

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 314**

51 Int. Cl.:

C07C 41/06 (2006.01)

C07C 43/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2005** **E 05776194 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014** **EP 1781586**

54 Título: **Procedimiento para la telomerización de olefinas no cíclicas**

30 Prioridad:

28.08.2004 DE 102004041778
01.08.2005 DE 102005036040

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.08.2014

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

BORGMANN, CORNELIA;
RÖTTGER, DIRK;
ORTMANN, DAGMARA;
BUKOHL, REINER;
HOUBRECHTS, STEPHAN y
NIERLICH, FRANZ

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 485 314 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la telomerización de olefinas no cíclicas

La invención se refiere a un procedimiento para la telomerización de olefinas no cíclicas con al menos dos dobles enlaces conjugados, en particular a la preparación de derivados de 1-octa-2,7-dienilo, mediante reacción de una mezcla de hidrocarburos con contenido en 1,3-butadieno, en particular craqueo C₄, con nucleófilos.

Los productos de telomerización (aminas insaturadas, alcoholes insaturados y sus ésteres y éteres) que resultan en este caso a partir de dos moles de 1,3-butadieno y un mol de nucleófilo son las sustancias de partida para las síntesis orgánicas. Los derivados con contenido en oxígeno son precursores para la preparación de alcoholes C₈ y olefinas C₈ lineales, en particular 1-octanol y 1-octeno. De nuevo, 1-octanol se utiliza, por ejemplo, para la producción de plastificantes. 1-octeno es un comonomero codiciado para la modificación de polietileno y polipropileno.

La telomerización de butadieno con un nucleófilo para dar derivados de octadienilo es catalizada mediante complejos de metales, en particular compuestos de paladio.

Ejemplos de reacciones de telomerización se describen, entre otros, en E. J. Smutny, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6793; S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, Tetrahedron Lett. 1967, 2451; EP-A-0 561 779, US 3 499 042, US 3 530 187, GB 1 178 812, NL 6 816 008, GB 1 248 593, US 3 670 029, US 3 670 032, US 3 769 352, US 3 887 627, GB 1 354 507, DE 20 40 708, US 4 142 060, US 4 146 738, US 4 196 135, GB 1 535 718, US 4 104 471, DE 21 61 750 y EP-A-0 218 100.

En calidad de materias primas para la preparación de derivados de octadienilo pueden utilizarse 1,3-butadieno puro o mezclas de hidrocarburos con contenido en 1,3-butadieno tales como, por ejemplo, craqueo C₄.

1-3-butadieno es, debido al complejo procedimiento de preparación una materia prima relativamente cara. Por lo tanto, la mayoría de las veces es más rentable elegir mezclas de hidrocarburos con contenido en 1,3-butadieno en calidad de materia prima para la telomerización. Esto es posible, ya que la mayoría de las sustancias acompañantes tales como hidrocarburos saturados tales como, por ejemplo, n-butano o iso-butano, o mono-olefinas tales como, por ejemplo, isobuteno y butenos lineales, se comportan de forma inerte en la reacción de telomerización. Únicamente los inhibidores, es decir sustancias que reducen el rendimiento espacio-tiempo o la selectividad o que aumentan el consumo de catalizador, deberían ser separados previamente.

Según el documento DE 195 23 335 es aconsejable, en el caso de emplear la fracción C₄ de craqueadores de nafta en calidad de materia prima con contenido en 1,3-butadieno, limitar la concentración de compuestos acetilénicos y de alenos en el educto para la telomerización. La suma de compuestos acetilénico y alénicamente insaturados no debe rebasar el 1% en masa referido a 1,3-butadieno. Para la eliminación de estos componentes perturbadores se remite a procedimientos conocidos, sin que se indiquen o citen determinados procedimientos.

Con referencia a esta memoria de patente (DE 195 23 335), los documentos DE 101 49 348, DE 102 29 290 y DE 103 29 042 apuntan, sin indicación de los límites de concentraciones, a que es favorable separar compuestos acetilénicos y alénicos antes de la telomerización.

En el documento WO 91/09822 se describe que es conveniente separar de la mezcla de C₄ obtenida en el proceso de craqueo de nafta, gasóleo o GLP, mediante hidrogenación selectiva, los compuestos acetilénicamente insaturados antes de la telomerización. El procedimiento de hidrogenación utilizado en este caso no se da a conocer. En los ejemplos se emplea una materia prima con menos de 60 ppm de contenido total de acetilenos, que no contiene ninguna proporción indicada de alenos.

La separación de los compuestos acetilénicos puede tener lugar mediante extracción o hidrogenación de estos compuestos. En el caso de la separación de los compuestos acetilénicos (metilacetileno (propino), etilacetileno (butino), vinilacetileno (butenino)) mediante hidrogenación se emplean procedimientos en los que los compuestos acetilénicos son hidrogenados con una elevada selectividad, en esencia sin hidrogenación de 1,3-butadieno y mono-olefinas. En calidad de catalizadores se utilizan contactos de hidrogenación que presentan cobre, cobre en combinación con metales no nobles, cobre en combinación con metales nobles o catalizadores metálicos de los metales del Grupo Secundario VIII del Sistema Periódico de los Elementos, por ejemplo contactos de paladio. Procedimientos correspondientes se describen, entre otros, en las siguientes memorias de patente: US 6 576 588, US 6 417 419, US 6 225 515, US 6 015 933, US 6 194 626, US 6 040 489, US 4 493 906, US 4 440 956, US 4 101 451, US 3 912 789, US 3 751 508, US 3 541 178, US 3 327 013, US 3 218 268, EP 1 217 060, EP 1 151 790, EP 1 070 695, EP 0 273 900, NL 6 613 942.

La separación de alenos, en particular de 1,2-butadieno, mediante hidrogenación es esencialmente más complicada que la separación selectiva de compuestos acetilénicos. La reactividad del 1,2-butadieno en la

hidrogenación sólo es ligeramente mayor que la del 1,3-butadieno. Por lo tanto, en el caso de la separación de 1,2-butadieno a partir de mezclas de hidrocarburos con contenido en 1,3-butadieno mediante hidrogenación son inevitables pérdidas de 1,3-butadieno.

Por ejemplo, en el documento WO 98/12160 se expone un procedimiento para la separación simultánea de compuestos acetilénicos y 1,2-butadieno a partir de una corriente de hidrocarburos con contenido en 1,3-butadieno mediante hidrogenación en un contacto de paladio en una columna de destilación reactiva. A pesar de que en el Ejemplo 1 indicado en este documento se redujo en el producto de cabeza el contenido en compuestos acetilénicos sólo en torno a aproximadamente el 60% y el contenido en 1,2-butadieno en sólo en torno al 32%, ya se había perdido mediante hidrogenación el 3% del 1,3-butadieno.

Jeroen W. Sprengers et al. informan en Angew. Chem. **2005**, 117, 2062-2065 que catalizadores complejos de Pd, que en calidad de ligandos presentan ligandos N-heterocíclicos, son adecuados como catalizadores para la hidrogenación, en particular para la hidrogenación de 1-fenil-1-propino para dar 1-fenil-1-propeno y 1-fenil-1-propano.

En la preparación de derivados de 2,7-octadienilo a partir de craqueo C₄ mediante telomerización conforme al estado conocido de la técnica son necesarios procedimientos complejos, en particular en relación con el despliegue de aparatos con el fin de separar inhibidores tales como alquinos a partir de la mezcla de materias primas. Estos procedimientos tienen el inconveniente de que en la separación de los inhibidores se pierde una parte del 1,3-butadieno, en particular cuando se trata de obtener el contenido en alquino en la mezcla de materias primas por debajo del límite de detección. Si para evitar pérdidas de 1,3-butadieno se renuncia a una separación de los inhibidores ampliamente completa, entonces se ha de asumir un menor rendimiento espacio-tiempo o selectividad en la telomerización o un mayor consumo de catalizador.

Behr et al.: "Palladium-catalyzed telomerization of butadiene with ethylene glycol in liquid single phase and biphasic systems: control of selectivity and catalyst recycling", Journal of molecular catalysis A: Chemical, tomo 197, 2003, páginas 101-113 da a conocer un procedimiento para la telomerización de butadieno con etilenglicol utilizando un catalizador con contenido en Pd, en el que etilenglicol se añade a la disolución del catalizador aislada al final de la reacción, y esta disolución es reciclada a la telomerización. No se menciona la presencia de acetileno en la reacción.

El documento DE 103 12 829 A da a conocer un procedimiento para la telomerización de olefinas no cíclicas con al menos dos dobles enlaces conjugados con nucleófilos, utilizándose como catalizador un complejo de metal-carbeno. En una realización en el párrafo 61 el catalizador se vuelve a utilizar.

Era misión de la presente invención proporcionar un procedimiento de telomerización alternativo que evitara preferiblemente algunos o todos los inconvenientes citados del estado conocido de la técnica.

Sorprendentemente, se encontró ahora que mediante la adición de hidrógeno a través de una fuente de hidrógeno, se puede reducir, en la etapa del procedimiento del reciclaje de catalizador, una inhibición del catalizador de telomerización, o bien, en el caso de una inhibición del catalizador, éste se puede reactivar de nuevo.

Objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento según la reivindicación 1.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que se puede renunciar a una separación muy compleja de todos los inhibidores, en particular de todos los alquinos, de la mezcla de materias primas. Junto al despliegue reducido de aparatos, el procedimiento tiene, además, la ventaja de que también se puede evitar el empleo de un costoso catalizador de hidrogenación.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene, además, la ventaja de que los alenos o cumulenos, es decir, los compuestos que presentan dobles enlaces acumulados tales como 1,2-butadieno, que representan un material de partida importante para la síntesis orgánica, no son destruidos ampliamente, sino que quedan disponibles en la corriente de hidrocarburos, y después de la segunda etapa del procedimiento, la telomerización, pueden ser separados durante el tratamiento del producto de telomerización.

Seguidamente se describe a modo de ejemplo el procedimiento de acuerdo con la invención, sin que la invención, cuyo alcance de protección resulta de las reivindicaciones y de la memoria descriptiva, deba limitarse al mismo. También las propias reivindicaciones pertenecen al contenido de divulgación de la presente invención. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos no deben incluir solamente los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que pueden obtenerse suprimiendo valores individuales (intervalos) o compuestos.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la telomerización de olefinas no cíclicas con al menos dos

dobles enlaces conjugados (VI), que se presentan preferiblemente en una mezcla que contiene compuestos acetilénicamente insaturados, con al menos un nucleófilo (VII) utilizando un catalizador que contiene un metal del grupo 8, 9 ó 10 del Sistema Periódico de los Elementos, se distingue por que el procedimiento presenta una etapa de procedimiento del reciclaje de catalizador, en la que al menos una parte del catalizador presente en la mezcla de reacción es reciclada a la telomerización, y por que en la etapa del reciclaje de catalizador, a través de una fuente de hidrógeno, se añade hidrógeno a la mezcla del proceso presente en el reciclaje de catalizador. El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la telomerización de olefinas no cíclicas que se presentan en una mezcla de partida que presenta compuestos acetilénicamente insaturados.

