

406560



Int. Cl.²: C07C

406560

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION (una
sociedad del Estado de Delaware)

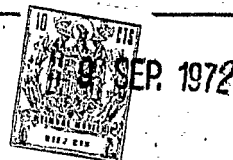
RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK N.Y. 10017

USA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENA
CION DE MOLECULAS ORGANICAS NO SA-
TURADAS"

Prioridad: Patente n.º del

406560



1

Esta invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de moléculas orgánicas no saturadas a sus derivados saturados, utilizando complejos metálicos homogéneos como agentes catalíticos.

5

Más especialmente, esta invención se refiere a procedimientos para hidrogenar insaturados, como olefinas y dienos, con complejos metálicos homogéneos del tipo de la triada del hierro como agentes catalíticos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Hasta hace poco tiempo relativamente, se han utilizado catalizadores heterogéneos principalmente en la conversión de moléculas orgánicas no saturadas en sus derivados hidrogenados. Son típicos de estos catalizadores los sólidos coloidales finamente divididos, como níquel, platino, paladio, etc, activados. Estos catalizadores, en contraste con los catalizadores homogéneos, forman fases separadas de las sustancias reaccionantes y productos y son habitualmente insolubles en la mezcla de reacción. Una de las características que más comparten en común los catalizadores heterogéneos es una estructura microporosa y una superficie específica interna muy grande que, en algunos casos, puede aproximarse a los $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ o más. Posiblemente debido a las grandes superficies específicas implicadas, estos catalizadores son inactivados con bastante rapidez por bastantes sustancias comúnmente conocidas en la técnica por venenos. Debido a esta tendencia, muchos catalizadores heterogéneos requieren una reposición frecuente y, si es económicamente factible, procesos de regeneración de bajo coste. Otros inconvenientes de los catalizadores heterogéneos son que habitualmente requieren el uso de temperaturas y presio

15

20

25

30



406560

1 nes de reacción bastante elevadas y que poseen una selecti-
vidad relativamente mala.

5 Por selectividad, en el sentido definido aquí,
se entiende la eficacia para catalizar una transformación
deseada con respecto a otras reacciones indeseables. La se-
lectividad es expresada habitualmente por un factor que re-
presenta la cantidad de producto deseado formada, dividida
10 por la cantidad de carga destruida. Como la baja selectivi-
dad y el envenenamiento son costosos subproductos de los
catalizadores heterogéneos, se han estado buscando continua-
mente procesos catalíticos mejorados que eviten estos pro-
blemas.

15 Recientemente, los solicitantes han encontrado
que ciertos complejos metálicos homogéneos son eficaces en
la hidrogenación de moléculas orgánicas no saturadas a sus
derivados saturados. Se cree que estos catalizadores, en
los que los componentes metálicos están seleccionados entre
la triada del grupo del hierro, son nuevos como catalizado-
res de hidrogenación, especialmente en la hidrogenación de
20 olefinas y dienos a sus productos saturados. No solamente
estos catalizadores presentan un alto grado de selectividad
sino que son resistentes a las pérdidas de actividad por
envenenamiento y, lo que es más importante, son capaces de
conseguir grandes conversiones habitualmente al cabo de
25 una hora o dos de hidrogenación.

Los catalizadores homogéneos de esta invención
son empleados por el procedimiento descrito a continuación:

30 En la práctica, los substratos orgánicos no sa-
turados que han de ser hidrogenados se ponen en contacto
con una cantidad catalítica de por lo menos un complejo me-



406560

1 tálico homogéneo, como catalizador, perteneciente a la tria-
da cobalto-níquel-hierro, en un ambiente no acuoso, a tempe-
raturas inferiores a 50°C y a presiones que oscilan entre
5 0 y unos 600 psig (0 y 42 kg/cm²) y mayores, en presencia
de hidrógeno, en ausencia sustancial de atmósfera oxidante,
hasta que tiene lugar la hidrogenación deseada de la molé-
cula orgánica no saturada. Los productos convertidos se se-
paran de la mezcla de reacción mediante las técnicas manipu-
lativas habituales empleadas en síntesis orgánica, como fil-
10 tración, extracción, destilación o cualquier combinación o
secuencia de las mismas.

15 En una forma adecuada de poner en práctica la
invención, cada mol de substrato de hidrocarburo no satura-
do que ha de ser hidrogenado se pone en contacto con alre-
dedor de 0,01 a 0,1 moles de uno o más de los complejos ca-
talíticos que se describirán más adelante, donde el metal
de la triada es cobalto, en un medio no acuoso formado por
una cantidad solvatante de disolventes no acuosos inertes,
a temperaturas elevadas comprendidas entre unos 30° y 45°C,
20 a presiones del orden de 0 a 600 psig (0 a 42 kg/cm² mano-
métricos), en presencia de un ambiente gaseoso formado por
hidrógeno, hasta que dicho substrato es convertido en el
derivado hidrogenado deseado y el derivado hidrogenado con-
tenido en la mezcla se separa en la forma antes descrita.

