

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 880**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50

(2006.01)

C07C 47/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07788928 .5**

96 Fecha de presentación: **22.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2043991**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE HIDROFORMILACIÓN QUE EMPLEA UN CATALIZADOR CON BASE DE COBALTO EN UN LÍQUIDO IÓNICO NO ACUOSO.**

30 Prioridad:
13.07.2006 FR 0606497

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.01.2012

73 Titular/es:
**IFP ENERGIES NOUVELLES
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR**

72 Inventor/es:
**MAGNA, Lionel;
SAUSSINE, Lucien;
PRORIOL, David y
OLIVIER-BOURBIGOU, Hélène**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 372 880 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidroformilación que emplea un catalizador con base de cobalto en un líquido iónico no acuoso

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de hidroformilación de compuestos olefinicamente insaturados por medio de un catalizador a base de cobalto que se emplea en un líquido iónico no acuoso, que comprende al menos un catión Q^+ y al menos un anión A^- con un reciclaje mejorado del catalizador.

La hidroformilación de los compuestos olefinicos es una reacción con una gran importancia en la industria y la mayor parte de los procedimientos hacen uso de unos catalizadores homogéneos disueltos en una fase orgánica constituida por reactivos, productos y eventualmente un exceso de ligando, aunque se encuentran dificultades para separar y recuperar el catalizador, en particular cuando este se emplea en cantidades relativamente grandes, como es el caso de los procedimientos que utilizan un catalizador a base de cobalto.

Una solución con vistas a resolver este problema la han presentado Bartik y otros: Organometallics (1993), 12, 164-170, J. Organomet. Chem. (1994), 480, 15-21, así como Bélier y otros: J. Molecular Catal. A: Chemical (1999), 143, 31-39. Esta consiste en realizar la hidroformilación en presencia de una solución acuosa que contiene un compuesto del cobalto que se vuelve hidrosoluble gracias a la presencia de un ligando fosfina-sulfonato, como la sal de sodio de la trifenilfosfina trisulfonada o de una tris-(alquilfenil)-fosfina trisulfonada. De esta manera, la fase orgánica que contiene los aldehídos se separa con facilidad de la fase acuosa que contiene el catalizador.

A pesar de las ventajas de estos diferentes sistemas, la reducida capacidad del agua para disolver algunos sustratos orgánicos como las olefinas de cadena larga, constituye la principal limitación de estos procedimientos. La hidroformilación de este tipo de carga conduce muy a menudo a unas bajas velocidades de reacción, haciendo inviable cualquier aplicación industrial. Además, el agua es un disolvente prótico muy coordinante, que puede ser reactivo frente a los catalizadores. Aunque resulte muy interesante, la utilización del agua como disolvente de reacción no se puede generalizar a todos los tipos de catalizadores y de sustratos.

En la patente US-A-5 874 638 de la solicitante se ha descrito que determinadas limitaciones ligadas a la utilización del agua como disolvente de reacción (en particular la solubilidad de las olefinas largas) se pueden eliminar disolviendo determinados compuestos catalíticos de los metales de transición de los grupos 8, 9 y 10, habituales para catalizar la hidroformilación, en unos líquidos iónicos no acuosos que están formados por sales orgánicas-inorgánicas líquidas a temperatura ambiente.

Sin embargo, cuando el catalizador comprende una sal o un compuesto del cobalto, es difícil impedir la formación, al menos en parte, de dicobalto octacarbonilo y/o de hidruro de cobalto tetracarbonilo en las condiciones de la reacción de hidroformilación. Estos dos compuestos, al ser solubles en la fase orgánica de reacción formada por al menos el reactivo olefínico y los aldehídos producidos, el reciclaje del cobalto por medio de la fase líquida iónica no acuosa solo es parcial, lo que implica pérdidas de catalizador.

Por otra parte, se ha demostrado en la patente US-A-6 617 474 de la solicitante que era posible aumentar las velocidades de reacción realizando la reacción en un líquido iónico parcialmente o completamente miscible con los productos de la reacción, conservando al mismo tiempo las ventajas de la separación y de la reutilización del líquido iónico que contiene el catalizador y mejorando la recuperación de los productos de la reacción, inyectando tras la sección reactiva un disolvente orgánico, poco o no miscible con el líquido iónico, que puede ser de manera ventajosa el compuesto olefinicamente insaturado que hay que hidroformilar y que mejora la desmezcla de los productos del efluente reactivo.

En este contexto, se había descubierto y descrito en la solicitud de patente US-A-2003/0225303 de la solicitante que, en la reacción de hidroformilación catalizada por compuestos del cobalto empleados en un líquido iónico no acuoso, el reciclaje del metal en el líquido iónico se mejoraba ampliamente mediante la utilización de un ligando seleccionado entre las bases de Lewis y de manera simultánea mediante la puesta en práctica de una etapa de despresurización intermedia entre la etapa de reacción a presión y la etapa de separación de las fases por decantación. Al término de esta etapa de despresurización, la fase orgánica se separa en la etapa de decantación y la fase líquida iónica no acuosa que contiene el catalizador se puede reutilizar.

Se ha descubierto ahora que era posible mejorar de manera considerable la velocidad de reacción, por una parte, y la retención y el reciclaje del catalizador de cobalto en la fase líquida iónica, por otra parte, mediante la adición del ligando en una etapa post-reactiva. La presente invención propone, por lo tanto, una nueva puesta en práctica del sistema que aspira en particular a aliar una velocidad de reacción elevada con una retención y un reciclaje mejorados del catalizador.