El procedimiento de telomerización de acuerdo con la invención presenta al menos dos etapas parciales, por una parte, la reacción de telomerización propiamente dicha y, por otra parte, la etapa del reciclaje de catalizador. Entre las dos etapas tiene lugar la separación, al menos parcial, del catalizador de la mezcla de reacción. Esta separación puede tener lugar, p. ej., mediante procedimientos conocidos tales como, por ejemplo, extracción, destilación o procedimientos de separación por membranas o mediante un evaporador de película descendente. Mediante la separación se separa de la mezcla de reacción preferiblemente al menos 95%, de manera particularmente preferida al menos 99% y de manera muy particularmente preferida al menos 99,9% del catalizador presente en la mezcla de reacción y se aporta al reciclaje del catalizador. Junto al sistema de catalizador, en la mezcla reciclada pueden estar presentes, además, disolvente eventualmente presente, telómeros de disolventes, eventualmente sal de imidazolio en exceso y base y producto no separado.

En la etapa del reciclaje de catalizador se aporta, a través de la fuente de hidrógeno, preferiblemente tal cantidad de hidrógeno que la relación molar de hidrógeno a compuestos acetilénicamente insaturados (alquinos) en la mezcla de partida es de al menos 1 a 1, preferiblemente de 1 a 1 hasta 2 a 1, de manera particularmente preferida de 1 a 1 hasta 1,5 a 1, y de manera muy particularmente preferida de 1 a 1 hasta 1,1 a 1. Rebasar claramente estos valores conduce a una pérdida creciente de las olefinas no cíclicas que presentan dobles enlaces conjugados tal como, p. ej., del 1,3-butadieno. La concentración de los Alquinos en la mezcla de sustancias de partida puede determinarse de forma continua o a intervalos regulares, p. ej. por cromatografía de gases.

En situaciones en las que en la mezcla de partida no están contenidos compuestos acetilénicamente insaturados, o los compuestos acetilénicamente insaturados están contenidos en una concentración no medible, pero la actividad del catalizador ha disminuido claramente en comparación con la actividad inicial, p. ej. en al menos un 50%, preferiblemente en al menos un 75%, puede ser ventajoso alimentar asimismo hidrógeno, a través de una fuente de hidrógeno, a la etapa del reciclaje de catalizador. En este caso, la relación molar de hidrógeno (H_2) aportado a través de la fuente de hidrógeno a metal catalizador es de al menos 1 a 2, preferiblemente de 1 a 1 hasta 2 a 1, de manera particularmente preferida de 1 a 1 hasta 1,5 a 1, y de manera muy particularmente preferida de 1 a 1 hasta 1,1 a 1. En este caso, la alimentación de la fuente de hidrógeno tiene lugar preferiblemente de manera no continua, sino que tiene lugar siempre sólo cuando la actividad del catalizador haya descendido por debajo del límite mencionado.

La adición de la fuente de hidrógeno al reciclaje de catalizador tiene la ventaja de que el producto, y también el precursor, fueron separados ampliamente del catalizador en una etapa previa y, por consiguiente, el hidrógeno añadido a través de la fuente de hidrógeno no hidrogena precursor o producto valioso para formar productos secundarios indeseados y, por consiguiente, no se reduce el rendimiento. Puede ser ventajoso añadir una fuente de hidrógeno tanto a la etapa parcial del reciclaje de catalizador y, adicionalmente, también a la etapa parcial de la reacción. Si la fuente de hidrógeno se añade también a la etapa parcial de la reacción, lo cual es particularmente ventajoso cuando la mezcla de sustancias de partida presenta Alquinos, entonces se aporta a la etapa de reacción, a través de la fuente de hidrógeno, preferiblemente tal cantidad de hidrógeno que la relación molar de hidrógeno a Alquino es de al menos 0,5 a 1, preferiblemente de 0,5 a 1 hasta 1,5 a 1, de manera particularmente preferida de 0,75 a 1 hasta 1 a 1 y de manera muy particularmente preferida de 0,9 a 1 hasta 1 a 1. Rebasar claramente estos valores conduce a una pérdida creciente de las olefinas no cíclicas que presentan dobles enlaces conjugados tal como, p. ej., del 1,3-butadieno. En particular, cuando en las dos etapas parciales de la reacción se añade una fuente de hidrógeno, la relación molar de la suma de las adiciones de las fuentes de hidrógeno a los Alquinos contenidos en la mezcla de sustancias de partida no debería ser, preferiblemente, mayor que 2 a 1, preferiblemente no mayor que 1,5 a 1, y de manera particularmente preferida no mayor que 1,1 a 1.

Como fuente de hidrógeno puede emplearse un gas que presente hidrógeno, en particular gas hidrógeno solo o en mezcla con gases inertes para la telomerización tales como, por ejemplo, nitrógeno, metano o gas o gases nobles, o al menos un compuesto que esté en condiciones de entregar hidrógeno tal como, por ejemplo, un compuesto elegido de hidrazina, ácido fórmico, formiatos o alcoholes. De manera particularmente preferida, como fuente de hidrógeno se emplea un gas que presenta hidrógeno o un alcohol tal como, p. ej., isobutanol, isopropanol o metanol. Se prefiere la adición de aquellos compuestos como fuentes de hidrógeno que en la etapa de telomerización ya se emplean como nucleófilo. Se prefiere particularmente la adición de un gas que presenta hidrógeno como fuentes de hidrógeno. De esta manera puede evitarse una impurificación del producto de reacción

con sustancias extrañas que no participarían en la reacción sin la adición de una fuente de hidrógeno.

Preferiblemente, la adición de la fuente de hidrógeno tiene lugar ya al comienzo del reciclaje de catalizador. La fuente de hidrógeno se alimenta al reciclaje del catalizador preferiblemente a través de un sistema de aparatos que es adecuado para distribuir de la forma más fina posible la fuente de hidrógeno. Preferiblemente, el hidrógeno o bien la fuente de hidrógeno está presente distribuido de la manera más homogéneamente posible en la mezcla del reciclaje de catalizador. Si la fuente de hidrógeno es un gas, entonces el sistema de aparatos puede ser, por ejemplo, una tobera de mezcla. Para una homogeneización particularmente buena del gas en la mezcla, puede ser ventajoso que la presión en el reciclaje del catalizador sea de al menos 2 MPa, preferiblemente de al menos 4 MPa. Si la fuente de hidrógeno se presenta en forma líquida, entonces se puede conseguir una distribución lo más fina posible, p. ej. mediante mezcladores estáticos.

Como materias primas pueden emplearse las olefinas no cíclicas puras con dobles enlaces conjugados, mezclas de diferentes olefinas de este tipo o mezclas de una o varias de las olefinas mencionadas con otros hidrocarburos. Preferiblemente como materia prima se emplea una mezcla de hidrocarburos que presenta una o varias olefinas, preferiblemente una olefina no cíclica con al menos dos dobles enlaces conjugados en mezcla con otros hidrocarburos.

Materias primas particularmente preferidas presentan, en calidad de olefinas no cíclicas con dobles enlaces conjugados, 1,3-butadieno y/o isopreno, en cada caso en forma de sustancia pura, mezcla de las sustancias puras o en mezcla de una o dos de las olefinas con otros hidrocarburos. De manera muy particularmente preferida, en calidad de materias primas se emplean mezclas que contienen en más del 90% en masa hidrocarburos C₄ y, preferiblemente, 1,3-butadieno.

Como materias primas para el procedimiento de acuerdo con la invención son particularmente preferidas corrientes de hidrocarburos ricas en 1,3-butadieno. En calidad de corriente de hidrocarburo puede emplearse, en particular, una fracción de hidrocarburos C₄. Las corrientes de hidrocarburos pueden ser, p. ej., mezclas de 1,3-butadieno con otros hidrocarburos C₄ y C₃ o C₅. Mezclas de este tipo resultan, por ejemplo, en procesos de craqueo para la producción de etileno y propileno en los que se hacen reaccionar gases de la refinería, nafta, gasóleo, GLP (gas licuado del petróleo), LGN (líquido del gas natural), etc. Las fracciones de C₄ que resultan en los procesos como producto secundario pueden contener, junto a 1,3-butadieno, mono-olefinas (1-butenos, cis-but-2-eno, trans-but-2-eno, isobutenos), hidrocarburos saturados (n-butano, isobutano), compuestos acetilénicamente insaturados (etilacetileno (butino), vinilacetileno (butenino), metilacetileno (propino)) así como compuestos alénicamente insaturados (principalmente 1,2-butadieno). Además, estas fracciones pueden contener pequeñas cantidades de hidrocarburos C₃ y C₅. La composición de las fracciones C₄ depende de los respectivos procedimientos de craqueo, de los parámetros de funcionamiento y de la materia prima. Las concentraciones de los distintos componentes se encuentran, en el caso de craqueadores a vapor, típicamente en los siguientes intervalos:

Componente	% en masa
1,3-butadieno	25 - 70
1-butenos	9 - 25
2-butenos	4 - 20
isobutenos	10 - 35
n-butano	0,5 - 8
isobutano	0,5 - 6
Σ compuestos acetilénicos	0,05 - 4
1,2-butadieno	0,05 - 2

En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente mezclas de hidrocarburos con un contenido en 1,3-butadieno mayor que 35% en masa.

Los hidrocarburos empleados como materia prima pueden presentar, a menudo, trazas de compuestos oxigenados, nitrogenados, de azufre, halogenados, en particular compuestos clorados y de metales pesados, que pudieran ser perturbadores en el procedimiento de acuerdo con la invención. Por lo tanto, es conveniente separar primeramente estas sustancias. Compuestos perturbadores pueden ser, p. ej., dióxido de carbono o compuestos de carbonilo tales como, p. ej., acetona o acetaldehído.

La separación de estas impurezas puede tener lugar, p. ej., mediante lavado, en particular con agua o disoluciones acuosas, o a través de adsorbedores.

Mediante un lavado con agua pueden separarse de la mezcla de hidrocarburos, en su totalidad o en parte, componentes hidrófilos tales como, por ejemplo, componentes nitrogenados. Ejemplos de componentes nitrogenados son acetonitrilo o N-metilpirrolidona (NMP). También compuestos oxigenados pueden separarse en parte a través de un lavado con agua. El lavado con agua puede llevarse a cabo directamente con agua o bien con disoluciones acuosas que pueden presentar, p. ej., sales tales como, p. ej., NaHSO_3 (documentos US 3.682.779, US 3.308.201, US 4.125.568, US 3.336.414 o US 5.122.236).

