor y la pureza de las alimentaciones del reaccionante y el gas de síntesis. Se describen caudales de alimentación de gas de síntesis y caudales de purga adecuados en la siguiente referencia: "Process Economics Program Report 21D: Oxo Alcohols 21d", SRI Consulting, Menlo Park, California, Publicado en diciembre de 1999, incorporada en la presente memoria por referencia. Pueden ser adecuados otros caudales de gas de síntesis y de purga, dependiendo del diseño del procedimiento determinado por un experto en la técnica.

La invención será clarificada adicionalmente mediante una consideración de los siguientes ejemplos, que pretenden ser puramente ilustrativos del uso de la invención. Serán evidentes otras realizaciones de la invención para los expertos en la técnica a partir de una consideración de esta memoria descriptiva o práctica de la invención descrita en la presente memoria.

En los ejemplos que siguen, los caudales de gases se reportan en litros estándar por hora (SLH). La velocidad de la reacción de hidroformilación se reporta como la velocidad de consumo de monóxido de carbono en gramos-moles de monóxido de carbono consumidos por litro de volumen de disolución del catalizador por hora (gmol/l/h). Las purezas de las alimentaciones de propileno, monóxido de carbono y gas de síntesis fueron todas mayores que 99,8%.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el método de la invención para determinar una cantidad primaria de caudal de alimentación de gas de síntesis para la operación en la región de presión parcial de monóxido de carbono inversa de operación. Se configuró un reactor como se muestra en la Figura 3. El reactor se equipó con un impulsor (1), eje

(2) del impulsor, línea de alimentación de propileno y control (3) de flujo de alimentación; línea de alimentación de gas de síntesis y control (4) de flujo de alimentación, terminando la línea de alimentación en un rociador en el reactor; línea de flujo de purga y control (5) de flujo de purga, sensor (6) de presión total, línea (7) de salida para la disolución de producto/catalizador hacia el sistema de recuperación del producto, y línea (8) de alimentación para el catalizador devuelto desde el sistema de recuperación del producto. Durante el experimento el caudal de alimentación de propileno y el caudal de purga del reactor fueron mantenidos constantes dentro de límites prácticos. Para mantener un nivel de líquido de catalizador constante y conseguir una operación de estado estacionario, se retiró continuamente del reactor una porción de la disolución de reacción y se hizo pasar a través de un sistema de recuperación de producto para retirar una porción del producto de hidroformilación y subproductos. La disolución tratada que contenía catalizador se recuperó y se recicló de vuelta al reactor en una base continua. El gas de síntesis se alimentó mediante la unidad 4 de control al reactor, partiendo a una velocidad de alimentación subestequiométrica en relación a la velocidad de alimentación del propileno. Las condiciones de reacción se mantuvieron hasta que se consiguieron condiciones de estado estacionario, indicadas por una presión de reactor total constante y una velocidad de reacción de hidroformilación constante. En condiciones de estado estacionario, se midió la presión total del reactor, la velocidad de la reacción de hidroformilación, el caudal y composición de la purga, y otras condiciones de la reacción. Una vez completado, la velocidad de alimentación del gas de síntesis se ajustó para determinar otro punto de datos de estado estacionario.

El reactor contenía 1 litro de disolución de catalizador que comprendía 70 ppm de rodio y $1,5 \pm 0,5$ equivalentes (en base al rodio) de 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxafosfepina (Ligando D anterior en la presente memoria) disuelta en una mezcla butiraldehído, dímeros de butiraldehído, trímeros (y superiores), junto con propileno y propano disueltos en la disolución. Durante el experimento, la velocidad de alimentación del propileno fue mantenida constante a 304 gramos/hora. La temperatura interna del reactor fue mantenida constante a 75°C. La relación de alimentación de gas de síntesis $H_2:CO$ fue mantenida constante a 1,04. Por tanto, fue suficiente un caudal de purga del reactor de 32,67 SLH, o mayor, para purgar componentes inertes y subproductos del reactor para conseguir una operación de estado estacionario. Se midieron los siguientes parámetros en función del caudal de alimentación del gas de síntesis: presión total del reactor, presión parcial de CO , presión parcial de H_2 , presión parcial de propileno, caudal de purga del reactor, y velocidad de reacción de hidroformilación, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Caudal de alimentación del gas de síntesis, SLH	Presión total del reactor, kPa (psig)	Presión parcial de CO , kPa (psia)	Presión parcial de H_2 , kPa (psia)	Presión parcial de C_3H_6 , kPa (psia)	Caudal de purga del reactor ¹ , SLH	Velocidad de hidroformilación, g/mol/h
85,34	1.510 (219)	16,06 (2,33)	0,00	1.452,0 (210,6)	45,50	1,86
109,50	1.048 (152)	17,99 (2,61)	2,89 (0,42)	996,9 (144,6)	59,28	2,37
133,65	958 (139)	32,75 (4,75)	2,48 (0,36)	892,9 (129,5)	45,86	2,87
157,80	827 (120)	33,71 (4,89)	5,17 (0,75)	755,6 (109,6)	36,87	3,41
181,96	586 (85)	44,68 (6,48)	12,48 (1,81)	500,6 (72,60)	34,63	3,90
206,11	455 (66)	55,16 (8,00)	32,13 (4,66)	345,4 (50,09)	33,14	4,36
210,94	448 (65)	55,57 (8,06)	38,20 (5,54)	300,7 (43,61)	33,61	4,44
215,77	448 (65)	49,02 (7,11)	43,85 (6,36)	279,4 (40,53)	32,67	4,57
220,60	2.551 (370)	796,34 (115,5)	925,28 (134,2)	549,7 (79,73)	33,14	No en estado estacionario ²

1. Varios de los puntos de datos del caudal de purga del reactor inicial fueron más altos que los puntos de datos restantes; no obstante, los resultados globales del experimento no fueron afectados de manera adversa.

2. Debido a limitaciones de la presión de alimentación del reaccionante, el último punto de datos no fue operativo en condiciones de estado estacionario, y en estado estacionario la presión habría sido más alta que 2.516 kPa (370 psig). Debido a estas limitaciones, la velocidad de la reacción de hidroformilación no pudo medirse para estas condiciones.

Los datos de la Tabla 1 se representan gráficamente en la Figura 2, Presión Total del Reactor frente a Caudal de Alimentación de Gas de Síntesis. En la Figura 2 la región de orden negativo de CO de la curva de velocidad corresponde a la región de presión total en subida acusada. Los dos puntos de datos finales de la Tabla 1 ilustran la respuesta del sistema de reacción cuando la presión parcial del monóxido de carbono pasa de la región de orden positivo de la curva de velocidad (a 215,77 SLH de velocidad de alimentación del gas de síntesis con una presión parcial de monóxido de carbono de 48,35 kPa (7,11 psi)) a la región de orden negativo de la curva de velocidad (a 220,60 SLH de caudal de alimentación del gas de síntesis con una presión parcial de monóxido de carbono de 785,4 kPa (115,5 psi)). El punto se ilustra adicionalmente en la Figura 2, en donde la presión total del reactor sube abruptamente en la transición de orden positivo a negativo.

Las presiones totales diana se seleccionaron de presiones dentro de la región de subida acusada (pendiente positiva) de la Figura 2 (región de orden negativo de la curva de velocidad). Para una presión total diana seleccionada en esta región de orden negativo, los caudales de alimentación de gas de síntesis primario mínimo y máximo se seleccionaron como el primer (1) y segundo puntos (2) de intersección, respectivamente, de la curva de datos representada gráficamente con una línea recta dibujada paralela al eje de flujo de alimentación de gas de síntesis en la presión total diana. (Nótese que puede ocurrir alguna variación en el flujo (2) de alimentación de gas de síntesis máximo dependiendo de la pendiente de la línea, determinado por el último punto de datos que típicamente puede no estar en estado estacionario). Para este ejemplo y con referencia a la Tabla 1, se concluyó que para operar a una presión total del reactor, por ejemplo, de 827 kPa (120 psig) en la región inversa de la presión parcial del monóxido de carbono, el caudal de alimentación del gas de síntesis mínimo debe ser ajustado más alto que 157,80 SLH, pero menos que 215,77 SLH. Por consiguiente, en los siguientes ejemplos se eligió que el caudal de alimentación primario de gas de síntesis fuera 202 SLH. Para referencia en ejemplos posteriores, nótese que una presión parcial de monóxido de carbono en el intervalo de 103 a 241 kPa (15 a 35 psig) está en la región de respuesta negativa o inversa de la curva de velocidad.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 ilustra una operación estable de un procedimiento de hidroformilación en la región de orden negativo de la curva de velocidad de hidroformilación de acuerdo con la invención. El reactor se configuró como se muestra en la Figura 4, que fue idéntica a la configuración del reactor de la Figura 3 con la excepción de que el control del flujo de alimentación del gas de síntesis comprendía válvulas de control de flujo primaria (4) y secundaria (9). Los parámetros de operación se controlaron de una manera similar al Ejemplo 1. Se alimentó al reactor una cantidad primaria de gas de síntesis a través del controlador (4) de caudal del gas de síntesis primario. En respuesta a las desviaciones de la presión total medida de la presión diana de 827 kPa (120 psig), se alimentó una cantidad adicional de gas de síntesis a través del regulador (9) de presión delantero secundario para ajustar la presión total del reactor a la presión diana. Las condiciones de reacción se mantuvieron hasta que se consiguieron condiciones de estado estacionario, indicadas por una presión de reactor total constante y una velocidad de reacción de hidroformilación constante. Se determinaron después la presión total del reactor, la velocidad de la reacción de hidroformilación, el caudal y composición de purga, y otras condiciones de la reacción. Se demostraron las condiciones de operación de estado estacionario durante más que 10 horas de operación, como se resume a continuación.

La reacción se realizó en las siguientes condiciones de procedimiento: alimentación de propileno, 299 gramos/hora; temperatura del catalizador, 75°C; relación de alimentación del gas de síntesis ($H_2:CO$), 1,06; caudal de alimentación primario del gas de síntesis, 202 SLH; presión total del reactor, 827 kPa (120 psig) (usando el regulador (9) de la presión de alimentación del gas de síntesis); y caudal de purga del reactor, 38 SLH. Durante el experimento, se determinó que el caudal de alimentación medio del gas de síntesis a través del regulador (9) de la presión de alimentación del gas de síntesis secundario fue 27 SLH. La velocidad de alimentación media total del gas de síntesis al reactor incluyó el caudal primario de 202 SLH más el caudal secundario medio a través del regulador de presión delantero de 27 SLH para un total de 229 SLH. Los datos se representaron gráficamente como se muestra en la Figura 5 (Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución) y la Figura 6 (Presiones Parciales frente a Tiempo de Ejecución). Se ve en las Figuras 5 y 6 que se consiguió una operación estacionaria en la región de orden negativo de la curva de velocidad durante el tiempo de ejecución de 10,8 horas.

Experimento Comparativo 1

El Experimento Comparativo 1 muestra que no pudo mantenerse una operación estable controlando la presión total del reactor mediante la línea de purga y el sensor de control de purga. Después de demostrar una operación estable para un total de 10,8 horas como se describe en el Ejemplo 2, se reconfiguró rápidamente el reactor (< 1 minuto mientras se operaba) como se muestra en la Figura 7. Todos los rasgos fueron idénticos a los mostrados en la Figura 3, incluyendo solo un control (4) de flujo de alimentación de gas de síntesis, con la excepción de que la presión del reactor se controló usando un regulador de presión trasero en la línea (10) de purga en vez de controlar la presión del reactor con flujo de alimentación de gas de síntesis incremental. El caudal de purga del reactor se midió (pero no se controló) usando un sensor (11) de caudal de purga. Las condiciones de reacción fueron similares al Ejemplo 2 con velocidad de alimentación de propileno, 299 gramos/hora; temperatura interna

del catalizador, 75°C; relación de alimentación del gas de síntesis ($H_2:CO$), 1,06 con un caudal de alimentación total inicial de 232 SLH; presión del reactor, 827 kPa (120 psig) usando el regulador de presión trasero de purga del reactor. Los resultados se presentan en la Figura 8 (velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución) y la Figura 9 (Caudal de Purga del Reactor frente a Tiempo de Ejecución).

Como se ve a partir de las Figuras 8 y 9, incluso cuando se parte de una operación estable del reactor en la región de respuesta inversa del monóxido de carbono de la curva de velocidad, cambiar el método de control de la presión del reactor y el control del caudal de alimentación del gas de síntesis del diseño de la invención del Ejemplo 2 (Fig. 4) a un diseño convencional (Fig. 7) dio como resultado un cambio rápido, incontrolable, en las condiciones de reacción, incluyendo velocidad de reacción más baja, caudal de purga más alto, y por consiguiente, presiones parciales de monóxido de carbono e hidrógeno más altas.