De este modo, el procedimiento de hidroformilación en fase líquida de compuestos olefinicamente insaturados de la invención se puede definir porque comprende:

- una etapa reactiva, realizada en presencia de al menos un líquido iónico no acuoso que comprende al menos una sal de fórmula general Q^+A^- , en la que Q^+ representa un catión y A^- representa un anión, y de un catalizador que comprende al menos un compuesto del cobalto con al menos un ligando L seleccionado entre las bases de Lewis;
 - una etapa de despresurización;
 - una etapa de decantación;
 - y una etapa de reciclaje;
- 10 dicho procedimiento caracterizándose porque la adición del ligando L, eventualmente mezclado con un disolvente orgánico, se realiza en una etapa post-reactiva, y porque la relación molar entre el ligando L y el compuesto del cobalto (L/Co) en esta etapa post-reactiva es superior a 2:1 y de preferencia inferior a 100:1.
- 15 Los compuestos olefínicos insaturados susceptibles de hidroformilarse se seleccionan entre las mono olefinas, las diolefinas y, en particular, las diolefinas conjugadas, los compuestos olefínicos que constan de uno o varios heteroátomos, en particular insaturados como la función cetona o ácido carboxílico.
- A título de ejemplo no excluyentes, se puede citar la hidroformilación de los pentenos en hexanal y metilpentanal, de los hexenos en isoheptanales, de los isooctenos en isononales, de los isodecenos en iso-undecanales, de las fracciones C_{12} a C_{16} olefínicos en aldehídos C_{12a} a C_{17} . Estos compuestos olefínicos se pueden emplear puros o diluidos por unos hidrocarburos saturados o insaturados. Pueden, en particular, provenir de los procedimientos de transformación de las olefinas, como los procedimientos de dimerización y de oligomerización de las olefinas (de manera particular C_2 - C_5), así como de cualquier otro procedimiento que conduzca a la producción de una mezcla de olefinas. A título no excluyente, se citarán como cargas potenciales que hay que hidroformilar de acuerdo con el procedimiento de la invención, las olefinas resultantes de los procedimientos Dimersol®, Difasol®, Octol® o SHOP®.
- Este procedimiento se puede aplicar a las cargas que hay que hidroformilar constituidas por mono olefinas mayoritariamente internas, es decir, las mezclas de mono olefinas que contienen como mucho un 30 % de mono olefinas terminales.
- Se citarán en particular las mezclas de octenos que tienen la composición siguiente:
- octenos lineales (de un 2 a un 10 % en peso);
 - metilheptenos (de un 50 a un 70 % en peso);
 - dimetilhexenos (de un 25 a un 35 % en peso);
 - otras mono olefinas (de un 1 a un 3% en peso),
- y en los que menos de un 10 % son olefinas terminales.
- 40 Con la finalidad de mejorar la separación de los productos de reacción y del líquido iónico, se puede utilizar un disolvente orgánico como complemento de la mezcla reactiva que se ha descrito en el párrafo anterior. Esta adición de disolvente se realizará de preferencia en una etapa post-reactiva. Este disolvente orgánico se selecciona, en particular, entre los hidrocarburos alifáticos, cíclicos o acíclicos, saturados o insaturados, y los hidrocarburos aromáticos o aromáticos sustituidos. Entre estos, se puede seleccionar de preferencia el disolvente orgánico entre las n-parafinas e iso-parafinas, y los hidrocarburos alifáticos cíclicos. De la manera más preferente, el disolvente orgánico podrá consistir en el o los compuestos olefínicamente insaturados que hay que transformar. Este se podrá utilizar para añadir al ligando.
- 50 Los compuestos del cobalto precursores del catalizador se seleccionan entre las sales de cobalto, como los acetilacetatonatos, los alcoholatos, los carboxilatos y en particular el formiato o el acetato, y los compuestos carbonilos, como el dicobaltooctacarbonilo, el hidruro de cobalto tetracarbonilo y los grupos carbonilos. La elección del compuesto precursor del cobalto no es decisiva.
- 55 El ligando básico de Lewis se selecciona entre los ligandos oxigenados, los ligandos azufrados, los ligandos nitrogenados y los ligando fosforados, sustituidos o no por unos grupos funcionales iónicos. Los grupos funcionales iónicos se seleccionan entre los sulfonatos, los carboxilatos, los fosfatos, los amonios, los fosfonios y los imidazolios.
- Los ligandos oxigenados se seleccionan de manera más particular entre los alcoholes, los fenoles, los éteres, las cetonas y los acetales. Se pueden citar a título de ejemplos no excluyentes el metanol, el etanol, el fenol, el dietiléter, el dibutiléter, el difeniléter, el tetrahidrofurano, el dioxano-1,4, el dioxolano-1,3, la glima, la diglima, la acetona, la metiletilacetona, la acetofenona, el metilal, el dimetoxi-2,2 propano y el di(etil-2 hexiloxi)-2,2 propano.
- Los ligandos azufrados se seleccionan de manera más particular entre los tioles, los tiofenoles, los tioéteres y los disulfuros. Se pueden citar a título de ejemplos no excluyentes el metanotiol, el etanotiol, el tiofenol, el dietilsulfuro, el dimetildisulfuro y el tetrahidrotiofenol.

Los ligandos nitrogenados se seleccionan de manera más particular entre las mono-aminas, las di-, tri y poli-aminas, las iminas, las diiminas, las piridinas, las bipyridinas, los imidazoles, los pirroles y los pirazoles. De manera preferente, el ligando de tipo piridina se selecciona entre las piridinas no sustituidas y las piridinas sustituidas en position 2, 3, 4 o 5 por unos grupos alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, ariloxi, hidroxi, halogenuros o carboxialquilo. Se pueden citar a título de ejemplos no excluyentes, la metilamina, la trimetilamina, la trietilamina, la etilenodiamina, la dietilenotriamina, el diazabicyclooctano, la N,N'-dimetil-etano-1,2-diimina, la N,N'-di-t-butil-etano-1,2-diimina, la N,N'-di-t-butil-butano-2,3-diimina, la N,N'-difetil-etano-1,2-diimina, la N,N'-bis-(dimetil-2,6-fenil)-etano-1,2-diimina, la N,N'-bis-(diisopropil-2,6-fenil)-etano-1,2-diimina, la N,N'-difetil-butano-2,3-diimina, la N,N'-bis-(dimetil-2,6-fenil)-butano-2,3-diimina, la N,N'-bis-(diisopropil-2,6-fenil)-butano-2,3-diimina, la piridina, la 2-picolina, la 4-picolina, la t-butil-2-piridina, la t-butil-4-piridina, la butil-3-piridina, la fenil-2-piridina, la fenil-3-piridina, la fenil-4-piridina, la benzil-2-piridina, la benzil-4-piridina, la metoxi-2-piridina, la metoxi-3-piridina, la metoxi-4-piridina, la di(t-butil)-2,6-piridina, la 2,2'-bipyridina, la 4,4'-bipyridina, la di(fenil)-2,6-piridina, la (fenil-3-propil)-4-piridina, el imidazol, el N-metilimidazol, el N-butimidazol, el pirrol, el N-metilpirrol y el dimetil-2,5-pirrol.