Puede ser ventajoso que la mezcla de hidrocarburos atraviese, después del lavado con agua, una etapa de secado. El secado puede llevarse a cabo según los procedimientos conocidos por el estado de la técnica. En el caso de la presencia de agua disuelta, el secado puede llevarse a cabo, p. ej., utilizando un tamiz molecular como agente de secado o mediante destilación azeótropa. El agua libre puede separarse mediante separación de fases, p. ej. con un coalescedor.

Pueden emplearse adsorbedores con el fin de separar impurezas en la gama de trazas. Esto puede ser particularmente ventajoso, debido a que en la etapa de telomerización pasan a emplearse catalizadores de metales nobles que reaccionan con una clara disminución de la actividad, ya con la presencia de trazas de impurezas. A menudo, se separan compuestos nitrogenados o de azufre a través de adsorbedores antepuestos. Ejemplos de agentes de adsorción empleables son óxidos de aluminio, tamices moleculares, zeolitas, carbón activo o tierras arcillosas impregnadas con metales (p. ej. documentos US 4.571.445 o WO 02/53685). Los agentes de adsorción son comercializados por diferentes firmas, por ejemplo por la firma Alcoa bajo el nombre Selexsorb®, de UOP o de Axens, p. ej., con las series de producto SAS, MS, AA, TG, TGS o CMG.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente posible emplear mezclas de materias primas que, entre otros, también contienen compuestos alénicamente insaturados y/o con una proporción mayor o igual a 50 ppm en masa (wppm) preferiblemente mayor o igual 100 ppm en masa. En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse preferiblemente mezclas con contenido en olefinas no cíclicas que presentan dobles enlaces conjugados, que presentan hasta 5% en masa, preferiblemente hasta 3% en masa, de manera particularmente preferida hasta 1% en masa de alquinos o compuestos acetilénicamente insaturados. Mediante la capacidad de uso de mezclas de materias primas que todavía presentan pequeñas cantidades residuales de compuestos acetilénicamente insaturados, es posible utilizar directamente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la telomerización, en calidad de materias primas, numerosas mezclas de hidrocarburos que resultan técnicamente, en particular mezclas de hidrocarburos C_4 o C_5 . En el supuesto de que estuviera presente una proporción claramente mayor de compuestos acetilénicamente insaturados en una posible mezcla de materias primas, entonces puede ser ventajoso separar de esta mezcla, al menos una parte de los compuestos acetilénicamente insaturados (alquinos) presentes antes del empleo en la telomerización, p. ej. mediante hidrogenación selectiva o extracción, de modo que entonces pueda emplearse una mezcla como mezcla de materias primas que presente 0 a 5% en masa, preferiblemente de 50 wppm a 3% en masa, de manera particularmente preferida, de 100 wppm a 1% en masa de compuestos acetilénicamente insaturados. Procedimientos para la extracción o hidrogenación selectiva pueden tomarse del estado conocido de la técnica.

La separación de los compuestos acetilénicos mediante extracción es conocida desde hace tiempo y es, como etapa de tratamiento, un componente integral de la mayoría de las instalaciones que obtienen 1,3-butadieno a partir de craqueo C_4 . Un procedimiento para la separación extractiva de compuestos acetilénicamente insaturados a partir de craqueo C_4 se describe, por ejemplo, en *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie Tomo 34, cuaderno 8, agosto de 1981, páginas 343-346*. En este procedimiento, en una primera etapa se separan de las mono-olefinas e hidrocarburos saturados, mediante destilación extractiva con NMP con contenido en agua, los hidrocarburos varias veces insaturados así como los compuestos acetilénicamente insaturados. A partir del extracto de NMP se separan por destilación los hidrocarburos insaturados. A partir del destilado de hidrocarburos se separan, mediante una segunda destilación extractiva con NMP con contenido en agua, los compuestos acetilénicamente insaturados con 4 átomos de C. En el tratamiento de craqueo C_4 se separa, mediante dos destilaciones adicionales, 1,3-butadieno puro, resultando como producto secundario metilacetileno y 1,2-butadieno. En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento en varias etapas descrito en esta memoria se puede llevar a cabo como tratamiento previo para la mezcla de materias primas, pudiéndose renunciar a la separación destilativa del 1,2-butadieno.

Opcionalmente, la separación de compuestos acetilénicos a partir de una corriente con contenido en 1,3-butadieno puede tener lugar utilizando uno o varios líquidos iónicos, p. ej. en calidad de agentes de extracción.

Las corrientes de hidrocarburos obtenidas mediante extracción, que preferiblemente contienen menos de 5% en masa de compuestos acetilénicos, pueden emplearse de manera particularmente preferida directamente como materia prima en el procedimiento de acuerdo con la invención.

La separación parcial de los compuestos acetilénicamente insaturados a partir de la corriente de hidrocarburos a emplear mediante hidrogenación selectiva de los compuestos acetilénicamente insaturados en presencia de dienos y mono-olefinas puede llevarse a cabo, p. ej., en catalizadores con contenido en cobre o con contenido en paladio o mixtos.

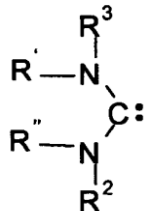
- 5 En el caso de que estén presentes compuestos acetilénicamente insaturados, las materias primas empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular en el caso de utilizar mezclas de hidrocarburos C₄ que presentan 1,3-butadieno, contienen los compuestos acetilénicamente insaturados, alquinos que se seleccionan preferiblemente de vinilacetileno y/o 1-butino.

- 10 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse todos los catalizadores adecuados para la telomerización. En calidad de catalizador para la telomerización se emplean preferiblemente complejos metálicos, en particular complejos de metales-carbenos, de los metales paladio (Pd), hierro (Fe), rutenio (Ru), osmio (Os), cobalto (Co), rodio (Rh), iridio (Ir), níquel (Ni) o platino (Pt). En calidad de ligandos pueden emplearse, p. ej., ligandos de fósforo tales como, p. ej., fosfinas, fosfininas, fosfinitos, fosfonitos o fosfitos tales como, p. ej., trifenilfosfinas o ligandos de carbeno, pudiendo ser también ventajoso utilizar diferentes ligandos al mismo tiempo.

- 15 Preferiblemente, se utilizan compuestos de paladio, en particular complejos de paladio-carbeno en calidad de catalizadores en la etapa de telomerización. Los ligandos en los complejos metálicos empleados como catalizador son, de manera particularmente preferida, compuestos de fósforo trivalentes o carbenos.

- 20 De manera particularmente preferida se utilizan complejos metálicos en calidad de catalizador que en calidad de ligando presentan al menos un carbeno estabilizado mediante heteroátomos. Ejemplos de ligandos de este tipo se describen, entre otros, en los documentos DE 101 28 144, DE 101 49 348, DE 101 48 722, DE 100 62 577, EP 1 308 157 y WO 01/66248. Estos documentos y, en particular, los ligandos allí descritos, pertenecen al contenido de divulgación de la presente solicitud. Además de ello, el complejo activo puede presentar todavía otros ligandos. Los ligandos de carbeno pueden ser ligandos abiertos o ligandos cíclicos.

- 25 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea como catalizador de telomerización un complejo de paladio-carbeno que presenta un ligando de carbeno de la fórmula general (VIII)



VIII

- 30 con R², R'', R' y R³ iguales o diferentes hidrógeno o grupos hidrocarburo, en donde los grupos hidrocarburo pueden ser radicales iguales o diferentes, lineales, ramificados o cíclicos, seleccionados del grupo de radicales alquilo con 1 a 50 átomos de carbono, radicales alqueno con 2 a 50 átomos de carbono, radicales alquino con 2 a 50 átomos de carbono y radicales arilo con 6 a 30 átomos de carbono, en los que al menos un átomo de hidrógeno puede estar reemplazado por un grupo funcional y/o R² y R'' y/o R' y R³ son parte de un sistema cíclico, que es igual o distinto, que presenta un entramado de carbonos de 2 a 20 átomos de carbono y un átomo de nitrógeno conforme a la fórmula VIII, no contándose los átomos de carbono de R² y R'' y/o R' y R³ y en donde al menos un átomo de hidrógeno en el sistema cíclico puede estar reemplazado por un grupo funcional y/o al menos un átomo de carbono del sistema cíclico puede estar reemplazado por un heteroátomo seleccionado del grupo consistente en S, P, O y N,

y/o R² y/o R'' y/o R' y/o R³ están unidos con un ligando L a través de un puente a base de 1 a 20 átomos de carbono, no contándose los átomos de carbono de los radicales R², R'', R' y R³,

- 40 y L es otro ligando que representa un donante de dos electrones neutro, parte de un sistema cíclico y/o un ligando aniónico en donde los grupos funcionales pueden elegirse, p. ej., de los grupos: -CN, -COOH, -COO-alquilo-, -COO-arilo-, -OCO-alquilo-, -OCO-arilo-, -OCOO-alquilo-, -OCOO-arilo-, -CHO, -CO-alquilo-, -CO-arilo-, -O-alquilo-, -O-arilo-, -NH₂, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)₂-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)₂-, -F, -Cl, -Br-, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -ferrocenilo-, -SO₃H y -PO₃H₂, en donde los grupos alquilo pueden contener, p. ej., 1 a 24 y los grupos arilo, p. ej., 5 a 24 átomos de carbono. La preparación de ligandos de este tipo se puede deducir, p. ej., del documento DE 101 48 722.

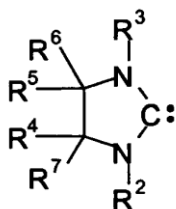
- 45 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea un complejo de paladio-carbeno en calidad de catalizador de telomerización, que presenta un ligando de carbeno de la fórmula general (VIII) con

R^2 ; R^3 : grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, iguales o diferentes, lineales, ramificados, sustituidos o no sustituidos, cíclicos o alicíclicos, o grupos arilo con 6 a 24 átomos de carbono sustituidos o no sustituidos, monocíclicos o policíclicos, o heterociclo con 4 a 24 átomos de carbono monocíclico o policíclico, sustituido o no sustituido, y al menos un heteroátomo del grupo N, O, S,

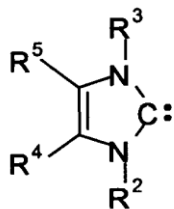
R' , R'' : iguales o diferentes

hidrógeno, alquilo, arilo, heteroarilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo-, -COO-arilo-, -OCO-alquilo, -OCO-arilo-, -OCOO-alquilo-, -OCOO-arilo-, -CHO, -CO-alquilo-, -CO-arilo-, -O-alquilo, -O-arilo-, -NH₂, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)₂-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)₂-, -F, -Cl, -Br-, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -ferrocenilo, -SO₃H, -PO₃H₂, en donde los grupos alquilo contienen 1 - 24 y los grupos arilo y heteroarilo 5 a 24 átomos de carbono, y los radicales R' y R'' pueden ser también parte de un anillo puente alifático o aromático.

