



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013151001/04, 13.04.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.04.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
18.04.2011 US 61/476,593

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2015 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 27.09.2016 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US4599206A1, 08.07.1986; EA 001218B1,  
25.12.2000; EP 0504814B1, 01.02.1995 ;US  
5364950A1, 15.11.1994; US 5744649A1, 28.04.1998  
;EP 0676405A2, 11.10.1995.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 18.11.2013(86) Заявка РСТ:  
US 2012/033528 (13.04.2012)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/145241 (26.10.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**АЙЗЕНШМИД** Томас К. (US),  
**БЕККЕР** Михаэль К. (US),  
**КЭМПБЕЛЛ** Дональд Л. (US),  
**БРЭММЕР** Майкл А. (US),  
**МИЛЛЕР** Гленн А. (US),  
**ЛОРД** Эдриан (GB),  
**РУДОЛЬФ** Йенс (DE),  
**РЕ** Ханс-Рюдигер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

**ДАУ ТЕКНОЛОДЖИ ИНВЕСТМЕНТС**  
**ЛЛС** (US),  
**БАСФ** SE (DE)**(54) СПОСОБЫ ХРАНЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ  
ЛИГАНДОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к вариантам способа получения раствора катализатора гидроформилирования для хранения, при этом раствор катализатора содержит: А. переходной металл в сочетании с одним или несколькими фосфорорганическими лигандами, В. некоторую концентрацию кислотных частиц и С. воду. Первый вариант способа включает стадию уменьшения концентрации кислотных частиц в растворе катализатора до не более чем 200 частей

на млн. Второй вариант способа включает стадию смешивания раствора катализатора с водным буферным раствором, содержащим один или несколько материалов, которые будут нейтрализовывать и/или поглощать, по меньшей мере, 50 процентов кислотных частиц. Предлагаемые варианты способа позволяют уменьшить деградацию фосфорорганических лигандов при временных остановках процесса гидроформилирования. 2 н. и 19 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*B01J* 31/18 (2006.01)*B01J* 31/40 (2006.01)*C07C* 45/80 (2006.01)*C07C* 45/50 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013151001/04, 13.04.2012**(24) Effective date for property rights:  
**13.04.2012**

Priority:

(30) Convention priority:  
**18.04.2011 US 61/476,593**(43) Application published: **27.05.2015** Bull. № 15(45) Date of publication: **27.09.2016** Bull. № 27(85) Commencement of national phase: **18.11.2013**(86) PCT application:  
**US 2012/033528 (13.04.2012)**(87) PCT publication:  
**WO 2012/145241 (26.10.2012)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "JUrIdicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**AJZENSHMID Tomas K. (US),  
BEKKER Mikhael K. (US),  
KEMPBELL Donald L. (US),  
BREMNER Majkl A. (US),  
MILLER Glenn A. (US),  
LORD Edrian (GB),  
RUDOLF Jens (DE),  
RE KHans-Ryudiger (DE)**

(73) Proprietor(s):

**DAU TEKNOLODZHI INVESTMENTS LLS  
(US),  
BASF SE (DE)**(54) **METHODS TO STORE TRANSITION METAL ORGANOPHOSPHOROUS LIGAND BASED CATALYSTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to methods of producing a hydroformylation catalyst solution for storage, wherein catalyst solution contains: A. a transition metal in combination with one or more organophosphorus ligands, (B). a certain concentration of acid particles and C. water. First version of method includes a step for reducing concentration of acid particles in catalyst solution to not more than 200 ppm.

Second version of method includes a step of mixing catalyst solution with aqueous buffer solution, containing one or more materials, which will neutralise and/or absorb, at least 50 % of acid particles.

EFFECT: proposed versions of method enable to reduce degradation of organophosphorus ligands during temporary suspension of hydroformylation process.

21 cl

## Уровень техники

### 1. Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способам гидроформилирования. В одном из аспектов настоящее изобретение относится к способам гидроформилирования, которые используют катализаторы на основе дифосфита переходного металла, в то время как в другом аспекте настоящее изобретение относится к временной остановке таких способов. Еще в одном аспекте настоящее изобретение относится к хранению и стабилизации катализатора во время таких временных остановок.

### 2. Описание известного уровня техники

Промышленные способы гидроформилирования должны периодически временно останавливаться для таких действий, как обслуживание, проверка, или в то время, когда доступно недостаточное количество исходных материалов или потребность в продукте уменьшается. Во время этих периодов временной остановки раствор катализатора должен храниться либо в части технологического оборудования, либо во всем оборудовании, либо в одной или нескольких емкостях вне технологического оборудования. Одна из конкретных проблем, встречающихся во время таких временных остановок, заключается в том, что катализатор, переходной металл, как правило, родий, в сочетании с одним или несколькими дифосфитными лигандами должен сохраняться и стабилизироваться против дезактивации. Дифосфитные лиганды являются дорогостоящими и могут разлагаться со временем, если их не хранить надлежащим образом. Это, разумеется, может приводить к потере активности катализатора и даже, в определенных обстоятельствах, приводить к некоторому осаждению металла. Однако определенные меры, предпринятые до хранения таких растворов катализаторов и во время его, могут уменьшить деградацию дифосфитных лигандов.

#### Сущность изобретения

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения содержание кислоты, в частности альдегидов и фосфорных кислот, в растворе катализатора сначала понижают, нейтрализуют или удаляют, а затем раствор катализатора хранится в атмосфере синтез-газа. Концентрация кислоты может понижаться с помощью любого пригодного для использования способа, например экстрагирования, добавления основания, осаждения и тому подобного, и после хранения раствор катализатора может снова обрабатываться, чтобы уменьшить концентрацию кислоты перед повторным запуском способа.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения концентрацию кислоты, в частности альдегид-фосфоновых и фосфорных кислот, в растворе катализатора сначала понижают, нейтрализуют или удаляют, а затем раствор катализатора хранится в атмосфере инертного газа, например азота, метана и тому подобного. Этот способ является особенно пригодным для использования в таких ситуациях, когда адекватное количество синтез-газа недоступно по какой-либо конкретной причине, например при внеплановой, временной остановке из-за отказа реактора.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения раствор катализатора хранится вместе с материалами, присутствующими либо для нейтрализации, либо для поглощения частиц кислот, в частности альдегидов и фосфорных кислот, которые либо присутствуют в растворе катализатора до хранения, либо образуются в растворе катализатора во время хранения. В одном из вариантов осуществления раствор катализатора хранится с помощью отдельного слоя водного буфера. В одном из вариантов осуществления раствор катализатора хранится вместе с основанием, способным нейтрализовать кислоты без деградации дифосфитного лиганда. При

хранении вместе с материалами, присутствующими либо для нейтрализации, либо для поглощения кислотных частиц, раствор катализатора изолируют с помощью атмосферы синтез-газа или, если синтез-газ недоступен, тогда с помощью атмосферы инертного газа. В то время когда раствор катализатора отбирают из хранилища для использования в способе гидроформилирования, среды для нейтрализации или поглощения могут удаляться, например с помощью разделения фаз, осаждения или дистилляции.

Подробное описание предпочтительного варианта осуществления

#### Определения

Все ссылки на Периодическую таблицу элементов относятся к Периодической таблице элементов, опубликованной и принадлежащей юридически CRC Press, Inc., 2003. Также, все ссылки на Группу или Группы должны относиться к Группе или Группам, отраженным в этой Периодической таблице элементов с использованием системы IUPAC для нумерации групп. Если не утверждается противоположного, не ясно из контекста или не является обычным в данной области, все части и проценты являются массовыми, и все способы исследования являются современными по отношению к дате подачи настоящей заявки. Для целей патентной практики Соединенных Штатов, содержание любого упоминаемого патента, заявки на патент или публикации включается в качестве ссылок во всей его полноте (или его эквивалентная версия для США включается, таким образом, в качестве ссылки), в особенности, по отношению к описанию технологий синтеза, определений (до той степени, до которой они не являются несовместимыми с любыми определениями, конкретно предлагаемыми в настоящем описании) и по отношению к общим знаниям в данной области.

Все проценты, предпочтительные количества или измерения, диапазоны и конечные точки являются инклюзивными, то есть "до 10" включает 10. "По меньшей мере" представляет собой эквивалент "равный или больший, чем", и "самое большее", таким образом, представляет собой эквивалент "равный или меньший, чем". Числа являются приблизительными, если конкретно не отмечено иного. Все диапазоны от параметра, описанного как "по меньшей мере", "больше чем", "равный или больший, чем" или сходным образом, до параметра, описанного как "самое большее", "до", "меньший, чем", "равный или меньший, чем" или сходным образом, представляют собой предпочтительные диапазоны, независимо от относительной степени предпочтения, показанной для каждого параметра. Таким образом, диапазон, который имеет преимущественный нижний предел в сочетании с наиболее предпочтительным верхним пределом, является предпочтительным для практики настоящего изобретения. Термин "преимущественный" используют для обозначения степени предпочтения, большей, чем требуется, но меньшей, чем отмечается с помощью термина "предпочтительно". Численные диапазоны предусматриваются в этом описании, среди прочих вещей, для относительного количества реагентов и условий способа.