Los ligandos fosforados se seleccionan de manera más particular entre las fosfinas, las polifosfinas y los óxidos de fosfinas, los fosfitos. Se pueden citar a título de ejemplos no excluyentes la tributilfosfina, la trisopropilfosfina, la triciclohexilfosfina, la trifenilfosfina, la tris(o-tolil)fosfina, el bis(difenilfosfina)etano, el óxido de trioctilfosfina, el óxido de trifenilfosfina y el trifenilfosfito.

Los ligandos preferentes se seleccionan de manera más particular entre los derivados de la piridina. Se pueden citar a título de ejemplos no excluyentes el ligando piridina, la 2-metilpiridina, la 3-metilpiridina, la 4-metilpiridina, la 2-metoxipiridina, la 3-metoxipiridina, la 4-metoxipiridina, la 2-fluoropiridina, la 3-fluoropiridina, la 3-trifluorometilpiridina, la 2-fenilpiridina, la 3-fenilpiridina, la 2-benzilpiridina, la 3,5-dimetilpiridina, la 2,6-diterbutilpiridina y la 2,6-difenilpiridina, la quinolina y la 1,10-fenantrolina.

La composición catalítica se obtiene mediante la mezcla, de cualquier manera, del líquido iónico con el compuesto del cobalto y el ligando. También se puede disolver previamente el compuesto del metal de transición y/o el ligando en un disolvente orgánico.

El compuesto que se forma entre el precursor de cobalto y el ligando se puede preparar de manera previa a la reacción mediante la mezcla del precursor de cobalto con el ligando en un disolvente adecuado, por ejemplo un disolvente orgánico, o en el líquido iónico no acuoso que se utilizará a continuación en la reacción catalítica. El compuesto también se puede preparar *in situ* mediante la mezcla del precursor de cobalto y del ligando directamente dentro del reactor de hidroformilación.

La concentración del compuesto de cobalto en el líquido iónico no acuoso no es decisiva. Está comprendida de manera ventajosa entre 0,1 milimoles (en átomos de cobalto) por litro y 10 moles por litro de líquido iónico, de preferencia entre 10 milimoles y 5 moles por litro, y, de manera aun más preferente, entre 50 milimoles y 1 mol por litro.

La relación de las presiones parciales del hidrógeno con monóxido de carbono utilizado en el medio reactivo para la hidroformilación puede ser de 10:1 a 1:10, de preferencia de 1:1, pero se puede utilizar cualquier otra relación en la aplicación del procedimiento.

La temperatura a la que se realizará la hidroformilación estará comprendida entre 30°C y 250°C. Esta es de manera ventajosa inferior a 200 °C y de preferencia comprendida entre 50°C y 180°C. La presión puede estar comprendida entre 1 MPa y 30 MPa, de preferencia entre 2 MPa y 20 MPa.

La reacción catalítica de hidroformilación de los compuestos insaturados se puede realizar en una o varias etapas de reacción. En una aplicación de forma continua, el efluente del reactor a presión se transfiere a una zona en la que se despresuriza hasta una presión inferior a 1 MPa y de preferencia hasta la presión atmosférica, a una temperatura como mucho igual a 150 °C y de preferencia inferior a 60 °C. El contacto entre las dos fases líquidas se puede mantener en esta etapa gracias a una agitación mecánica o a cualquier otro medio adecuado. El tiempo de contacto con la zona de despresurización así como las condiciones de presión y de temperatura se seleccionarán de manera adecuada con el fin de garantizar de la mejor manera posible la transferencia del catalizador a la fase líquida iónica no acuosa.

A la salida de la zona de despresurización, la fase orgánica que contiene los productos de reacción se separa, de manera ventajosa mediante la simple decantación de la fase líquida iónica no acuosa que contiene la casi totalidad del catalizador. Esta fase líquida iónica que contiene el catalizador se devuelve, al menos en parte, al reactor, la otra parte pudiendo tratarse para eliminar los residuos de descomposición del catalizador. La fase orgánica se puede tratar a continuación mediante destilación con el fin de separar de manera adecuada los diferentes componentes del sistema.

En la fórmula Q^+A^- del líquido iónico no acuoso que se emplea en el procedimiento de la invención, Q^+ representa un

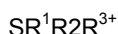
cation seleccionado de preferencia entre los sulfonio cuaternarios, los guanidinio cuaternarios, los amonio cuaternarios y los fosfonio cuaternarios, y A^- representa un anión seleccionado de preferencia entre los aniones halogenuros, nitrato, sulfato, alquilsulfatos, fosfato, alquilofosfatos, acetato, halogenoacetatos, tetrafluoroborato, tetracloroborato, hexafluorofosfato, trifluoro-tris-(pentafluoroetil)fosfato, hexafluoroantimonato, fluorosulfonato, alquilsulfonatos (por ejemplo, el metilsulfonato), perfluoroalquilsulfonatos (por ejemplo, el trifluorometilsulfonato), bis(perfluoroalquilsulfonil)amiduros (por ejemplo, el amiduro de bis trifluorometilsulfonilo, de fórmula $N(CF_3SO_2)_2$), el metiluro de tris-trifluorometilsulfonilo de fórmula $C(CF_3SO_2)_3$, el metiluro de bis-trifluorometilsulfonilo de fórmula $HC(CF_3SO_2)_2$, arenosulfonatos, eventualmente sustituidos por unos grupos halógenos o halógenoalquilos, el anión tetrafenilborato y los aniones tetrafenilboratos cuyos núcleos aromáticos están sustituidos, tetra-(trifluoroacetoxi)-borato, bis-(oxalato)-borato, dicianamida, tricianometiluro, así como el anión tetracloroaluminato.

Los cationes Q^+ se seleccionan de preferencia entre los sulfonio cuaternarios, los guanidinio cuaternarios, los amonio cuaternarios y los fosfonio cuaternarios.

En las fórmulas siguientes, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 representan cada uno el hidrógeno (con la excepción del catión NH_4^+ para $NR^1R^2R^3R^4$), de preferencia un único sustituyente que representa el hidrógeno, o unos radicales hidrocarbilos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, por ejemplo unos grupos alquilos, saturados o no saturados, cicloalquilos o aromáticos, arilos o aralquilos, eventualmente sustituidos, que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono.