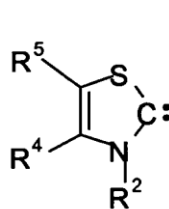
De manera muy particularmente preferida, se emplean ligandos de carbeno que presentan un anillo de 5 miembros. Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención los ligandos empleados, que presentan un anillo de 5 miembros, son aquellos, p. ej., de las fórmulas IX, X, XI y XII



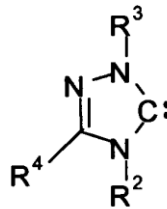
IX



X



XI



XII

con R^2 ; R^3 : iguales o diferentes

grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, lineales, ramificados, sustituidos o no sustituidos, cíclicos o alicíclicos, o grupos arilo con 6 a 24 átomos de carbono sustituidos o no sustituidos, monocíclicos o policíclicos, o heterociclo con 4 a 24 átomos de carbono monocíclico o policíclico, sustituido o no sustituido, y al menos un heteroátomo del grupo N, O, S,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 : iguales o diferentes

hidrógeno, alquilo, arilo, heteroarilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo-, -COO-arilo-, -OCO-alquilo, -OCO-arilo-, -OCOO-alquilo-, -OCOO-arilo-, -CHO, -CO-alquilo-, -CO-arilo-, -O-alquilo, -O-arilo-, -NH₂, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)₂-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)₂-, -F, -Cl, -Br-, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -ferrocenilo, -SO₃H, -PO₃H₂, en donde los grupos alquilo contienen 1 - 24 y los grupos arilo y heteroarilo 5 a 24 átomos de carbono, y los radicales R^4 , R^5 , R^6 y R^7 pueden ser también parte de un anillo puente alifático o aromático.

Ejemplos de ligandos de carbeno que corresponden a las fórmulas generales IX y X, y complejos que contienen a ligandos de este tipo se han descrito ya en la bibliografía científica (W. A. Hermann, C. Köcher, *Angew. Chem* 1997, 109, 2257, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2162; V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A. Hermann, *J. Organomet. Chem.* 2000, 595, 186; documento DE 44 47 066).

Los radicales R^2 y R^3 pueden representar, en particular, un anillo monocíclico o policíclico que contiene al menos un heteroátomo elegido de los elementos nitrógeno, oxígeno y azufre y que presenta eventualmente otros sustituyentes elegidos de los grupos -CN, -COOH, -COO-alquilo-, -COO-arilo-, -OCO-alquilo, -OCO-arilo-, -OCOO-alquilo-, -OCOO-arilo-, -CHO, -CO-alquilo-, -CO-arilo-, -arilo-, -alquilo-, -O-alquilo-, -O-arilo-, -NH₂, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)₂-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)₂-, -F, -Cl, -Br-, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -ferrocenilo, -SO₃H, -PO₃H₂. Los grupos alquilo presentan 1 a 24 y los grupos arilo 5 a 24 átomos de carbono. En el caso de que se utilice Pd como metal de los Grupos 8 a 10 del Sistema Periódico, uno o los dos ligandos R^2 y R^3 presentan preferiblemente estos significados.

Los radicales R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y/o R^7 pueden ser en cada caso iguales o diferentes y presentan al menos un sustituyente del grupo -H, -CN, -COOH, -COO-alquilo-, -COO-arilo-, -OCO-alquilo, -OCO-arilo-, -OCOO-alquilo-, -OCOO-arilo-, -CHO, -CO-alquilo-, -CO-arilo-, -arilo-, -alquilo-, -alqueneilo-, -alilo-, -O-alquilo-, -O-arilo-, -NH₂, -

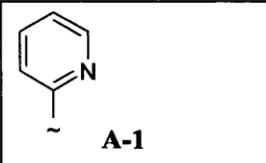
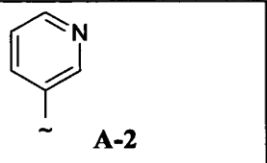
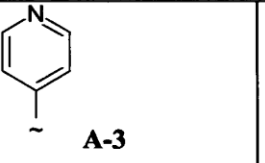
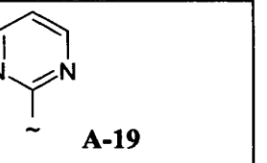
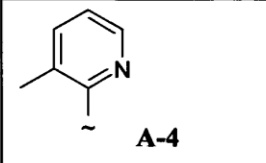
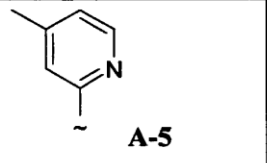
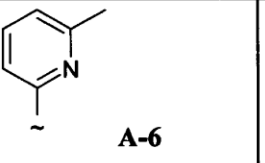
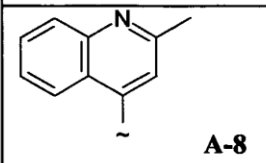
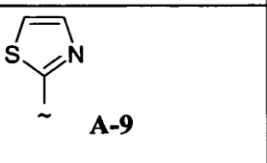
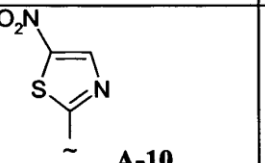
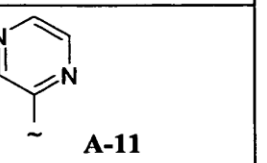
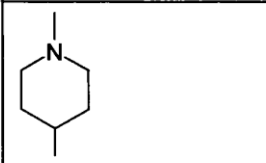
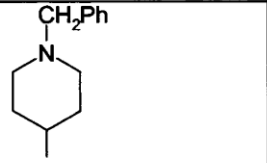
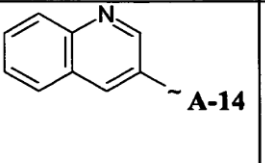
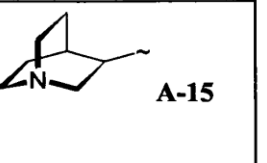
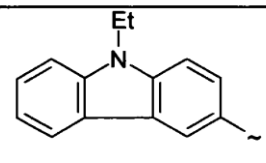
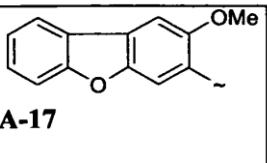
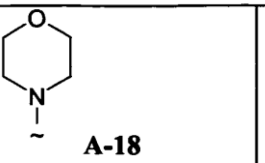
NH(alquilo), -N(alquilo)₂, -NH(arilo), -N(alquilo)₂, -F, -Cl, -Br-, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -ferrocenilo, -SO₃H, -PO₃H₂, en donde los grupos alquilo contienen 1 a 24, preferiblemente 1 a 20, los grupos alqueno 2 a 24, los grupos alilo 3 a 24 y los grupos arilo monocíclicos o policíclicos 5 a 24 átomos de carbono.

Los radicales R⁴ a R⁶ pueden estar enlazados covalentemente entre sí, p. ej., a través de grupos (CH₂) o (CH).

- 5 En el caso de sustituyentes con átomos de hidrógeno de carácter ácido, los protones pueden estar reemplazados por iones metálicos o de amonio.

- 10 Los radicales R² y R³ pueden ser de manera particularmente preferida radicales que se derivan de heteroalcanos, heteroalquenos y compuestos heteroaromáticos de cinco y seis miembros tales como 1,4-dioxano, morfolina, γ -pirano, piridina, pirimidina, pirazina, pirrol, furano, tiofeno, pirazol, imidazol, tiazol y oxazol. En la siguiente Tabla 1 se reproducen ejemplos concretos para radicales R² y R³ de este tipo. En ellos designa el ~ en cada caso el punto de enlace al heterociclo de cinco anillos o al compuesto conforme a la Fórmula VIII.

Tabla 1: Ejemplos de radicales posibles R² o R³

 A-1	 A-2	 A-3	 A-19
 A-4	 A-5	 A-6	 A-7
 A-8	 A-9	 A-10	 A-11
 A-12	 A-13	 A-14	 A-15
 A-16	 A-17	 A-18	

- 15 En el marco de esta invención, por ligandos de carbeno se entienden tanto carbenos libres que pueden funcionar como ligando como también carbenos coordinados a metales.

El metal catalizador, en particular el paladio utilizado como metal catalizador, a partir del cual se forma el catalizador activo bajo condiciones de reacción, puede incorporarse en el proceso de diferentes formas.

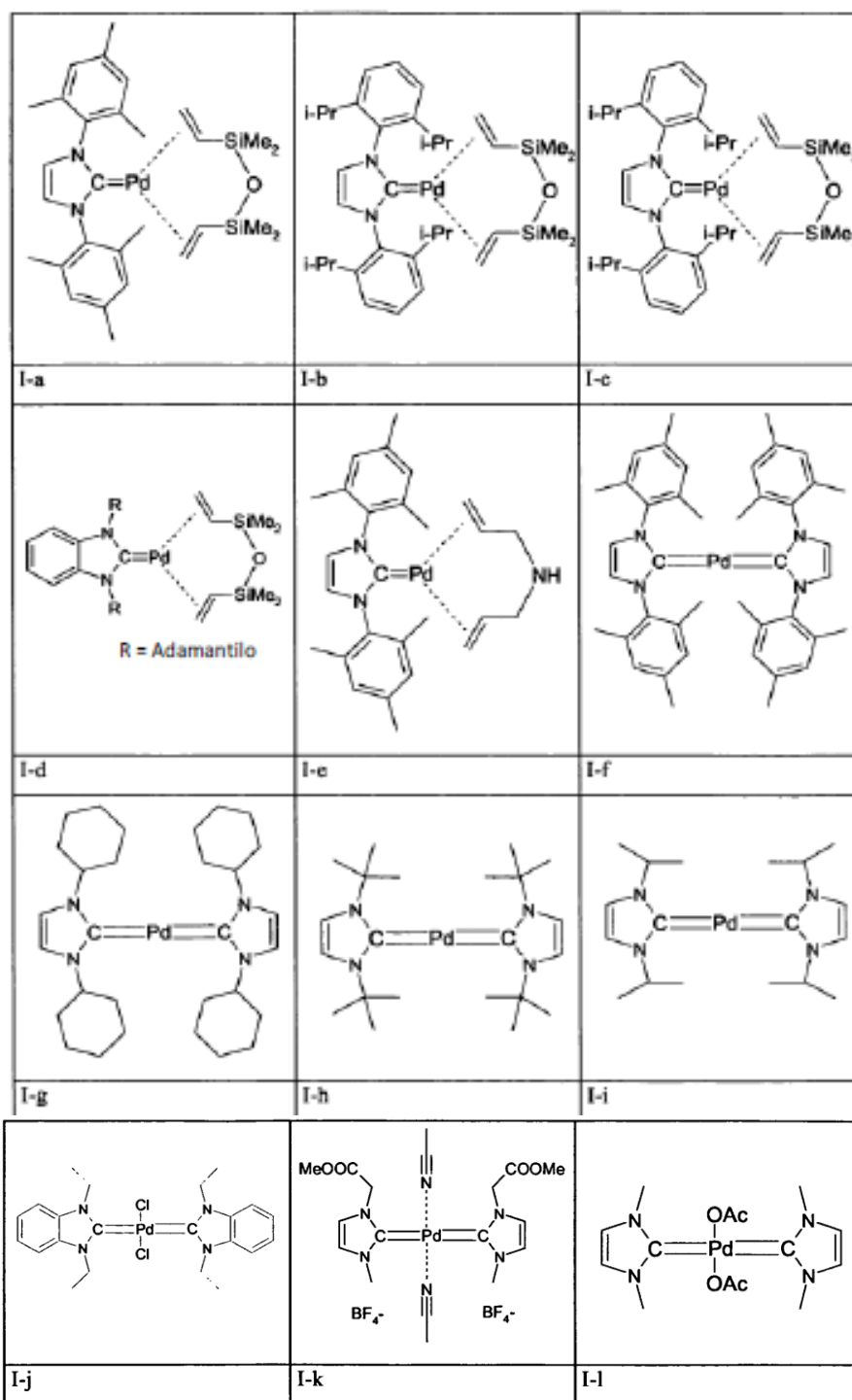
El metal (paladio) puede incorporarse en el proceso