Después de eso, en 1,25 horas, la velocidad de alimentación del gas de síntesis se disminuyó hasta 180 SLH, lo que dio como resultado rápidamente una disminución en el caudal de purga del reactor desde 193 SLH hasta 10 SLH en 1,38 horas. En estas condiciones de operación la reacción pasó de vuelta a la región de orden positivo de la curva de velocidad de hidroformilación, ilustrada previamente en la Figura 2. Con referencia a la Figura 10, en 1,42 horas la velocidad de alimentación del gas de síntesis se aumentó hasta 204 SLH, y se observaron parámetros de operación en estado estacionario. Con una presión parcial del monóxido de carbono creciente, el sistema se hizo inestable de nuevo cuando la velocidad de alimentación del gas de síntesis alcanzó aproximadamente 238 SLH y la presión parcial del monóxido de carbono se acercó al lado negativo de la curva de velocidad de hidroformilación. La Figura 10 (Velocidad de Hidroformilación frente a Caudal de Alimentación del Gas de Síntesis) ilustra que según pasó el sistema del orden positivo al orden negativo, la respuesta del reactor se hizo inestable de nuevo (horas 7,85 a 9,35 de la ejecución) mientras la velocidad de reacción de hidroformilación cayó de 4,7 gmol/l/h a 2,4 gmol/l/h. Se vio una inestabilidad similar, no ilustrada en forma gráfica, en las presiones parciales del monóxido de carbono, propileno e hidrógeno, y en el caudal de purga del reactor. El experimento ilustra de nuevo que cuando se acerca a la región de respuesta negativa, un pequeño ajuste en el caudal de alimentación del gas de síntesis (<1%) puede dar como resultado cambios grandes e incontrolables en los parámetros de operación.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra cómo llevar una operación estable al sistema de reacción del Experimento Comparativo 1. Desde las condiciones finales descritas en el Experimento Comparativo 1, la velocidad de alimentación del gas de síntesis total se disminuyó hasta 180 SLH, y el reloj se ajustó de nuevo a 0. Posteriormente, en 0,20 horas de operación el caudal de purga total del reactor había disminuido por debajo de 17 SLH, y en ese punto el reactor se reconfiguró rápidamente (<1 minuto mientras se operaba) de vuelta al diseño mostrado en la Figura 4. El caudal de gas de síntesis primario se reajustó a 202 SLH (el mismo caudal del Ejemplo 2). La presión total diana se ajustó a 834 kPa (120 psig), y cualquier desviación de la presión real del reactor de la presión diana se ajustó por medio del control de la alimentación del gas de síntesis secundario (Fig. 4, pieza 9). Sin ningún cambio adicional, el sistema de reacción reestableció rápidamente las condiciones de operación estables deseadas similares a las del Ejemplo 2. Se mantuvieron las siguientes condiciones de operación: velocidad de alimentación de propileno, 299 gramos/hora; temperatura interna del catalizador, 75°C; relación de alimentación del gas de síntesis ($H_2:CO$), 1,06 con un caudal de alimentación primario de 202 SLH; presión total del reactor, 827 kPa (120 psig) (usando el regulador de la presión de alimentación del gas de síntesis); y caudal de purga del reactor, 44 SLH. El caudal de purga del reactor de 44 SLH fue suficiente para purgar los componentes inertes y subproductos del reactor para conseguir una operación de estado estacionario. Los resultados se exponen en la Figura 11 (Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución) y la Figura 12 (Presiones Parciales frente a Tiempo de Ejecución), que ilustran la estabilidad en la velocidad de la reacción de hidroformilación y las presiones parciales del reactor. Aunque no se ilustra, se observó una estabilidad similar en el caudal de purga del reactor en función del tiempo. Este ejemplo ilustra que se reestableció rápidamente una operación estable en la región de orden negativo deseable de la curva de velocidad de la hidroformilación reconfigurando el sistema de reacción a las especificaciones de diseño de la invención.

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 ilustra una operación estable de un procedimiento de hidroformilación en la región de orden negativo de la curva de velocidad mediante el uso de una alimentación de monóxido de carbono puro secundaria. El reactor se configuró como se muestra en la Figura 13, que tiene los mismos componentes que el reactor de la Figura 4, con la excepción de que el control del flujo de la alimentación del gas de síntesis comprende una válvula (4) de control primaria, mientras que el control secundario comprende un control (12) de flujo de alimentación de monóxido de carbono puro. Los parámetros de operación fueron por lo demás los mismos que en el Ejemplo 2. Se alimentó una cantidad primaria de gas de síntesis al reactor a través del controlador de caudal del gas de síntesis primario. En respuesta a las desviaciones de la presión total medida de la presión diana de 880 kPa (113 psig), se alimentó una cantidad de monóxido de carbono a través del regulador de presión delantero secundario para ajustar la presión total del reactor a la presión diana. Las condiciones de reacción se mantuvieron hasta que se consiguieron condiciones de estado estacionario, indicadas por una

presión de reactor total constante y una velocidad de reacción de hidroformilación constante. Se determinaron después la presión total del reactor, la velocidad de la reacción de hidroformilación, el caudal y composición de purga, y otras condiciones de la reacción. Se demostraron condiciones de operación de estado estacionario durante más que 12 horas de operación.

La reacción se realizó en las siguientes condiciones de procedimiento: caudal de alimentación de propileno, 327 gramos/hora; temperatura del catalizador, 75°C; relación de alimentación del gas de síntesis ($H_2:CO$), 1,23; caudal de alimentación primario del gas de síntesis, 213 SLH; presión total del reactor, 880 kPa (113 psig) (usando el regulador (4) de la presión de alimentación de monóxido de carbono); y caudal de purga del reactor, 38,5 SLH. En comparación con el experimento previo, la velocidad de alimentación del gas de síntesis primario se ajustó más alto para compensar una concentración de monóxido de carbono más baja en la alimentación de gas de síntesis primario y el requisito de alimentar una cantidad estequiométrica de hidrógeno al reactor. No obstante, a 213 SLH la alimentación de gas de síntesis primario estuvo en un intervalo preferido y cerca del máximo obtenido de la Figura 2. Durante el experimento, se determinó que el caudal de alimentación medio de monóxido de carbono a través del regulador (12) de la presión de la alimentación del monóxido de carbono secundario fue 14,7 SLH. Los datos se recogieron y se representaron gráficamente como se muestra en la Figura 14 (Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución) y la Figura 15 (Presión Parcial frente a Tiempo de Ejecución). Los gráficos ilustran una operación de reactor estable en la región de monóxido de carbono inversa de la curva de velocidad usando un modo de operación que comprendía un caudal de purga constante, una velocidad de alimentación de gas de síntesis primario constante, y una velocidad de alimentación de monóxido de carbono variable para controlar la presión total del reactor.

Experimento Comparativo 2

El Experimento Comparativo 2 muestra que no puede mantenerse una operación estable en la región inversa de la curva de velocidad usando un caudal de alimentación de gas de síntesis primario constante combinado con un caudal de alimentación de monóxido de carbono secundario constante. Después de demostrar una operación estable durante un total de 12,25 horas como se describe en el Ejemplo 4, se reconfiguró rápidamente el reactor (< 1 minuto mientras se operaba) como se muestra en la Figura 16, y el reloj se reajustó de nuevo a cero. Todos los rasgos de diseño fueron idénticos a los usados en la Figura 13, con la excepción de que se utilizó un control de flujo de alimentación de monóxido de carbono constante, (4) y (13), y la presión total del reactor se controló con un regulador (10) de presión trasero en la línea de purga del reactor. El caudal de purga del reactor se midió (pero no se controló) usando un sensor (11) de caudal de purga.

Las condiciones de reacción fueron similares al Ejemplo 4: velocidad de alimentación de propileno, 327 gramos/hora; temperatura interna del catalizador, 75°C; relación de alimentación del gas de síntesis ($H_2:CO$), 1,23 con un caudal de alimentación constante de 213 SLH; caudal de alimentación de monóxido de carbono constante, 14,7 SLH; ajuste de la presión del reactor, 752 kPa (109 psig) usando el regulador de presión trasero de purga del reactor (cuando la presión del reactor fue menos que el ajuste, el caudal de purga del reactor fue cero). Los datos se presentan en la Figura 17 (Velocidad de Reacción de Hidroformilación frente a Tiempo de Ejecución) y la Figura 18 (Presiones Parciales frente a Tiempo de Ejecución).

Inicialmente, el cambio de control de la presión dio como resultado una rápida, indeseable e incontrolable caída en la presión total del reactor, alcanzando un mínimo de 468,8 kPa (68 psig) en aproximadamente 0,3 horas de operación. Aunque el reactor estaba por debajo de la presión de ajuste de 468,8 kPa (109 psig), no estaba disponible gas de purga para el análisis, y por tanto las presiones parciales del reactor y la velocidad de hidroformilación no pudieron calcularse. En 2,65 horas, cuando se reestableció algo de flujo de purga del reactor, se hizo evidente que durante al menos algo del tiempo de operación previo la presión del monóxido de carbono fue aproximadamente 13,8 kPa (2 psi) o menos, dando como resultado una operación en la región de orden positivo indeseable de la curva cinética. En 2,95 horas el caudal de purga del reactor aumentó rápidamente e incontrolablemente hasta aproximadamente 170 SLH. Finalmente, esto dio como resultado otras condiciones de operación indeseables, a saber, presiones parciales de monóxido de carbono significativamente más altas, una velocidad de reacción de hidroformilación significativamente más baja, y un caudal de purga significativamente más alto. Este experimento ilustra que incluso cuando se parte de una operación de reactor estable en la región de respuesta de monóxido de carbono inversa de la curva de velocidad, pero cambiando el método de control de presión del reactor del diseño de la invención de la Figura 13 al diseño convencional de la Figura 16, pueden ocurrir cambios incontrolables en las condiciones de la reacción.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra cómo reestablecer la estabilidad de las condiciones inestables del Experimento Comparativo 2. El reactor al final del Experimento Comparativo 2 se reconfiguró rápidamente (<1 minuto mientras se operaba) de vuelta al diseño mostrado en la Figura 13; el caudal de alimentación del gas de síntesis se disminuyó hasta 97 SLH; el regulador de la presión delantero de monóxido de carbono se ajustó a 752 kPa (109 psig); y el reloj se ajustó de nuevo a 0. Posteriormente, la velocidad de alimentación del gas de síntesis se aumentó en varias etapas, alcanzando finalmente 211 SLH en 0,3 horas de operación. En 0,37 horas el regulador (12) de la presión

delantero de monóxido de carbono del control de flujo de CO secundario se aumentó de 752 kPa (109 psig) a 779 kPa (113 psig). Sin ningún cambio adicional, el sistema de reacción reestableció rápidamente las condiciones de operación estables deseadas similares a las del Ejemplo 4. Se mantuvieron las siguientes condiciones de operación: velocidad de alimentación de propileno, 327 gramos/hora; temperatura interna del catalizador, 75°C; relación de alimentación del gas de síntesis ($H_2:CO$), 1,23 con un caudal de alimentación de gas de síntesis primario de 211 SLH; presión total del reactor, 880 kPa (113 psig) (usando el regulador (12) de presión de alimentación del gas de síntesis); y caudal de purga del reactor, 41,3 SLH. El caudal de purga del reactor de 41,3 SLH fue suficiente para purgar los componentes inertes y subproductos del reactor para conseguir una operación de estado estacionario durante un total de 12 horas.

Ejemplo 6

Esta realización de la invención se ilustra con el diseño de reactor mostrado en la Figura 19, en donde el caudal de purga del reactor se mantiene usando un control [(14) combinado con (4)] de velocidad de alimentación de gas de síntesis variable para controlar el caudal de purga mediante un regulador (10) de presión trasero usado para mantener la presión total del reactor. Nótese que el componente 11 de la Figura 19 es un sensor de flujo de purga del reactor. En el inicio, la composición del catalizador, las condiciones del procedimiento y la configuración del reactor se emplean como se muestra en la Figura 3 y el Ejemplo 1, para determinar la presión total diana del reactor deseada y el caudal de alimentación de gas de síntesis primario. El caudal de purga mínimo se determina también a partir de las purezas de alimentación de los reaccionantes, siendo la velocidad suficiente para purgar los componentes inertes y subproductos del reactor para conseguir una operación de estado estacionario. Después de ajustar estos parámetros, se establecen las mismas condiciones de reacción y caudales de alimentación de reaccionantes que en el Ejemplo 2. Durante el experimento el caudal (3) de alimentación de propileno y el caudal de purga del reactor se controlan tan constantes como sea práctico. Para mantener un nivel de líquido de catalizador constante y conseguir una operación de estado estacionario, la disolución del catalizador se retira continuamente del reactor (7) y se hace pasar a través de un sistema de recuperación de producto para retirar el producto de hidroformilación y los subproductos. La disolución del catalizador se recupera y se recicla de vuelta al reactor en una base (8) continua. Se alimenta al reactor una cantidad primaria de gas de síntesis a través del controlador (4) de caudal de alimentación de gas de síntesis. Se controla una cantidad variable de gas de síntesis mediante una válvula (14) de control secundaria, controlando de este modo el caudal de purga del reactor. La presión total del reactor se controla con un regulador de presión trasero en la línea (10) de purga del reactor. Las condiciones de reacción se mantienen y se consiguen condiciones de estado estacionario, indicadas por una presión de reactor total constante y una velocidad de reacción de hidroformilación constante.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la obtención de una curva de velocidad de hidroformilación en función de la presión parcial de monóxido de carbono sobre regiones de orden tanto positivo como negativo de la curva de velocidad. Sin el método de esta invención, se encontrarían dificultades en obtener velocidades de reacción en la región de orden negativo de la curva de velocidad.