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 también pueden representar unos radicales hidrocarbilos que llevan una o varias funciones seleccionadas entre las funciones $-CO_2R, -C(O)R, -OR, -C(O)NRR', -C(O)N(R)NR'R'', -NRR', -SR, -S(O)R, -S(O)_2R, -SO_3R, -CN, -N(R)P(O)R'R', -PRR', -P(O)RR', -P(OR)(OR'), -P(O)(OR)(OR')$ en las que R, R' y R'' , idénticos o diferentes, representan cada uno el hidrógeno o unos radicales hidrocarbilos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono.

Los cationes sulfonio cuaternarios y guanidinio cuaternarios responden de preferencia a una de las fórmulas generales:



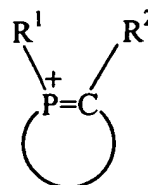
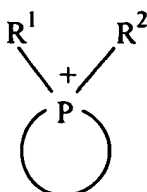
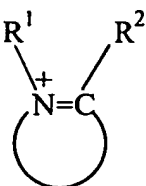
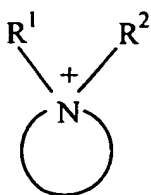
y



en las que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 y R^6 , idénticos o diferentes, se definen como anteriormente.

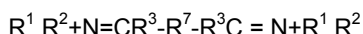
Los cationes Q^+ amonio y/o fosfonio cuaternarios responden de preferencia a una de las fórmulas generales $NR^1R^2R^3R^{4+}$ y $PR^1R^2R^3R^{4+}$, o a una de las fórmulas generales $R^1R^2N = CR^3R^{4+}$ y $R^1R^2P = CR^3R^{4+}$ en las que R^1, R^2, R^3 y R^4 , idénticos o diferentes, se definen como anteriormente.

Los cationes amonio y/o fosfonio cuaternarios también pueden derivarse de heterociclos nitrogenados y/o fosforados que constan de 1, 2 o 3 átomos de nitrógeno y/o de fósforo, de fórmulas generales:

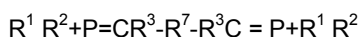


en las que los ciclos están formados por entre 4 y 10 átomos, de preferencia por entre 5 y 6 átomos, y R^1 y R^2 idénticos o diferentes, se definen como anteriormente.

El catión amonio o fosfonio cuaternario puede, además, responder a una de las fórmulas generales:



y



en las que R^1, R^2 y R^3 idénticos o diferentes, se definen como anteriormente, y R^7 representa un radical alquilenos o fenileno.

Entre los grupos R^1 , R^2 y R^3 , se mencionarán los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo primario, butilo secundario, butilo terciario, amilo, fenilo o bencilo; R^7 podrá ser un grupo metileno, etileno, propileno o fenileno.

De manera preferente, el catión amonio y/o fosfonio cuaternario Q^+ se selecciona entre el N-butilpiridinio, el N-etilpiridinio, el piridinio, el etil-3-metil-1-imidazolio, el butil-3-metil-1-imidazolio, el hexil-3-metil-1-imidazolio, el butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, el etil-3-dimetil-1,2-imidazolio, el N-butilimidazolio, el N-etilimidazolio, el catión (hidroxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, el catión (carboxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, el dietilpirazolio, el N-butil-N-metilpirrolidinio, N-etil-N-metilpirrolidinio, el N-butil-N-metilmorfolinio, el trimetilfenilamonio, el trimetilpropilamonio, el trietilamonio, el tetrabutilfosfonio y el tributil-tetradecil-fosfonio.

A título de ejemplos de sales que se pueden utilizar de acuerdo con la invención, se pueden citar el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de butil-3-metil-1-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonil)-amiduro de etil-3-metil-1-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de trietilamonio, el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de trimetilpropilamonio, el bis (trifluorometilsulfonil)amiduro de butilimidazolio, el bis(trifluorometilsulfonil)-amiduro de butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de N-butil-N-metilpirrolidinio, el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de N-etil-N-metilpirrolidinio, el tetrafluoroborato de butil-3-metil-1-imidazolio, el tetrafluoroborato de butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, el tetrafluoroborato de etil-3-metil-1-imidazolio, el hexafluorofosfato de butil-3-metil-1-imidazolio, el hexafluoroantimonato de butil-3-metil-1-imidazolio, el trifluoroacetato de butil-3-metil-1-imidazolio, el triflato de etil-3-metil-1-imidazolio, el triflato de butil-3-metil-1-imidazolio, el metilsulfato de butil-3-metil-1-imidazolio, el butilsulfato de butil-3-metil-1-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de (hidroxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de (carboxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio y el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de N-butil-N-metilmorfolinio. Estas sales se pueden utilizar solas o mezcladas.

El procedimiento de hidroformilación tal y como se ha definido en la descripción anterior, se puede aplicar por medio de una instalación que consta (figura 1) de:

- al menos un reactor A1;
- de forma opcional un mezclador B3;
- al menos una cámara de despresurización (« despresurizador ») B1;
- y al menos un decantador B2 para la decantación de la fase polar que contiene al menos el disolvente iónico no acuoso y al menos el catalizador, que se recicla en el reactor A1;
- en la sección de separación, al menos una columna A2 para la separación de los productos en bruto de la reacción y del compuesto olefinicamente insaturado que hay que hidroformilar que no ha reaccionado, así como el ligando presente en la fase orgánica;

así como:

- al menos un conducto 1 para la introducción de la carga que hay que hidroformilar y de la mezcla de monóxido de carbono/hidrógeno;
- al menos un conducto 2 para transferir el efluente del reactor hacia el despresurizador B1;
- al menos un conducto 3 para enviar hacia el decantador B2 la mezcla del efluente orgánico y del disolvente iónico que contiene el despresurizador B1;
- al menos un conducto 4 volver a enviar hacia la entrada del reactor A1 los gases resultantes del despresurizador B1;
- al menos un conducto 5 que permite volver a enviar al reactor A1 la fase polar que contiene al menos el líquido iónico y el catalizador separado en B2;
- al menos un conducto 6 que permite extraer del decantador B2 los productos en bruto de la reacción;
- al menos un conducto 7 para reciclar hacia el despresurizador B1 el compuesto olefinicamente insaturado que hay que hidroformilar que no ha reaccionado, así como el ligando separado en la columna A2 (esta recirculación se podrá realizar de manera opcional en el mezclador B3 situado después del despresurizador B1 por medio de una línea 7');
- al menos un conducto 8 que permite enviar los productos que salen al final de la columna A2 posteriormente al tren de fraccionamiento de los productos; y
- al menos un conducto 9 que permite purgar el destilado en caso de que fuera necesario;
- al menos un conducto 10 para realizar la adición post-reactiva del ligando tal y como se describe en la invención. El ligando se podrá añadir solo o mezclado en un disolvente orgánico;
- de forma opcional, un conducto 10' para realizar la adición post-reactiva del ligando en el mezclador B3 situado después del despresurizador B1.