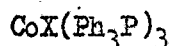
25 En la práctica preferida, cada mol de substrato
hidrocarbonado, olefínico o diénico, a hidrogenar:

30 a) se pone en contacto en atmósfera de nitrógeno,
en un ambiente esencialmente exento de oxígeno, agua y mo-
nóxido de carbono, con alrededor de 0,05 a 0,1 moles de un



406560

1 complejo de cobalto homogéneo, cuya composición se cree que es la siguiente:



5 donde X es un halógeno seleccionado entre cloro, bromo y sus mezclas, Ph es un radical seleccionado entre el grupo formado por fenilo, alquilfenilo y sus mezclas, con una cantidad solvatante de disolvente inerte, sustancialmente exento de agua y oxígeno disuelto, para formar una mezcla de reacción,

10 b) se calienta dicha mezcla de reacción entre 35° y 40°C aproximadamente,

15 c) se presuriza dicha mezcla de reacción con hidrógeno a presiones que pueden llegar a ser de 600 psig (42 kg/cm² manométricos) y mayores, mientras se prosigue calentando la mezcla de reacción, hasta que tiene lugar la hidrogenación deseada del dieno o de la olefina y

d) se aíslan dichos productos hidrogenados contenidos en la mezcla.

20 Con objeto de contribuir a una mejor comprensión de esta invención, incluimos la siguiente descripción adicional:

25 **A. Substrato orgánico no saturado.** En el sentido definido aquí, los substratos de esta invención son los que contienen uno o más enlaces dobles y/o triples entre un átomo de carbono y otro o entre un átomo de carbono y un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno. Cuando la insaturación se encuentra entre átomos de carbono, los substratos pueden ser olefinas, dienos, trienos, así como compuestos con uno o más enlaces acetilénicos. Son substratos no saturados ilustrati-

30

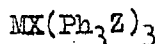
406560



1 vos el alcohol alílico, alcohol metálico, isopropenilben-
ceno, estireno, vinilciclohexeno, ciclohepteno y cicloocte-
no. Los substratos preferidos son las olefinas alifáticas
como las α -olefinas y dienos. Entre las primeras se encuen-
5 tran etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hep-
tano-1, octeno-1 y sus homólogos superiores, ya sea en for-
ma de compuestos discretos sencillos o mezclas de estos com-
puestos. Son ilustrativos de los dienos que pueden emplear-
se los dienos lineales como butadienos, pentadienos y octa-
10 dienos así como sus homólogos superiores. Los dienos cícli-
cos, como ciclopentadienos, ciclohexadienos y ciclooctadie-
nos, también son ilustrativos de substratos que se prestan
a hidrogenación. Los substratos no saturados pueden conte-
ner cantidades sustanciales de disolventes inertes a la hi-
15 drogenación. Estos son ilustrados por los éteres alquílicos
y productos aromáticos.

B. Catalizador complejo metálico homogéneo del
tipo de la triada de cobalto-níquel-hierro:

20 Estos catalizadores están comprendidos dentro
de la estructura:

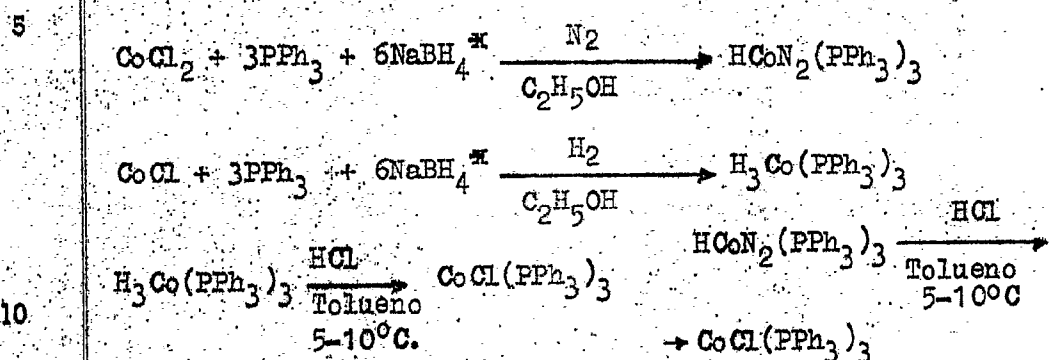


25 donde M es un metal seleccionado entre la triada formada
por cobalto, hierro, níquel y sus mezclas, Ph es un radical
orgánico seleccionado entre el grupo formado por radicales
fenoxi (C_6H_5O), alquifenoxi, fenilo y alquifenilo, donde
los radicales alquilo pueden contener de 1 a 6 átomos de
30 carbono, X es un halógeno seleccionado entre cloro, bromo,
yodo y sus mezclas y Z es un elemento no metálico seleccio-
nado entre el grupo formado por fósforo, arsénico, antimonio

496560



1 y sus mezclas. Los catalizadores de esta invención son com-
puestos conocidos cuya preparación es ilustrada por el pro-
ceso en dos etapas empleado para preparar el análogo clo-
rado del cobalto.



15 donde Ph es un radical seleccionado entre el grupo formado
por fenilo, fenoxi, alquilfenilo y mezclas de los mismos.
Los derivados bromados y yodados pueden ser preparados aná-
logamente.

