

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 476.490	10 A1
21	FECHA DE PRESENTACION 29-Diciembre-1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta,

PATENTE DE INVENCION Fl. 16-7-79

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 866.313	32 FECHA 3-1-78	33 PAIS E.U.A.
---	--------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C; C07D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR HIDROCARBUROS DIOLEFINICOS CONJUGADOS ACICLICOS"
--

71 SOLICITANTE (S) THE STANDARD OIL COMPANY (File: 5063)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES) Daniel Robert Herrington y Albert Peter Schwerko
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.788)
--

POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de compuestos de furano por oxidación directa de diolefinas conjugadas con aire u oxígeno en fase líquida en presencia de un sistema catalizador de metal de transición.

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

Los procedimientos actuales para la oxidación directa de diolefinas a compuestos de furano son principalmente procedimientos en fase de vapor que se caracterizan generalmente por conversiones bajas y selectividades deficientes. Estas desventajas son debidas a la inestabilidad de los compuestos de furano a temperaturas altas en presencia de oxígeno que conduce a la formación de compuestos resinosos, la carbonización y la polimerización incontrolada. El procedimiento en fase líquida de la presente invención elimina estas desventajas operando a temperaturas moderadas.

Aunque se conocen varios procedimientos en fase líquida para la producción de compuestos de furano, los mismos implican el uso de compuestos oxigenados como materiales de partida. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. 3.932.468, expedida el 13 de enero de 1976, y la Patente de EE.UU. 3.996.248, expedida el 7 de diciembre de 1976, se refieren a la transposición del monóxido de butadieno, y la Patente de EE.UU. 3.933.861, expedida el 20 de enero de 1976, implica la reacción de un alqueno y un óxido de alqueno para producir furanos sustituidos. Los dos procedimientos citados requieren materias de partida oxigena-

das, mientras que en la presente invención, se obtienen los compuestos de furano por la oxidación directa de la diolefina conjugada.

Si bien la Patente Japonesa Nº 77 77.049 describe un procedimiento para la oxidación de butadieno a furano en un medio ácido acuoso, el procedimiento de la presente invención se distingue de este procedimiento en que el presente procedimiento se conduce en un medio disolvente orgánico en el que el catalizador y los productos de furano son más estables.

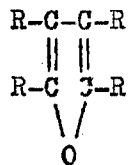
RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, las diolefinas conjugadas acíclicas que contienen de 4 a 10 átomos de carbono se convierten en furano y compuestos de furano sustituidos con alcohol por la oxidación directa de la diolefina con oxígeno molecular en una reacción en fase líquida. La reacción se lleva a cabo en un medio de reacción no acuoso en presencia de un complejo catalítico organometálico de metal de transición.

La reacción de oxidación en fase líquida de esta invención es una reacción de radical libre, y estas reacciones parecen iniciarse por medio de la formación de un radical libre inicial. Este radical libre inicial puede generar el producto deseado (furano) directamente, o proceder para formar otros productos intermedios de tipo radical que pueden producir furano, otros productos oxigenados, tales como un monóxido de diolefina, 2,5-dihidrofurano, aldehído crotónico, u oligómeros y/o polímeros.

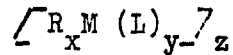
La misión del catalizador de este invento es reaccionar con los productos intermedios de tipo radical clave, convirtiéndolos directamente en productos de furano antes que puedan producirse subproductos perjudiciales. Es este comportamiento catalítico selectivo, unido a las condiciones de reacción específicas que se definen en esta memoria, lo que da como resultado la selectividad mejorada de la oxidación de las diolefinas a los compuestos de furano deseados.

Las alimentaciones adecuadas en esta invención para conversión en compuestos de furano comprenden alcadienos acíclicos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Ejemplos incluyen butadieno-1,3, pentadieno-1,3, isopreno, hexadieno-1,3, decadieno-1,3, y análogos, y mezclas de los mismos. En este procedimiento se prefieren los alcadienos acíclicos que tienen de 4 a 5 átomos de carbono. Los compuestos de furano producidos por el procedimiento de la presente invención tienen la fórmula:



en la que cada R se selecciona individualmente del grupo constituido por hidrógeno y un radical alcohilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, estando comprendido el número total de átomos de carbono en los radicales R en el intervalo de 0 a 6. Productos representativos incluyen furano, 2-metilfurano, 3-metilfurano, 2,5-dietilfurano, 2-n-hexilfurano, 2-isopropil-3-metilfurano, 3,4-n-dipropilfurano, 3-metil-4-n-butilfurano, y análogos.