Se entenderá mejor el procedimiento de la invención y la instalación a partir de la descripción que se hace de estas a continuación, en relación con la figura 1.

De acuerdo con la figura 1, la reacción se realiza en el reactor A1 en presencia de la carga que hay que

hidroformilar, que se puede introducir por la línea 1, del (o de los) compuesto(s) de cobalto, de monóxido de carbono y de hidrógeno, que también se pueden introducir por la línea 1, y en presencia de al menos un líquido iónico no acuoso. El líquido iónico se puede introducir en el reactor al inicio de la reacción. De forma opcional, se puede inyectar líquido iónico fresco dentro del reactor A1 durante la reacción y se puede extraer de A1 el líquido iónico usado (los dispositivos de inyección y de extracción del líquido iónico no están representados en la figura 1).

El calor de la reacción se elimina mediante las técnicas que conoce el experto en la materia que no se representan en la figura 1.

A la salida de la sección reactiva, el efluente del reactor se envía, por la línea 2, a al menos un despresurizador B1 en el que se baja la presión. De forma opcional, el efluente del reactor puede pasar por un mezclador B3 situado después del despresurizador B1. Se puede mantener una agitación en B1, así como en B3, ya sea de manera mecánica, ya sea mediante cualquier otro medio adecuado. Los gases liberados por la despresurización se escapan por la línea 4 y se reenvían hacia la entrada del reactor A1, después de haberse comprimido de nuevo. Durante esta fase de despresurización, el ligando así como las olefinas no transformadas y el disolvente eventual se pueden añadir a la mezcla reactiva directamente dentro del despresurizador B1 por la línea 7. Se pueden introducir de manera alternativa dentro del mezclador B3 situado después del despresurizador B1 por la línea 7'.

El efluente del despresurizador B1 se envía a continuación al decantador B2 por la línea 3. En este decantador B2, la fase inferior polar, que contiene al menos el líquido iónico y el catalizador, se separa de la mezcla de los productos y del disolvente orgánico y se envía de nuevo al reactor A1 por la línea 5.

La fase orgánica superior separada en el decantador B2 se envía a una columna de destilación A2 por la línea 6. En la columna A2, se separa al comienzo el compuesto olefinicamente insaturado que hay que hidroformilar que no ha reaccionado, así como el ligando y el disolvente eventual. Tal y como se ha descrito con anterioridad, estos se reciclan en el despresurizador B1 por la línea 7 o, de forma opcional, después de este, en el mezclador B3 por la línea 7'. Los productos en bruto de la reacción recogidos al final de A2 se envían a un tren de fraccionamiento específico (no representado) por la línea 8.

Otra instalación para la aplicación del procedimiento de hidroformilación tal y como se define en la descripción anterior también se podrá presentar de acuerdo con la figura 2. Por ejemplo, esta instalación se adaptará de manera particular para un sistema cuyos puntos de ebullición de los diferentes componentes siguen el orden creciente siguiente (B_p = punto de ebullición):

B_p olefinas que hay que transformar < B_p ligando $\leq$ B_p disolvente < B_p productos de reacción.

Esta instalación comprende:

- al menos un reactor A1;
- de forma opcional un mezclador B3;
- al menos una cámara de despresurización (« despresurizador ») B1;
- y al menos un decantador B2 para la decantación de la fase polar que contiene al menos el disolvente iónico no acuoso y al menos el catalizador, que se recicla en el reactor A1;
- en la sección de separación, al menos una columna A2 para la separación del compuesto olefinicamente insaturado que hay que hidroformilar que no ha reaccionado;
- al menos una columna A3 para la separación de los productos en bruto de la reacción (al final de la columna), del ligando y del disolvente eventual (al comienzo de la columna);

así como:

- al menos un conducto 1 para la introducción de la carga que hay que hidroformilar y de la mezcla de monóxido de carbono/hidrógeno;
- al menos un conducto 2 para transferir el efluente del reactor hacia el despresurizador B1;
- al menos un conducto 3 para enviar hacia el decantador B2 la mezcla del efluente orgánico y del disolvente iónico que contiene el despresurizador B1;
- al menos un conducto 4 volver a enviar hacia el reactor A1 los gases resultantes del despresurizador B1;
- al menos un conducto 5 que permite volver a enviar al reactor A1 la fase polar que contiene al menos el líquido iónico y el catalizador separado en B2;
- al menos un conducto 6 que permite extraer del decantador B2 los productos en bruto de la reacción;
- al menos un conducto 7 para reciclar hacia el reactor A1 el compuesto olefinicamente insaturado que hay que hidroformilar que no ha reaccionado;
- al menos un conducto 9 que permite purgar este destilado en caso de que fuera necesario;
- al menos un conducto 10 para reciclar hacia el despresurizador B1 el ligando separado en la columna A3; esta recirculación se podrá realizar de manera opcional en un mezclador B3 situado después del despresurizador B1 (por medio de 10');

- al menos un conducto 11 que permite enviar los productos que salen al final de la columna A3 posteriormente al tren de fraccionamiento de los productos; y
- al menos un conducto 12 para realizar la adición post-reactiva del ligando tal y como se ha descrito en la invención. El ligando se podrá añadir solo o mezclado en un disolvente.

Se entenderá mejor el procedimiento de la invención y la instalación a partir de la descripción que se hace de estas a continuación, en relación con la figura 2.

De acuerdo con la figura 2, la reacción se realiza en el reactor A1 en presencia de la carga que hay que hidroformilar, que se puede introducir por la línea 1, del (o de los) compuesto(s) de metal de transición, de monóxido de carbono y de hidrógeno, que también se pueden introducir por la línea 1, y en presencia de al menos un líquido iónico no acuoso. El líquido iónico se puede introducir en el reactor al comienzo de la reacción. De forma opcional, se puede inyectar líquido iónico fresco dentro del reactor A1 durante la reacción y extraer líquido iónico usado de A1 (los dispositivos de inyección y de extracción del líquido iónico no están representados en la figura 2).

El calor de la reacción se elimina mediante las técnicas que conoce el experto en la materia, que no están representadas en la figura 2.