#### Способ гидроформилирования

Способ гидроформилирования, его реагенты, условия и оборудования хорошо известны и описаны, среди прочего, в ссылках, патентах США №№ 4169861, 5741945, 6153800 и 7615645, Европейском патенте EP 0590613 A2 и Международной заявке WO 2008/115740 A1. Как правило, олефин-ненасыщенное соединение, например пропилен, вводится вместе с синтез-газом, то есть монооксидом углерода (CO) и водородом (H<sub>2</sub>), вместе с трехкомпонентным катализатором, содержащим переходной металл, предпочтительно родий, и фосфорорганический лиганд, предпочтительно органоdifосфит, и соответствующим растворителем, вступая в контакт, осуществляемый при условиях гидроформилирования, в системе с множеством

реакторов, соединенных последовательно, то есть выход первой реакционной зоны соединяется с входом следующей реакционной зоны. Технологии переработки могут соответствовать любым известным технологиям переработки, используемым в обычных способах гидроформилирования. Например, способы могут осуществляться либо в жидком, либо в газообразном состоянии и осуществляться непрерывным, полунепрерывным или загрузочным способом и включать операцию рециклирования жидкости и/или рециклирования газа, или сочетание таких систем, по желанию. Подобным же образом, способ или порядок добавления ингредиентов для реакции, катализатора и растворителя также не являются критичными, и они могут осуществляться любым обычным образом.

Олефин-ненасыщенные соединения, которые удобно использовать, представляют собой соединения, которые могут участвовать в способе гидроформилирования с получением соответствующего альдегидного продукта (продуктов) и могут отделяться от потока сырого жидкого продукта гидроформилирования посредством выпаривания. Для целей этого описания "олефин" определяется как алифатическое органическое соединение, содержащее, по меньшей мере, атомы углерода и водорода и имеющее, по меньшей мере, одну двойную связь углерод-углерод ( $C=C$ ). Предпочтительно, олефин содержит одну или две двойных связи углерод-углерод, более предпочтительно одну двойную связь углерод-углерод. Двойная связь (связи) может находиться в концевом положении вдоль углеродной цепи (альфа-олефин) или в любом внутреннем положении вдоль цепи (внутренний олефин). Необязательно, олефин может содержать элементы иные, чем углерод и водород, включая, например, азот, кислород и галогены, предпочтительно хлор и бром. Олефин может также быть замещенным функциональными заместителями, включая, например, гидроксильные, алкоксильные, алкильные и циклоалкильные заместители. Предпочтительно, олефин содержит замещенный или незамещенный олефин, имеющий в целом от 2 до 10 атомов углерода. Иллюстративные олефины включают, без ограничения, изомеры следующих моноолефинов из бутена, пентена, гексена, гептена, октена, нонена и децена, при этом конкретные неограничивающие примеры включают 1-бутен, 2-бутен, 1-пентен, 2-пентен и 1-гексен, 2-гексен, 3-гексен и, подобным же образом, по отношению к гептену, октену, нонену и децену. Другие неограничивающие примеры пригодных для использования олефинов включают этилен, пропилен, 2-метилпропен (изобутилен), 2-метилбутен, циклогексен, бутадиев, изопрен, 2-этил-1-гексен, стирол, 4-метилстирол, 4-изопропилстирол, 4-трет-бутилстирол, альфа-метилстирол, 3-фенил-1-пропен, 1,4-гексадиен, 1,7-октадиен; а также алкенолы, например пентенолы; алкены, например пентены; такие частицы должны включать аллиловый спирт, аллилбутират, гекс-1-ен-4-ол, окт-1-ен-4-ол, винилацетат, аллилацетат, 3-бутенилацетат, винилпропионат, аллилпропионат, метилметакрилат, простой винилэтиловый эфир, простой винилметиловый эфир, простой аллилэтиловый эфир, 3-бутеннитрил, 5-гексенамид и дициклопентадиен. Олефин может также представлять собой смесь олефинов с близкими или различными молекулярными массами или структурами (необязательно, с инертными соединениями, такими как соответствующие насыщенные алканы).

Предпочтительно, поток олефина содержит изомерную смесь  $C_4$  рафината I или  $C_4$  рафината II, содержащую бутен-1, бутен-2, изобутилен, бутан и, необязательно, бутадиев. Поток  $C_4$  рафината I содержит от 15 до 50 процентов изобутилена и от 40 до 85 процентов нормальных бутенов по массе, остальная часть до 100 процентов содержит в основном н-бутан и изобутан. Нормальные бутены, как правило, представляют собой смесь бутена-1 и бутена-2 (цис- и транс- формы). Относительная пропорция компонентов

зависит от композиции исходных материалов нефти, условий, используемых при операции парового крекинга или каталитического крекинга и на следующих далее стадиях способа, из которых получают поток С4. Поток С4 рафината II содержит от 15 до 55 процентов 1-бутена, от 5 до 15 процентов 2-бутена (5-35 процент транс-2-бутена), от 0,5 до 5 процентов изобутилена и от 1 до 40 процентов бутана по объему. Более предпочтительно, поток олефинов содержит пропилен или смеси пропилена и пропана и других инертных соединений.

Водород и монооксид углерода также необходимы для способа гидроформилирования. Эти газы могут быть получены из любого доступного источника, включая операции крекинга и рафинирования нефти. Предпочтительно используют смеси на основе синтез-газа. Молярное отношение  $H_2:CO$ , газообразного водорода к монооксиду углерода, предпочтительно может находиться в пределах от 1:0 до 100:1, более предпочтительно молярное отношение  $H_2:CO$  составляет от 1:10 до 10:1 и еще более предпочтительно от 2:1 до 1:2. Газы, как правило, количественно определяют по их парциальным давлениям в реакторе на основе их молярной доли в газовой фазе (как измерено с помощью газовой хроматографии) и с помощью общего давления, используя закон Дальтона. Как используется в контексте настоящего описания, "парциальное давление синтез-газа" представляет собой сумму парциального давления  $CO$  и парциального давления  $H_2$ .

Пригодные для использования металлы, которые восполняют катализатор на основе комплекса переходной металл-лиганд, включают металлы Группы VIII, выбранные из родия (Rh), кобальта (Co), иридия (Ir), рутения (Ru), железа (Fe), никеля (Ni), палладия (Pd), платины (Pt), осмия (Os) и смеси двух или более из этих металлов, при этом предпочтительные металлы представляют собой родий, кобальт, иридий и рутений, более предпочтительно родий, кобальт и рутений и наиболее предпочтительно родий. Другие возможные для использования металлы включают металлы Группы VIB, выбранные из хрома (Cr), молибдена (Mo), вольфрама (W) и смесей двух или более из этих металлов. Смесей металлов из Групп VIB и VIII также могут использоваться в настоящем изобретении.

"Комплекс" и сходные термины обозначают координационное соединение, сформированное посредством объединения одной или нескольких молекул или атомов, обогащенных электронами (то есть лигандов), с одной или несколькими молекулами или атомами, бедными электронами (например, переходного металла). Например, фосфорорганический лиганд, используемый в настоящем изобретении, обладает, по меньшей мере, одним донорным атомом фосфора (III), имеющим одну неразделенную пару электронов, который способен образовывать координационную ковалентную связь с металлом. Органополифосфитный лиганд обладает двумя или более донорными атомами фосфора (III), каждый из них имеет одну неразделенную пару электронов, каждый из них способен образовывать координационную ковалентную связь независимо или, возможно, во взаимодействии (например, посредством хелатирования) с переходным металлом. Монооксид углерода может также присутствовать и образовывать комплекс с переходным металлом. Конечная композиция комплексного катализатора может также содержать дополнительный лиганд, например атом водорода или анион, удовлетворяющий требованиям, связанным с центрами координации или зарядом ядра металла. Иллюстративные дополнительные лиганды включают, например, галоген (Cl, Br, I), алкил, арил, замещенный арил, ацил,  $CF_3$ ,  $C_2F_5$ , CN,  $(R)_2PO$  и  $RP(O)(OH)O$  (в котором каждый из R является таким же, как остальные, или отличается от остальных

и представляет собой замещенный или незамещенный углеводородный радикал, например, алкил или арил), ацетат, ацетилацетонат,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{PF}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NH}_3$ , пиридин,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , моноолефин, диолефин и триолефин, тетрагидрофуран и тому подобное.

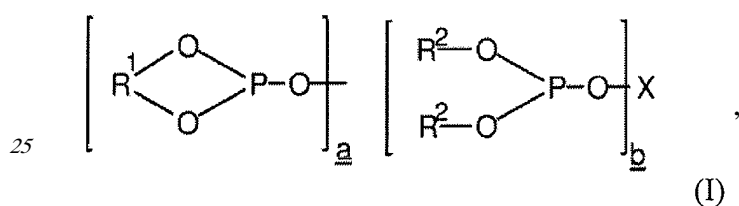
Количество доступных координационных центров на переходном металле хорошо известно в данной области и зависит от конкретно выбранного переходного металла. Каталитические частицы могут содержать смесь комплексных катализаторов в их мономерной, димерной форме или в форме с более высокой нуклеацией, которые предпочтительно отличаются, по меньшей мере, одной молекулой, содержащей органическое соединение фосфора, образующей комплекс с одной молекулой металла, например родия. Например, каталитические частицы предпочтительного катализатора, используемого в реакции гидроформилирования, могут образовывать комплекс с монооксидом углерода и водородом, в дополнение либо к органополифосфитному лиганду, либо к органомонофосфитному лиганду.