Se hidroformiló propileno usando gas de síntesis ($CO + H_2$) en presencia de un catalizador de rodio preparado con $1,5 \pm 0,5$ equivalentes (en base al rodio) de 6,6'-[[3,3',5,5'-tetrakis(1,1-dimetiletil)-1,1'-bifenil]-2,2'-diil]bis(oxi)]bis-dibenzo[d,f] [1,3,2]-dioxafosfepina (Ligando D anterior en la presente memoria). Se hace referencia a la Figura 20. Para los tres primeros puntos de datos a través de la región de orden positivo de la curva de velocidad, se empleó un reactor convencional (1 litro de capacidad) que tenía el diseño de la Figura 7. Para los puntos de datos restantes en la región de orden negativo de la curva de velocidad, el reactor se configuró como se muestra en la Figura 4, usando el procedimiento de esta invención para estabilizar los parámetros del procedimiento. La temperatura interna del reactor fue mantenida constante a 75°C. Las condiciones del procedimiento y las velocidades de reacción de hidroformilación brutas (gmol/l/h) se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2^{1,2}

Flujo de alimentación de propileno, g/h	Flujo de alimentación de gas de síntesis, SLH	Relación de gas de síntesis, H ₂ :CO	Flujo de purga del reactor, SLH	Presiones parciales del reactor kPa (psia)			Presión total del reactor, kPa (psig)	[Rh] ppm	Velocidad de reacción bruta, g/mol//h	Velocidad ajustada ³ g/mol//h	Relación molar de isómeros del producto (N/I)	Selectividad del propano (tanto por ciento en moles)
				CO	H ₂	C ₃ H ₆						
245,5	181,0	1,307	32,4	18,48 (2,68)	173,06 (25,1)	350,25 (50,8)	827 (120)	69	3,90	3,89	47,3	16,04
416,3	314,4	1,186	38,4	36,20 (5,25)	190,98 (27,7)	357,15 (51,8)	703 (102)	74	6,84	6,25	47,7	8,65
345,6	284,8	1,141	37,6	58,95 (8,55)	174,44 (25,3)	331,64 (48,1)	655 (95)	69	6,10	6,43	42,1	5,92
347,9	298,7	1,068	39,1	132,38 (19,2)	166,85 (24,2)	350,25 (50,8)	724 (105)	77	6,49	5,80	34,3	2,87
331,3	280,9	1,044	39,7	164,09 (23,8)	179,26 (26,0)	335,77 (48,7)	752 (109)	79	6,16	5,60	32,7	2,66
296,3	253,2	1,027	39,4	200,64 (29,1)	179,26 (26,0)	338,53 (49,1)	786 (114)	77	5,48	5,07	29,3	2,37
207,2	171,4	1,014	31,5	235,80 (34,2)	170,99 (24,8)	349,56 (50,7)	827 (120)	61	3,88	4,39	26,6	2,07
188,1	160,7	0,979	30,3	298,54 (43,3)	168,23 (24,4)	358,53 (52,0)	889 (129)	71	3,56	3,38	23,4	1,55
169,0	145,4	0,964	32,0	351,63 (51,0)	179,95 (26,1)	337,84 (49,0)	931 (135)	70	3,08	3,15	22,6	1,67
146,2	136,7	0,908	31,0	437,82 (63,5)	168,92 (24,5)	346,12 (50,2)	1.014 (147)	69	2,69	2,72	19,6	1,31
126,2	105,4	0,856	32,7	533,65 (77,4)	172,37 (25,0)	336,46 (48,8)	1.103 (160)	70	2,29	2,35	17,7	1,22

1. La temperatura fue 75°C en todas las ejecuciones. El volumen de catalizador fue 1 litro en todas las ejecuciones.

2. Los datos se recogieron típicamente a altas conversiones de gas de síntesis: por tanto, las variaciones normales y errores experimentales en la recogida de los datos pueden dar como resultado conversiones para CO y/o H₂ si se calculan, que son más altas que 100 por ciento, pero no más altas que aproximadamente 110 por ciento.

3. Velocidad ajustada - Ajusta la velocidad de reacción a 345 kPa (50 psi) de presión parcial de propileno y 70 ppm de concentración de rodio usando respuestas cinéticas de primer orden para ambas variables.

4. La relación de isómeros producto (N/I) se refiere a la relación molar de productos de aldehído normales a ramificados, medida en el gas de purga del reactor.

5. La selectividad del propano se calcula como 100 x los moles de propano producidos dividido por los moles totales de propileno reaccionado para formar butiraldehído y propano.

Dado que cada punto de datos en la Tabla 2 varió ligeramente en presión parcial de propileno y concentración de rodio, las velocidades de hidroformilación brutas se ajustaron a una presión parcial de propileno estandarizada de 345 kPa (50 psi) y una concentración de rodio de 70 partes por millón (ppm). Las velocidades ajustadas también se exponen en la Tabla 2.

5

Las velocidades de reacción de hidroformilación ajustadas se representaron gráficamente en función de la presión parcial de CO como se muestra en la Figura 20, confirmando el gráfico teórico presentado en la Figura 1. Los datos proporcionan un medio para seleccionar presiones parciales de CO cerca de la velocidad de reacción máxima en la región de orden negativo de la curva de velocidad, beneficiosamente, de tal modo que la velocidad de reacción y relación de isómeros producto se maximizan y la formación de alcanos se minimiza. De manera similar, pueden obtenerse representaciones gráficas e intervalos de presiones parciales de CO similares para cualquier ligando seleccionado para uso, proporcionando de este modo los parámetros operacionales que dan como resultado una velocidad máxima y relaciones de isómeros normales/ramificados máximas en formación de alcanos mínima.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de hidroformilación, que comprende hacer reaccionar uno o más reaccionantes, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroformilación, que comprende un catalizador complejo de metal-ligando de organofósforo, para producir un fluido producto de reacción que comprende uno o más productos, en donde dicho procedimiento se realiza a una presión parcial de monóxido de carbono tal que la velocidad de reacción aumenta según la presión parcial del monóxido de carbono disminuye y la velocidad de reacción disminuye según la presión parcial del monóxido de carbono aumenta; y en donde se realizan las siguientes etapas de procedimiento para estabilizar la velocidad de reacción, presión total, caudal de purga, temperatura de reacción, o una combinación de los mismos; comprendiendo las etapas del procedimiento al menos uno de los siguientes esquemas de control de procedimiento seleccionados de:

Esquema A:

- (a1) establecer una presión total diana;
- (a2) detectar la presión total y determinar la diferencia entre la presión total detectada y la presión total diana; y
- (a3) en base a la diferencia de presión medida en la etapa (a2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar la presión total detectada esencialmente a la presión total diana; y

Esquema B:

- (b1) establecer un caudal de purga diana;
- (b2) detectar el caudal de purga y determinar la diferencia entre el caudal de purga detectado y el caudal de purga diana; y
- (b3) en base a la diferencia de caudal de purga medida en la etapa (b2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar el caudal de purga detectado al caudal de purga diana.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde las etapas de procedimiento (a1) a (a3) y las etapas de procedimiento (b1) a (b3) se implementan todas para ajustar la presión total detectada a la presión total diana y para ajustar el caudal de purga detectado al caudal de purga diana.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde se ponen en contacto uno o más compuestos insaturados olefínicos con monóxido de carbono e hidrógeno para preparar uno o más aldehídos.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el compuesto insaturado olefínico comprende de 3 a 20 átomos de carbono.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador de hidroformilación comprende un catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito.

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el catalizador de hidroformilación comprende un catalizador complejo de rodio-ligando de organopolifosfito.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la presión total diana se selecciona de un intervalo de presiones en una región de pendiente positiva más acusada de un gráfico de Presión Total frente a Caudal de Alimentación de Gas de Síntesis.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde se selecciona un caudal de purga diana mínimo como caudal de purga igual al exceso estequiométrico de entrada de hidrógeno e inertes.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde se proporciona una fuente primaria de monóxido de carbono al procedimiento para satisfacer los requisitos estequiométricos del procedimiento de hidroformilación, y la presión total detectada se ajusta a la presión total diana por medio de una fuente secundaria de un gas que contiene monóxido de carbono.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde la fuente primaria de monóxido de carbono comprende una alimentación primaria de gas de síntesis al reactor; y opcionalmente, en donde la fuente secundaria de gas que comprende monóxido de carbono comprende una alimentación de gas de síntesis o una alimentación de monóxido de carbono puro, o una alimentación que comprende monóxido de carbono y un gas inerte.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la presión total se controla ajustando el caudal de un gas de entrada que contiene monóxido de carbono, mientras el caudal de purga del gas descargado del reactor es mantenido a un caudal constante.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el caudal de purga de un gas descargado del reactor se controla ajustando el caudal de un gas que contiene monóxido de carbono alimentado al reactor, mientras se mantiene la presión total diana.

13. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento de hidroformilación se realiza en una pluralidad de reactores de tanque agitado continuo conectados en serie, en donde la presión total es detectada por un medio de detección situado en uno o más de los reactores en serie, y se transmite una señal a una línea de entrada de monóxido de carbono a uno o más de los reactores en serie, para ajustar la presión total sobre la pluralidad de reactores a la presión diana.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento de hidroformilación se realiza en una pluralidad de reactores de tanque agitado continuo conectados en serie, en donde el caudal de purga es detectado por un medio de detección situado en una línea de purga de uno o más de los reactores en serie, y se transmite una señal a una línea de entrada de monóxido de carbono a uno o más de los reactores en serie, para ajustar el caudal de purga sobre la pluralidad de reactores al caudal de purga diana.

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento de hidroformilación se realiza en una pluralidad de reactores de tanque agitado continuo conectados en serie, en donde la presión total es detectada por un medio de detección situado en uno o más de los reactores en serie, y se transmite una señal a una línea de entrada de monóxido de carbono a uno o más de los reactores en serie, para ajustar la presión total sobre la pluralidad de reactores a la presión diana; y en donde el caudal de purga es detectado por un medio de detección situado en una línea de purga de uno o más de los reactores en serie, y se transmite una señal a una línea de entrada de monóxido de carbono a uno o más de los reactores en serie, para ajustar el caudal de purga sobre la pluralidad de reactores al caudal de purga diana.

16. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la presión parcial de monóxido de carbono se selecciona en la región de orden inverso de la curva de velocidad de hidroformilación correspondiente a una velocidad de reacción de hidroformilación en la máxima o dentro de 50 por ciento de la velocidad máxima, determinada a partir de una representación gráfica de velocidad de reacción de hidroformilación frente a presión parcial de monóxido de carbono.

17. El procedimiento de hidroformilación de la reivindicación 1, que comprende hacer reaccionar en una zona de reacción uno o más compuestos insaturados olefinicos con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito y opcionalmente un ligando de organopolifosfito libre para producir un fluido producto de reacción que comprende uno o más aldehídos, y separar en al menos una zona de separación el uno o más aldehídos del catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito y el ligando de organopolifosfito libre opcional, comprendiendo la mejora: realizar el procedimiento de hidroformilación a una presión parcial de monóxido de carbono tal que la velocidad de reacción aumenta según la presión parcial de monóxido de carbono disminuye y la velocidad de reacción disminuye según la presión parcial de monóxido de carbono aumenta; y en donde se realizan las siguientes etapas de procedimiento para fluctuar la presión parcial de monóxido de carbono para estabilizar la velocidad de reacción, presión total, caudal de purga, temperatura de reacción o una combinación de los mismos; comprendiendo las etapas del procedimiento al menos uno de los siguientes esquemas de control de procedimiento seleccionados de:

Esquema A:

(a1) establecer una presión total diana;

(a2) detectar la presión total, y determinar la diferencia entre la presión total detectada y la presión total diana; y

(a3) en base a la diferencia de presión medida en la etapa (a2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar la presión total detectada a la presión total diana;

Esquema B:

(b1) establecer un caudal de purga diana;

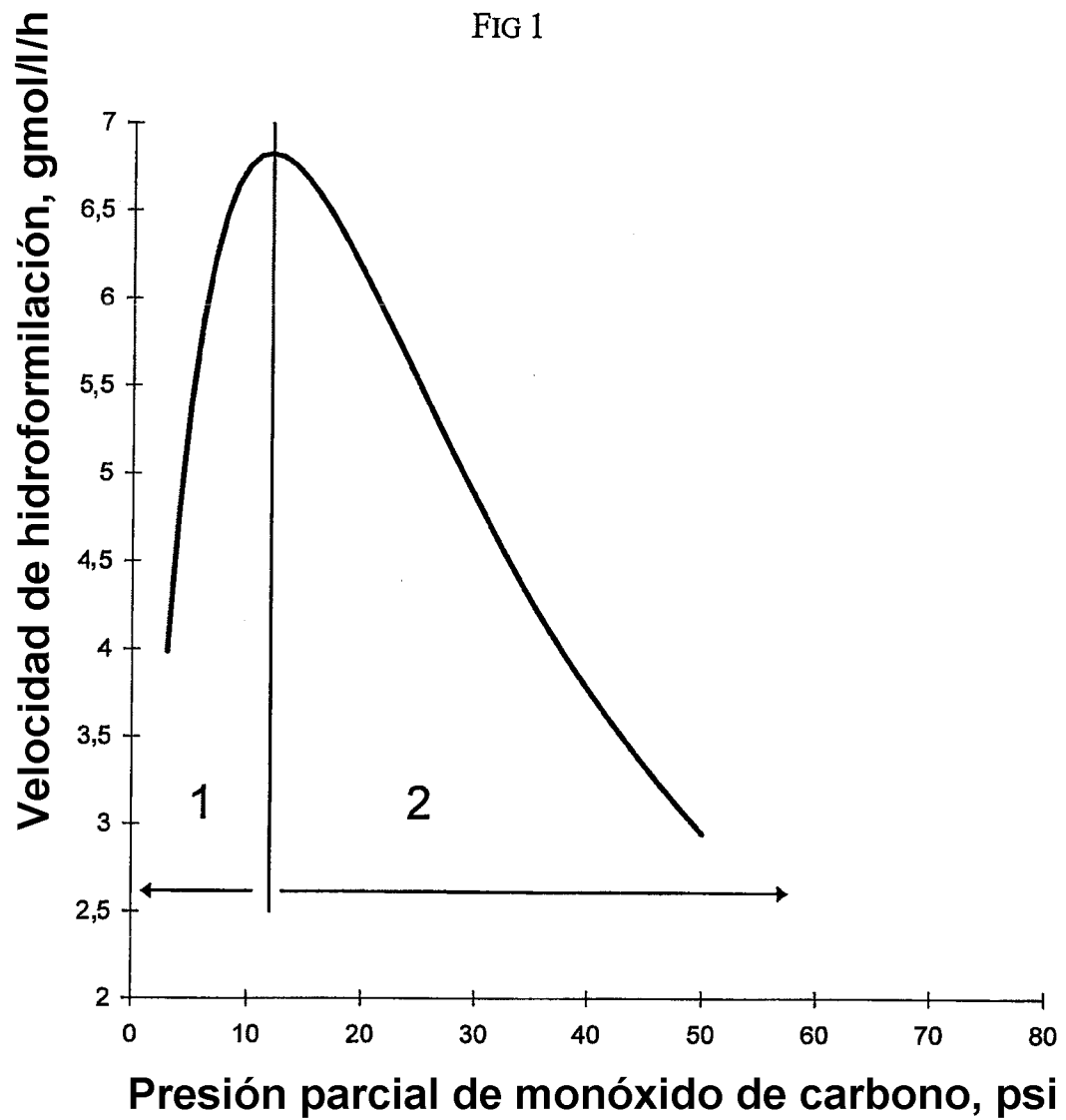
(b2) detectar el caudal de purga, y determinar la diferencia entre el caudal de purga detectado y el caudal diana; y

(b3) en base a la diferencia de caudal de purga medida en la etapa (b2), manipular un caudal de alimentación de gas que comprende monóxido de carbono para ajustar el caudal de purga detectado al caudal de purga diana.