A la salida de la sección reactiva, el efluente del reactor se envía, por la línea 2, a al menos un despresurizador B1, en el que se baja la presión. De forma opcional, el efluente del reactor puede pasar por un mezclador B3 situado después del despresurizador B1. Se puede mantener una agitación tanto en B1 como en B3, ya sea de manera mecánica, ya sea mediante cualquier otro medio adecuado. Los gases liberados por la despresurización se escapan por la línea 4 y se vuelven a enviar al reactor A1 después de haberse vuelto a comprimir. Durante esta fase de despresurización el ligando 10, así como el disolvente eventual, procedente de la columna A3 (tal y como se describirá más adelante) se pueden añadir a la mezcla reactiva directamente dentro del despresurizador B1 por la línea 10. De manera alternativa esta adición se puede realizar dentro del mezclador B3 situado después del despresurizador, por la línea 10'.

El efluente del despresurizador B1 se envía a continuación al decantador B2 por la línea 3. En este decantador B2, la fase polar, que contiene al menos el líquido iónico y el catalizador, se separa de la mezcla de los productos y del disolvente orgánico y se vuelve a enviar al reactor A1 por la línea 5.

La fase orgánica separada en el decantador B2 se envía a una columna de destilación A2 por la línea 6. En la columna A2 se separa al comienzo el compuesto olefinicamente insaturado que hay que hidroformilar que no ha reaccionado. Se recicla al reactor A1 por la línea 7 o de manera opcional se purga por la línea 9. Una parte también se puede reciclar al despresurizador por la línea 7'. Los productos recogidos al final de A2 se envían a continuación a una segunda columna de destilación A3 por la línea 8. En la columna A3, se separa al comienzo el ligando así como el disolvente eventual. Se reciclan al despresurizador B1 por la línea 10 o de manera opcional después de este en el mezclador B3, por la línea 10'. Los productos en bruto de la reacción recogidos al final de A3 se envían a un tren de fraccionamiento específico (no representado) por la línea 11.

El ejemplo 2 que viene a continuación ilustra la invención sin limitar su alcance. El ejemplo 1 se da a título comparativo.

EJEMPLO 1 (comparativo)

La reacción de hidroformilación se realiza en un autoclave de Hastelloy® con un capacidad de 100 ml, provisto de un cuerpo de calefacción anular que permite la regulación de la temperatura y equipado con una agitación mecánica eficaz (hélices "Rushton" de arrastre gaseoso con contrapalas). En este autoclave previamente purgado del aire y de la humedad y colocado a presión atmosférica del gas de síntesis hidrógeno-monóxido de carbono (1/1 molar), se introducen 0,213 g de dicobalto-octacarbonilo (o sea, 1,2 milimoles de cobalto), 2,0 equivalentes molares de 2-metoxipiridina (0,273 g), 6 ml de bis(trifluorometilsulfonil)amido de butil-3-metil-1-imidazolio, 15 ml de heptano y 15 ml de Dimate C8 (carga procedente de un Dimersol X®: un 6 % en peso de octenos lineales, un 58 % en peso de metilheptenos y un 34 % en peso de dimetilhexenos). Se eleva la presión del gas de síntesis a 10 MPa y la temperatura a 130°C y se pone en marcha la agitación (1.000 vueltas/min). La presión en el reactor se mantiene constante durante todo el tiempo que dura la reacción, cuyo avance se controla por medio de la medición del consumo del gas de síntesis. Tras 6 horas de reacción, se cierra la entrada del gas de síntesis y se deja enfriar el reactor hasta los 25 °C. Al mantener la agitación (250 vueltas/min), entonces se relaja lentamente la presión hasta la presión atmosférica. La agitación se para y la mezcla reactiva se deja decantar durante una hora. Tras la extracción fuera del autoclave, la fase orgánica superior está ligeramente coloreada y la fase inferior es naranja intenso.

Con la finalidad de evaluar la eficacia del reciclaje del cobalto, la fase líquida iónica recuperada y aislada con anterioridad se mantiene dentro del reactor que se vuelve a cargar con 15 ml de heptano y 15 ml de Dimato C8. No se realiza ninguna adición de cobalto octacarbonilo ni de 2-metoxipiridina. La reacción de hidroformilación entonces se realiza de nuevo durante 6 h con la misma disposición y de acuerdo con el mismo modo operativo que se ha descrito con anterioridad.

Los resultados de 8 ciclos consecutivos se resumen en la tabla siguiente:

Ciclo	Conversión (%)	Conversión lineales (%)	Conversión monorramificados (%)	Conversión dirramificados (%)	Selectividad aldehído (%)
0	89,0	100	94,0	77,7	-
1	79,6	99,7	86,5	63,4	-
2	71,1	98,9	79,0	52,0	78,5
3	67,1	98,1	74,5	48,5	80,4
4	57,7	95,2	65,1	38,5	82,1
5	52,6	92,0	59,8	33,6	90,2
6	46,4	85,2	52,4	29,8	88,6
7	37,4	78,0	43,1	21,1	92,9

5 EJEMPLO 2 (de acuerdo con la invención)

La reacción de hidroformilación se realiza con la misma disposición y de acuerdo con el mismo modo operativo que se ha descrito en el ejemplo 1, con la excepción de que una cantidad determinada de 2-metoxipiridina se añade después de cada ciclo para garantizar una relación L/Co de 6:1. Con posterioridad a esta adición, el sistema se agita durante 15 min con el fin de permitir que todo el cobalto presente en fase orgánica vuelva a la fase líquida iónica. El reactor se despresuriza a continuación y la mezcla reactiva se deja que decanta durante una hora. Tras la extracción fuera del autoclave, la fase orgánica superior está ligeramente coloreada y la fase inferior es naranja intenso. La fase líquida iónica que se obtiene de este modo se vuelve a introducir dentro del reactor, que se vuelve a cargar entonces con 15 ml de heptano y 15 ml de Dimato C8. La reacción de hidroformilación entonces se vuelve a realizar con la misma disposición y de acuerdo con el mismo modo operativo que se ha descrito en el ejemplo 1 con, por supuesto, la adición de 2-metoxipiridina después de cada nuevo ciclo.