20 El cloro-tri(trifenilfosfina)cobalto (I) es un
complejo de color verde, sensible al aire, que presenta una
solubilidad moderada en disolventes no polares como bence-
no, tolueno, xileno y mezclas de éstos.

Los complejos catalizadores homogéneos ilustra-
tivos son, entre otros, los siguientes:

- 25
- $\text{CoCl}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3\text{P}]_3$
 - $\text{CoCl}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3\text{As}]_3$
 - $\text{CoCl}[(\text{C}_6\text{H}_3\text{-(CH}_3)_2)_3\text{P}]_3$
 - $\text{CoCl}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_3$
 - $\text{CoCl}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Sb}]_3$
 - $\text{CoBr}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-P}]_3$
 - $\text{CoBr}[(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3\text{P}]_3$, así como los correspondien-

30 * Alternativamente, puede emplearse un mol de tri-isobutil-
aluminio, (iso-C₄H₉)₃Al con acetilacetonato de cobalto en
lugar del borohidruro sódico empleado con cloruro de cobalto.

406560



1 tes complejos donde el níquel o el hierro sustituyen al cobalto en el complejo.

5 C. Atmósfera de hidrógeno. Por lo que se ha podido determinar, solo se obtienen constantemente altas conversiones de las moléculas orgánicas no saturadas en sus derivados hidrogenados con una atmósfera que esté constituida sustancialmente por hidrógeno. Para evitar una importante formación de productos carbonílicos indeseables, como aldehídos y cetonas, el hidrógeno gaseoso debe estar esencialmente exento de monóxido de carbono. Análogamente, para reducir al mínimo la sensibilidad de los complejos al oxígeno, las sustancias reaccionantes y los disolventes deben estar esencialmente exentos de oxígeno.

15 Habitualmente el reactor empleado es evacuado primero y después llenado con hidrógeno. El disolvente empleado se agrega entonces al reactor y después el reactor se lava de nuevo con hidrógeno, habitualmente durante un periodo comprendido entre unos 15 y 30 minutos. Mientras el reactor está siendo lavado con hidrógeno, se agrega el complejo catalizador y rápidamente se disuelve en la solución fuertemente agitada. El sustrato no saturado, por ejemplo la olefina, es introducido después en el reactor. Después de tomar las muestras requeridas para análisis, el reactor se calienta a la temperatura deseada y se presuriza a la presión necesaria con hidrógeno. La calefacción de la mezcla agitada se prosigue (con muestreo periódico, si se desea) hasta que se obtiene la conversión deseada. Entre los métodos analíticos utilizados para determinar los productos preparados se encuentran análisis elemental, espectroscopía infrarroja, cromatografía de gases y espectroscopía de re-



406560

1 sonancia magnética nuclear.

D. Condiciones de reacción

5 1) Calefacción - El complejo $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ se des-
compone en atmósfera inerte a unos 90°C y en atmósfera de
10 N_2 o H_2 en solución a unos $45-50^\circ\text{C}$. Debido a esta inestabi-
lidad térmica, las hidrogenaciones deben realizarse a tem-
peraturas más bajas. Se obtiene una buena actividad de hi-
drogenación entre unos 30 y 40°C ; obteniéndose los mejores
rendimientos entre unos 35 y 40°C . En vista de esto, el
último intervalo de calefacción es el preferido. De nuevo,
debido a la sensibilidad de los complejos de oxígeno y a
la humedad, el almacenamiento y utilización de los comple-
jos debe tener lugar bajo hidrógeno o gases inertes como
nitrógeno, argón y similares o sus mezclas.

15 2) Presiones de reacción - Pueden emplearse unas
presiones de reacción que oscilan entre la atmosférica y
superatmosférica, según la actividad del complejo metálico,
las temperaturas de reacción empleadas y el tipo de molécula
20 de olefinas donde se emplea el complejo de cobalto preferido,
 $\text{CoCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$, pueden utilizarse presiones de hidrógeno
comprendidas entre 1 y 600 psig ($0,07$ y 42 kg/cm^2 manomé-
tricos) aproximadamente y mayores. En la reducción de mono-
olefinas y diolefinas con el complejo clorado de cobalto
25 anterior, se obtienen rápidas conversiones entre 300 y
 600 psig (21 y 42 kg/cm^2 manométricos) a temperaturas de
reacción comprendidas entre 35 y 40°C y esto representa las
condiciones preferidas de temperatura y presión. La facilidad
decreciente de reducción de las olefinas es la siguiente:
30 α -olefinas, diolefinas conjugadas cíclicas y conjugadas de

406560



1 cadena lineal, diolefinas cíclicas no conjugadas, cis-olefi-
nas, trans-olefinas.