"Фосфорорганические лиганды" по настоящему изобретению содержат "гидролизуемые фосфорные лиганды", которые представляют собой трехвалентные фосфорные лиганды, которые содержат, по меньшей мере, одну связь  $\text{P-X}^*$ , где  $\text{X}^*$  представляет собой кислород, азот, хлорид, фторид или бромид. Примеры включают, но не ограничиваясь этим, органофосфиты (органомонофосфиты или триорганомонофосфиты), диорганомонофосфиты (диорганомонофосфиты), фосфинофосфиты, дифосфиты, органополифосфиты, фосфониты, бисфосфониты, фосфиниты, фосфорамидиты, фосфино-фосфорамидиты, бисфосфорамидиты, фторфосфиты и тому подобное. Лиганды могут включать хелатные структуры и/или могут включать множество остатков  $\text{P-X}^*$ , таких как полифосфиты, органополифосфиты, полифосфорамидиты и тому подобное, и смешанные остатки  $\text{P-X}^*$ , такие как фосфит-фосфорамидиты, фторфосфит-фосфиты и тому подобное. Иллюстративные способы гидроформилирования, катализируемые комплексами металлов и фосфорорганических лигандов, которые могут испытывать такую гидролитическую деградацию, включают такие способы, как описано, например, в патентах США №№ 4148830; 4593127; 4769498; 4717775; 4774361; 4885401; 5264616; 5288918; 5360938; 5364950; 5491266 и 7196230. Подобным же образом другие частицы, содержащие  $\text{P-X}^*$ , которые будут, вероятно, подвергаться сходной гидролитической деградации, включают органофосфониты, фосфорамидиты, фторфосфониты и тому подобное, такие как описано в патенте США № 7009068, в заявке на Международный патент WO 2008/071508, в патенте США № 5710344, в заявке на Международный патент WO 2005/042458, в патенте США № 7145042, в патенте США № 6440891, в патенте США № 7586010, в опубликованных заявках на патент США 2009/0171121 и 2009/0299099 и в патенте США № 6265620.

Предпочтительный органополифосфитный лиганд содержит множество фосфитных групп, каждая из которых содержит один трехвалентный атом фосфора, связанный с тремя гидрокарбилокси радикалами. Гидрокарбилокси радикалы, которые связывают две фосфитные группы и образуют мостик, упоминаются, более соответствующим образом, как "двухвалентные гидрокарбилдиокси радикалы". Эти образующие мостики дирадикалы не ограничиваются какими-либо конкретными гидрокарбиловыми частицами. С другой стороны, гидрокарбилокси радикалы, которые являются боковыми по отношению к атому фосфора и не образуют мостика между двумя фосфитными группами (то есть концевые, не образующие мостика), должны, каждый, состоять в основном из арилокси радикала. "Арилокси" в широком смысле относится к любому из двух арилокси радикалов: (1) одновалентный арильный радикал, связанный с

одинарной связью простого эфира, как в -О-ариле, где арильная группа содержит одно ароматическое кольцо или множество ароматических колец, которые слиты вместе, связанные непосредственно или связанные опосредованно (таким образом, что различные ароматические группы связаны с общей группой, такой как метиленовый или этиленовый остаток), или (2) двухвалентный ариленовый радикал, связанный с двумя связями простого эфира, как в -О-ариле-О- или -О-ариле-ариле-О-, в которых ариленовая группа содержит двухвалентный углеводородный радикал, имеющий одно ароматическое кольцо или множество ароматических колец, которые слиты вместе, связанных непосредственно или связанных опосредованно (таким образом, что различные ароматические группы связаны с общей группой, такой как метиленовый или этиленовый остаток). Предпочтительные арилокси группы содержат одно ароматическое кольцо или от 2 до 4 слитых или связанных ароматических колец, имеющих от примерно 5 до примерно 20 атомов углерода, например фенокси, нафтилокси или бифенокси, а также арилендиокси радикалы, такие как фенилендиокси, нафтилендиокси и бифенилендиокси. Любой из этих радикалов и групп может быть незамещенным или замещенным.

Предпочтительные органополифосфитные лиганды содержат две, три или большее число фосфитных групп. Могут использоваться смеси таких лигандов, по желанию. Предпочтительными являются ахиральные органополифосфиты. Репрезентативные органополифосфиты включают соединения формулы (I):



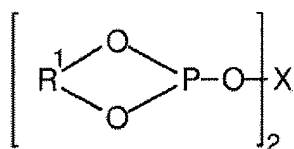
в которой X представляет собой замещенный или незамещенный n-валентный органический радикал, образующий мостик, содержащий от 2 до 40 атомов углерода, каждый  $\text{R}^1$  является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой двухвалентный ариленовый радикал, содержащий от 6 до 40 атомов углерода, предпочтительно от 6 до 20 атомов углерода; каждый  $\text{R}^2$  является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой замещенный или незамещенный одновалентный арильный радикал, содержащий от 6 до 24 атомов углерода; a и b могут быть одинаковыми или различными и каждый из них имеет значение от 0 до 6, при условии, что сумма a+b равна от 2 до 6 и n равно a+b. Когда a имеет значение 2 или больше, каждый радикал  $\text{R}^1$  может быть таким же, как остальные, или отличаться от остальных, и когда b имеет значение 1 или больше, каждый радикал  $\text{R}^2$  может быть таким же, как остальные, или отличаться от остальных.

Репрезентативные n-валентные (предпочтительно, двухвалентные) углеводородные радикалы, образующие мостик, представленные как X, включают как ациклические радикалы, так и ароматические радикалы, такие как алкиленовый, алкилен-Qm-алкиленовый, циклоалкиленовый, ариленовый, бисариленовый, арилен-алкиленовый и арилен-( $\text{CH}_2$ )<sub>y</sub>-Q-( $\text{CH}_2$ )<sub>y</sub>-ариленовый радикалы, где каждый из y является таким же, как остальные, или отличается от остальных и имеет значение 0 или 1. Q представляет собой двухвалентную группу, образующую мостик, выбранную из -C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>-, -O-, -S-,

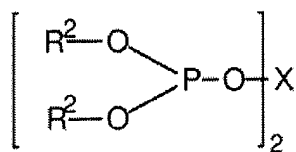


-NR<sub>4</sub>-, -Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>- и -CO-, где каждый из R<sup>3</sup> является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой водород, алкильный радикал, имеющий от 1 до 12 атомов углерода, фенил, толил и анизил, R<sup>4</sup> представляет собой атом водорода или замещенный или незамещенный одновалентный углеводородный радикал, например алкильный радикал, имеющий 1-4 атома углерода; каждый R<sup>5</sup> является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой атом водорода или алкильный радикал, предпочтительно C<sub>1-10</sub> алкильный радикал, и m имеет значение 0 или 1. Более предпочтительные ациклические радикалы, представленные выше как X, представляют собой двухвалентные алкиленовые радикалы, в то время как более предпочтительные ароматические радикалы, представленные как X, представляют собой двухвалентные ариленовые и бисариленовые радикалы, такие как те, которые описаны более подробно, например, в патентах США №№ 4769498; 4774361; 4885401; 5179055; 5113022; 5202297; 5235113; 5264616; 5364950; 5874640; 5892119; 6090987 и 6294700.