Los resultados de 8 ciclos consecutivos se resumen en la tabla siguiente:

Ciclo	Conversión (%)	Conversión lineales (%)	Conversión monorramificados (%)	Conversión dirramificados (%)	Selectividad aldehído (%)
0	91,1	100,0	95,4	81,8	--
1	76,1	100,0	83,1	59,2	79,4
2	69,6	98,4	76,9	51,6	83,2
3	67,0	97,5	74,3	48,8	83,7
4	70,4	97,9	77,3	53,4	83,6
5	64,6	96,5	72,4	45,5	85,9
6	63,4	96,7	71,1	44,1	88,4
7	65,6	96,9	72,9	47,5	85,2

Como conclusión, la comparación de los resultados de los ejemplos 1 y 2 muestra una estabilidad mejorada para el sistema que aplica el procedimiento de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la hidroformilación en fase líquida de compuestos olefinicamente insaturados que comprende:

- 5 – una etapa reactiva, realizada en presencia de al menos un líquido iónico no acuoso que comprende al menos una sal de fórmula general Q^+A^- , en el que Q^+ representa un catión y A^- representa un anión, y de un catalizador que comprende al menos un compuesto de cobalto con al menos un ligando L seleccionado entre las bases de Lewis;
- 10 – una etapa de despresurización;
- 10 – una etapa de decantación;
- 10 – y una etapa de reciclaje en la que la fase polar, que contiene al menos el líquido iónico y el catalizador, separada de la mezcla de los productos y del disolvente orgánico en la etapa de decantación se vuelve a enviar a la etapa reactiva;
- 15 dicho procedimiento **caracterizándose porque** la adición del ligando L, eventualmente mezclado con un disolvente orgánico, se realiza en una etapa post-reactiva, y **porque** la relación molar L/Co en esta etapa post-reactiva es superior a 2.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en dicha etapa post-reactiva, la relación molar L/Co es inferior a 100:1.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 en el que se trata al menos un compuesto olefinicamente insaturado susceptible de hidroformilarse, seleccionado entre las mono olefinas, las diolefinas, los compuestos olefínicos que constan de uno o varios heteroátomos.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que se trata una mezcla de octenos que tienen la composición siguiente:

- 30 – octenos lineales (de un 2 a un 10 % en peso);
- 30 – metilheptenos (de un 50 a un 70 % en peso);
- 30 – dimetilhexenos (de un 25 a un 35 % en peso);
- 30 – otras mono olefinas (de un 1 a un 3 % en peso),

35 y en los que menos de un 10 % son olefinas terminales.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que se realiza una adición de disolvente orgánico en la etapa post-reactiva, dicho disolvente seleccionándose entre los hidrocarburos alifáticos, cíclicos o acíclicos, saturados o insaturados, y los hidrocarburos aromáticos o aromáticos sustituidos.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el disolvente orgánico se selecciona entre las n-parafinas, las iso-parafinas y los hidrocarburos alifáticos cíclicos.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el disolvente orgánico consiste en el o los compuestos olefinicamente insaturados que hay que transformar.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el que los compuestos del cobalto precursores del catalizador se seleccionan entre los acetilacetatos, los alcoholatos, los carboxilatos, el dicobalto-ocarbonilo, el hidruro de cobalto-tetracarbonilo y los grupos carbonilos.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el ligando básico de Lewis se selecciona entre los ligandos oxigenados, los ligandos azufrados, los ligandos nitrogenados y los ligandos fósforos, sustituidos o no por unos grupos funcionales iónicos seleccionados entre los sulfonatos, los carboxilatos, los fosfatos los amonios, los fosfonios y los imidazolios.

10. Procedimiento de acuerdo la reivindicación 9 en el que el ligando se selecciona entre los alcoholes, los fenoles, los éteres, las cetonas, los acetales, los tioles, los tiofenoles, los tioéteres y los disulfuros, las mono-aminas, las di-, tri- y poli-aminas, las iminas, las diaminas, las piridinas, los imidazoles, los pirroles y los pirazoles, las piridinas no sustituidas y las piridinas sustituidas en posición 2, 3, 4 o 5 por unos grupos alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, ariloxi, hidroxi, halogenuros o carboxialquilo, las fosfinas, las polifosfinas, los óxidos de fosfinas y los fosfitos.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la sal de fórmula general Q^+A^- es al menos una sal seleccionada entre el bis(trifluorometilsulfonilo)amiduro de butil-3-metil-1-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonilo)-amiduro de etil-3-metil-1-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonilo)amiduro de trietilamonio, el bis(trifluorometilsulfonilo)amiduro de trimetilpropilamonio, el bis(trifluorometilsulfonilo)amiduro de butilimidazolio, el bis(trifluorometilsulfonilo)amiduro de butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, le bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de N-butil-N-

- metilpirrolidinio, el bis(trifluorometilsulfonilo)amiduro de N-etil-N-metilpirrolidinio, el tetrafluoroborato de butil-3-metil-1-imidazolio, el tetrafluoroborato de butil-3-dimetil-1,2-imidazolio, el tetrafluoroborato de etil-3-metil-1-imidazolio, hexafluorofosfato de butil-3-metil-1-imidazolio, el hexafluoroantimonato de butil-3-metil-1-imidazolio, el trifluoroacetato de butil-3-metil-1-imidazolio, el triflato de etil-3-metil-1-imidazolio, el triflato de butil-3-metil-1-imidazolio, el metilsulfato de butil-3-metil-1-imidazolio, el butilsulfato de butil-3-metil-1-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonilo)amiduro de (hidroxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio, el bis(trifluorometilsulfonilo)amiduro de (carboxi-2-etil)-1-metil-3-imidazolio y el bis(trifluorometilsulfonil)amiduro de N-butil-N-metilmorfolinio, utilizados solos o mezclados.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 en el que la concentración del compuesto de cobalto en el líquido iónico está comprendido entre 0,1 milimoles por litro y 10 moles por litro.
- 15 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 en el que la reacción de hidroformilación se realiza con una relación de las presiones parciales del hidrógeno con monóxido de carbono de 10:1 a 1:10, a una temperatura comprendida entre 30 °C y 250 °C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 30 MPa.