5 3) Tiempos de reacción - Los tiempos de reacción
necesarios para la reducción sustancial de las moléculas
orgánicas no saturadas es una variable que depende del subs-
trato no saturado que hay que convertir, del catalizador
empleado, del tamaño de la masa de reacción y similares.
10 Cuando se utiliza $\text{CoCl}[\text{Ph}_3\text{P}]_3$ como complejo catalítico para
hidrogenar α -olefinas, a temperaturas comprendidas entre 35°C
y 40°C y a presiones comprendidas entre unas 200 psig y
1000+ psig (14 y 70+ kg/cm^2 manométricos), la hidrogenación
es completa habitualmente al cabo de varias horas, y con más
frecuencia al cabo de media a una hora. Las monoolefinas in-
ternas y ramificadas y los dienos no conjugados se reducen
15 más lentamente.

4) Relación molar del complejo catalítico a la
olefina - La relación molar de catalizador a sustrato ole-
fínico no es especialmente crítica y puede variar con obje-
to de alcanzar una solución homogénea. En general, las rela-
20 ciones molares de complejo catalizador más altas producen
una velocidad de hidrogenación mayor. Las relaciones mola-
res del complejo de cobalto preferido a α -olefinas que osci-
lan entre 1:10 y 1:100 son normalmente suficientes y se de-
nominan "cantidad catalítica". Los mejores resultados se ob-
25 tienen a relaciones molares de 1:10.

5) Disolventes - Los disolventes, aunque no son
necesarios generalmente, facilitan la manipulación y, por
lo tanto, se emplean habitualmente. Cuando se utilizan disol-
ventes, normalmente se encuentran en cantidades suficientes
30 para disolver el catalizador y los sustratos no saturados.



406560

1 Los disolventes más útiles son los compuestos aromáticos como benceno, tolueno, xileno y mezclas de éstos.

Habiendo descrito el procedimiento inventivo en términos generales, incluimos las siguientes realizaciones y ejemplos como ilustración específica de los conceptos de la invención. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso más que en volumen.

5 REALIZACION A - PREPARACION DE $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$

10 Se añaden 10 g (28 milimoles) de acetilacetato de cobalto $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ a 200 ml de tolueno agitado contenidos en una vasija de reacción de tamaño apropiado, provista de elementos de calefacción, refrigeración y agitación y susceptible de ser lavada con una corriente de gas. La solución agitada se lava continuamente durante 15 minutos con una corriente de nitrógeno, bajo una atmósfera de presión. La solución se enfría a unos 10°C y se añaden lentamente 15 5,54 g (28 milimoles) de tri-isobutilaluminio contenidos en 11 ml de solución toluénica a la mezcla de reacción agitada, de color verde oscuro. La solución se calienta después a 25°C , en cuyo momento se vuelve de un color rojo anaranjado oscuro. Después la mezcla de reacción se concentra hasta aproximadamente la décima parte de su volumen original, bajo vacío y se añaden 200 ml de n-pentano para precipitar unos cristales de color naranja brillante. Se separan 20 estos cristales, se lavan varias veces con n-pentano adicional y se secan durante la noche bajo vacío, guardándolos bajo vacío. El sólido cristalino naranja tiene un punto de fusión de 80°C (con descomposición) y es sensible al oxígeno y se descompone en contacto con él. El espectro infrarro-

25

30

406560



1
5
10
15
20
25
30

jo y el espectro de resonancia magnética nuclear establecen que el producto es el esperado $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Se añaden 5 g (5,7 milimoles) de $\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$, preparado en la forma descrita en la Realización A, a 100 ml de tolueno contenido en una vasiija de reacción provista de elementos de calefacción, enfriamiento y agitación y susceptible de ser lavada con un gas. Durante todas las adiciones se utiliza una corriente continua de nitrógeno para reducir al mínimo el contacto de las sustancias reaccionantes y del producto con el oxígeno del aire. El medio de reacción se enfría a 5-10°C y a la solución agitada se añaden lentamente 12 ml de solución etanólica conteniendo 5,7 milimoles de HCl. Transcurrido un corto tiempo, comienza el desprendimiento de gas (nitrógeno e hidrógeno) y la solución de reacción, que es de color rojo oscuro, se vuelve verde mientras se forma en la solución una gran cantidad de precipitado verde amarillento. Se separa el producto verde amarillento, se lava con pentano y, por análisis, se encuentra que se trata de cristales del producto deseado. De las aguas madres se separa una nueva cantidad del complejo deseado precipitado, se lava con n-pentano, se combina con la primera masa de cristales y los cristales combinados se secan durante la noche a vacío y se conservan bajo nitrógeno. El espectro infrarrojo del complejo muestra solamente bandas de cobalto- PPh_3 y estos datos, unidos al análisis elemental, confirman que el producto es el complejo deseado.