- 20 a) en forma de un complejo de metal-carbeno (complejo de paladio-carbeno), en donde el metal (paladio) se presenta preferiblemente en las etapas de oxidación (II) o (0), o
- b) en forma de precursores de metales (precursores de paladio), a partir de los cuales se forman in situ los

catalizadores.

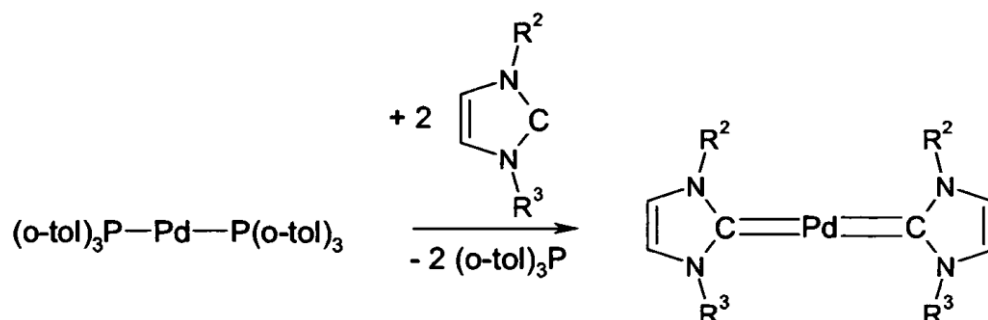
Con respecto a a)

Son ejemplos complejos de paladio(0)carbeno-olefina, complejos de paladio(0)dicarbeno y complejos de paladio(II)dicarbeno, complejos de paladio(0)carbeno-1,6-dieno. En calidad de 1,6-dieno pueden funcionar, por ejemplo, dialilamina, 1,1'-diviniltetrametildisiloxano, 2,7-octadieniléteres o 2,7-octadienilaminas. Otros ejemplos los representan las siguientes Fórmulas I-a a I-e.



Los complejos de carbeno del paladio pueden prepararse de las formas más diversas. Una vía sencilla es, por ejemplo, la reacción de adición de ligandos de carbeno o el intercambio de ligandos en complejos de paladio por

ligandos de carbeno. Así, por ejemplo, los complejos I-f a I-i pueden obtenerse mediante intercambio de los ligandos de fósforo del complejo bis(tri-o-tolilfosfina)paladio(0) (T. Weskamp, W.A. Hermann, *J. Organomet. Chem.* 2000, 595, 186).



5 I-f $R^2 = R^3 =$ mesitilo

I-g $R^2 = R^3 =$ c-hexilo

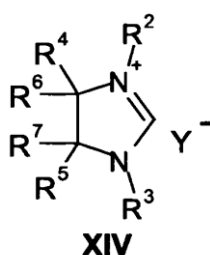
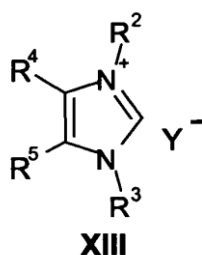
I-h $R^2 = R^3 =$ t-butilo

I-i $R^2 = R^3 =$ i-propilo

Con respecto a b)

- 10 En calidad de precursores de paladio pueden emplearse, por ejemplo: acetato de paladio(II), cloruro de paladio(II), bromuro de paladio(II), tetracloropaldato de litio, acetilacetato de paladio(II), complejos de paladio(0)-dibencilidenacetona, propionato de paladio(II), cloruro de paladio(II)-bisacetoneitrilo, dicloruro de paladio(II)-bistrifenilfosfano, cloruro de paladio(II)-bisbenzonitrilo, bis-(tri-o-tolilfosfina)paladio(0) y otros complejos de paladio(0) y paladio(II).
- 15 Los carbenos según las fórmulas generales IX y X pueden emplearse en forma de carbenos libres o en forma de complejos metálicos, o se pueden generar in situ a partir de precursores de carbeno.

En calidad de precursores de carbeno se adecuan, por ejemplo, sales de los carbenos conformes a las fórmulas generales XIII y XIV,



- 20 en donde $R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ tienen el mismo significado que en las fórmulas IX y X, e Y representa un grupo aniónico cargado una vez o, de forma correspondientemente proporcionada a la estequiometría, representa un grupo aniónico cargado varias veces.

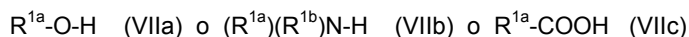
Ejemplos de Y son haluros, hidrógeno-sulfato, sulfato, alquilsulfatos, arilsulfatos, boratos, hidrógeno-carbonato, carbonato, alquilcarboxilatos, arilcarboxilatos.

- 25 A partir de las sales de los carbenos pueden liberarse los correspondientes carbenos, por ejemplo mediante reacción con una base.

La concentración del catalizador, formalmente indicada en ppm (masa) en el metal paladio, referido a la masa total, asciende en el procedimiento de acuerdo con la invención preferiblemente a 0,01 ppm a 1000 ppm, preferiblemente a 0,5 a 100 ppm, de manera particularmente preferida a 1 a 50 ppm. La relación [mol/mol] de ligando, preferiblemente carbeno a metal, preferiblemente de carbeno a Pd, asciende en la mezcla de reacción preferiblemente a 0,01:1 a 250:1, preferiblemente a 1:1 a 100:1, de manera particularmente preferida a 1:1 a 50:1. Junto a los ligandos de carbeno pueden presentarse en la mezcla de reacción además otros ligandos, por ejemplo ligandos de fósforo tales como, p. ej., trifenilfosfina.

- 30

En calidad de nucleófilo (VII) se emplean preferiblemente compuestos de las fórmulas generales



en donde R^{1a} y R^{1b} , independientemente uno de otro, se seleccionan de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{22} lineal, ramificado o cíclico, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo C_5 a C_{18} o un grupo $-CO$ -alquilo- (C_1-C_8) , o un grupo $-CO$ -arilo- (C_5-C_{10}) , en donde estos grupos pueden contener sustituyentes elegidos del grupo $-CN$, $-COOH$, $-COO$ -alquilo- (C_1-C_8) , $-CO$ -alquilo- (C_1-C_8) , $-arilo-(C_5-C_{10})$, $-COO$ -arilo- (C_6-C_{10}) , $-CO$ -arilo- (C_6-C_{10}) , $-O$ -alquilo- (C_1-C_8) , $-O$ - CO -alquilo- (C_1-C_8) , $-N$ -alquilo $_2$ - (C_1-C_8) , $-CHO$, $-SO_3H$, $-NH_2$, $-F$, $-Cl$, $-OH$, $-CF_3$, $-NO_2$, y en donde los radicales

R^{1a} y R^{1b} pueden estar enlazados entre si a través de enlaces covalentes. Preferiblemente, en calidad de nucleófilos se emplean compuestos en los que los radicales R^{1a} y, eventualmente R^{1b} son hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, octenilo, octadienilo, isononilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, fenilo, m-, o- o p-metilfenilo, naftilo, 2,4-di-terc-butilfenilo, 2,6-di-terc-butilmetilfenilo, hidrogenocarbonilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo o fenilcarbonilo.

De manera particularmente preferida, en calidad de nucleófilos (VII) se emplean agua, alcoholes, fenoles, polioles, ácidos carboxílicos, amoníaco y/o aminas primarias o secundarias. Especialmente, se trata de:

- agua, amoníaco,
- monoalcoholes y fenoles tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, alcohol alílico, n-butanol, i-butanol, octanol, 2-etilhexanol, isononanol, alcohol bencílico, ciclohexanol, ciclopentanol o 2,7-octadien-1-ol, fenol,
- dialcoholes tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol y 1,3-butanodiol,
- compuestos hidroxilados tales como, por ejemplo, éster del ácido α -hidroxiacético,
- aminas primarias tales como, por ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, 2,7-octadienilamina, dodecilamina, etilendiamina o hexametildiamina,
- aminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, n-metilanilina, bis(2,7-octadienil)amina, dicitclohexilamina, metilciclohexilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina, piperazina o hexametilendiamina o
- ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido isobutanoico, ácido benzoico, ácido 1,2-bencenodicarboxílico (ácido ftálico).

De manera muy particularmente preferida, en calidad de nucleófilos (VII) se emplean, en la etapa de telomerización, metanol, etanol, 2-etilhexanol, octanol, octenol, octadienol, isopropanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol, isononanol, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butanoico, ácido iso-butanoico, ácido benzoico, ácido ftálico, fenol, dimetilamina, dietilamina, amoníaco y/o agua. Ventajosamente, en calidad de nucleófilos se emplea metanol.

Nucleófilos que pueden ser obtenidos por si mismos a través de una reacción

de telomerización se pueden emplear directamente o bien formarse in situ. Así, por ejemplo, 2,7-octadien-1-ol se forma in situ a partir de agua y butadieno en presencia del catalizador de telomerización, 2,7-octadienilamino, a partir de amoníaco y 1,3-butadieno, etc.

Para la relación de nucleófilo a la olefina de partida con al menos dos dobles enlaces conjugados en la reacción de telomerización se ha de tener en cuenta el número de átomos de hidrógeno activos en el telógeno. Así, por ejemplo, metanol tiene un átomo de hidrógeno activo, etilenglicol tiene dos, amina tiene dos, etc.

Por cada mol de átomo de hidrógeno activo del nucleófilo, que puede reaccionar con la olefina de partida, se emplean preferiblemente 0,001 mol a 10 mol de olefina de partida en la reacción de telomerización. En el caso de llevar a cabo la reacción con una fase líquida, se prefiere particularmente una relación de 0,1 moles a 2 moles de olefina de partida por cada mol de hidrógeno activo.

