

278937



19 SEP 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 5 de Julio de 1962, con el núm. 278.937

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.
V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylan
dtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROFORMILACION DE COMPUESTOS
QUE TIENEN ENLACE OLEFINICO"

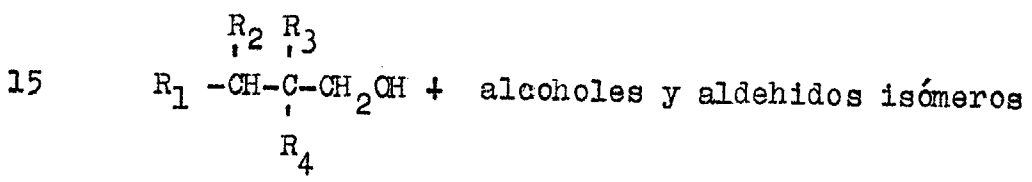
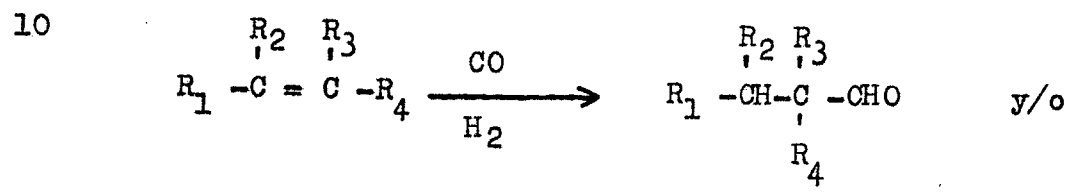
La presente invención se refiere a nuevos cataliza-
dores de hidroformilación y a procedimientos en los que -
se emplean ventajosamente tales catalizadores. Más en par-
ticular, se refiere a nuevos materiales catalíticos que -
comprenden metales considerados hasta ahora inaplicables
5 para las reacciones de hidroformilación, así como a aque-
llos procedimientos que implican su empleo en ellos.

La hidroformilación es bien conocida en la técnica,
y comprende el convertir una olefina en un aldehído o al-
10 cohol correspondiente, estando sustituido el grupo aldehí



19 SEP 1956

do o alcohol en uno de los átomos de carbono anteriormen-
 te implicados en el enlace olefínico. La isomerización --
 del doble enlace original conduce a varias olefinas dife-
 rentes, en cuyo caso el producto de hidroformilación es --
 por consiguiente variado. El enlace olefínico se satura --
 simultáneamente con la adición de hidrógeno y de monóxido
 de carbono, para formar el aldehído o alcohol. Así, la hi-
 droformilación puede ser indicada en el caso general por
 la siguiente ecuación:



En la ecuación anterior, cada R representa un radical orgá-
 nico o un átomo adecuado, tal como hidrógeno o un halóge-
 no. La reacción anterior es aplicable de manera similar a
 un enlace olefínico en un anillo cicloalifático, como, --
 por ejemplo, cuando R₂ y R₃ están unidos en un radical di-
 valente, tal como tetrametileno, o semejante. Anteriormen-
 te, ha sido ampliamente utilizado el dicobalto octacarro-
 nilo, como catalizador para la hidroformilación de olefi-
 nas. Este catalizador puede prepararse a partir de muchas
 formas de cobalto, por reducción con hidrógeno en presen-
 cia de monóxido de carbono bajo presión. Sin embargo, es-
 te material catalítico adolece de varios defectos en el --
 aspecto técnico, por ejemplo, la dificultad de la descoba-
 lización, es decir, la separación del catalizador desde --

278937



el producto. Aunque el dicobalto octacarbonilo se utiliza ampliamente en los procedimientos oxo, existe todavía una necesidad real de catalizadores mejorados que puedan exhibir propiedades ventajosas adicionales.

5 De acuerdo con la presente invención, las desventajas indicadas arriba se evitan poniendo en contacto dicho compuesto con monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de un catalizador que consiste, esencialmente, en un complejo de cromo, molibdeno o tungsteno, y piridina sustituida o no sustituida.

10

Como se utiliza aquí, el término "complejo" indica un compuesto de coordinación que es una combinación de un átomo de cromo, molibdeno o tungsteno con una o más moléculas ricas en electrones, capaces de una existencia independiente. En lo que sigue tales moléculas se indicarán con frecuencia por el término "ligandos". La molécula de monóxido de carbono es un ejemplo de un ligando como éste, pudiendo servir en por lo menos una parte de los complejos adecuados como catalizadores en el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, el catalizador debe contener también por lo menos un ligando que consista en piridina sustituida o no sustituida. El complejo puede tener también diversos ligandos combinados de manera ventajosa, según pueda ser juzgado apropiado y conveniente para realizar diversas reacciones de hidroformilación. Aunque se ha encontrado que la piridina no sustituida es conveniente como ligando en el catalizador a utilizar en el procedimiento de la invención, también pueden ser utilizadas con ventaja en ciertos casos las piridinas sustituidas, dependiendo en gran manera de las velocidades de

15

20

25

30

278937



19 SEP 1957

reacción, distribución del producto, y disponibilidad. Al
 gunos ejemplos de piridinas sustituidas que puede encon--
 trarse que sean particularmente útiles en combinación con
 complejos de cromo, molibdeno y tungsteno, son las siguien
 5 tes: 2-cloropiridina, 3-picolina, nicotinato de etilo, --
 quinoleína, 3-cianopiridina, lutidina, 3,5-dicloropiridi-
 na.