EJEMPLO 1

Hidrogenación de un substrato olefínico empleando $\text{CoCl}(\text{H}_3\text{P})_3$ como catalizador

Un reactor de tamaño apropiado, provisto de me-

406560



1 dios de calefacción, enfriamiento y agitación y capaz de
ser presurizado, es evacuado y llenado con hidrógeno. Al
reactor se añaden 200 ml de tolueno y se lava con hidróge-
no durante 15 minutos, con intensa agitación. Durante la
5 operación de lavado, se añaden a la solución 1 g (1,14 mi-
límole) de catalizador $\text{CoCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ seco y se disuelve rá-
pidamente debido a la turbulencia de la solución agitada.
Al cabo de 15 minutos, se añaden a la solución agitada
1,34 g (16 milímole) de 1-hexeno líquido seco (la olefi-
10 na) para formar una mezcla de reacción. Se interrumpe el
paso de hidrógeno y la mezcla de reacción se calienta a
40°C. El reactor es presurizado después a 600 psig (42 kg/
 cm^2 manométricos) mientras se continúa calentando y agitan-
do. El curso de la hidrogenación del 1-hexeno a hexano se
15 sigue determinando la caída en la absorción de hidrógeno
así como tomando muestras periódicamente para el análisis
cromatográfico de gas-líquido. Al cabo de una hora se in-
terrumpe la calefacción y se detiene la hidrogenación. Se
obtiene una reducción a hexano superior al 90 %.

20 Pueden obtenerse resultados comparables con
cloro-tri(trifenilfosfina)hierro o níquel en lugar del com-
plejo de cobalto.

EJEMPLO 2

25 Hidrogenación selectiva de 1,3-ciclohexadieno a ciclohexeno
utilizando $\text{CoCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ como catalizador

Utilizando el aparato y las técnicas descritas
en el Ejemplo 1, se prepara una mezcla de reacción que com-
prende 1,8 ml (19 milímole) de 1,3-ciclohexadieno, 200 ml
de tolueno como disolvente y 1,0 g (1,14 milímole) de
30

406560



1972

1 $\text{CoCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$, utilizando la técnica de lavado con hidrógeno
descrita en el ejemplo anterior. La mezcla de reacción con-
teniendo el dieno se calienta a 40°C . Al cabo de 30 minu-
5 tos, bajo una presión de hidrógeno de 600 psig (42 kg/cm^2
manométricos), se obtiene un producto que contiene alrede-
dor de 97,9 % en peso de ciclohexeno y 2,1 % en peso de ci-
clohexano totalmente reducido. Las muestras tomadas a inter-
valos regulares establecen que las conversiones máximas a
10 ciclohexeno se obtienen al cabo de media hora de hidroge-
nación. Después de este periodo inicial de conversión se-
lectiva en ciclohexeno, aparentemente se desplaza el equili-
brio de hidrogenación y al cabo de unas 4 horas, el análi-
sis de la mezcla de productos muestra un 84,6 % en peso de
15 ciclohexeno y 15,4 % en peso de ciclohexano totalmente re-
ducido.

EJEMPLOS 3-7

Reducción de otros dienos del tipo cíclico y lineal

20 Utilizando el aparato y las técnicas experimen-
tales del Ejemplo 1 y el análisis cromatográfico de gas-lí-
quido para determinar la composición del producto, se lle-
van a cabo hidrogenaciones bajo una presión de hidrógeno
de 600 psig (42 kg/cm^2 manométricos), utilizando 16 milimo-
les del dieno indicado y 1,4 milimoles del catalizador
25 $\text{CoCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$. La Tabla I indica los productos obtenidos y
que la actividad y selectividad dependen del substrato
diénico.

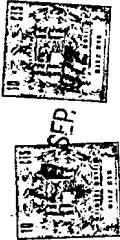


TABLA I

Ej. no	Substrato	Presión de H ₂ psig (kg/cm ²)	Temp. °C	Tiempo de reac- ción, horas	Productos
1	1,3-ciclohexadieno	600 (42)	40	1	6,9 % ciclohexano, 93,1 % ciclohexeno
2	1,4-ciclohexadieno	600 (42)	40	1	5,6 % ciclohexano, 30 % ciclohexeno, 64,4 % 1,4-ciclohexadieno
3	"	"	25	23	no se produce reducción
4	1,3-butadieno	600 (42)	40	1	49 % de butano, 46 % 2-butenos, 5 % 1-buteno
5	1,5-hexadieno	600 (42)	40	2	90 % hexano, 10 % 2-hexenos
6	1,3-hexadieno	600 (42)	40	2	45 % hexano, 55 % hexenos
7	1,3-ciclohexadieno	600 (42)	55-70	1	57 % ciclohexeno

Nota: No se produce reducción a una temperatura de 70°C, el catalizador se descompone completamente.

TABLA I

Ej. nº	Substrato	Presión de H ₂ psig (kg/cm ²)	Temp. °C	Tiempo de reducción, horas
1	1,3-ciclohexadieno	600 (42)	40	1
2	1,4-ciclohexadieno	600 (42)	40	1
3	"	" "	25	23
4	1,3-butadieno	600 (42)	40	1
5	1,5-hexadieno	600 (42)	40	2
6	1,3-hexadieno	600 (42)	40	2
7	1,3-ciclohexadieno	600 (42)	55-70	1

Nota: No se produce reducción a una temperatura de 70°C, el catalizador:

IA I

p.	<u>Tiempo de reac ción, horas</u>	<u>Productos</u>
	1	6,9 % ciclohexano, 93,1 % ciclohexeno
	1	5,6 % ciclohexano, 30 % ciclohexeno, 64,4 % 1,4-ciclohexadieno
	23	no se produce reducción
	1	49 % de butano, 46 % 2-butenos, 5 % 1-buteno
	2	90 % hexano, 10 % 2-hexenos
	2	45 % hexano, 55 % hexenos
70	1	57 % ciclohexeno

el catalizador se descompone completamente.