Puede ser ventajoso llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de un disolvente. En calidad de disolventes para la reacción de telomerización puede emplearse el nucleófilo empleado, en el caso de que se presente en forma de líquido en las condiciones de reacción, y/o disolventes orgánicos inertes. Se prefiere la adición de disolventes en el caso de emplear nucleófilos que se presentan en forma de sólidos en las condiciones de reacción, o en el caso de productos que precipitarían en forma de sólidos bajo las condiciones de

reacción. Disolventes adecuados son, entre otros, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como, por ejemplo, alcanos C_3 - C_{20} , mezclas de alcanos (C_3 - C_{20}) inferiores, ciclohexano, ciclo-octano, etilciclohexano, alquenos y polienos, vinilciclohexeno, 1,3,7-octatrieno, los hidrocarburos C_4 procedentes de fracciones de craqueo C_4 , benceno, tolueno y xileno; disolventes polares tales como, por ejemplo, alcoholes terciarios y secundarios, amidas tales como, por ejemplo, acetamida, dimetilacetamida y dimetilformamida, nitrilos tales como, por ejemplo, acetonitrilo y benzonitrilo, cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metilisobutilcetona y dietilcetona; ésteres de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, éster etílico del ácido acético, éteres tales como, por ejemplo, dipropiléter, dietiléter, dimetiléter, metiloxiléter, metil-butilo terciario-éter, etil-butilo terciario-éter, 3-metoxioctano, dioxano, tetrahidrofurano, anisol, alquil- y aril-éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y polipropilenglicol, y otros disolventes polares tales como, por ejemplo, sulfolano, dimetilsulfóxido, carbonato de etileno, carbonato de propileno y agua. En calidad de disolventes pueden emplearse también líquidos iónicos, por ejemplo sales de imidazolio o piridinio. Los disolventes pueden emplearse solos o en forma de mezclas de diferentes disolventes.

La temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de telomerización se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 180°C, preferiblemente en el intervalo de 30 a 120°C y, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 40 a 100°C. La presión de reacción asciende preferiblemente a 1 hasta 300 bar, preferiblemente a 1 hasta 120 bar, de manera particularmente preferida a 1 hasta 64 bar y, de manera muy particularmente preferida, a 1 hasta 20 bar.

A menudo es ventajoso llevar a cabo la reacción de telomerización en presencia de bases. Se prefieren componentes de carácter básico con un valor pK_b menor que 7, en particular compuestos seleccionados del grupo de las aminas, alcoholatos, fenolatos, sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos.

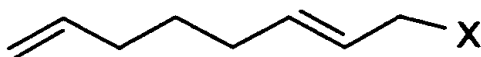
En calidad de componente de carácter básico son adecuadas, por ejemplo, aminas tales como trialkilaminas, que pueden ser alicíclicas y/o de cadena abierta, amidas, sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos de ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos tales como acetatos, propionatos, benzoatos o correspondientes carbonatos, hidrógeno-carbonatos, alcoholatos de elementos alcalinos y/o alcalinotérreos, fosfatos, hidrógeno-fosfatos y/o hidróxidos, preferiblemente de litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, cesio, compuestos de amonio y fosfonio. Se prefieren como aditivo hidróxidos de los elementos alcalinos y alcalinotérreos y sales de metales del nucleófilo según las formulas generales III, IV o V.

Preferiblemente, del componente de carácter básico se emplean de 0,01% en moles a 10% en moles (referido a la olefina de partida), preferiblemente de 0,1% en moles a 5% en moles y, de manera muy particularmente preferida, de 0,2% en moles a 1% en moles.

La telomerización puede realizarse de forma continua o discontinua y no está limitada al empleo de determinados tipos de reactores. Ejemplos de reactores en los que se puede llevar a cabo la reacción son reactor de caldera con agitador, cascada de caldera con agitador, tubo de flujo y reactor de bucle. También son posibles combinaciones de diferentes reactores, por ejemplo un reactor de caldera con agitador con un tubo de flujo conectado a continuación.

La telomerización puede llevarse a cabo, con el fin de obtener un elevado rendimiento de espacio-tiempo, preferiblemente no hasta la conversión completa de la olefina empleada. Esto es particularmente válido cuando la olefina empleada es 1,3-butadieno. En este caso, se prefiere limitar la conversión a como máximo 95%, de manera particularmente preferida a 88%.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse, en particular, para la preparación de un compuesto conforme a la fórmula II



II

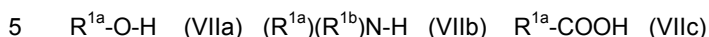
en la que X es un radical OR^{1a} o $NR^{1a}R^{1b}$, en donde R^{1a} y R^{1b} , independientemente uno de otro, se seleccionan de hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{22} lineal, ramificado o cíclico, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo C_5 a C_{18} o un grupo

$-CO$ -alquilo- (C_1-C_8) , o un grupo $-CO$ -arilo- (C_5-C_{10}) , en donde estos grupos pueden contener sustituyentes elegidos del grupo $-CN$ -, $-COOH$ -, $-COO$ -alquilo- (C_1-C_8) , $-CO$ -alquilo- (C_1-C_8) , -arilo- (C_5-C_{10}) , $-COO$ -arilo- (C_6-C_{10}) , $-CO$ -arilo- (C_6-C_{10}) , $-O$ -alquilo- (C_1-C_8) , $-O-CO$ -alquilo- (C_1-C_8) , $-N$ -alquilo $_2$ - (C_1-C_8) , $-CHO$, $-SO_3H$, $-NH_2$, $-F$, $-Cl$, $-OH$, $-CF_3$, $-NO_2$, y en donde los radicales R^{1a} y R^{1b} pueden estar enlazados entre sí a través de enlaces covalentes, a partir de una corriente de hidrocarburos con contenido en 1,3-butadieno.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse en particular compuestos de la fórmula IIIa o IIIb



mediante reacción de 1,3-butadieno con un nucleófilo (VII) conforme a las fórmulas VIIa, VIIb o VIIc



en donde R^{1a} y R^{1b} tienen el significado arriba mencionado.

De manera particularmente preferida, con el procedimiento de acuerdo con la invención se preparan compuestos de la fórmula II, en los que el X representa OR^{1a} o $NR^{1a}R^{1b}$, con

10 R^{1a} igual a H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, octenilo, octadienilo, isononilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, fenilo, m-, o- o p-metilfenilo, naftilo, 2,4-di-terc-butilfenilo, 2,6-di-terc-butilmetilfenilo, hidrogenocarbonilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo o fenilcarbonilo y/o

15 R^{1b} igual a H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, n-butilo, sec-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, octenilo, octadienilo, isononilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, fenilo, m-, o- o p-metilfenilo, naftilo, 2,4-di-terc-butilfenilo, 2,6-di-terc-butilmetilfenilo, hidrogenocarbonilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo o fenilcarbonilo. De manera muy particularmente preferida, con el procedimiento de acuerdo con la invención se prepara un compuesto conforme a la Fórmula IIIa con R^{1a} = hidrógeno, metilo, etilo, fenilo o metilcarbonilo. Los compuestos de las fórmulas IIIa y IIIb pueden presentarse tanto en la forma cis como también en la forma trans.

20 El material descargado de la etapa de reacción de la telomerización puede presentar o componerse, p. ej., principalmente del producto de telomerización, productos secundarios, "hidrocarburos inertes", cantidades residuales de olefina empleada como materia prima, cantidades residuales de nucleófilo y sistema de catalizador (metal catalizador, ligandos y eventualmente bases, etc.) o sus metabolitos y, eventualmente, disolventes añadidos. La separación del material descargado a partir de la etapa de reacción de la telomerización puede tener lugar de forma muy general según procedimientos técnicos conocidos, en particular mediante procedimiento térmicos de separación tales como, por ejemplo, destilación o extracción. Por ejemplo, puede tener lugar una separación

25 destilativa en las siguientes fracciones:

- una fracción C_4 que contiene n-butano, isobutano, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, 1,2-butadieno y, eventualmente, en su totalidad o en parte al nucleófilo,
- una fracción con el producto diana (derivado de 2,7-octadienilo),
- una fracción con el producto secundario y/o
- 30 - una fracción con el catalizador y
- eventualmente, una fracción con el nucleófilo y/o
- eventualmente una fracción con disolvente.

35 La fracción con el nucleófilo, la fracción con el disolvente, así como la fracción con el catalizador puede ser reciclada, en cada caso en su totalidad o en parte, conjuntamente o por separado, a la etapa de reacción, o puede ser aportada, con excepción de la fracción que presenta catalizador, a un tratamiento. Preferiblemente, las fracciones se devuelven a la etapa de reacción.

40 Sin embargo, la separación también se puede llevar a cabo de manera que sólo se obtengan dos fracciones. Una de las fracciones contiene en este caso la parte esencial del producto diana, y la segunda fracción contiene la parte esencial del catalizador empleado. La fracción que contiene catalizador se recicla de nuevo, en su totalidad o en parte, a la etapa de reacción.

La fracción de catalizador reciclada puede presentar, junto al sistema de catalizador, además disolvente eventualmente presente, telómeros del disolvente, eventualmente sal de imidazolio en exceso y base y producto no separado, así como estabilizadores eventualmente presentes para el 1,3-butadieno tal como, p. ej., terc.-butilpirocatequina.

45 El producto diana se utiliza como tal o sirve como precursor para otras sustancias. Por ejemplo, a partir del

producto diana 1-metoxioctadi-2,7-eno se puede preparar 1-octeno mediante hidrogenación de los dos dobles enlaces y subsiguiente separación del metanol. Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse por lo tanto mezclas que presentan 1-metoxioctadi-2,7-eno. Estas mezclas pueden utilizarse luego para la preparación de 1-octeno.

- 5 Si como nucleófilo en la telomerización se utiliza metanol o etanol, en el caso de utilizar corrientes de hidrocarburos C₄ como corriente de partida (1,3-butadieno en calidad de olefina de partida) resulta la opción de no separar al nucleófilo del producto de reacción. En su lugar, el material descargado de la hidrogenación del producto diana (p. ej. 1-metoxioctadi-2,7-eno) puede ser directamente aportado a una eterificación en la que el alcohol empleado como nucleófilo se hace reaccionar con el isobuteno con contenido en corriente de C₄ para dar metil-terc-butil-éter o etil-terc-butil-éter. También esta reacción tiene lugar según procedimientos conocidos en la técnica, la mayoría de las veces bajo catálisis de intercambiadores de iones. Para una conversión completa del isobuteno debe añadirse eventualmente alcohol adicional.