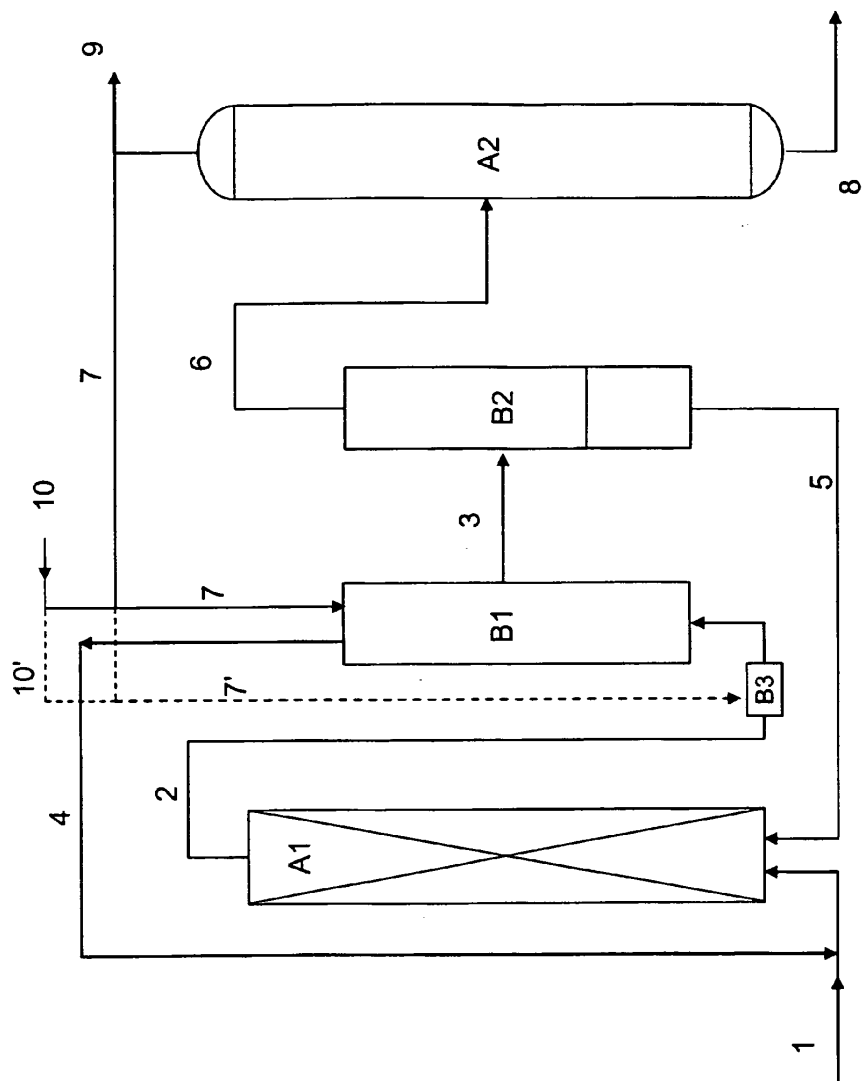


FIG. 1

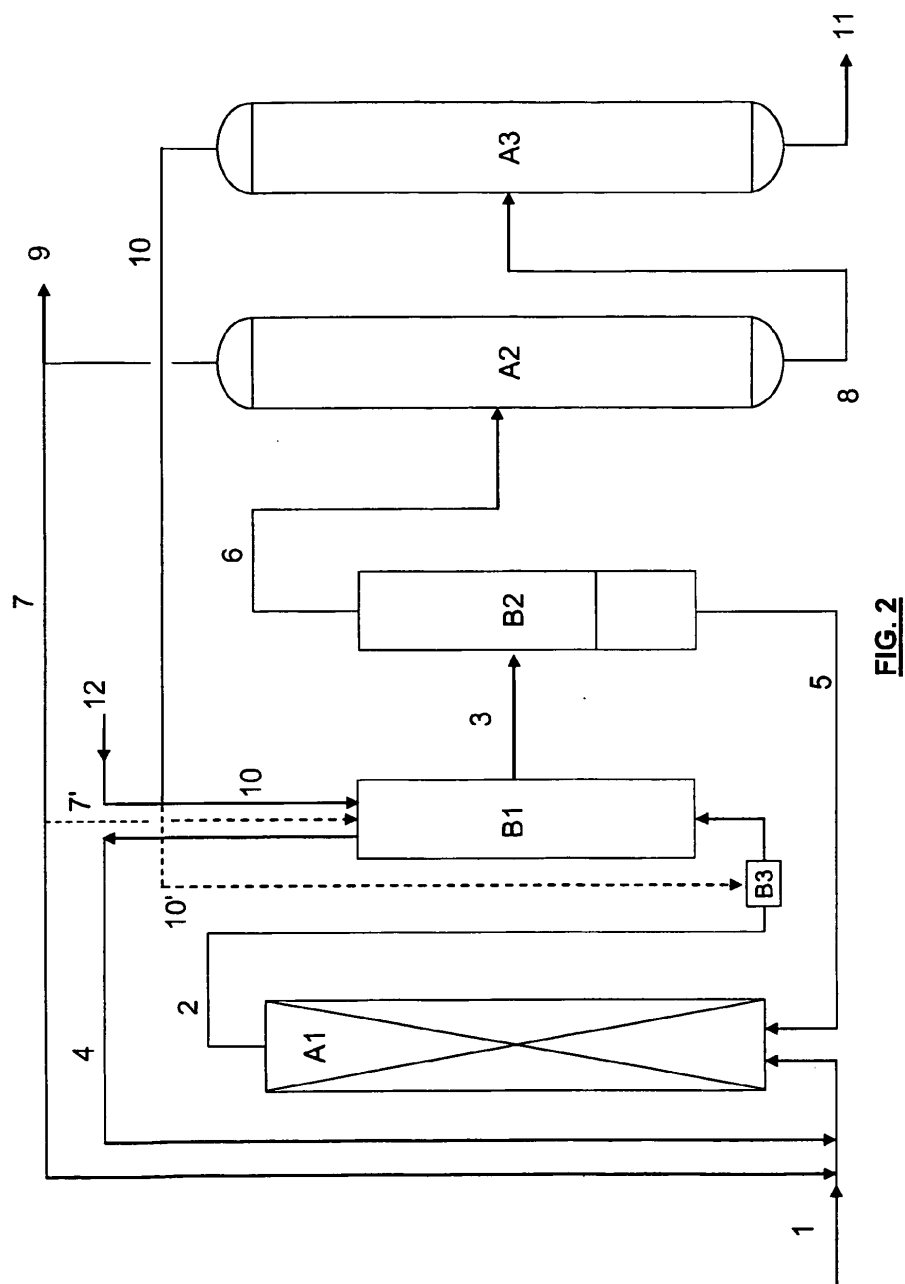


FIG. 2