- 5 18. El procedimiento de la reivindicación 17, en donde las etapas de procedimiento (a1) a (a3) y las etapas de procedimiento (b1) a (b3) se implementan todas para ajustar la presión total detectada a la presión total diana y para ajustar el caudal de purga detectado esencialmente al caudal de purga diana.
- 10 19. El procedimiento de la reivindicación 17, en donde la olefina comprende de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono.
20. El procedimiento de la reivindicación 17, en donde el metal del catalizador complejo de metal-ligando de organopolifosfito es rodio.
- 15 21. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento se realiza a una temperatura mayor que 50°C y menor que 120°C.
- 20 22. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador de hidroformilación comprende rodio metal y un ligando de organopolifosfito, de tal modo que el rodio metal se emplea en una concentración de 10 a 500 partes por millón de metal, calculada como metal libre en el fluido de reacción de hidroformilación.
- 25 23. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador de hidroformilación comprende un metal y un ligando de organopolifosfito, de tal modo que el ligando se emplea en de 1,1 a 4 moles de ligando por mol de metal presente en el fluido de reacción, siendo dicha cantidad de ligando la suma tanto de ligando libre como de ligando complejoado al metal en el fluido de reacción.
- 30 24. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la presión parcial de monóxido de carbono varía de 103,4 kPa (15 psia) a 689 kPa (100 psia).

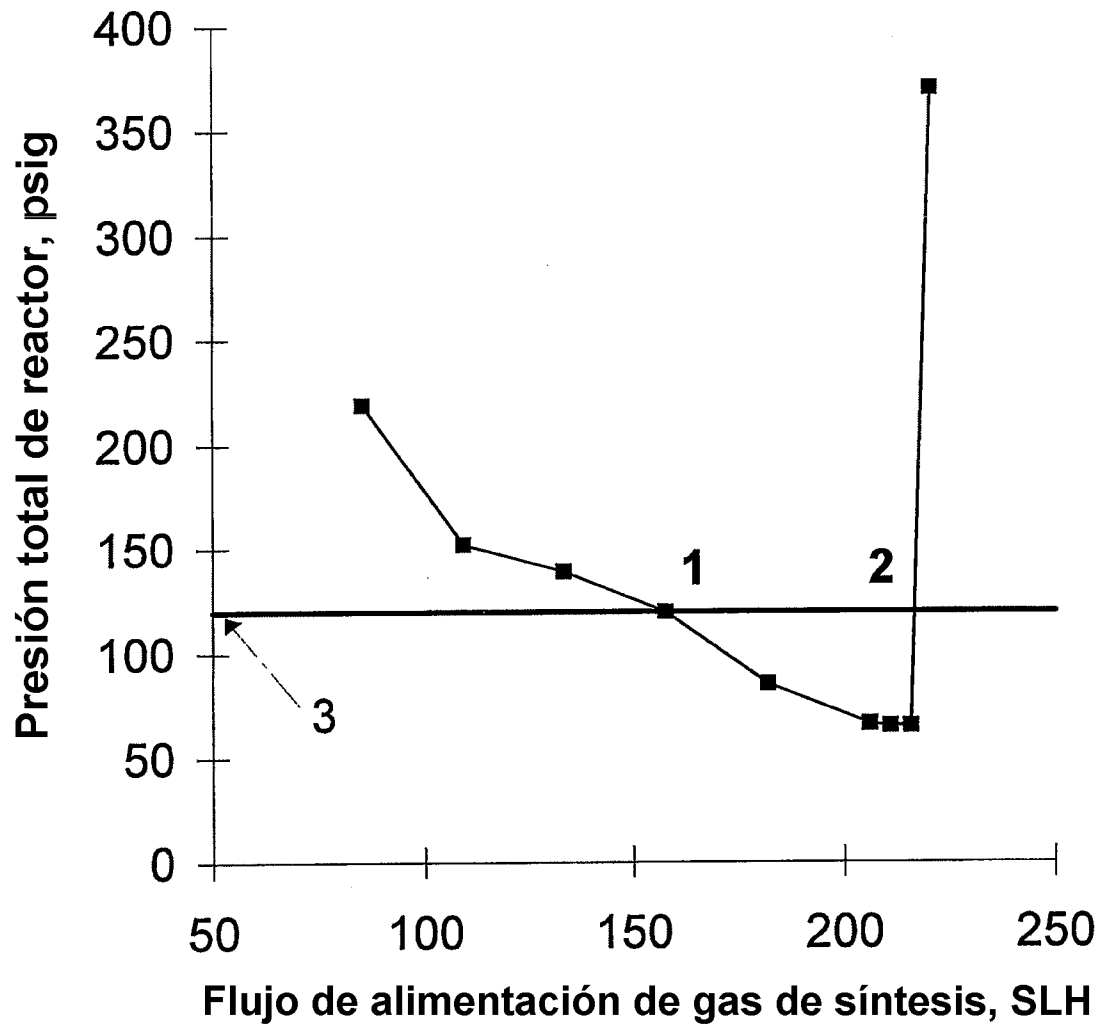
DIBUJOS

FIG 1



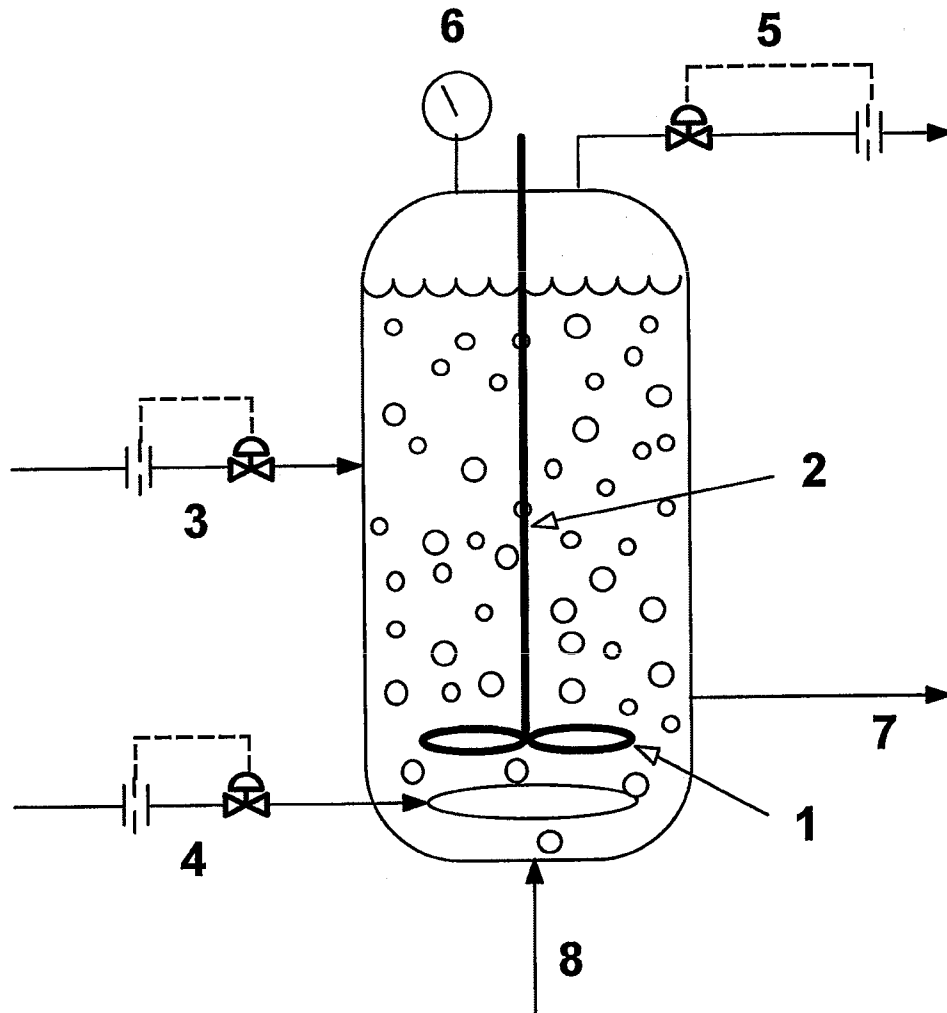
1. Región de orden positivo
2. Región de orden negativo o inverso

FIG 2



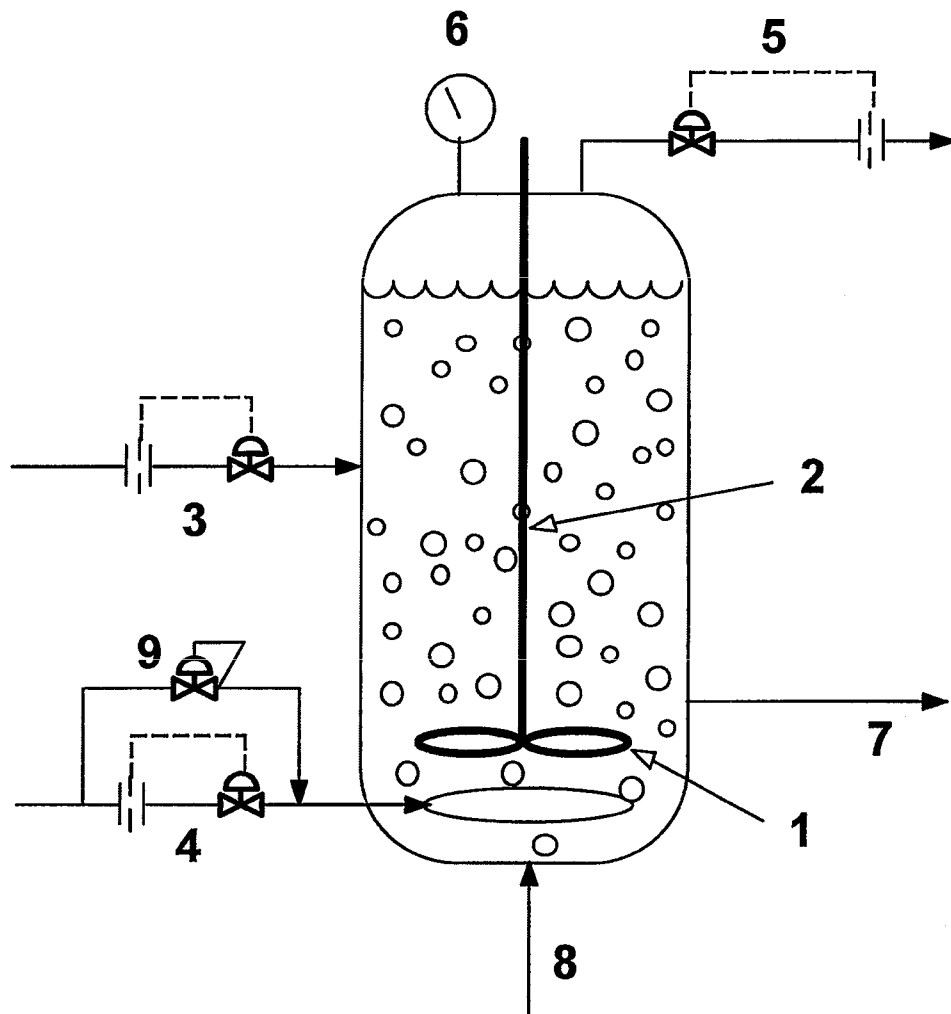
1. Caudal de alimentación de gas de síntesis base mínimo
2. Caudal de alimentación de gas de síntesis base máximo
3. Presión de reactor total diana

FIG 3



1. Impulsor
2. Eje del impulsor
3. Línea de alimentación de propileno y control de flujo de alimentación
4. Línea de alimentación de gas de síntesis, rociador y controlador de flujo de alimentación
5. Línea de flujo de purga y control de flujo de purga
6. Sensor de presión total
7. Línea de salida para disolución de producto/catalizador a sistema de recuperación de producto
8. Línea de alimentación para catalizador devuelto del sistema de recuperación de producto

FIG 4



1. Impulsor
2. Eje del impulsor
3. Línea de alimentación de propileno y control de flujo de alimentación
4. Línea de alimentación de gas de síntesis, rociador y controlador de flujo de alimentación
5. Línea de flujo de purga y control de flujo de purga
6. Sensor de presión total
7. Línea de salida para disolución de producto/catalizador a sistema de recuperación de producto
8. Línea de alimentación para catalizador devuelto del sistema de recuperación de producto
9. Control de la presión total del reactor