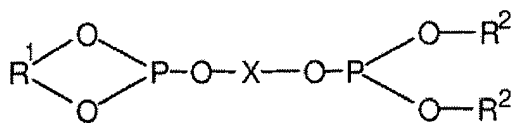
Иллюстративные предпочтительные органополифосфиты включают дифосфиты, такие как дифосфиты формул (II)-(IV):



(II)



(III)

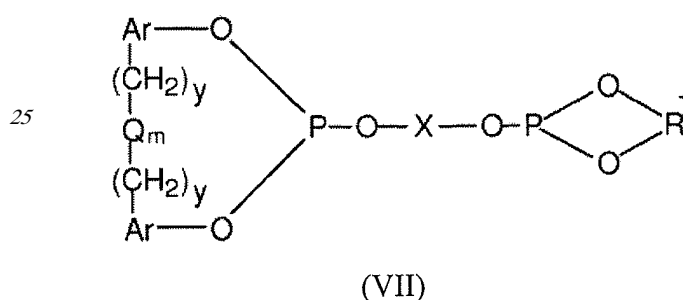
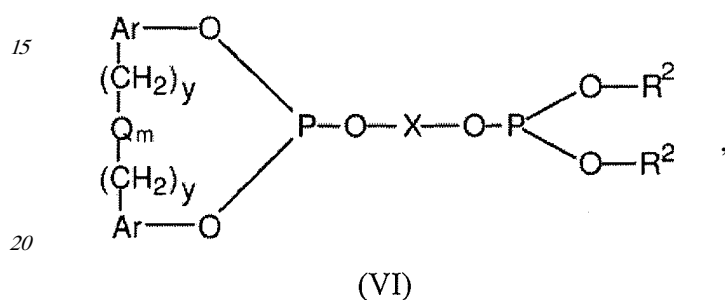
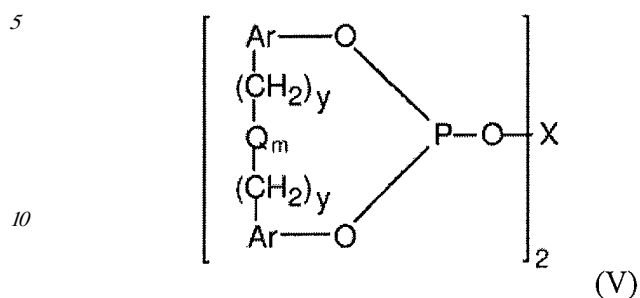


(IV)

в которых R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> и X формул (II)-(IV) являются такими, как определено выше для формулы (I). Предпочтительно X представляет собой двухвалентный углеводородный радикал, выбранный из алкилена, арилена, арилен-алкилен-арилена и бисарилена; R<sup>1</sup> представляет собой двухвалентный углеводородный радикал, выбранный из арилена, арилен-алкилен-арилена и бисарилена; и каждый из радикалов R<sup>2</sup> представляет собой одновалентный арильный радикал. Описание органополифосфитных лигандов таких формул (II)-(IV) можно найти, например, в патентах США №№ 4668651; 4748261; 4769498; 4774361; 4885401; 5113022; 5179055; 5202297; 5235113; 5254741; 5264616; 5312996

и 5364950.

Репрезентативными для более предпочтительных классов органофосфитов являются органофосфиты формул (V)-(VII):



35 в которых Q, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X, m и y являются такими, как определено выше, и каждый из Ar является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой замещенный или незамещенный двухвалентный арильный радикал. Наиболее предпочтительно, X представляет собой двухвалентный арил-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-(Q)<sub>m</sub>-

(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-арильный радикал, где каждый из y имеет индивидуально значение 0 или 1; m

имеет значение 0 или 1, и Q представляет собой -O-, -S- или -C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>, где каждый из R<sup>3</sup>

40 является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой атом водорода или C<sub>1-10</sub> алкильный радикал, предпочтительно метил. Более

предпочтительно, каждый арильный радикал из определенных выше групп Ar, X, R<sup>1</sup> и

R<sup>2</sup> формул (V)-(VII) может содержать 6-18 атомов углерода, и радикалы могут быть одинаковыми или различными, в то время как предпочтительные алкиленовые радикалы

45 X могут содержать 2-18 атомов углерода. В дополнение к этому, предпочтительно, двухвалентные радикалы Ar и двухвалентные арильные радикалы X указанных выше формул представляют собой фениленовые радикалы, в которых группа, образующая мостик, представленная как -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-(Q)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-, связана с фениленовыми радикалами

в положениях, которые являются ортоположениями по отношению к атомам кислорода в формулах, которые соединяют фениленовые радикалы с их атомом фосфора. Любой замещающий радикал, когда он присутствует на таких фениленовых радикалах, предпочтительно связан в пара- и/или ортоположении фениленовых радикалов по отношению к атому кислорода, который связывает данный замещенный фениленовый радикал с его атомом фосфора.

Кроме того, если это желательно, любой данный органополифосфит указанных выше формул (I)-(VII) может представлять собой ионный фосфит, то есть он может содержать один или несколько ионных остатков, выбранных из группы, состоящей из:

$-\text{SO}_3\text{M}$ , где M представляет собой неорганический или органический катион,  $-\text{PO}_3\text{M}$ ,

где M представляет собой неорганический или органический катион,  $-\text{N}(\text{R}^6)_3\text{X}^1$ , где

каждый из  $\text{R}^6$  является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой углеводородный радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода, например алкильный, арильный, алкарильный, аралкильный и циклоалкильный

радикалы, и  $\text{X}^1$  представляет собой неорганический или органический анион,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,

где M представляет собой неорганический или органический катион, как описано, например, в патентах США №№ 5059710; 5113022; 5114473 и 5449653. Таким образом,

если это желательно, такие органополифосфитные лиганды могут содержать от 1 до 3 таких ионных остатков; однако, предпочтительно, только один такой ионный остаток является замещенным на любом данном арильном остатке, когда органополифосфитный лиганд содержит несколько таких ионных остатков. Пригодные для использования

катионные частицы M включают, без ограничения, водород (то есть протон), катионы щелочных и щелочноземельных металлов, например лития, натрия, калия, цезия,

рубидия, кальция, бария, магния и стронция, катион аммония и катионы четвертичного аммония, катионы фосфония, катионы арсония и катионы иминия. Пригодные для

использования анионы  $\text{X}^1$  включают, например, сульфат, карбонат, фосфат, хлорид, ацетат, оксалат и тому подобное.

Разумеется, любой из радикалов  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , X, Q и Ag таких неионных и ионных органополифосфитов формул (I)-(VII), приведенных выше, могут быть замещены, если это желательно, любым пригодным для использования заместителем, необязательно содержащим от 1 до 30 атомов углерода, который не влияет отрицательно на желаемый результат способа по настоящему изобретению. Заместители, которые могут находиться

на радикалах, в дополнение, разумеется, к соответствующим углеводородным радикалам, таким как алкильный, арильный, аралкильный, алкарильный и циклогексильный заместители, могут включать, например, сильильные радикалы, такие как  $-\text{Si}(\text{R}^7)_3$ ; аминорадикалы, такие как  $-\text{N}(\text{R}^7)_2$ ; фосфиновые радикалы, такие как -арил-

$\text{P}(\text{R}^7)_2$ ; ацильные радикалы, такие как  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^7$ ; ацилоксирадикалы, такие как  $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^7$

; амидорадикалы, такие как  $-\text{CON}(\text{R}^7)_2$  и  $-\text{N}(\text{R}^7)\text{COR}^7$ ; сульфонильные радикалы, такие как  $-\text{SO}_2\text{R}^7$ , алкоксирадикалы, такие как  $-\text{OR}^7$ ; сульфенильные радикалы, такие как

$-\text{SOR}^7$ ; сульфенильные радикалы, такие как  $-\text{SR}^7$ ; фосфонильные радикалы, такие как

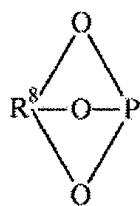
$-\text{P}(\text{O})(\text{R}^7)_2$ ; а также галогеновые, нитро-, циано-, трифторметильные, гидроксирадикалы и тому подобное, где, предпочтительно, каждый из радикалов  $\text{R}^7$  индивидуально

представляет собой одновалентный углеводородный радикал, такой же, как остальные, или отличающийся от остальных, имеющий от 1 до примерно 18 атомов углерода (например, алкильный, арильный, аралкильный, алкарильный и циклогексильный радикалы), при условии, что в аминозаместителях, таких как  $-N(R^7)_2$ , каждый из  $R^7$ ,  
 5 взятых вместе, может также представлять собой двухвалентную группу, образующую мостик, которая образует гетероциклический радикал вместе с атомом азота, и в амидозаместителях, таких как  $-C(O)N(R^7)_2$  и  $-N(R^7)COR^7$ , каждый из  $R^7$ , связанных с N, также может представлять собой атом водорода. Разумеется, любая из замещенных  
 10 или незамещенных групп углеводородных радикалов, которые составляют конкретный данный органополифосфит, может быть такой же, как остальные, или отличаться от остальных.