406560



1

Los datos establecen que si el 1,4- y el 1,3-ciclohexadieno son típicos de los dienos, no tiene lugar hidrogenación a 25°C o menos o a temperaturas superiores a 70°.

EJEMPLOS 8-15

5

Hidrogenación de otras olefinas con catalizador: $\text{CoCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$

10

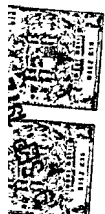
Utilizando el procedimiento y las técnicas analíticas antes descritos, se realizan hidrogenaciones sobre las olefinas indicadas, a las presiones y temperaturas de reacción dadas más adelante. En todos los casos, se emplean 16 milimoles de la olefina, 1,14 milimoles del catalizador y 200 ml de tolueno como disolvente. Las conversiones son determinadas por análisis de cromatografía de reparto gas-líquido al cabo de una hora y al tiempo de terminación indicado. La Tabla II resume los resultados obtenidos.

15

20

25

30



400560

TABLA II

Ej. nº	Substrato	Presión de H ₂ psia (kg/cm ²)	Temp. °C	Tiempo de reac- ción, horas	Productos
1	1-hexeno	10 (0,07)	40	1	13 % hexano, 3,7 % 2-hexenos, 83,3 % 1-hexeno
2	"	600 (42)	40	1	99 % hexano, 1 % 2-hexenos
3	cis-2-octeno	600 (42)	40	2	14,8 % octano, 12,1 % trans-2-octeno, 73,1 % cis-2-octeno
4	trans-4-octeno	600 (42)	40	18	15 % octano, 85 % octenos
5	2-hexenos (84 % cis, 16 % trans)	200 (14)	50	1,1	12 % hexano, 63 % cis-2-hexeno, 25 % trans-2-hexeno
6	"	600 (42)	55	1,1	44 % hexano, 27 % cis-2-hexeno, 29 % trans-2-hexeno
7	"	600 (42)	40	1,7	13 % hexano, 64 % cis-2-hexeno, 23 % trans-2-hexeno

Nota: En los Ejemplos 5 y 6, las velocidades iniciales eran buenas pero el catalizador se descomponía a estas temperaturas y no se conseguía la reducción completa.

406560

TABLA II

Ej. nº	Substrato	Presión de H ₂ psig (kg/cm ²)	Temp. °C	Tiempo de re- ducción, horas
1	1-hexeno	10 (0,07)	40	1
5	"	600 (42)	40	1
3	cis-2-octeno	600 (42)	40	2
4	trans-4-octeno.	600 (42)	40	18
10	5 2-hexenos (84 % cis, 16 % trans)	200 (14)	50	1,1
6	"	600 (42)	55	1,1
7	"	600 (42)	40	1,7

Nota: En los Ejemplos 5 y 6, las velocidades iniciales eran buenas pero peraturas y no se conseguía la reducción completa.

1

5

10

15

20

25

30



LA II

<u>p.</u>	<u>Tiempo de reac ción, horas</u>	<u>Productos</u>
0	1	13 % hexano, 3,7 % 2-hexenos, 83,3 % 1-hexeno
0	1	99 % hexano, 1 % 2-hexenos
0	2	14,8-% octano, 12,1 % trans-2-octe- no, 73,1 % cis-2-octeno
0	18	15 % octano, 85 % octenos
0	1,1	12 % hexano, 63 % cis-2-hexeno, 25 % trans-2-hexeno
5	1,1	44 % hexano, 27 % cis-2-hexeno, 29 % trans-2-hexeno
0	1,7	13 % hexano, 64 % cis-2-hexeno, 23 % trans-2-hexeno

eran buenas pero el catalizador se descomponía a estas tem

406560



1 Como indican los datos anteriores, si el 1-hexeno es típico de las olefinas, con presiones mayores se obtienen conversiones iniciales más altas.

5 La presencia de un exceso de trifenilfosfina en la mezcla de reacción aumenta la estabilidad térmica del complejo pero disminuye la velocidad de reducción de la olefina.

10 Como muestra esta memoria, incluidos los ejemplos el procedimiento inventivo es ventajoso en varios aspectos. Por ejemplo, esta invención hace asequible por primera vez un nuevo grupo de complejos homogéneos de la triada del hierro, que funcionan bien a temperaturas comprendidas entre unos 30° y 40°C como catalizadores de hidrogenación para la conversión de moléculas orgánicas no saturadas en sus derivados saturados. Además, el catalizador preferido, cloro-tri(trifenilfosfina)cobalto (I) presenta una selectividad especialmente buena en la hidrogenación de los substratos diénicos, especialmente de la molécula de 1,3-ciclohexadieno. Otras ventajas son conversiones altas y rápidas de los hidrocarburos no saturados, habitualmente dentro de la primera hora de hidrogenación, a temperaturas de reacción bajas y a presiones comprendidas entre 0 y 600 psig (0 y 42 kg/cm² manométricos) y más altas.