La invención se explica más detalladamente con ayuda de la Figura Fig. 1, sin que la invención deba estar limitada a la forma de realización representada en la Fig. 1. En la Fig. 1 se representa esquemáticamente una posible forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. El proceso global de la telomerización aquí representado presenta tres etapas parciales. Una etapa de reacción de la telomerización (Telo), una etapa de separación (A) y una etapa de reciclaje del catalizador (KR). En la etapa de reacción (Telo) se conduce una corriente de educto conjuntamente con la corriente de reciclaje del catalizador (KR) y, eventualmente, una fuente de hidrógeno (WQ1). La mezcla de reacción obtenida como producto de reacción (P1) se conduce en la siguiente etapa parcial (A), separando el catalizador y, eventualmente, un disolvente de los componentes restantes de la mezcla de reacción. La mezcla de productos (P2) liberada de catalizador puede aportarse a un tratamiento ulterior. El catalizador separado se aporta de nuevo a la corriente de educto a través del reciclaje del catalizador (KR). En el reciclaje del catalizador se añade al sistema de catalizador una fuente de hidrógeno (WQ2). En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede aportarse a la telomerización, en una o varias etapas parciales del proceso global, una fuente de hidrógeno sólo a través de WQ2 o también a través de WQ1 y WQ2. Se sobreentiende que en la realización del procedimiento puedan o deban estar presentes eventualmente otros dispositivos tales como, p. ej., bombas y válvulas, etc., o posibilidades, p. ej. para la expulsión de una parte del catalizador consumido y/o para la adición de catalizador de reciente aportación, pero que en el esquema conforme a la Fig. 1 no están representados.

- 30 Los siguientes ejemplos han de explicar más detalladamente la invención, sin limitar su alcance de protección que resulta de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1: Telomerización sin presencia de alquinos

En un tubo Schlenk de 100 ml se disolvieron, bajo gas protector, 55,9 mg (0,18 mmol) de acetilacetato de paladio y 0,390 g (0,75 mmol) de o-cresolato de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio-o-cresol en 51,2 g (1,59 mol) de metanol. En un autoclave de 3 litros de la firma Büchi se disolvieron 6,72 g (0,06 mol) de o-cresol – calentado hasta 40°C en un baño de agua – y 3,47 g (0,06 mol) de metanolato de sodio en 115 g (3,59 mol) de metanol y en 100 g (0,52 mol) de tripropilenglicol. A continuación, con ayuda de un bote de gas a presión se introdujeron a presión 536 g de una mezcla de hidrocarburos C₄ en el autoclave (determinación cuantitativa mediante la pérdida de masa en el frasco de reserva de C₄). El autoclave se calentó bajo agitación hasta la temperatura de reacción (80°C), la solución con contenido en paladio se añadió de una vez al contenido del autoclave y la reacción se vigiló con ayuda de un cromatógrafo de gases en línea. La duración de la reacción ascendió a 14 h. Como mezcla de hidrocarburos se empleó una mezcla de hidrocarburos C₄ exenta de alquinos con 42,61% en masa de 1,3-butadieno, 1,77% en masa de i-butano, 7,05% en masa de n-butano, 5,14% en masa de trans-buteno, 15,05% en masa de 1-buteno, 24,80% en masa de i-buteno, 3,58% en masa de cis-buteno (ningún alquino detectable).

Analítica por CG:

CG (1ª columna: DB-WAX/Al₂O₃, 2ª columna: DB-Wax/HP5MS; temperatura inicial: 50°C, temperatura máxima: 200°C, tiempo de inicio: 1 min, tiempo de equilibrio: 3 min; programa de temperatura: de 50°C con 15°C min⁻¹ hasta 200°C, tiempo de funcionamiento: 11 min; inyec.: 220°C, (flujo constante). Tiempo de retención [tR] (hidrocarburos C₄) = 2762 min, tR (metanol) = 3152 min, tR (1,7-octadieno) = 3866 min, tR (trans-1,6-octadieno) = 3958 min, tR (cis-1,6-octadieno) = 4030 min, tR (cis-1,3,7-octatrieno) = 4291 min, tR (trans-1,3,7-octatrieno) = 4292 min, tR (vinilciclohexeno) = 4448 min, tR (i-butano) = 4552 min, tR (n-butano) = 4822 min, tR (3-MODE) = 5523 min, tR (trans-buteno) = 6116 min, tR (1-buteno) = 6240 min, tR (i-buteno) = 6412 min, tR (cis-buteno) = 6616 min, tR (1-MODE) = 6650 min, tR (1,2-butadieno) = 6900 min, tR (1,3-butadieno) = 7526 min.

55 2,7-octadienil-1-metiléter (= 1-MODE)

1,7-octadien-3-metiléter (= 3-MODE).

Ejemplo 2 : Telomerización en presencia de 2273 ppm en masa de alquinos

(Ensayo Comparativo)

En un tubo Schlenk de 100 ml se disolvieron, bajo gas protector, 56,2 mg (0,18 mmol) de acetilacetato de paladio y 0,395 g (0,76 mmol) de o-cresolato de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio-o-cresol en 51,2 g (1,59 mol) de metanol. En un autoclave de 3 litros de la firma Büchi se disolvieron 6,80 g (0,062 mol) de o-cresol – calentado hasta 40°C en un baño de agua – y 3,80 g (0,07 mol) de metanolato de sodio en 115,1 g (3,59 mol) de metanol y en 101,1 g (0,52 mol) de tripropilenglicol. A continuación, con ayuda de un bote de gas a presión se introdujeron a presión 573 g de una mezcla de hidrocarburos C₄ en el autoclave (determinación cuantitativa mediante la pérdida de masa en el frasco de reserva de C₄). El autoclave se calentó bajo agitación hasta la temperatura de reacción (80°C), la disolución con contenido en paladio se añadió de una vez al contenido del autoclave y la reacción se vigiló con ayuda de un cromatógrafo de gases en línea. La duración de la reacción ascendió a 14 h.

Analítica por CG:

CG (1ª columna: DB-WAX/Al₂O₃, 2ª columna: DB-Wax/HP5MS; temperatura inicial: 50°C, temperatura máxima: 200°C, tiempo de inicio: 1 min, tiempo de equilibrio: 3 min; programa de temperatura: de 50°C con 15°C min⁻¹ hasta 200°C, tiempo de funcionamiento: 11 min; inyec.: 220°C, (flujo constante), tR (hidrocarburos C₄) = 2762 min, tR (metanol) = 3152 min, tR (1,7-octadieno) = 3866 min, tR (trans-1,6-octadieno) = 3958 min, tR (cis-1,6-octadieno) = 4030 min, tR (cis-1,3,7-octatrieno) = 4291 min, tR (trans-1,3,7-octatrieno) = 4292 min, tR (vinilciclohexeno) = 4448 min, tR (i-butano) = 4552 min, tR (n-butano) = 4822 min, tR (3-MODE) = 5523 min, tR (trans-buteno) = 6116 min, tR (1-buteno) = 6240 min, tR (i-buteno) = 6412 min, tR (cis-buteno) = 6616 min, tR (1-MODE) = 6650 min, tR (1,2-butadieno) = 6900 min, tR (1,3-butadieno) = 7526 min.

2,7-octadienil-1-metiléter (= 1-MODE)

1,7-octadien-3-metiléter (= 3-MODE).

En este ejemplo se empleó una mezcla de hidrocarburos C₄ con 45,39% en masa de 1,3-butadieno, 1,46% en masa de i-butano, 4,61% en masa de n-butano, 5,20% en masa de trans-buteno, 15,22% en masa de 1-buteno, 23,85% en masa de cis-buteno, 0,1866% en masa de vinilacetileno y 0,0407% en masa de 1-butino.

Ejemplo 3: Telomerización bajo adición de hidrógeno:

En un tubo Schlenk de 100 ml se disolvieron, bajo gas protector, 55 mg (0,181 mmol) de acetilacetato de paladio y 0,384 g (0,96 mmol) de o-cresolato de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio-o-cresol en 50,2 g (1,57 mol) de metanol. En un autoclave de 3 litros de la firma Büchi se disolvieron 6,98 g (0,064 mol) de o-cresol – calentado hasta 40°C en un baño de agua – y 3,95 g (0,070 mol) de metanolato de sodio en 115,2 g (3,59 mol) de metanol y en 100,7 g (0,52 mol) de tripropilenglicol. A continuación, con ayuda de un bote de gas a presión se introdujeron a presión 526 g de una mezcla de hidrocarburos C₄ en el autoclave (determinación cuantitativa mediante la pérdida de masa en el frasco de reserva de C₄).

Sin calentar la mezcla de reacción se comprimió en cada caso a 0,1 MPa de hidrógeno al cabo de 1 min, 3 h 2 min, 22 h 35 min, 25 h 10 min, 27 h 11 min, 29 h, 50 min y 49 h 10 min, y se midió la concentración de los alquinos en la muestra de C₄ gaseosa por medio de CG. El autoclave se calentó hasta la temperatura de reacción (80°C) después de 52 h 45 min bajo agitación. La duración de la reacción a 80°C ascendió a 8,5 h.

CG (1ª columna: DB-WAX/Al₂O₃, 2ª columna: DB-Wax/HP5MS; temperatura inicial: 50°C, temperatura máxima: 200°C, tiempo de inicio: 1 min, tiempo de equilibrio: 3 min; programa de temperatura: de 50°C con 15°C min⁻¹ hasta 200°C, tiempo de funcionamiento: 11 min; inyec.: 220°C, (flujo constante), tR (hidrocarburos C₄) = 2762 min, tR (metanol) = 3152 min, tR (1,7-octadieno) = 3866 min, tR (trans-1,6-octadieno) = 3958 min, tR (cis-1,6-octadieno) = 4030 min, tR (cis-1,3,7-octatrieno) = 4291 min, tR (trans-1,3,7-octatrieno) = 4292 min, tR (vinilciclohexeno) = 4448 min, tR (i-butano) = 4552 min, tR (n-butano) = 4822 min, tR (3-MODE) = 5523 min, tR (trans-buteno) = 6116 min, tR (1-buteno) = 6240 min, tR (i-buteno) = 6412 min, tR (cis-buteno) = 6616 min, tR (1-MODE) = 6650 min, tR (1,2-butadieno) = 6900 min, tR (1,3-butadieno) = 7526 min.

2,7-octadienil-1-metiléter (= 1-MODE)

1,7-octadien-3-metiléter (= 3-MODE).

En este ejemplo se empleó una mezcla de hidrocarburos C₄ con 43,48% en masa de 1,3-butadieno, 3,58% en masa de i-butano, 5,69% en masa de n-butano, 4,00% en masa de trans-buteno, 14,78% en masa de 1-buteno, 24,9 % en masa de i-buteno, 2,56% en masa de cis-buteno, y 0,005% en masa de propino, 0,6299% en masa de

vinilacetileno y 0,1058% en masa de 1-butino (7407 ppm en masa de alquinos).