Более конкретные иллюстративные заместители включают первичные, вторичные и третичные алкильные радикалы, такие как метил, этил, н-пропил, изопропил, бутил,  
 15 втор-бутил, трет-бутил, неопентил, н-гексил, амил, втор-амил, трет-амил, изооктил, децил, октадецил и тому подобное; арильные радикалы, такие как фенил и нафтил; аралкильные радикалы, такие как бензил, фенилэтил и трифенилметил; алкарильные радикалы, такие как толил и ксиллил; алициклические радикалы, такие как циклопентил, циклогексил, 1-метилциклогексил, циклооктил и циклогексилэтил; алкокси радикалы,  
 20 такие как метокси, этокси, пропокси, трет-бутокси,  $-OCH_2CH_2OCH_3$ ,  $-O(CH_2CH_2)_2OCH_3$  и  $-O(CH_2CH_2)_3OCH_3$ ; арилокси радикалы, такие как фенокси; а также силильные радикалы, такие как  $-Si(CH_3)_3$ ,  $-Si(OCH_3)_3$  и  $-Si(C_3H_7)_3$ ; аминорадикалы, такие как  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-NHCH_3$ , и  $-NH(C_2H_5)$ ; арилфосфиновые радикалы, такие как  $-P(C_6H_5)_2$ ;  
 25 ацильные радикалы, такие как  $-C(O)CH_3$ ,  $-C(O)C_2H_5$  и  $-C(O)C_6H_5$ ; карбонилокси радикалы, такие как  $-C(O)OCH_3$ ; оксикарбонильные радикалы, такие как  $-O(CO)C_6H_5$ ; амидорадикалы, такие как  $-CONH_2$ ,  $-CON(CH_3)_2$  и  $-NHC(O)CH_3$ ; сульфонильные радикалы, такие как  $-S(O)_2C_2H_5$ ; сульфенильные радикалы, такие как  $-S(O)CH_3$ ;  
 30 сульфенильные радикалы, такие как  $-SCH_3$ ,  $-SC_2H_5$  и  $-SC_6H_5$ ; фосфонильные радикалы, такие как  $-P(O)(C_6H_5)_2$ ,  $-P(O)(CH_3)_2$ ,  $-P(O)(C_2H_5)_2$ ,  $-P(O)(C_3H_7)_2$ ,  $-P(O)(C_4H_9)_2$ ,  $-P(O)(C_6H_{13})_2$ ,  $-P(O)CH_3(C_6H_5)$  и  $-P(O)(H)(C_6H_5)$ .

Конкретные примеры органофосфитов представляют собой лиганды A-S из  
 35 Международной заявки на патент WO 2008/115740.

Органомонофосфиты включают любое органическое соединение, содержащее одну фосфитную группу. Также можно использовать смесь органомонофосфитов. Репрезентативные органомонофосфиты включают органомонофосфиты формулы (VIII):

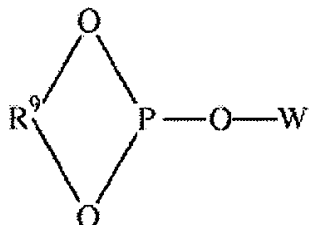


(VIII)

в которой  $R^8$  представляет собой замещенный или незамещенный трехвалентный углеводородный радикал, содержащий 4-40 или больше атомов углерода, такой как

трехвалентные ациклические и трехвалентные циклические радикалы, например, трехвалентные алкиленовые радикалы, такие как радикалы, полученные из 1,2,2-триметилолпропана, или трехвалентные циклоалкиленовые радикалы, такие как радикалы, полученные из 1,3,5-тригидроксициклогексана. Более подробное описание

Репрезентативные диорганомонофосфиты включают диорганомонофосфиты формулы (IX):

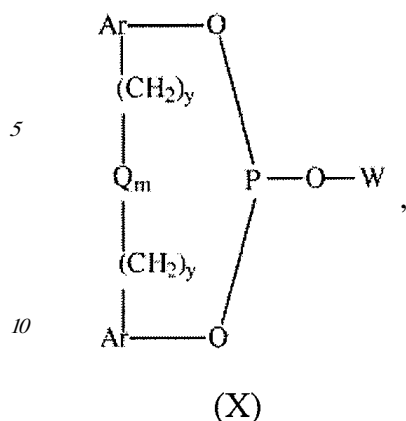


(IX)

в которой R<sup>9</sup> представляет собой замещенный или незамещенный двухвалентный углеводородный радикал, содержащий 4-40 или больше атомов углерода, и W представляет собой замещенный или незамещенный одновалентный углеводородный радикал, содержащий от 1 до 18 атомов углерода.

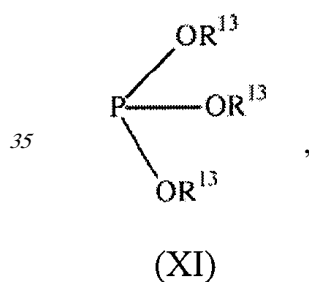
Репрезентативные замещенные и незамещенные одновалентные углеводородные радикалы, представленные как W в формуле IX, включают алкильный и арильный радикалы, в то время как репрезентативные замещенные и незамещенные двухвалентные углеводородные радикалы, представленные как R<sup>9</sup>, включают двухвалентные ациклические радикалы и двухвалентные ароматические радикалы. Иллюстративные двухвалентные ациклические радикалы включают, например, алкилен, алкилен-окси-алкилен, алкилен-NX<sup>2</sup>-алкилен, где X<sup>2</sup> представляет собой атом водорода или замещенный или незамещенный углеводородный радикал, алкилен-S-алкилен и циклоалкиленовые радикалы. Более предпочтительные двухвалентные ациклические радикалы представляют собой двухвалентные алкиленовые радикалы, такие как описано более подробно, например, в патенте США № 3415906 и № 4567302. Иллюстративные двухвалентные ароматические радикалы включают, например, арилен бисарилен, арилен-алкилен, арилен-алкилен-арилен, арилен-окси-арилен, арилен-NX<sup>2</sup>-арилен, где X<sup>2</sup> является таким, как определено выше, арилен-S-арилен и арилен-S-алкилен. Более предпочтительно, R<sup>9</sup> представляет собой двухвалентный ароматический радикал, такой как описано более подробно, например, в патенте США № 4599206 и № 4717775.

Репрезентативными для более предпочтительного класса диорганомонофосфитов являются диорганомонофосфиты формулы (X):



15 в которой W является таким, как определено выше, каждый Ar является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой замещенный или незамещенный двухвалентный арильный радикал, каждый из y является таким же, как остальные, или отличается от остальных и имеет значение 0 или 1, Q представляет собой двухвалентную группу, образующую мостик, выбранную из  $-C(R^{10})_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^{11}-$ ,  $-Si(R^{12})_2-$  и  $-CO$ , в которых каждый из  $R^{10}$  является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой атом водорода, алкильные радикалы, имеющие от 1 до 12 атомов углерода, фенил, толил и анизил,  $R^{11}$  представляет собой атом водорода или алкильный радикал из 1-10 атомов углерода, предпочтительно метил, каждый  $R^{12}$  является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой атом водорода или алкильный радикал, имеющий 1-10 атомов углерода, предпочтительно метил, и m имеет значение 0 или 1. Такие диорганомонофосфиты описаны более подробно, например, в патентах США №№ 4599206, 4717775 и 4835299.

25 Репрезентативные триорганомонофосфиты включают триорганомонофосфиты формулы (XI):.

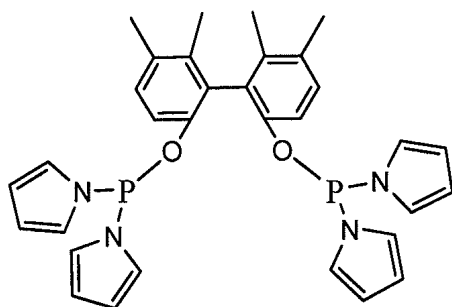


40 в которой каждый из  $R^{13}$  является таким же, как остальные, или отличается от остальных и представляет собой замещенный или незамещенный одновалентный углеводородный радикал, например алкильный, циклоалкильный, арильный, алкарильный или аралкильный радикал, который может содержать от 1 до 24 атомов углерода. Иллюстративные триорганомонофосфиты включают, например, триалкилфосфиты, диалкиларилфосфиты, алкилдиарилфосфиты и триарилфосфиты, такие как трифенилфосфит, трис(2,6-триизопропил)фосфит, трис(2,6-ди-трет-бутил-4-метоксифенил)фосфит, а также, более предпочтительно, трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфит. Остатки одновалентных углеводородных радикалов сами по себе могут

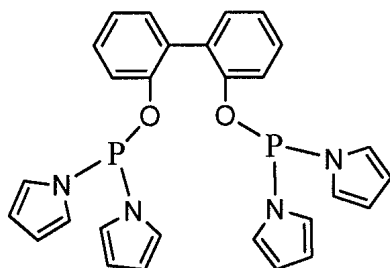
функционализироваться при условии, что функциональные группы не взаимодействуют  
значительно с переходным металлом или не ингибируют гидроформилирование иным  
образом. Репрезентативные функциональные группы включают алкильные или арильные  
5 радикалы, простые эфиры, нитрилы, амиды, сложные эфиры,  $-N(R^{11})_2$ -,  $-Si(R^{12})_3$ -, фосфаты  
и тому подобное, в которых  $R^{11}$  и  $R^{12}$  являются такими, как определено ранее. Такие  
триорганомонофосфиты описаны более подробно в патентах США № 3527809 и №  
5277532.

В качестве другой возможности, в качестве органонофосфитного лиганда можно  
10 использовать любой органонофосфит-монофосфатный лиганд или  
органонофосфит-полифосфатный лиганд. Например, любые из органополифосфитных  
лигандов, включая предпочтительные органонофосфитные лиганды, как описано ранее,  
могут подвергаться воздействию окисления, так что все, кроме одного, атомы фосфора  
(III) преобразуются в атомы фосфора(V). Полученный окисленный лиганд может  
15 содержать органонофосфит-полифосфат или, предпочтительно, органонофосфит-  
монофосфат, который удобно использовать в молярном избытке 2/1 по отношению к  
переходному металлу. Как используется в настоящем документе,  
"органонофосфитный лиганд" и подобные термины включают органонофосфит-  
монофосфатный лиганд и органонофосфит-полифосфатный лиганд (в соответствии  
20 с текстом, в котором используют термин), если конкретно не указано иного.