15

20

25 Aunque el procedimiento inventivo solamente funciona bien dentro de un estrecho intervalo de temperaturas de reacción, en otros aspectos ofrece considerable amplitud. Por ejemplo, puede emplearse uno cualquiera de diversos disolventes aromáticos diferentes, pueden utilizarse intercambiablemente catalizadores que emplean diferentes metales de la triada del hierro y el átomo de halógeno puede estar

30

406560



1 seleccionado entre halógenos como cloro y bromo, sin apartarse del concepto inventivo. Las metas y límites de esta invención son determinados mejor en las reivindicaciones que siguen, leídas a la luz de la memoria.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

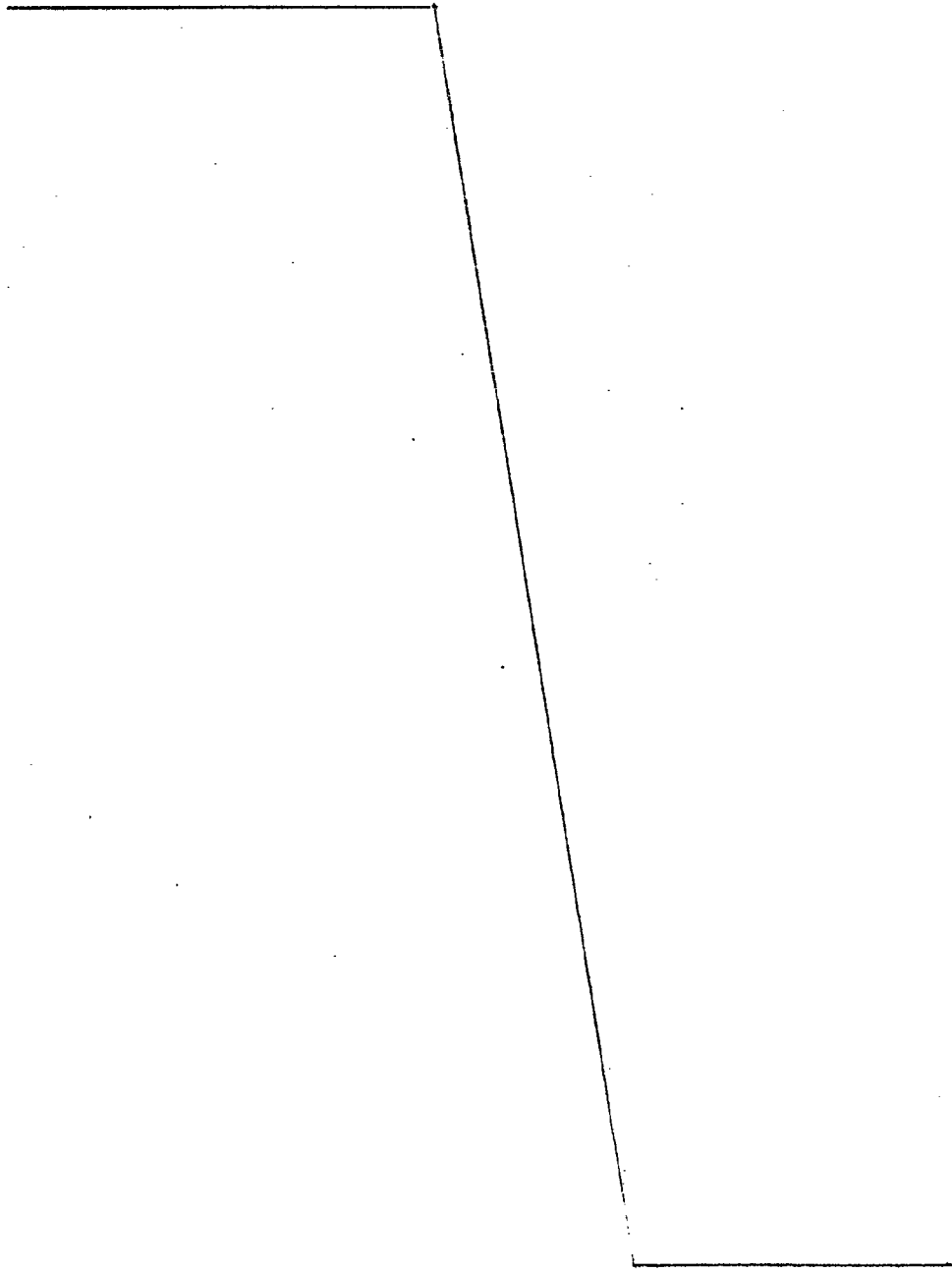
10

15

20

25

30



406560



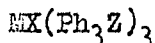
1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la hidrogenación de moléculas orgánicas no saturadas a sus derivados saturados, que consiste en poner en contacto la molécula que ha de ser hidrogenada con una cantidad catalítica de por lo menos un catalizador complejo metálico homogéneo del tipo de la triada de cobalto-níquel-hierro, comprendido dentro de la estructura:

10



15

donde M es un metal seleccionado entre la triada constituida por cobalto, hierro, níquel y sus mezclas, Ph es un radical orgánico seleccionado entre el grupo formado por fenoxi (C₆H₅O), alquifenoxi, fenilo, alquifenilo y sus mezclas, donde los grupos alquilo pueden contener de 1 a 6 átomos de carbono, X es un halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo y sus mezclas, Z es un elemento no metálico seleccionado entre el grupo formado por fósforo, arsénico, antimonio y sus mezclas, en un medio no acuoso, sustancialmente exento de oxígeno y monóxido de carbono, a temperaturas inferiores a 50°C en presencia de una atmósfera de hidrógeno gaseoso, a presiones comprendidas entre 0 y 600 psig (0 y 42 kg/cm² manométricos) hasta que tiene lugar la hidrogenación deseada.