Los catalizadores de esta invención son complejos organometálicos o sales de los metales de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB u VIII de la clasificación Periódica de los elementos. Estos complejos tienen la fórmula general:



en la que R es un ligando orgánico seleccionado del grupo constituido por radicales alcoholo, arilo, alqueno, dieno, trieno o alquino que contienen de 1 a 8 átomos de carbono; L es un ligando seleccionado del grupo constituido por monóxido de carbono y un halógeno;

M es un metal de transición o sus mezclas, seleccionado(as) de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la clasificación Periódica de los elementos;

y en la que x es de 0 a 2,

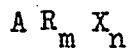
y es de 0 a 6

y $x + y$ es de 1 a 6,

y en la que z es de 1 a 6.

Ejemplos específicos de catalizadores adecuados incluyen $OsCl_3$, $Os_3(CO)_{12}$, $\left[\bar{C}pMo(CO)_3 \right]_2$ (Cp = radical ciclopentadienilo), $CpV(CO)_4$, $CpTiCl_2$, $CpMn(CO)_3$, $(Cp)_2Fe$, $Mo(CO)_6$, $\left[\bar{C}pFe(CO)_2 \right]_2$, $(C_4H_6)Fe(CO)_3$, $Co_2(CO)_8$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$ y $W(CO)_6$.

Si bien estos complejos y sales son catalizadores efectivos por sí mismos, puede ser también ventajoso utilizar ciertos activadores para estos catalizadores como se definen por la fórmula general:



en la que A puede ser mercurio, talio, indio, o un elemento del Grupo IVA tal como silicio, germanio, estaño o plomo;

5

R puede ser un grupo hidruro, alcoholo, arilo o grupo amino;

X puede ser un anión de un ácido mineral o un ácido carboxílico;

y en la que m es 0-4,

10

n es 0-4

y $m + n$ es 1 a 4.

Ejemplos específicos de estos tipos de activadores incluyen compuestos tales como $Hg(C_2H_3O_2)_2$, $SnCl_2$, $(C_2H_5)_2SnCl_2$, $SnCl_4$, $(CH_3)_3SnN(CH_3)_2$, GeI_2 , $(n-C_4H_9)_3GeI$, $(\sigma-C_5H_5)Ge(CH_3)_3$, $(C_2H_5)_3PbCl$, $(CH_3)_3SiH$, ó SiH_3I .

15

Cuando se emplean activadores para los catalizadores de esta invención, aquéllos pueden añadirse a la mezcla de reacción como especies químicas separadas, o bien pueden hacerse reaccionar con el catalizador para dar un compuesto químico separado que puede aislarse y purificarse antes de utilizarlo como agente catalítico. Ejemplos representativos de compuestos formados por reacciones que ocurren entre el catalizador y el activador incluyen $ClHg-Fe(Cp)_2$, $Hg/Co(CO)_4$, $Cl_2Sn/Fe(CO)_2Cp$, $I_2Ge/Co(CO)_4$, $(C_2H_5)_3Pb/Fe(CO)_4$, $H_3SiCo(CO)_4$, $Cl(CH_3)_2Sn/Mn(CO)_5$, y $Cp(CO)_3MoSn(CH_3)_2-Mn(CO)_5$.

20

25

30

Los compuestos activadores del sistema catalítico se emplean ventajosamente en relaciones molares comprendidas entre 0,25 y 2,0 moles de activador por mol del catalizador de metal de transición. Sin embargo, las rela-

ciones molares preferidas de compuesto activador al catalizador de metal de transición son aproximadamente 0,5:1 a 2:1. Los catalizadores de esta invención (con o sin activadores) pueden disolverse en el medio de reacción como catalizadores homogéneos, suspenderse en el medio de reacción formando catalizadores heterogéneos no soportados insolubles, o en algunos casos en que sea ventajoso, aquéllos pueden estar depositados sobre soportes tales como sílice, alúmina, o materiales polímeros y suspendidos en el medio de reacción. No obstante, se prefiere que el sistema catalítico sea un sistema homogéneo en el que el catalizador sea soluble en el disolvente de reacción. La concentración del catalizador en el medio disolvente puede estar comprendida entre 10^{-6} y 10,0 moles/litro. Preferiblemente se emplea una concentración de catalizador comprendida entre aproximadamente 10^{-5} y 1,0 moles/litro.

El medio de reacción adecuado para el procedimiento de esta invención es un disolvente orgánico esencialmente inerte, no coordinante o débilmente coordinante que tiene un punto de ebullición apreciablemente más alto que los puntos de ebullición de la alimentación o de los productos obtenidos. Son especialmente preferidos disolventes con puntos de ebullición comprendidos entre 130° y 225°C. Son también deseables aquellos disolventes que carecen de hidrógenos separables que podrían conducir a oxidación del disolvente o a la aglutinación de los puntos activos del metal o los metales en el catalizador, desactivando de este modo dicho catalizador. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos parafínicos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, y compuestos

5 nitrilo-aromáticos tales como heptanos, decanos, y análogos; tolueno y los xilenos; clorobenceno, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc; y benzonitrilo; siendo el clorobenceno el más preferido. Furanos sustituidos tales como alcohol-furanos ó 2,3-benzofurano pueden servir también como disolventes adecuados en algunos casos.