Los catalizadores para empleo en el procedimiento -
 de esta invención, pueden ser preparados por una diversi-
 10 dad de métodos. Un método conveniente es combinar una sal
 del metal deseado, con el ligando de piridina deseado en
 fase líquida. El estado de valencia del metal puede ser -
 reducido entonces, si se desea, por hidrogenación de la -
 solución. La reducción puede ser ejecutada antes del em--
 15 pleo del catalizador, o puede ser realizada simultáneamen-
 te con el procedimiento de hidroformilación de esta inven-
 ción. El catalizador puede prepararse, alternativamente, -
 a partir de un complejo de monóxido de carbono del metal
 deseado. Es posible, por ejemplo, partir de un metal car-
 20 bonilo y por simple calentamiento de esta sustancia con -
 un ligando adecuado de piridina, reemplazar una o más de
 las moléculas de monóxido de carbono por moléculas de pi-
 ridina, produciendo el catalizador deseado. Este último -
 método se utilizó en la preparación de la mayor parte de
 25 los catalizadores utilizados en los ejemplos que se des-
 criben en lo que sigue. Este último método es muy conve--
 niente para regular el número de moléculas de monóxido de
 carbono y otros tipos de moléculas de ligando presentes en
 el catalizador. Así, aumentando la cantidad de ligando de
 30 piridina añadido al metal carbonilo, pueden ser reempla-

278937



das más moléculas de monóxido de carbono.

5 La reacción de hidroformilación puede ser realizada a una presión de 35 a 350 kilos/cm² de hidrógeno y de monóxido de carbono, y, preferiblemente, de 70 a 210 kilos/cm², y a temperaturas en el margen de 100-300°C, y, preferiblemente, a una temperatura entre 150 y 250°C.

10 El procedimiento de la invención es aplicable, por lo general, a la hidroformilación de cualquier compuesto que tenga por lo menos un enlace etilénico. La invención se utiliza con ventaja en la hidroformilación de enlaces etilénicamente no saturados en hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos con 2-12 átomos de carbono. El doble enlace puede ser terminal como en el 1-penteno, o interno, como en el 4-octeno. Se prefieren, especialmente, alquenos con 2-8 átomos de carbono, tales como etileno, propileno y butileno. Los hidrocarburos pueden incluir hidrocarburos de cadena recta y ramificada, que tengan uno o más enlaces etilénicos. Estos enlaces pueden ser conjugados, como en el 1,3-butadieno, o no conjugados como en el 1,5-hexadieno. En el caso de los polienos, pueden hidroformilarse por el procedimiento de la invención, uno o más de los dobles enlaces. Este procedimiento puede ser aplicado, también, a materiales macromoleculares que impliquen unidades acíclicas de los tipos anteriores, tales como polibutadieno y copolímero de estireno-butadieno.

25 Los compuestos que contienen un anillo de cicloalqueno son igualmente adecuados para su uso en el procedimiento de la invención, especialmente el ciclopenteno, ciclohexeno y ciclohepteno. También están incluidos en esta categoría, terpenos y olefinas policíclicas de anillos --

19 SEP 1960
5 11 18
CINCO CES

condensados, tales como 2,5-biciclo (2.2.1)-heptadieno y 1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4,5,8-dimetanonaftaleno.

5 El procedimiento de esta invención puede utilizarse también para hidroformilar enlaces etilénicos de no hidrocarburos. Así, es posible hidroformilar alcoholes, aldehidos y ácidos olefínicamente insaturados, introduciendo el grupo formilo o carbinol en la molécula en un punto en -- que exista insaturación. Los siguientes son unos pocos -- ejemplos específicos de diferentes tipos de compuestos --
10 olefínicos a los que se puede aplicar el procedimiento de la invención, y de los productos obtenidos con ellos:

- 1-hexeno \longrightarrow 1-heptanal y/o 1-heptanol + isómeros
cloruro de vinilo \longrightarrow 3-cloro-1-propanol y/o 3-cloro-propa-
nal + isómeros
15 Acetato de alilo \longrightarrow 4-acetoxibutanal y/o 4-acetoxi-1-bu-
tanol + isómeros
ciclopenteno \longrightarrow formilciclopenteno y/o (hidroximetil)
ciclopentano
fumarato de dietilo \longrightarrow formilsuccinato de dietilo y/o (hi-
20 droximetil) succinato de dietilo
alil benceno \longrightarrow 4-fenilbutanal y/o 4-fenil-1-butanol
+ isómeros

25 Como se verá de la ecuación general dada para la reacción de hidroformilación con los alcoholes que se producen, se necesitan por lo menos un mol de monóxido de carbono y dos moles de hidrógeno por cada mol de compuesto olefínico. Si se seleccionan condiciones que darán como resultado principalmente un producto de aldehido, sólo se necesita un mol de hidrógeno por cada mol de olefina.
30 Por lo tanto, los rendimientos más elevados necesitan por



lo menos cantidades estequiométricas de monóxido de carbono e hidrógeno. Sin embargo, estos reactivos están presentes, preferiblemente, en un exceso sobre el compuesto olefínico. La relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono en un momento dado, puede ser variada de acuerdo con el compuesto particular que ha de ser hidroformilado. La relación será, generalmente, de por lo menos 1. Se ha encontrado que en muchos casos la velocidad de reacción, -- así como el rendimiento de producto deseado, pueden ser --
 5 aumentados incrementando la relación molar de H₂/CO hasta 2-3, aunque pueden utilizarse relaciones más elevadas de hasta 10 o más.