FIG 5

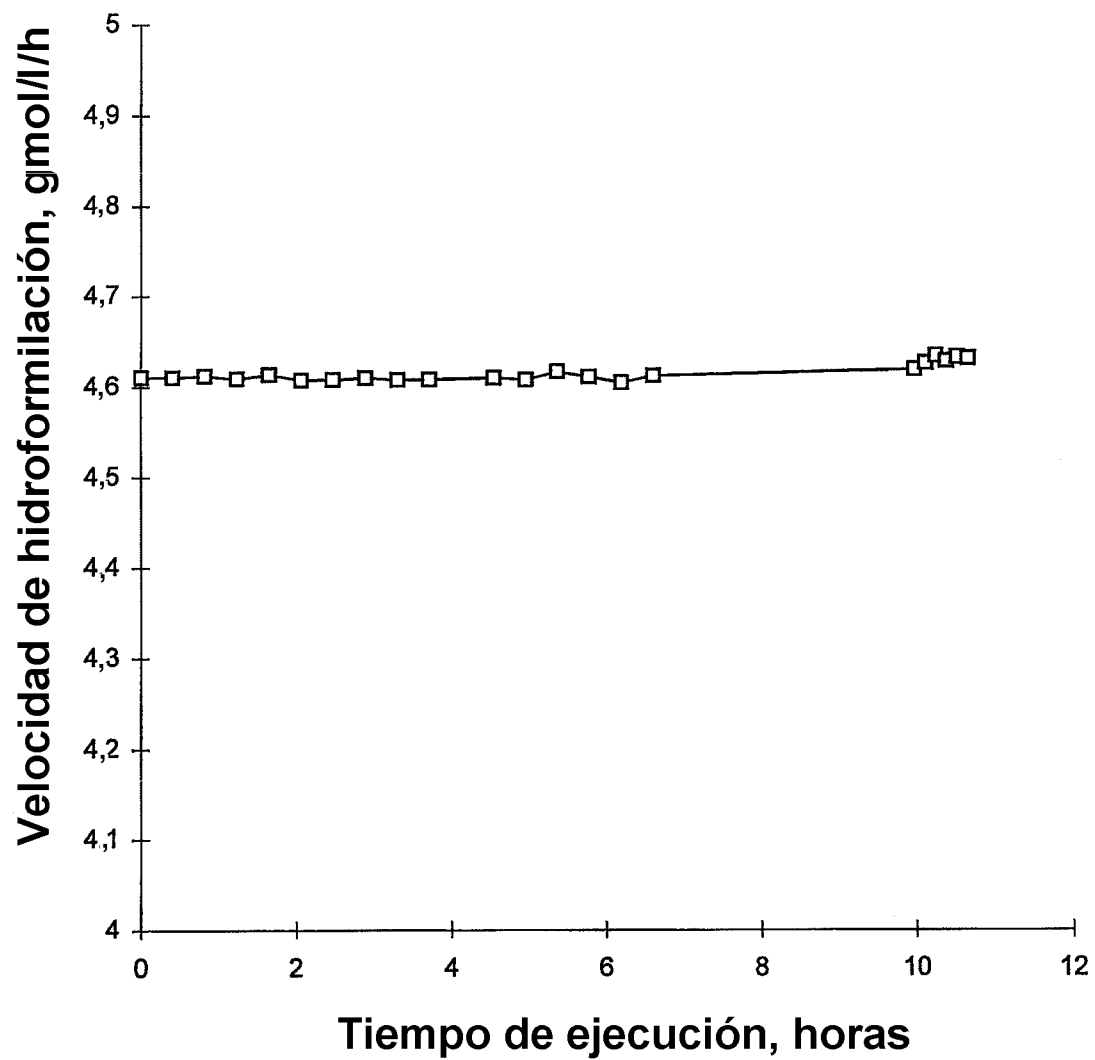


FIG 6

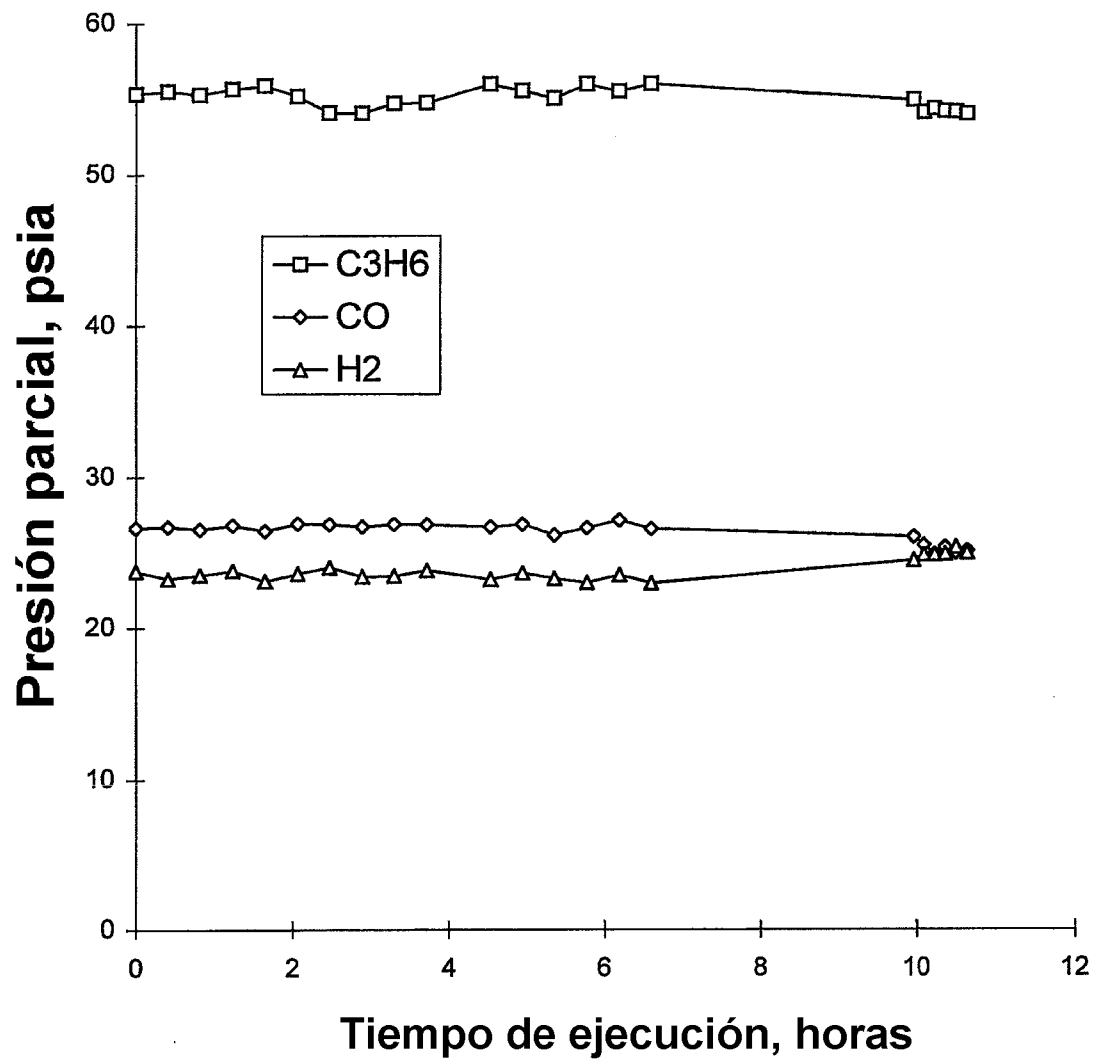
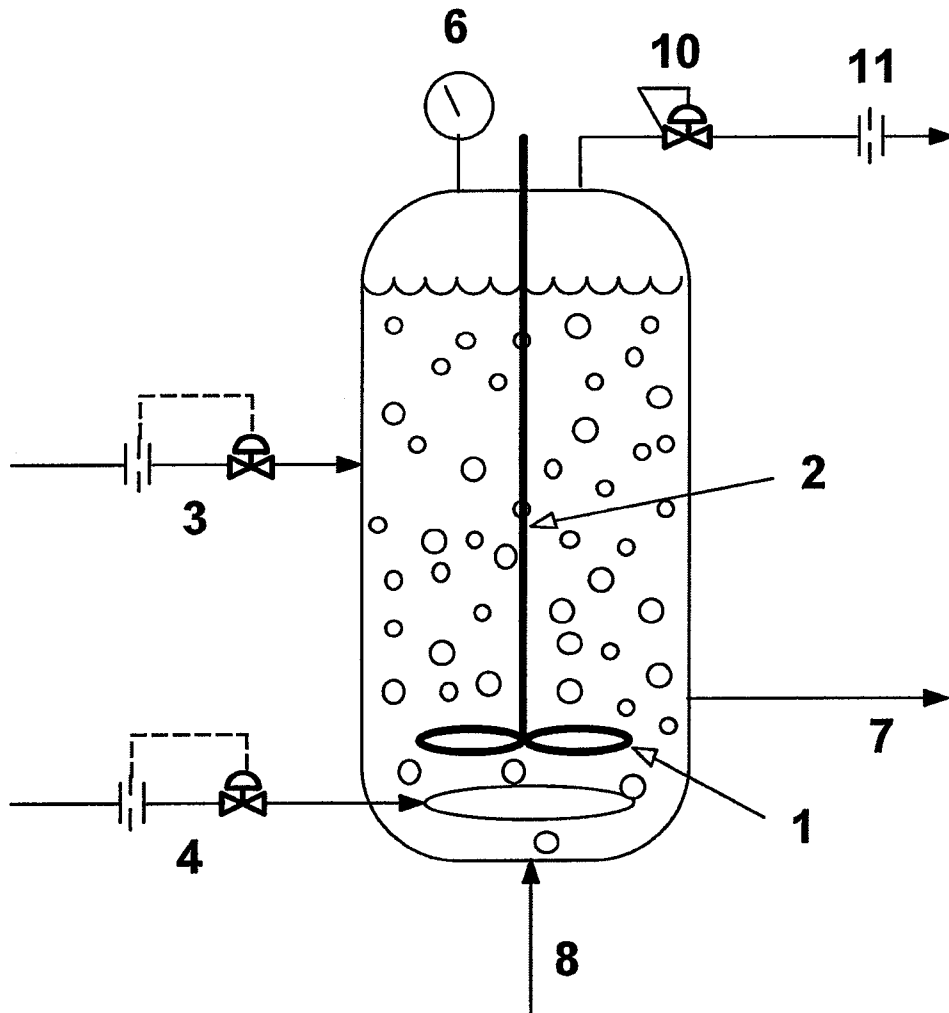


FIG 7



1. Impulsor
2. Eje del impulsor
3. Línea de alimentación de propileno y control de flujo de alimentación
4. Línea de alimentación de gas de síntesis, rociador y controlador de flujo de alimentación
6. Sensor de presión total
7. Línea de salida para disolución de producto /catalizador a sistema de recuperación de producto
8. Línea de alimentación para catalizador devuelto del sistema de recuperación de producto
10. Control de la presión total del reactor
11. Sensor de flujo de purga del reactor