10 La reacción de oxidación de la presente invención es muy sensible a las condiciones de reacción y es una característica esencial de la invención que la reacción se lleve a cabo en condiciones que maximizan la selectividad. La reacción se puede llevar a cabo a temperaturas comprendidas dentro del intervalo de aproximadamente 20° a 200°C, y preferiblemente a temperaturas comprendidas en el intervalo de aproximadamente 50° a 130°. Las temperaturas superiores a este intervalo dan lugar a la formación de productos de oxidación adicionales tales como aldehído crotónico e incrementan la formación de polímero indeseable.

15 La presión de reacción puede estar comprendida entre 1 y 20 atmósferas, y preferiblemente entre 1 y 10 atmósferas. La presión parcial de oxígeno es de importancia particular para la selectividad de la reacción, y se emplean ventajosamente presiones de oxígeno comprendidas entre 0,5 y 5 atmósferas y especialmente presiones de oxígeno de 1 a 3 atmósferas.

20 Otra variable de reacción crítica que afecta a la selectividad de la reacción es la relación de diolefina a oxígeno. Si bien la relación molar de diolefina a oxígeno puede variar entre 0,001 y 100,0, se prefiere una relación de 0,33 a 5,0.

En aquellos casos en que la reacción se lleva a cabo en un recipiente de reacción herméticamente cerrado, los tiempos de reacción pueden variar desde 0,5 a 10 horas, y es preferible un tiempo de reacción comprendido entre 1,0 y 4 horas. Se considera también dentro del alcance de la presente invención la operación continua en la que la mezcla de reacción se mantiene a temperatura y presión constantes. En tales condiciones, la diolefina y aire u oxígeno se alimentan continuamente al reactor mientras que los productos volátiles y la alimentación que no ha reaccionado se retiran continuamente de aquél. Los productos volátiles pueden recogerse y la alimentación sin reaccionar puede recircularse al reactor.

El recipiente del reactor puede construirse de acero inoxidable, o en ciertos casos el recipiente de reacción puede estar revestido interiormente de vidrio, cuarzo o un material resinoso estable con objeto de minimizar las reacciones secundarias entre los compuestos de reacción intermedios y las paredes del recipiente de reacción.

EJEMPLOS ESPECIFICOS

Ejemplos 1-12

Se llevó a cabo la oxidación de butadieno a furano en presencia de una diversidad de complejos catalíticos de metal de transición activados y no activados, en una serie de experimentos de acuerdo con el procedimiento siguiente:

Una cantidad de catalizador requerida para dar una concentración de 1×10^{-4} moles de catalizador en el

disolvente de reacción se pesó en un tubo de reacción de
acero inoxidable (188 mm de longitud x 9,5 mm de diámetro)
equipado con una válvula esférica y cierre de membrana.
Se hizo el vacío en el tubo y se cargó éste con una mez-
5 cla de butadieno y oxígeno en una relación molar 1:1 a
una presión inicial de oxígeno de 2,2 atmósferas. Se in-
trodujeron 4 ml de clorobenceno como disolvente en el tu-
bo con una bomba dosificadora. El tubo y su contenido se
calentaron a una temperatura de 110°C en un bloque de ca-
10 lentamiento durante un período de 2 horas. Al final de
este período de tiempo, el tubo se enfrió rápidamente a
la temperatura ambiente y la mezcla de reacción se anali-
zó por cromatografía de gases.

El porcentaje de conversión del butadieno y
15 el porcentaje de selectividad en furano basada en el por-
centaje de butadieno convertido que se obtuvieron en los
Ejemplos 1 a 12 se resumen en la Tabla I a continuación.