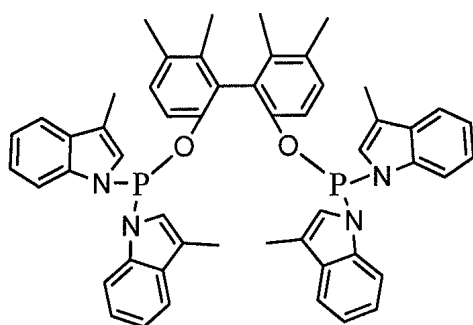
В качестве дополнительной возможности, любой органонофосфорамидитный  
лиганд может использоваться как фосфорорганический лиганд или в сочетании с любым  
другим фосфорорганическим лигандом, и любой органополифосфорамидитный лиганд  
может использоваться в качестве фосфорорганического лиганда или в сочетании с  
25 любым другим фосфорорганическим лигандом. Органофосфорамидитные лиганды  
известны, и они используются таким же образом, как и органонофосфитные лиганды.  
Репрезентативные органофосфорамидитные лиганды имеют формулы (XII-XIV):



(XII)



(XIII)



(XIV)

Органофосфорамидиты дополнительно описаны, например, в патенте США № 7615645. Как используется в настоящем документе, "фосфорорганические лиганды" и подобные термины включают органомонофосфорамидитные и органополифосфорамидитные лиганды, если конкретно не указано иного.

Катализатор гидроформилирования содержит стабилизированный комплекс (А) переходного металла (например, родия, как правило, поставляемого как предшественник родиевого катализатора, такой как  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Acac})$ ), (В) фосфорорганического лиганда и (С) избыток (свободного) фосфорорганического лиганда, который обеспечивается в избыточном молярном количестве по отношению к компоненту металлического родия в стабилизированном комплексе катализатора.

Катализатор может быть получен *in situ* в реакционной зоне гидроформилирования, или, альтернативно, он может быть получен *ex-situ* и впоследствии введен в реакционную зону вместе с соответствующими реагентами гидроформилирования. В одном из вариантов осуществления катализатор приготавливают посредством смешивания одного моля соответствующего источника переходного металла с 1 молем - 5-100 молями фосфорорганического лиганда. В одном из вариантов осуществления



катализатор приготавливают посредством смешивания при отношении один моль соответствующего источника родия к 5-100 молям фосфорорганического лиганда, и после инициирования реакции гидроформилирования добавляют полидентатный лиганд.

Каталитические частицы могут содержать смесь комплекса катализатора в его  
5 мономерной, димерной форме или в формах с более высокой нуклеацией, которые предпочтительно отличаются, по меньшей мере, одной молекулой, содержащей органическое соединение фосфора, образующей комплекс с одной молекулой переходного металла. Например, переходной металл может образовывать комплекс с монооксидом углерода и водородом в дополнение либо к монодентатному фосфитному  
10 лиганду, либо к полидентатному лиганду.

Катализатор и его получение более подробно описаны в патентах США №№ 4169861, 5741945, 6153800 и 7615645 и в заявке на Международный патент WO 2008/115740.

Катализаторы гидроформилирования могут находиться в гомогенной или гетерогенной форме в течение реакции и/или в течение отделения продукта. Количество  
15 катализатора на основе комплекса металл-лиганд, присутствующее в реакционной среде, должно представлять собой только его минимальное количество, необходимое для катализа способа. Если переходной металл представляет собой родий, тогда концентрации в диапазоне от 10 до 1000 частей на млн., вычисленные как свободный родий, в реакционной среде гидроформилирования являются достаточными для  
20 большинства способов, где, как правило, предпочтительно использовать от 10 до 500 частей на млн. родия, а более предпочтительно от 25 до 350 частей на млн. родия.

В дополнение к катализатору на основе комплекса металл-лиганд, свободный лиганд (то есть лиганд, который не образует комплекса с металлом) также может присутствовать в реакционной среде гидроформилирования. Свободный моно- или  
25 полидентатный лиганд предпочтительно, но не обязательно представляет собой такой же лиганд, как и в используемом катализаторе на основе комплекса металл-лиганд. Способ гидроформилирования по настоящему изобретению может использовать от 0,1 моль или меньше до 100 моль или больше свободного лиганда на моль металла в реакционной среде гидроформилирования. Предпочтительно, способ  
30 гидроформилирования осуществляют в присутствии от 1 до 50 моль лиганда, а более предпочтительно от 1,1 до 4 моль лиганда, на моль металла, присутствующего в реакционной среде; количества лиганда представляют собой сумму как количества лиганда, который связан (образует комплекс) с присутствующим металлом, так и количества свободного (не образующего комплекс) присутствующего лиганда.  
35 Разумеется, если это желательно, восполняющий или дополнительный лиганд может подаваться в реакционную среду способа гидроформилирования в любой момент времени и любым пригодным для использования образом, например, для поддержания заданного уровня свободного лиганда в реакционной среде.

В качестве общей процедуры, систему катализаторов сначала формируют в среде  
40 деоксигенированного растворителя в реакционной зоне гидроформилирования. Избыток лиганда может действовать в качестве среды растворителя. В первой зоне гидроформилирования повышают давление с помощью водорода и монооксида углерода и нагревают ее до выбранной температуры реакции. Олефин-ненасыщенное соединение вводят в первую зону гидроформилирования и осуществляют реакцию до получения  
45 желаемого выхода и эффективности преобразования, в это время продукт из первой реакционной зоны переносится в следующую реакционную зону (зоны), в которой добавляют свежие и/или рециклированные реагенты. Реакция в этой следующей реакционной зоне (зонах) продолжается до получения желаемого выхода и

эффективности преобразования, в это время продукт из последней реакционной зоны извлекают и очищают. В непрерывной системе катализатор предпочтительно рециклируют обратно в первую реакционную зону.

Условия реакции для способа гидроформилирования могут изменяться в широких пределах. Например, молярное отношение  $H_2:CO$ , газообразного водорода и монооксида углерода, преимущественно может находиться в пределах от 1:10 до 100:1 или выше, более предпочтительное молярное отношение водорода и монооксида углерода составляет от 1:10 до 10:1. Преимущественно, способ гидроформилирования может осуществляться при температуре реакции больше чем  $-25^{\circ}C$ , более предпочтительно больше чем  $50^{\circ}C$ . Способ гидроформилирования преимущественно может осуществляться при температуре реакции меньше чем  $200^{\circ}C$ , предпочтительно меньше чем  $120^{\circ}C$ . Преимущественно, общее давление газа, содержащего олефиновый реагент, монооксид углерода, водород и любые инертные легкие молекулы, может находиться в пределах от 1 фунт/кв. дюйм абс. (6,9 кПа) до 10000 фунт/кв. дюйм абс. (68,9 МПа). Предпочтительно, способ работает при общем давлении газа, содержащего олефиновый реагент, монооксид углерода и водород меньше чем 2000 фунт/кв. дюйм абс. (13800 кПа), а более предпочтительно меньше чем 500 фунт/кв. дюйм абс. (3450 кПа). Преимущественно, парциальное давление монооксида углерода изменяется от 1 фунт/кв. дюйм абс. (6,9 кПа) до 1000 фунт/кв. дюйм абс. (6900 кПа), а предпочтительно от 3 фунт/кв. дюйм абс. (20,7 кПа) до 800 фунт/кв. дюйм абс. (5516 кПа), а более предпочтительно от 15 фунт/кв. дюйм абс. (103,4 кПа) до 100 фунт/кв. дюйм абс. (689 кПа); в то время как парциальное давление водорода изменяется предпочтительно от 5 фунт/кв. дюйм абс. (34,5 кПа) до 500 фунт/кв. дюйм абс. (3450 кПа), а более предпочтительно от 10 фунт/кв. дюйм абс. (69 кПа) до 300 фунт/кв. дюйм абс. (2070 кПа).

Скорость потока исходных материалов синтез-газа ( $CO+H_2$ ) может изменяться в широких пределах любой рабочей скорости потока, достаточной для получения желаемого способа гидроформилирования. Скорость потока исходных материалов синтез-газа зависит от конкретной формы катализатора, скорости потока исходных материалов олефинов и других рабочих условий. Подобным же образом, скорость уходящего потока из реактора (реакторов) оксо-синтеза может представлять собой любую рабочую скорость потока, достаточную для осуществления желаемого способа гидроформилирования. Скорость уходящего потока зависит от размеров реактора и чистоты реагентов и исходных материалов синтез-газа. Пригодные для использования скорости потока исходных материалов синтез-газа и скорости уходящих потоков хорошо известны или легко вычисляются специалистами в данной области. В одном из вариантов осуществления парциальные давления  $H_2$  и  $CO$  контролируются таким образом, что реакция осуществляется при условиях, при которых скорость гидроформилирования увеличивается вместе с парциальными давлениями синтез-газа ( $H_2$  и  $CO$ ) для монофосфитного катализатора и уменьшается вместе с парциальными давлениями  $CO$  для дифосфитных катализаторов (как описано в заявке на Международный патент WO 2008/115740 A1).