FIG 8

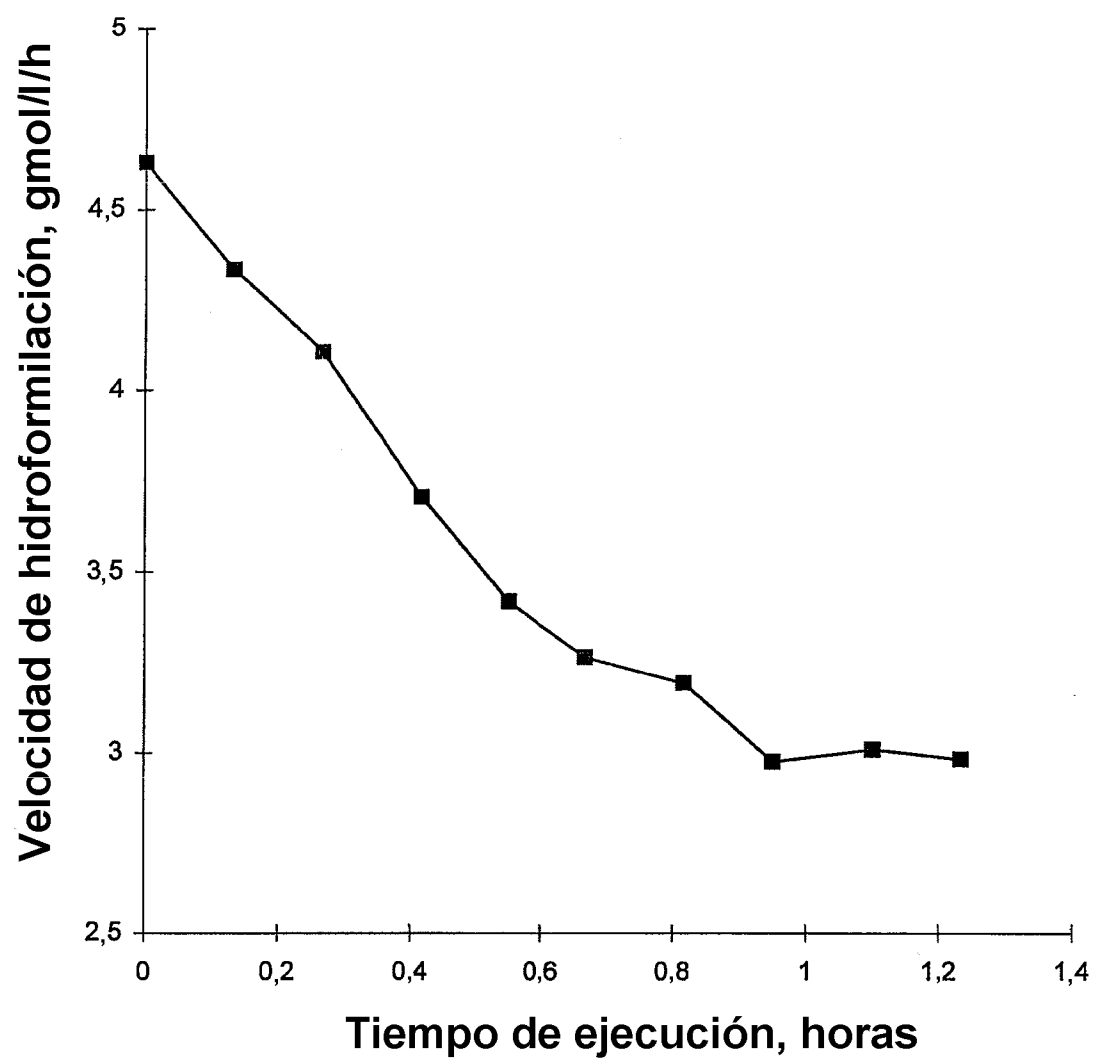


FIG 9

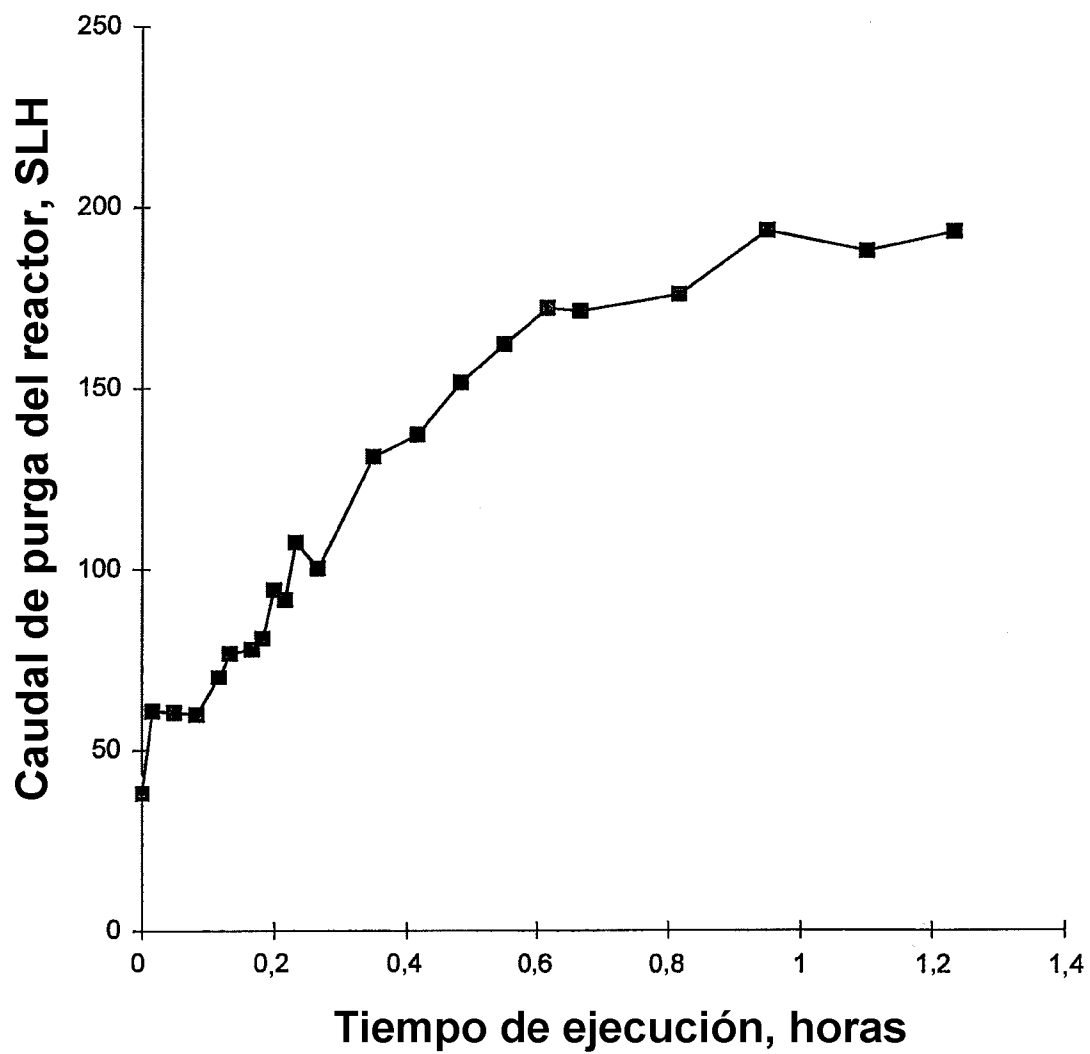


FIG 10

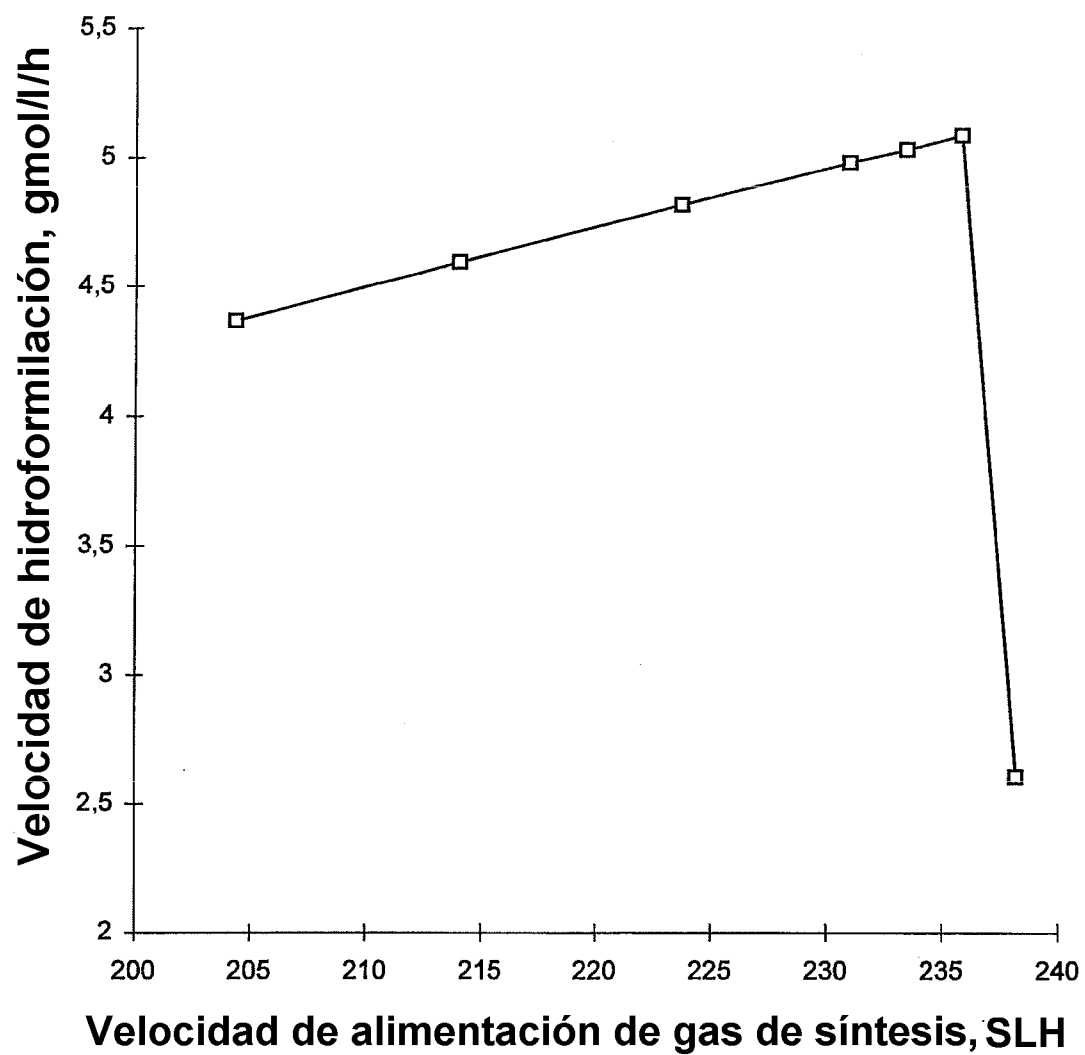


FIG 11

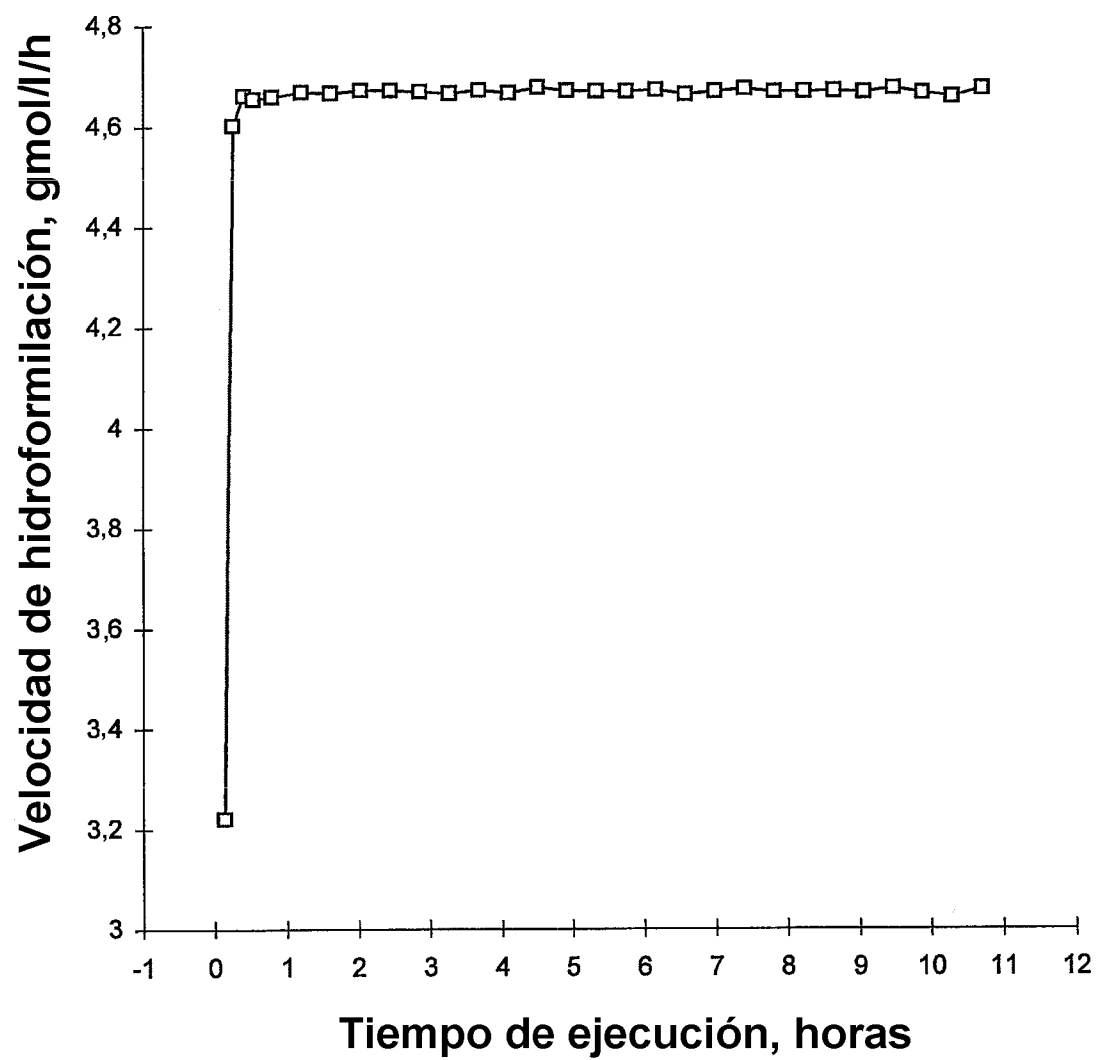


FIG 12

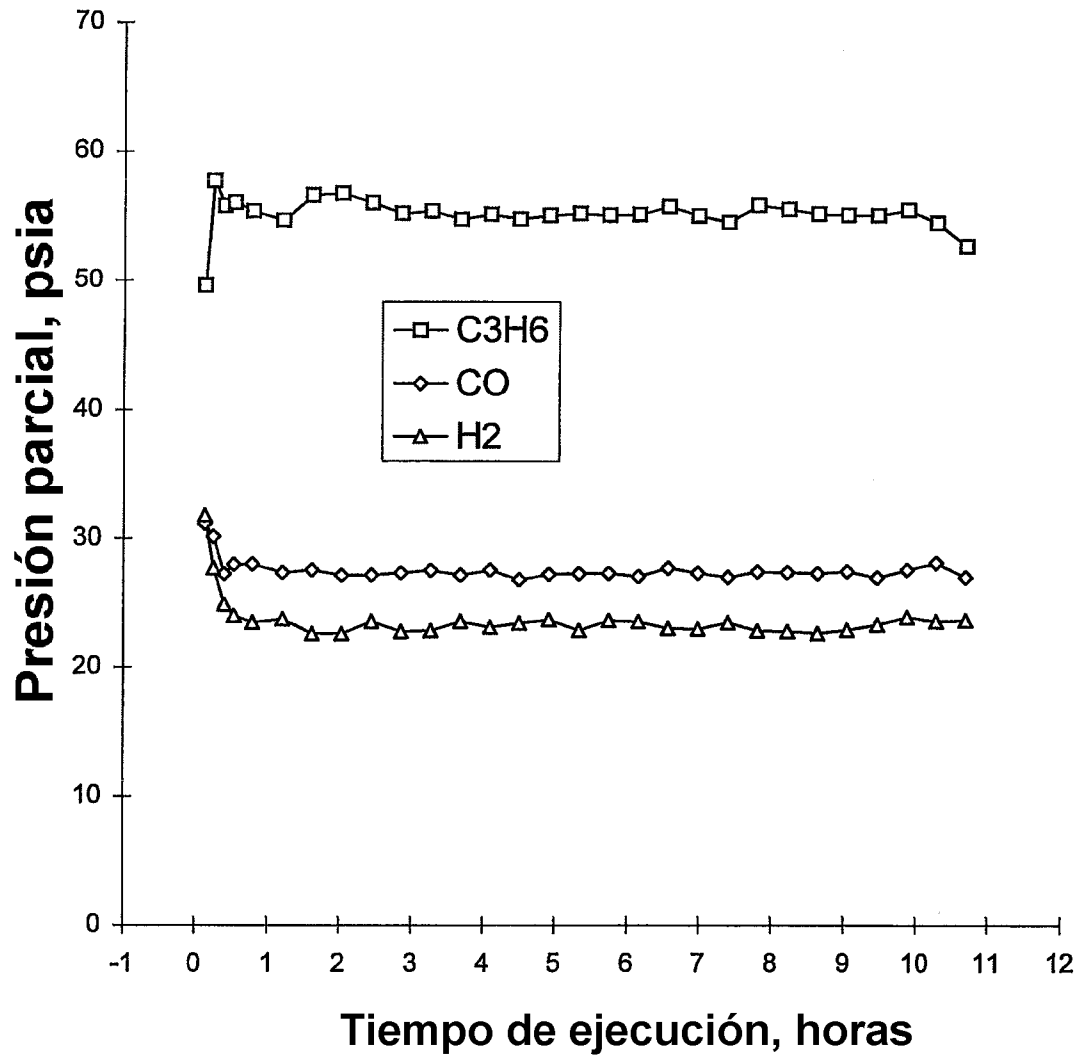
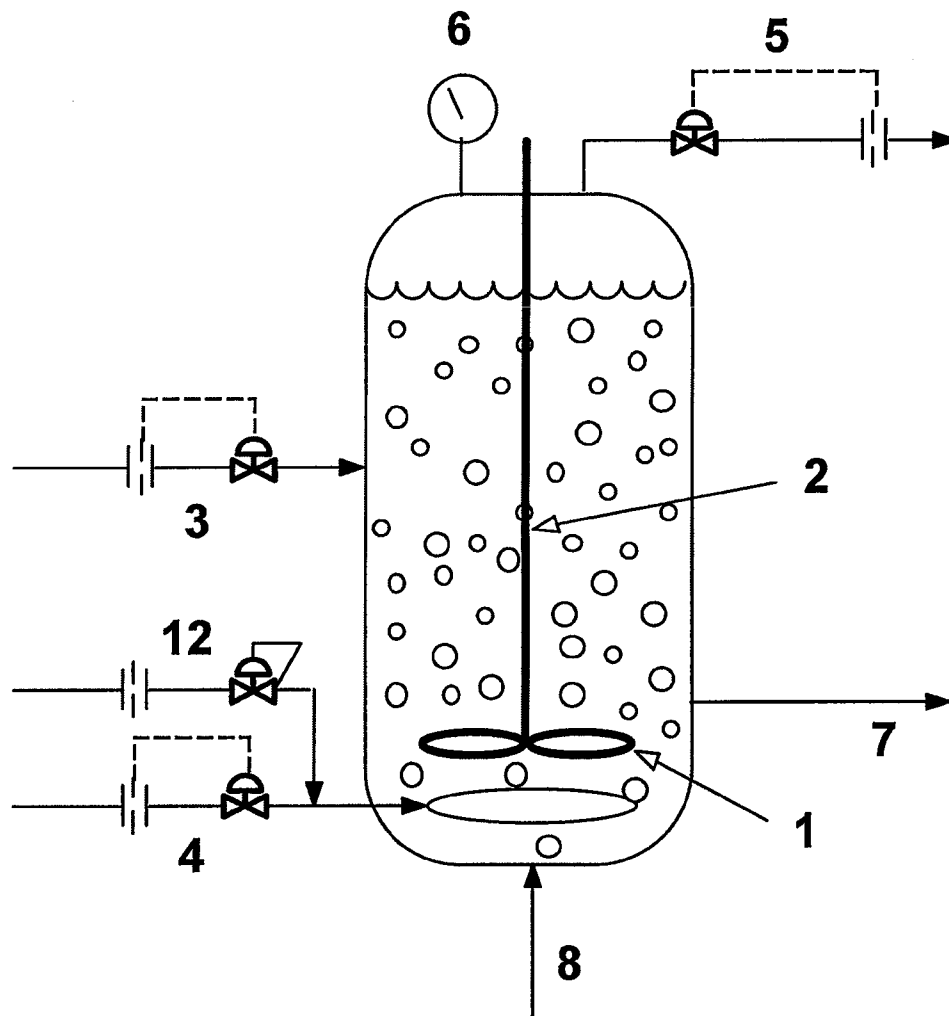