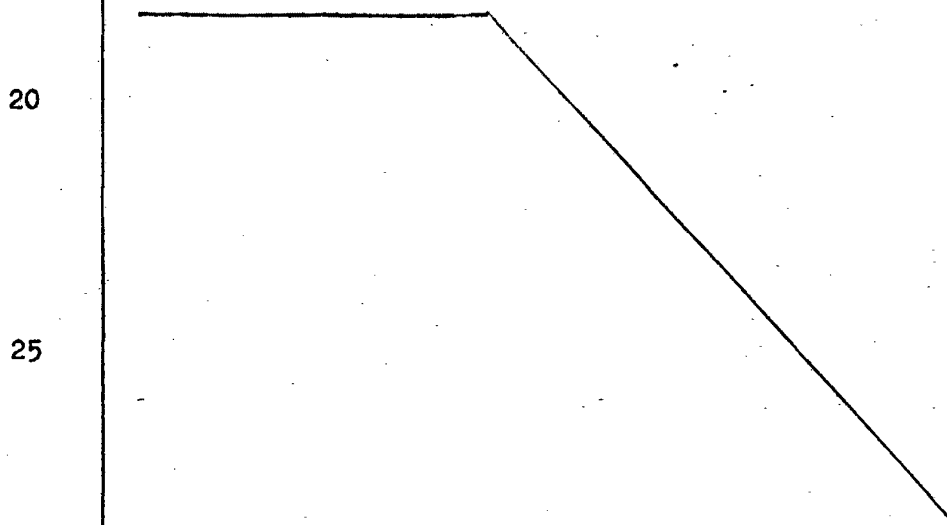


TABLA I

Ejem- plo	Catalizador	% de Con- versión Total	% de Selec- tividad a Furano
1	$(Cp)_2Fe$	2,9	99,0
2	$(Cp)_2Fe/SnCl_2$	10,2	81,1
3	$Mo(CO)_6$	1,4	97,7
4	$Mo(CO)_6/Hg(C_2H_3O_2)_2$	16,7	65,4
5	$CpV(CO)_4$	9,4	82,2
6	$CpTi_2Cl_2$	13,3	77,5
7	$\overline{Cp}Mo(CO)_3-7_2$	17,6	68,2
8	$Os_3(CO)_{12}^*$	18,2	92,0
9	$Os_3(CO)_{12}/SnCl_2$	14,2	71,6
10	$OsCl_3$	20,5	57,4
11	$Ru_3(CO)_{12}$	0,1	100,0
12	$Ru_3(CO)_{12}/(n-C_4H_9)_3GeI$	13,2	99,0

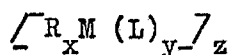
(Cp = ciclopentadienilo)

* La reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable revestido de resina.

REIVINDICACIONES

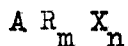
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para convertir hidrocarburos diolefinicos conjugados acíclicos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono en furano y furanos sustituidos con alcoholo que comprende hacer reaccionar dichas diolefinas con oxígeno molecular en fase líquida en un disolvente orgánico inerte en presencia de un catalizador que tiene la composición:



donde R es un ligando orgánico seleccionado del grupo constituido por los radicales alcoholo, arilo, alqueno, dieno, trieno, o alquino que contienen de 1 a 8 átomos de carbono; L es un ligando seleccionado del grupo constituido por monóxido de carbono y un halógeno; M es un metal de transición o mezclas de los mismos, seleccionado de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Clasificación Periódica de los elementos; y donde x es de 0 a 2, y es de 0 a 6, y x + y es de 1 a 6, y donde z es de 1 a 6.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el catalizador está activado con un compuesto que tiene la fórmula:



donde A es un elemento seleccionado del grupo constituido por mercurio, talio, indio, silicio, germanio, estaño y

plomo; R es un radical hidruro, alcoholo, arilo o radical amino; y X es un anión de un ácido mineral o un ácido carboxílico; y donde m y n son cada uno de ellos números de 0 a 4, y $m + n$ es de 1 a 4.

5 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 2ª, en el que el activador se emplea en una relación molar comprendida entre 0,25 y 2,0 moles por mol del catalizador de metal de transición.

10 4ª.- El procedimiento de la reivindicación 3ª, en el que la reacción se lleva a cabo dentro del intervalo de temperatura de 20º a 200º C.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, en el que la relación molar de diolefina a oxígeno está comprendida dentro del intervalo de 0,001 a 100,0.

15 6ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el que la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico inerte que tiene un punto de ebullición comprendido dentro del intervalo que va desde 130 a 225º C.

20 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 6ª, en el que el disolvente se selecciona del grupo constituido por hidrocarburos parafínicos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, compuestos nitrilo-aromáticos, y furanos sustituidos con alcoholo o arilo.

25 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en el que el disolvente es clorobenceno.

9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª, en el que el catalizador es soluble en el disolvente de reacción.

30 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, en el que el catalizador está suspendido en el disolvente

de reacción.

11ª.- El procedimiento de la reivindicación 5ª, en el que la diolefina es butadieno.

12ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR HIDRO-CARBUROS DIOLEFINICOS CONJUGADOS ACICLICOS".

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

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

Madrid, 15. MAR 1979

P.A.

Fernando de Elizaburu
Per Poder



5

10

15

20

25

30

23019

I F-T.