Инертный растворитель может использоваться в качестве разбавителя для реакционной среды для гидроформилирования. Можно использовать разнообразные растворители, включая кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, ацетофенон и циклогексанон; ароматические соединения, такие как бензол, толуол и ксилол; галогенированные ароматические соединения, включая о-дихлорбензол; простые

эфиры, такие как тетрагидрофуран, диметоксиэтан и диоксан; галогенированные парафины, включая метиленхлорид; сложные эфиры (например, этилацетат, ди-2-этилгексилфталат, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол моноизобутират), парафиновые углеводороды, такие как гептан; и тому подобное. Предпочтительный растворитель представляет собой альдегидный продукт и/или олигомеры альдегидного продукта вместе с химически активным олефином или олефинами.

В одном из вариантов осуществления способ гидроформилирования осуществляется в многоступенчатом реакторе, таком как описано в патенте США № 5763671. Такие многоступенчатые реакторы могут конструироваться с помощью внутренних физических барьеров, которые создают несколько теоретических химически активных ступеней или зон в емкости. Эффект является сходным с использованием ряда реакторов внутри одной реакторной емкости в виде танка с непрерывным перемешиванием. Множество реакционных ступеней в одной емкости представляют собой экономически эффективный способ использования объема емкости реактора. Это значительно уменьшает количество емкостей, которые требуются в ином случае для достижения таких же результатов. Однако очевидно, что если целью является получение различных парциальных давлений реагента на различных ступенях способа, тогда используют два или более реакторов или емкостей. Реакционные зоны могут располагаться параллельно или последовательно, но наиболее предпочтительно они являются последовательными.

Способ гидроформилирования по настоящему изобретению, как правило, осуществляют двухступенчатым непрерывным образом. Такие способы хорошо известны в данной области и могут включать: (a) гидроформилирование олефиновых исходных материалов с помощью монооксида углерода и водорода в жидкой гомогенной реакционной смеси, содержащей растворитель, катализатор на основе комплекса металла и фосфорорганических лигандов, свободный фосфорорганический лиганд; (b) поддержание условий температуры реакции и давления, благоприятных для гидроформилирования олефиновых исходных материалов; (c) подачу восполняющих количеств олефиновых исходных материалов, монооксида углерода и водорода в реакционную среду, когда эти реагенты расходуются; и (d) извлечение желаемого альдегидного продукта (продуктов) гидроформилирования любым желаемым способом. Непрерывный способ может осуществляться в однократном режиме, в котором смесь паров, содержащая непрореагировавшие исходные материалы олефинов и парообразный продукт альдегида, удаляют из жидкой реакционной смеси, из которой удаляют продукт альдегида и восполняющие олефиновые исходные материалы, монооксид углерода и водород подаются в жидкую реакционную среду для следующего единственного прохода без рециклирования непрореагировавших олефиновых исходных материалов. Такие типы процедуры рециклирования хорошо известны в данной области и могут включать рециклирование жидкости текучей среды с катализатором на основе комплекса металл-фосфорорганические лиганды, отделенной от желаемого продукта (продуктов) реакции, альдегида, как описано в патенте США № 4148830, или процедуру рециклирования газа, такую как описано в патенте США № 4247486, а также сочетание процедур рециклирования как жидкости, так и газа, если это желательно. Наиболее предпочтительный способ гидроформилирования включает способ с непрерывным рециклированием жидкого катализатора. Соответствующие процедуры рециклирования жидкого катализатора описаны, например, в патентах США №№ 4668651; 4774361; 5102505 и 5110990. Для множества реакторных емкостей они могут осуществляться последовательно или параллельно (для смесей в обеих схемах).

Как используется в контексте настоящего изобретения, "раствор катализатора"

представляет собой любой раствор, где каталитический металл (например, родий) и/или фосфорорганический лиганд присутствуют и будут использоваться в способе получения альдегидов. Это включает содержимое реактора (как правило, упоминаемое как "реакционная зона", включая теплообменники), зону разделения катализатор-продукт (как правило, испаритель или декантор), любую зону обработки катализатора (как правило, экстрактор, фильтр, емкости-ловушки и тому подобное) и любые трубы, теплообменники и/или насосы, соединяющие любые ступени из перечисленных выше. Раствор катализатора содержит комплекс металл-фосфорорганический лиганд, свободный (не образующий комплекса) лиганд, непрореагировавшие реагенты (как правило, олефин и синтез-газ), продукты, побочные продукты (например, спирты), продукты дегградации лиганда и соответствующий растворитель (как правило, тяжелые фракции альдегида, как описано в патенте США № 4148830).

Во время временной остановки способа гидроформилирования катализатор может находиться в разнообразных состояниях, которые могут влиять на стабильность хранения катализатора. Например, раствор катализатора может содержать высокие или низкие уровни кислот и/или высокие или низкие уровни воды. Поскольку гидролиз фосфорорганического лиганда зависит от содержания воды и присутствия кислотных катализаторов, уровень воды и/или кислот понижают настолько, насколько это возможно. Однако достижение низкого содержания как кислот, так и воды, не всегда возможно, в особенности во время незапланированных временных остановок. Настоящее изобретение предотвращает хранение раствора катализатора при высоком содержании как кислот, так и воды (в отсутствие буфера).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения, во время временной остановки способа гидроформилирования, содержание кислоты, в особенности, альдегид-фосфоновых и фосфорных кислот, в растворе катализатора сначала понижается, нейтрализуется или удаляется, а затем раствор катализатора хранят в атмосфере синтез-газа. Например, как описано в патентах США №№ 4599206, 5288918, 5741942, 5741942, 4835299 и в заявке на патент США 2003/0018220, реакции с водой, случайным кислородом и/или альдегидом генерируют кислоты, такие как 1-гидроксипентилфосфоновая кислота (альдегид-фосфоновая кислота, полученная из пентиральдегида), фосфористая кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), фосфорная кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), кислоты от дегградации лигандов, такие как  $\text{ArO-P}(\text{O})\text{H}(\text{OH})$  и  $\text{ArO-P}(\text{=O})(\text{OH})_2$ , и фтористоводородную кислоту ( $\text{HF}$ ). Окисление продукта альдегида под действием случайного кислорода или пероксидов даст соответствующую карбоновую кислоту. Присутствие и концентрация этих кислотных примесей может измеряться в растворе катализатора, непосредственно ( $^{31}\text{P}$  ЯМР, ИС (ионная хроматография)) или с помощью экстракции водой перед анализом (ИС, титрование), или опосредованно посредством измерения кислотных компонентов в водном эффлюенте из экстрактора ( $^{31}\text{P}$  ЯМР, ИС). Все измерения кислот, как правило, преобразуются в "эквиваленты  $\text{H}_3\text{PO}_3$ " для целей сравнения. Концентрация кислоты может быть понижена с помощью любого пригодного для использования способа, например экстракции, добавления основания, осаждения и тому подобного, таких как те, которые описаны в предыдущих патентных документах. Содержание кислоты в растворе катализатора должно быть уменьшено до менее чем ( $<$ ) 1000 частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), предпочтительно,  $<800$  частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), предпочтительно,  $<600$  частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), предпочтительно  $<400$  частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), предпочтительно  $<200$  частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), предпочтительно

<100 частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), предпочтительно <50 частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), предпочтительно <20 частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), а наиболее предпочтительно <10 частей на млн. (как  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения количество воды в растворе катализатора также уменьшают перед хранением. Вода обычно является желательной для гидролиза отравляющего фосфитного комплекса во время промышленной работы (патент США № 5288918), но может быть нежелательной во время хранения. Для сведения к минимуму гидролиза и формирования кислот содержание воды уменьшается настолько, насколько это возможно, но полное удаление воды является непрактичным. Содержание воды в растворе катализатора может быть уменьшено с помощью любого удобного способа, например испарения, экстракции и тому подобного, и оно может уменьшаться до, во время или после уменьшения концентрации кислоты раствора катализатора. Один из примеров приводится в патенте США № 7262330, но более простой способ заключается в использовании существующего испарителя для удаления воды вместе с продуктом и устранения любого источника воды (например, обходя водный экстрактор). Содержание воды при хранении, как правило, меньше чем (<) 5 процентов массовых (% масс.), предпочтительно <4% масс., предпочтительно <3% масс., предпочтительно <2% масс., предпочтительно <1% масс., предпочтительно <0,8% масс., предпочтительно <0,5% масс., предпочтительно <0,25% масс., и наиболее предпочтительно меньше чем 0,1% масс. (как измерено с помощью NIR (ИК спектроскопии в ближней инфракрасной области) или титрования по Карлу-Фишеру).

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения как концентрация кислоты, так и содержание воды раствора катализатора уменьшаются перед хранением раствора катализатора.