FIG 13



1. Impulsor
2. Eje del impulsor
3. Línea de alimentación de propileno y control de flujo de alimentación
4. Línea de alimentación de gas de síntesis, rociador y controlador de flujo de alimentación
5. Línea de flujo de purga y control de flujo de purga
6. Sensor de presión total
7. Línea de salida para disolución de producto/catalizador a sistema de recuperación de producto
8. Línea de alimentación para catalizador devuelto del sistema de recuperación de producto
12. Controlador de alimentación de monóxido de carbono para control de la presión total del reactor

FIG 14

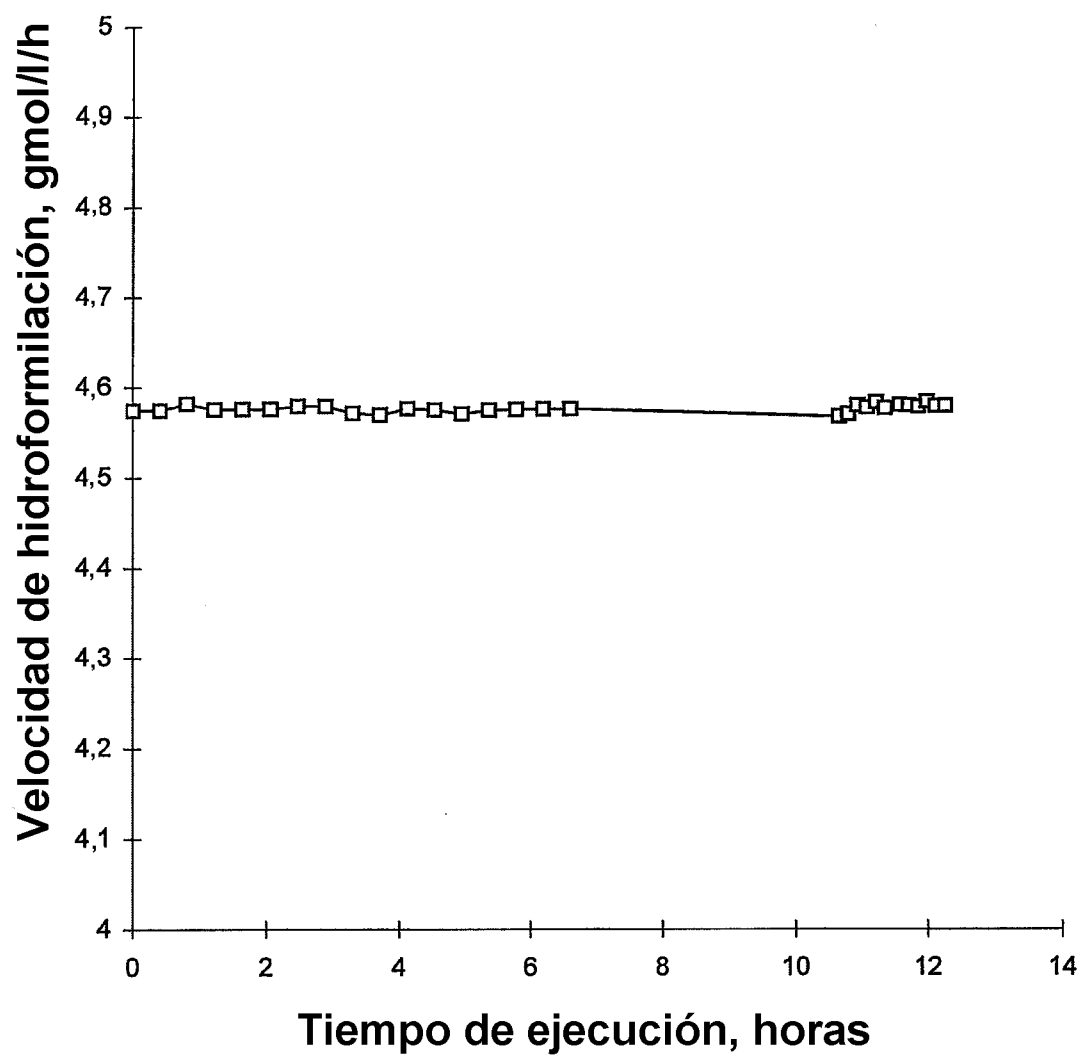


FIG 15

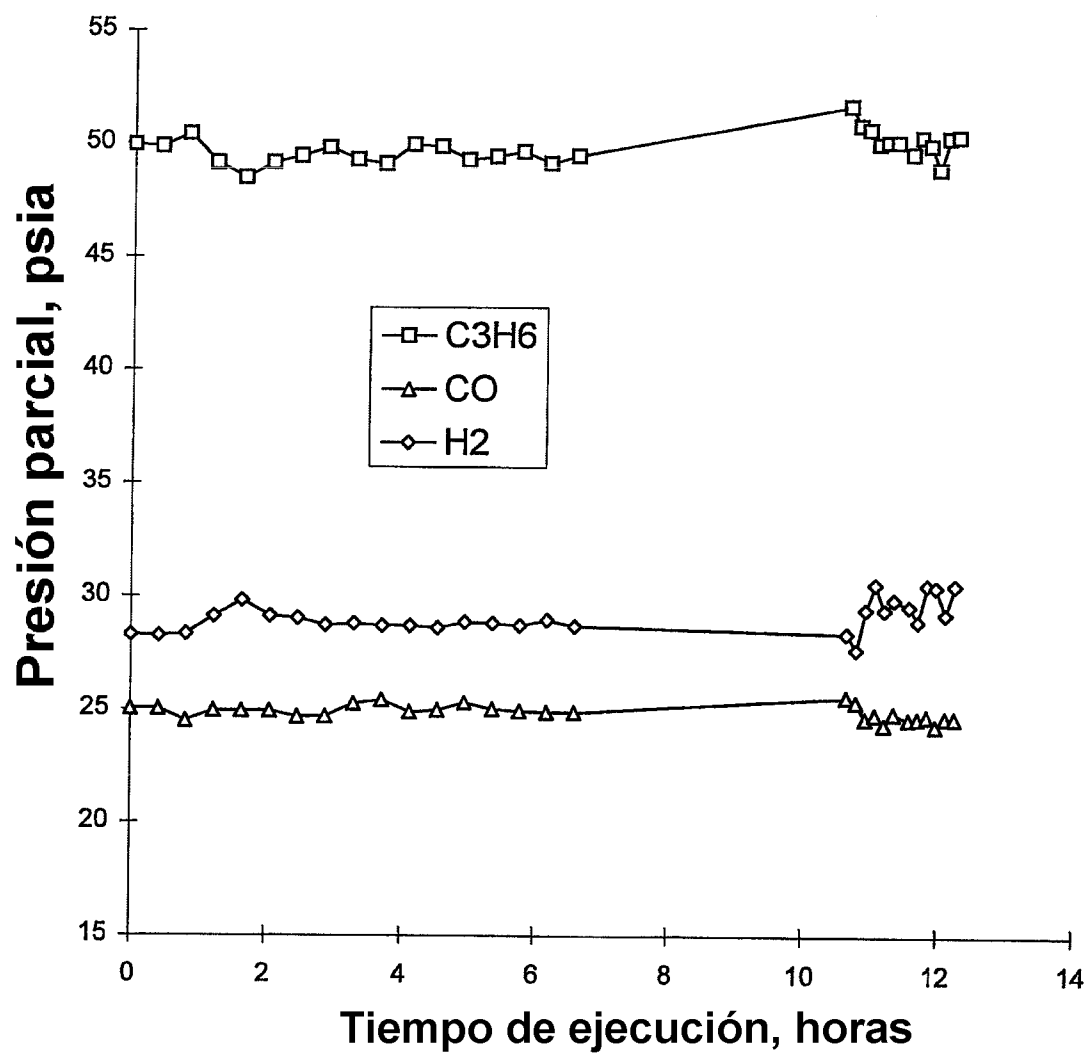
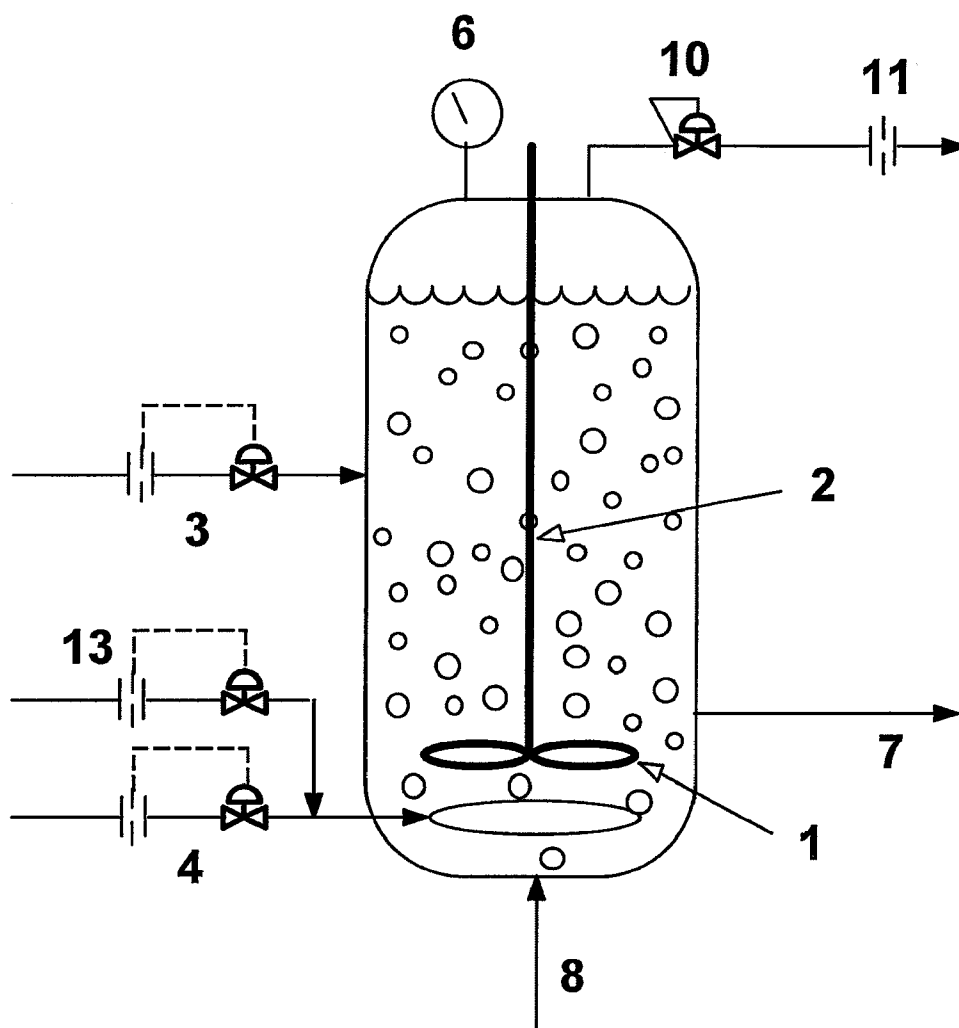


FIG 16



1. Impulsor
2. Eje del impulsor
3. Línea de alimentación de propileno y control de flujo de alimentación
4. Línea de alimentación de gas de síntesis, rociador y controlador de flujo de alimentación
6. Sensor de presión total
7. Línea de salida para disolución de producto/catalizador a sistema de recuperación de producto
8. Línea de alimentación para catalizador devuelto del sistema de recuperación de producto
10. Control de la presión total del reactor
11. Sensor de flujo de purga del reactor
13. Controlador de flujo de alimentación de monóxido de carbono