Las relaciones de catalizador a compuesto olefínico a hidroformilar, no son especialmente críticas, pudiendo ser variadas ampliamente. En general, no se necesitan disolventes para mantener homogénea la solución. Además, para esta finalidad son adecuadas, si se desea, la piridina, así como sus derivados sustituidos. La relación molar de catalizador a compuesto olefínico está, por lo general, --
 15 entre 0,001 y 1.

Cuando la reacción ha transcurrido hasta ser completa, puede eliminarse de la mezcla de reacción, por cualesquiera medios adecuados, el producto de hidroformilación. Normalmente se empleará destilación, filtración o extracción con un disolvente, aunque se pueden adaptar otros métodos si es necesario. Seguidamente, se recicla el catalizador para la hidroformilación posterior.

EJEMPLO

278937

30 Se efectuaron experimentos en los que se introduje-

1958
5
CINCO CTS

ron 1-penteno (0,064 moles), piridina (20 ml) y molibdeno hexacarbonilo, tungsteno hexacarbonilo o cromo hexacarbonilo (0,002 moles), en un autoclave de 80 ml. de capacidad, agitado magnéticamente. Después de cerrar el autoclave, se limpió con un chorro de gas inerte y se puso a presión, a continuación, con H_2 y CO en una relación molar de 2:19. El autoclave se calentó hasta la temperatura especificada en la tabla que se acompaña. La presión máxima resultante fué, por lo general, de 84 - 105 kilos/cm² manométricos. Después de un tiempo de reacción predeterminado, se enfrió y evacuó la presión del autoclave. Seguidamente, se analizó por cromatografía gaseosa el producto recuperado. Los productos principales fueron aldehidos que tenían una estructura de cadena carbonada de n-hexilo, 2-metilpentilo o 2-etil-butilo. En la Tabla se indican las cantidades relativas producidas de estos materiales. También se dan otros datos tales como velocidades de reacción, conversiones y balances de material.

Por medio de análisis infrarrojos fué posible demostrar que los nuevos complejos fueron formados por reacción de la molécula de piridina con los metal hexacarbonilos.

278937

TABLA

Compuesto metálico introducido	Molibdeno hexacarbonilo	Tungsteno hexacarbonilo	Cromo hexacarbonilo
Presión, kilos/cm ²	100,8	91	81,20
Temperatura, °C.	195	150	150
Duración, h	2	2	2,5
Consumo inicial de gas, milimoles/hora	40	119	19,3
Velocidad inicial 1)	0,24	0,73	0,12
Conversión, %	80,4	53,9	33,5
Balance de material, %	94,5	93,9	89,1
% de selectividad para:			
Aldehídos C ₆	81,8	98,8	100
Alcoholes C ₆	15,6	0	0
n-Pentano	2,6	1,2	0
Distribución del producto isómero n-hexilo	50,4	52,8	62,8
2-metilpentil- }			
2-etilbutil- }	49,6	47,2	37,2
Descomposición del catalizador	nada	nada	nada

1) Velocidad inicial = $\frac{\text{gas consumido, milimoles/hora}}{\text{(concentración de penteno, moles/litro) (concentración del catalizador, moles/litro)}}$

278937





La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 7 de Julio de 1.961, bajo el número --- 122.407, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para la hidroformilación de compuestos que tienen enlace olefínico, que comprende poner en contacto dicho compuesto con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador que consiste esencialmente en un complejo de cromo-molibdeno o tungsteno, y piridina sustituida o no sustituida.

20 2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, en el cual la reacción se realiza a una presión de 35 a 350 kgs./cm².

3.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2, en el cual la presión está entre 70 y 350 kgs/cm².

25 4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual la temperatura está en el margen de 100 - 300° C.

5.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 4, en el cual la temperatura está entre 150 y 250° C.

30 6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el compuesto que tiene enlace

5
19 SEP 1962
CINCO LIT

olefínico es un hidrocarburo con 2-12 átomos de carbono.

7.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 6, en el cual el hidrocarburo es un alqueno con 2-8 átomos de carbono.

5

8.- Un procedimiento para la hidroformilación de -- compuestos que tienen enlace olefínico.

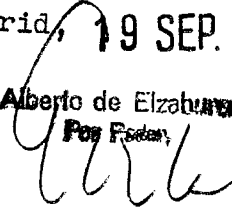
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 SEP. 1962

Alberto de Elzaburu
Por Fidei



278937

G.D.S.