Желаемые уровни воды и кислоты, сообщаемые в настоящем документе, представляют собой такие уровни в среднем растворе катализатора с учетом того, что концентрации могут изменяться в пределах способа (например, содержимое в реакторе может быть выше, чем для хвостов испарителя, просто из-за разбавления).

Когда концентрация кислоты и/или содержание воды в растворе катализатора понижается до желаемого уровня (уровней), раствор катализатора хранится в атмосфере синтез-газа. Раствор катализатора с пониженной концентрацией кислоты и/или содержанием воды может храниться внутри оборудования для гидроформилирования или вне его. Хранится ли он внутри или вне оборудования, он либо может непрерывно, либо периодически циркулировать, или он может оставаться неподвижным. Если он хранится вне технологического оборудования для гидроформилирования, он, как правило, переносится с помощью насоса из технологического оборудования для гидроформилирования или оборудования, используемого для понижения концентрации кислоты и/или содержания воды, в емкость для хранения, изготовленную из материала, который является по существу инертным по отношению к раствору катализатора, например из такого же материала, из которого конструируют оборудование для гидроформилирования. Синтез-газ используют в достаточном количестве и способом, достаточным для изоляции хранящегося раствора катализатора и защиты раствора от соединений, взаимодействующих с катализатором или его составными частями. Как правило, минимальное количество используемого синтез-газа является таким, которое необходимо для того, чтобы обеспечить то, что раствор находится, по меньшей мере, при атмосферном давлении и что парциальное давление CO и  $\text{H}_2$  (pp - положительное

давление) составляет, по меньшей мере, 5 фунтов на квадратный дюйм (фунт/кв. дюйм) (0,31 кг/кв. см), каждое, для общего давления синтез-газа, по меньшей мере, 10 фунт/кв. дюйм (0,62 кг/кв. см).

Во время временной остановки способа гидроформилирования, в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения раствор катализатора хранят вместе с материалами, которые будут нейтрализовывать и/или поглощать кислотные частицы, в частности альдегид и фосфорные кислоты, которые либо присутствуют во время хранения, либо образуются во время хранения. Эта ситуация может возникнуть, когда невозможно уменьшить содержание воды в растворе катализатора до хранения, например во время незапланированной временной остановки или из-за обслуживания испарителя. В этом случае является желательным предотвращение накопления кислотных примесей и предотвращение наступления автокаталитического гидролиза, и его осуществляют посредством удаления кислотного катализатора. Материалы для нейтрализации и/или поглощения, как правило, доставляются как часть водного раствора буфера или смеси, при концентрации, достаточной для нейтрализации или поглощения, по меньшей мере, 50, как правило, по меньшей мере, 90 и более, как правило, по меньшей мере, 95 процентов кислотных частиц в растворе катализатора. Предпочтительно, концентрация материалов в буферном растворе или смеси является достаточной для нейтрализации и/или поглощения всех кислотных частиц, присутствующих в растворе катализатора во время хранения, и тех частиц, которые могут образоваться в течение периода хранения. Это может осуществляться посредством добавления реагентов к хранящемуся катализатору для поглощения кислот во время хранения. В качестве примера можно назвать добавление буферного раствора, содержащего замещенный амин или эпоксид, в раствор катализатора в танке-хранилище для взаимодействия с кислотой, поглощения или иной нейтрализации кислоты, когда она формируется. Это могут быть такие же технологии удаления кислоты, как используют перед временной остановкой, или другие технологии.

Если используют буферный раствор, его можно добавлять к хранящемуся раствору катализатора, или, предпочтительно, его можно смешивать с раствором катализатора с образованием двухфазной смеси, которая будет разделяться со временем. В одном из вариантов осуществления буферный раствор перемешивается либо непрерывно, либо периодически вместе с хранящимся раствором катализатора в течение всего периода хранения. Перемешивание может осуществляться с помощью любых средств, например с использованием механического перемешивающего устройства, такого как крыльчатка, насос и тому подобное. Подобно хранящемуся раствору катализатора с уменьшенной концентрацией кислоты, в этом варианте осуществления раствор катализатора также может иметь уменьшенное содержание воды и храниться при изоляции с помощью синтез-газа и/или инертного газа.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения синтез-газ используется сам по себе для изоляции хранящегося раствора катализатора. В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения синтез-газ используют в сочетании с одним или несколькими инертными газами, например азотом, гелием, метаном и тому подобным, для изоляции хранящегося раствора катализатора. В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения для изоляции хранящегося раствора катализатора не используют синтез-газ; вместо этого раствор катализатора хранится в атмосфере инертного газа.

Среды для нейтрализации и/или поглощения могут удаляться из раствора катализатора с помощью любых удобных средств, например разделения, осаждения

или дистилляции, в то время когда раствор катализатора готов для удаления из хранилища и включения обратно в работу в способе гидроформилирования. Удобнее всего это можно сделать посредством прохождения хранящегося раствора катализатора через экстрактор, который удалит любой водный слой или буфер.

5 В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения концентрация кислоты и содержание воды раствора катализатора уменьшаются перед хранением, а затем раствор катализатора хранится вместе с материалами, которые будут нейтрализовывать и/или поглощать кислотные частицы, и в атмосфере синтез-газа и/или инертного газа.

10 В одном из вариантов осуществления концентрация кислоты хранящегося раствора катализатора уменьшается перед возобновлением способа гидроформилирования посредством циркуляции раствора катализатора через водный экстрактор, где температура раствора катализатора ниже обычной температуры, используемой в реакторе, как правило, меньше чем 50°C. Необязательно, испаритель может запускаться до начала введения в реактор олефинов для удаления некоторой части воды. В любом  
15 случае, предпочтительно, чтобы реакторы поддерживали положительное давление синтез-газа, например больше чем (>) 10 фунт/кв. дюйм (0,62 кг/кв. см).

Хотя настоящее изобретение описано в предшествующем описании предпочтительных вариантов осуществления с определенными деталями, эти детали предназначены в основном для цели иллюстрации. Специалисты в данной области могут осуществить  
20 множество вариантов и модификаций без отклонения от духа и рамок настоящего изобретения, как описано в следующей далее формуле изобретения.

#### Формула изобретения

1. Способ получения раствора катализатора гидроформилирования для хранения,  
25 где раствор катализатора содержит:

А. переходной металл в сочетании с одним или несколькими фосфорорганическими лигандами,

В. некоторую концентрацию кислотных частиц и

С. воду,

30 причем способ включает стадию уменьшения концентрации кислотных частиц в растворе катализатора до не более чем 200 частей на млн.

2. Способ по п. 1, в котором концентрацию кислоты понижают с помощью одного или нескольких способов, выбранных из экстракции, добавления основания и осаждения.

3. Способ по п. 1, в котором содержание воды раствора катализатора понижают до  
35 не более чем 0,8% масс.

4. Способ по п. 1, в котором раствор катализатора хранят в атмосфере синтез-газа.

5. Способ по п. 1, в котором раствор катализатора хранят в атмосфере инертного газа.

6. Способ по п. 1, в котором раствор катализатора хранят в атмосфере синтез-газа  
40 в сочетании с одним или несколькими инертными газами.

7. Способ по п. 1, в котором раствор катализатора хранят внутри оборудования для способа гидроформилирования.

8. Способ по п. 1, в котором раствор катализатора хранят вне оборудования для способа гидроформилирования.

9. Способ по п. 1, в котором переходной металл катализатора гидроформилирования  
45 представляет собой родий.

10. Способ по п. 1, в котором кислотные частицы включают альдегид-фосфоновые и фосфорные кислоты.

11. Способ получения раствора катализатора гидроформилирования для хранения, где раствор катализатора содержит:

А. переходной металл в сочетании с одним или несколькими фосфорорганическими лигандами,

5 В. некоторую концентрацию кислотных частиц и

С. воду,

причем способ включает стадию смешивания раствора катализатора с водным буферным раствором, содержащим один или несколько материалов, которые будут

10 12. Способ по п. 11, в котором водный буферный раствор содержит, по меньшей мере, одно соединение из замещенного амина или эпоксида.

13. Способ по п. 11, в котором раствор катализатора хранят вместе с водным буферным раствором в виде отдельной фазы в контакте с раствором катализатора.

14. Способ по п. 11, в котором раствор катализатора и водный буферный раствор 15 хранят в смешанном и перемешиваемом состоянии.

15. Способ по п. 11, в котором раствор катализатора хранят в атмосфере синтез-газа.

16. Способ по п. 11, в котором раствор катализатора хранят в атмосфере инертного газа.

20 17. Способ по п. 11, в котором раствор катализатора хранят в атмосфере синтез-газа в сочетании с одним или несколькими инертными газами.

18. Способ по п. 11, в котором раствор катализатора хранят внутри оборудования для способа гидроформилирования.

25 19. Способ по п. 11, в котором раствор катализатора хранят вне оборудования для способа гидроформилирования.

20. Способ по п. 11, в котором переходной металл катализатора гидроформилирования представляет собой родий.

21. Способ по п. 11, в котором кислотные частицы включают альдегид-фосфоновые и фосфорные кислоты.

30

35

40

45