FIG 17

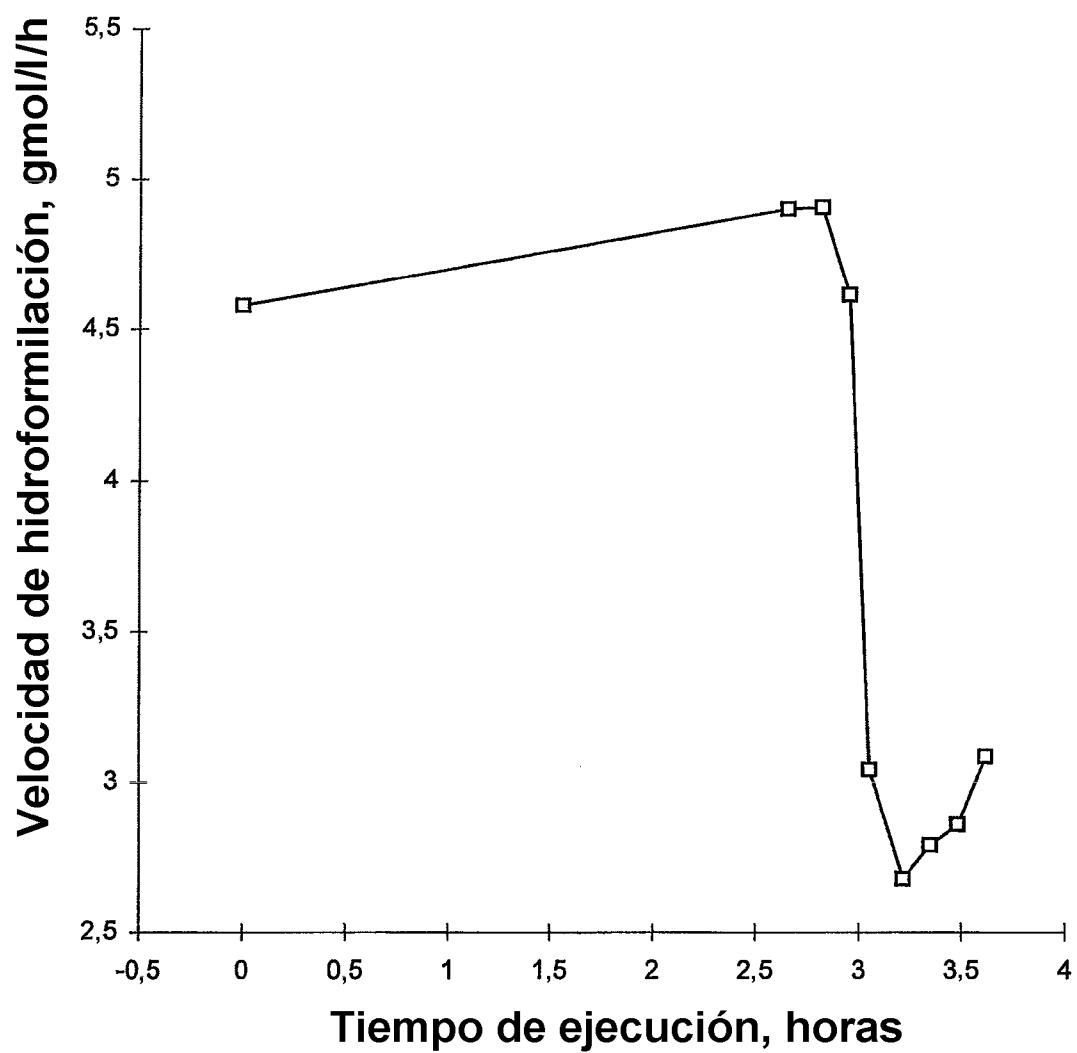


FIG 18

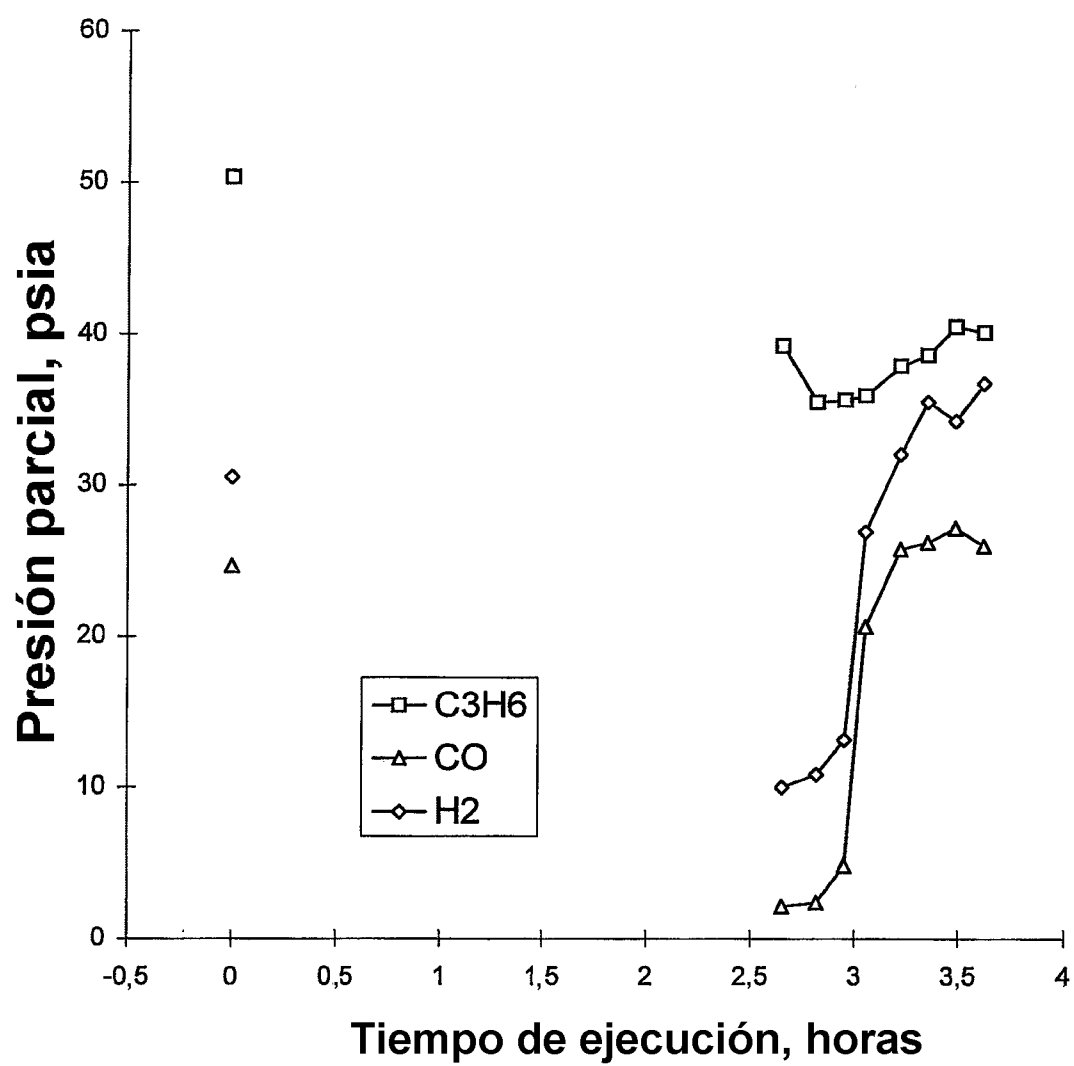
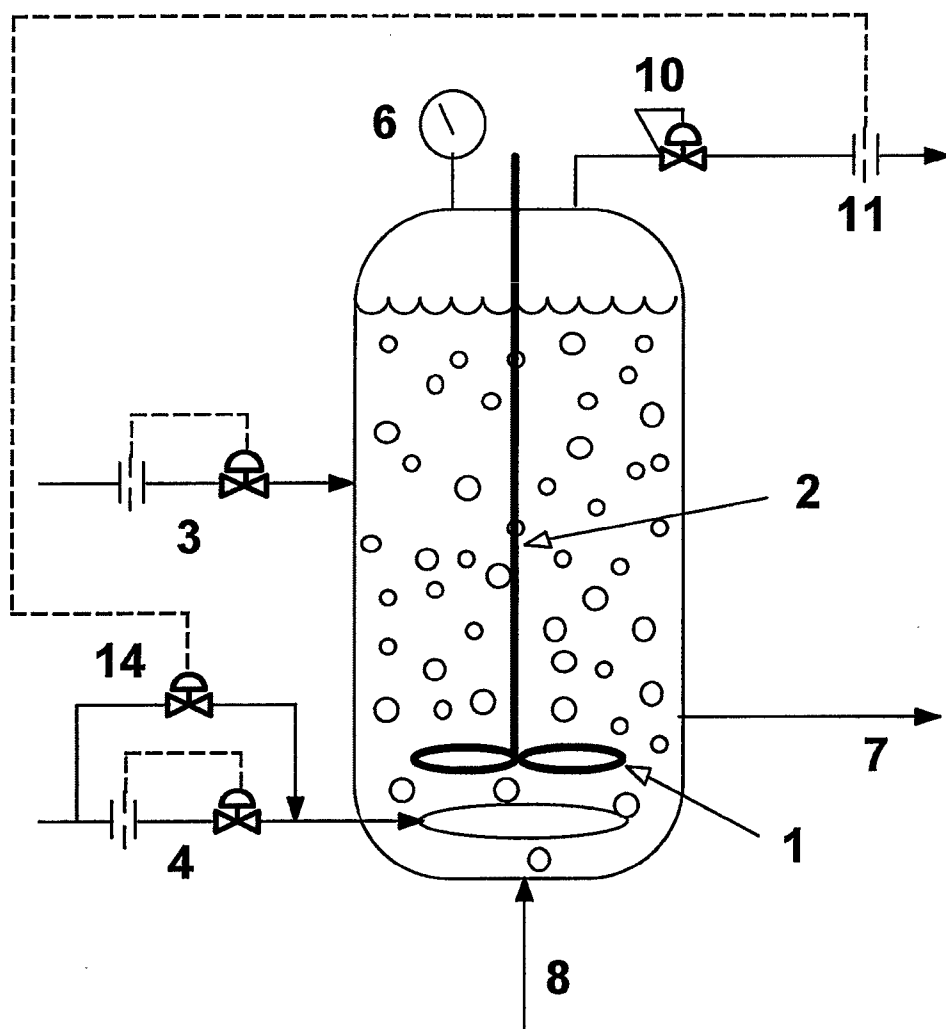
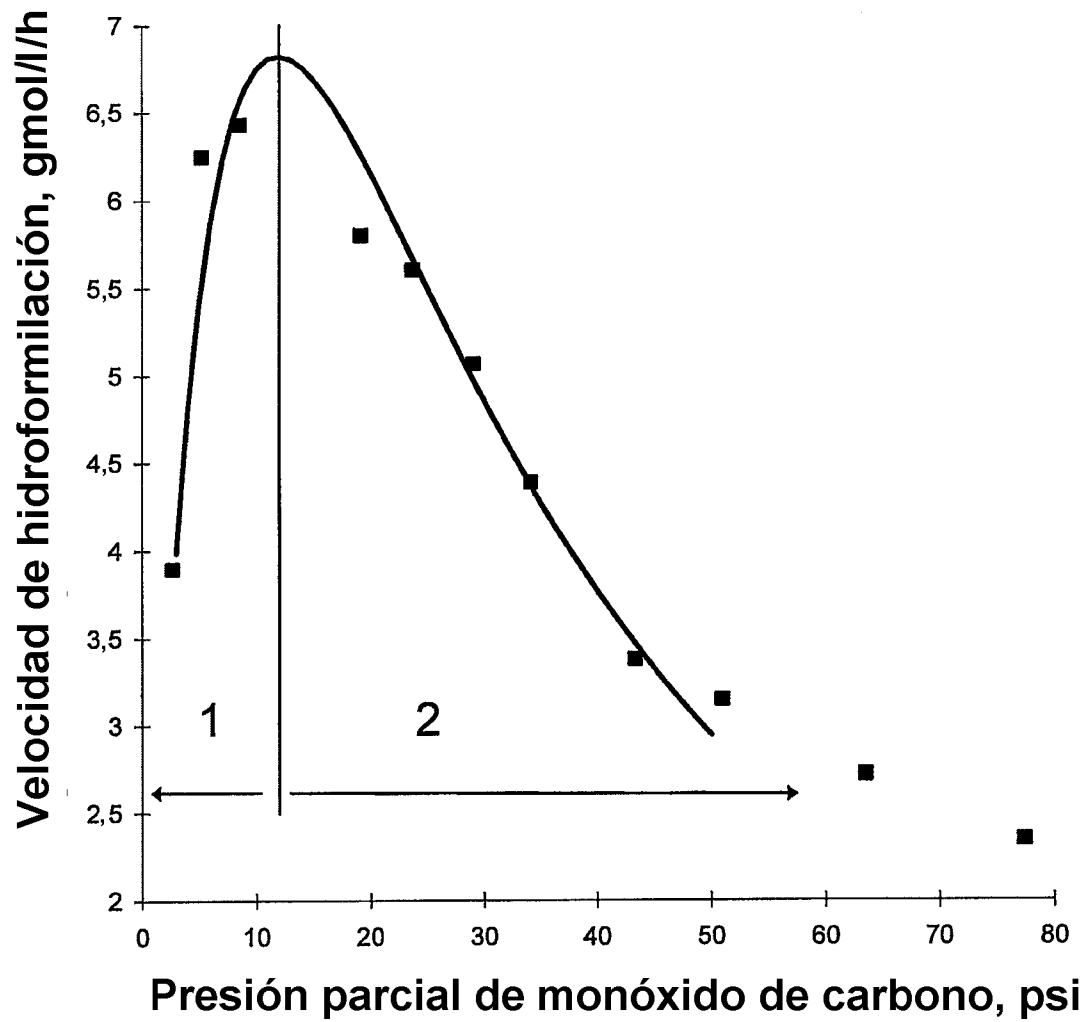


FIG 19



1. Impulsor
2. Eje del impulsor
3. Línea de alimentación de propileno y control de flujo de alimentación
4. Línea de alimentación de gas de síntesis, rociador y controlador de flujo de alimentación
6. Sensor de presión total
7. Línea de salida para disolución de producto /catalizador a sistema de recuperación de producto
8. Línea de alimentación para catalizador devuelto del sistema de recuperación de producto
10. Control de la presión total del reactor
11. Sensor de flujo de purga del reactor
14. Línea de alimentación de gas de síntesis para controlar el caudal de purga total del reactor

FIG 20



1. Región de orden positivo
2. Región de orden negativo o inverso