20

25

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que Z es fósforo.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2, en el que el metal es cobalto.

30

4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que X es cloro.

5. Un procedimiento según cualquiera de las pre-



1 cedentes reivindicaciones, en el que la cantidad catalítica del catalizador complejo metálico es de 0,01 a 0,1 moles por mol de hidrocarburo no saturado.

5 6. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el hidrocarburo no saturado es un dieno.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que el dieno es lineal.

10 8. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que el dieno es cíclico.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, en el que el hidrocarburo no saturado es 1,3-ciclohexadieno.

15 10. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en el que el hidrocarburo no saturado es una olefiná.

11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el complejo metálico homogéneo es $\text{CoCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$.

20 12. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la mezcla de reacción se calienta entre 35° y 45°C .

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

25 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION DE MOLECULAS ORGANICAS NO SATURADAS".

406560

- 22 -



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de veintidós páginas mecanografiadas.

Madrid, 9 de septiembre de 1972

5

BERNARDO UNGRIA

p.p.

Bernardo Ungria

10

15

20

25

30

[Handwritten signature]



FIG. 1

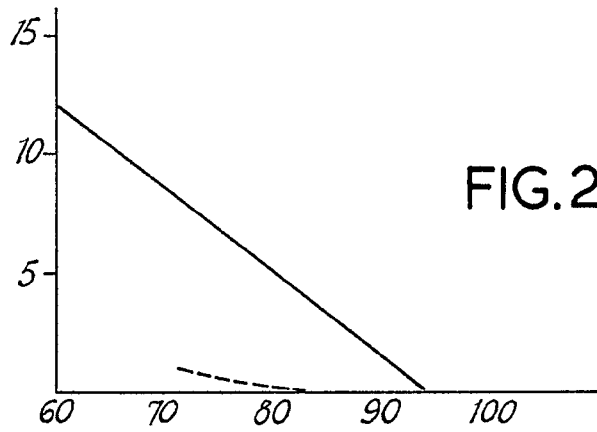
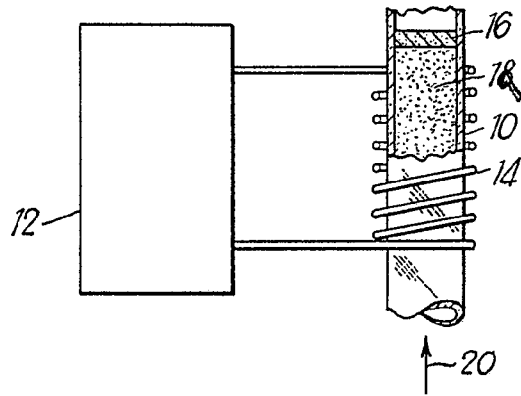


FIG. 2

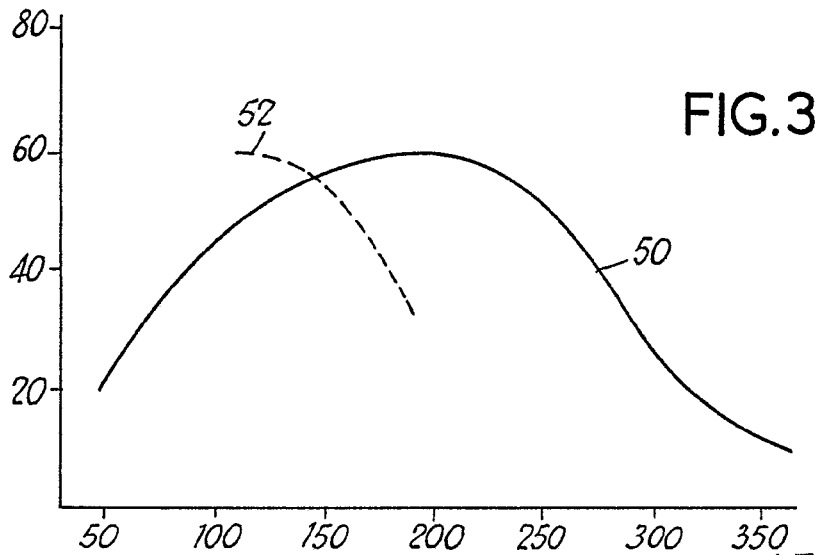


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
MADRID, 9 DE setiembre DE 1972.
BERNARDO UNGRIA
P. P.