Ejemplo 4: Telomerización bajo la adición de hidrógeno:

En un tubo Schlenk de 100 ml se disolvieron, bajo gas protector, 57,6 mg (0,189 mmol) de acetilacetato de paladio y 0,399 g (0,76 mmol) de o-cresolato de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio-o-cresol en 51,3 g (1,60 mol) de metanol. En un autoclave de 3 litros de la firma Büchi se disolvieron 6,90 g (0,064 mol) de o-cresol – calentado hasta 40°C en un baño de agua – y 3,80 g (0,070 mol) de metanolato de sodio en 115,1 g (3,59 mol) de metanol y en 102 g (0,53 mol) de tripropilenglicol. A continuación, con ayuda de un bote de gas a presión se introdujeron a presión 495 g de una mezcla de hidrocarburos C₄ en el autoclave (determinación cuantitativa mediante la pérdida de masa en el frasco de reserva de C₄). El autoclave se calentó bajo agitación hasta la temperatura de reacción (80°C) y la solución con contenido en paladio se añadió de una vez al contenido del autoclave. Seguidamente, se presionó a 1,4 MPa de hidrógeno. La reacción se vigiló con ayuda de un cromatógrafo de gases en línea. La duración de la reacción ascendió a 14 h.

CG (1ª columna: DB-WAX/Al₂O₃, 2ª columna: DB-Wax/HP5MS; temperatura inicial: 50°C, temperatura máxima: 200°C, tiempo de inicio: 1 min, tiempo de equilibrio: 3 min; programa de temperatura: de 50°C con 15°C min⁻¹ hasta 200°C, tiempo de funcionamiento: 11 min; inyec.: 220°C, (flujo constante), tR (hidrocarburos C₄) = 2762 min, tR (metanol) = 3152 min, tR (1,7-octadieno) = 3866 min, tR (trans-1,6-octadieno) = 3958 min, tR (cis-1,6-octadieno) = 4030 min, tR (cis-1,3,7-octatrieno) = 4291 min, tR (trans-1,3,7-octatrieno) = 4292 min, tR (vinilciclohexeno) = 4448 min, tR (i-butano) = 4552 min, tR (n-butano) = 4822 min, tR (3-MODE) = 5523 min, tR (trans-buteno) = 6116 min, tR (1-buteno) = 6240 min, tR (i-buteno) = 6412 min, tR (cis-buteno) = 6616 min, tR (1-MODE) = 6650 min, tR (1,2-butadieno) = 6900 min, tR (1,3-butadieno) = 7526 min.

2,7-octadienil-1-metiléter (= 1-MODE)

1,7-octadien-3-metiléter (= 3-MODE).

En este ejemplo se empleó una mezcla de hidrocarburos C₄ con 44,69% en masa de 1,3-butadieno, 2,56% en masa de i-butano, 4,82% en masa de n-butano, 3,96% en masa de trans-buteno, 15,50% en masa de 1-buteno, 24,68 % en masa de iso-buteno, 2,76% en masa de cis-buteno, y 0,0415% en masa de propino, 0,4609% en masa de vinilacetileno y 0,2328% en masa de 1-butino (7350 ppm en masa de alquinos).

Tabla 2: Resumen de los resultados de los Ejemplos 1 a 4

Ejemplo 1					Ejemplo 2					Ejemplo 3					Ejemplo 4				
Tiempo min	Conversión %	Sel. MODE%*	Rend. % MODE		Tiempo min	Conversión %	Sel. MODE %*	Rend. % MODE		Tiempo min	Conversión %	Sel. MODE	Rend. % MODE		Tiempo min	Conversión %	Sel. MODE %*	Rend. % MODE	
0	0,67	100	0,5		0	2,6	100	2,6		0	3,62	100	3,2		0	2,57	96,8	2,6	
140	65,22	96,53	62,0		140	1,53	90,48	1,4		140	84,07	96,59	75,3		140	37,45	96,42	26,0	
350	97,71	96,37	93,3		380	1,75	82,18	1,4		330	98,0	96,27	88,3		350	96,22	96,83	74,8	
710	99,33	95,89	94,4		800	2,18	72,13	1,6		510	98,64	95,82	89,1		770	99,06	95,76	76,1	

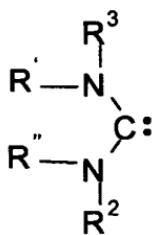
*Sel MODE = Selectividad MODE entre productos de C8

Rend. % MODE = mol MODE (de CG) por cada mol de butadieno en el educto * 2 * 100%

- Como se puede reconocer fácilmente por la comparación de los Ejemplos 1 y 2, la presencia de alquinos en la mezcla de hidrocarburos C_4 utilizada conduce a una inhibición del catalizador, de modo que no tiene lugar una telomerización bajo condiciones por lo demás idénticas. En el Ejemplo 3 se parte de una mezcla de hidrocarburos C_4 que presenta todavía una gran proporción de acetilenos. A la mezcla de reacción se añade regularmente hidrógeno. Al cabo de aprox. 37 horas se puede observar un lento inicio de la reacción, también a baja temperatura. Después de un subsiguiente aumento de la temperatura puede observarse una telomerización, a pesar de la presencia de alquinos, en la mezcla de hidrocarburos C_4 de partida. Mediante la adición de acuerdo con la invención de una fuente de hidrógeno a la mezcla de reacción, se pudo activar de nuevo el catalizador inhibido.
- También mediante el Ejemplo 4 se confirma que mediante la presencia de hidrógeno en la reacción de telomerización se puede neutralizar el efecto inhibitorio de los alquinos. En el Ejemplo 4, el hidrógeno se aporta dosificadamente poco antes del comienzo de la reacción, e inmediatamente la mezcla se calienta hasta 80°C . A pesar de la cantidad de alquino elevada con respecto al Ejemplo 2, en presencia de hidrógeno se puede observar un elevado grado de formación de producto, aun cuando la velocidad de reacción no pudo ser recuperada por completo con respecto al Ejemplo 1. Como reacción secundaria se observa una hidrogenación de butadieno para dar los butenos.
- La particularmente elevada conversión, en comparación con los Ejemplos 1 y 4, al comienzo de la reacción en el Ejemplo 3 se ha de atribuir, presumiblemente, a que los alquinos que desactivan el catalizador ya fueron separados por completo mediante hidrogenación antes del comienzo de la reacción propiamente dicha en presencia del catalizador de telomerización y, eventualmente, el catalizador desactivado fue activado de nuevo. El mayor rendimiento en MODE en el Ejemplo 3 en comparación con el Ejemplo 4 queda presumiblemente justificado debido a que en el caso de la adición de una sola vez de hidrógeno conforme al Ejemplo 4 está presente un exceso tan grande de hidrógeno en la mezcla de reacción que la hidrogenación de butadieno para dar butenos discurre de forma incrementada como reacción de competencia a la hidrogenación de los alquinos. Otro motivo de que en el Ejemplo 3 sea mayor la cantidad de MODE en el caso de un tiempo de permanencia/duración de la reacción equiparable, podría ser el que la regeneración no discurre de forma muy rápida, pero paralelamente sí la hidrogenación y telomerización, de modo que queda disponible menos catalizador activo. La ventaja del procedimiento conforme al Ejemplo 4 estriba en que se puede renunciar a una etapa prolongada de la hidrogenación previa o regeneración previa, tal como se lleva a cabo en el Ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la telomerización de olefinas no cíclicas con al menos dos dobles enlaces conjugados (VI) con al menos un nucleófilo (VII) con empleo de un catalizador que contiene un metal de los Grupos 8, 9 ó 10 del Sistema Periódico de los Elementos, caracterizado por que el procedimiento presenta una etapa de procedimiento del reciclaje de catalizador, en la que al menos una parte del catalizador presente en la mezcla de reacción es reciclada a la telomerización, y por que en la etapa del reciclaje de catalizador se añade hidrógeno a la mezcla del proceso, presente en el reciclaje del catalizador, a través de una fuente de hidrógeno, cuando
- 5 a) en situaciones en las que en la mezcla de partida no están contenidos compuestos acetilénicamente insaturados, o los compuestos acetilénicamente insaturados están contenidos en una concentración no medible, la actividad del catalizador ha caído en al menos un 50% en comparación con la actividad inicial;
- 10 o
- b) las olefinas no cíclicas con al menos dos dobles enlaces (VI) se presentan en una mezcla que contiene compuestos acetilénicamente insaturados,
- en donde
- 15 como fuente de hidrógeno se emplea un gas que presenta hidrógeno.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como materia prima se emplea una mezcla de hidrocarburos que presenta las olefinas no cíclicas con al menos dos dobles enlaces conjugados en mezcla con otros hidrocarburos.
- 3.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que mediante la fuente de hidrógeno se aporta a la etapa del reciclaje de catalizador una cantidad tal de hidrógeno que la relación molar de hidrógeno a metal catalizador es de al menos 1 a 1.
- 20 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que como sustancia de partida se emplea una mezcla que contiene más de 90% en masa de hidrocarburos C₄.
- 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como olefinas no cíclicas se emplea 1,3-butadieno o isopreno.
- 25 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea como catalizador de telomerización un complejo de paladio-carbeno que presenta un ligando de carbeno de la fórmula general (VIII):



VIII

con R²; R³:iguales o diferentes

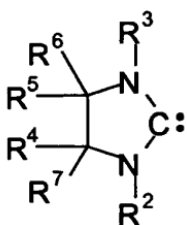
- 30 a) grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, lineales, ramificados, sustituidos o no sustituidos, cíclicos o alicíclicos, o
- b) grupos arilo con 6 a 24 átomos de carbono sustituidos o no sustituidos, monocíclicos o policíclicos, o
- 35 c) heterociclo con 4 a 24 átomos de carbono monocíclico o policíclico, sustituido o no sustituido, y al menos un heteroátomo del grupo N, O y S,

R', R'':iguales o diferentes

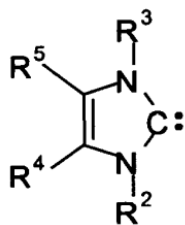
- hidrógeno, alquilo, arilo, heteroarilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo-, -COO-arilo-, -OCO-alquilo, -OCO-arilo-, -OCOO-alquilo-, -OCOO-arilo-, -CHO, -CO-alquilo-, -CO-arilo-, -O-alquilo, -O-arilo-, -NH₂, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)₂-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)₂-, -F, -Cl, -Br-, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -ferrocenilo, -SO₃H, -PO₃H₂, en donde los grupos alquilo contienen 1 - 24 y los grupos arilo y heteroarilo 5 a 24 átomos de carbono, y los radicales R' y R'' pueden ser también parte de un
- 40

anillo puente alifático o aromático.

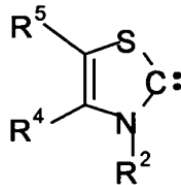
7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea como catalizador de telomerización un complejo de paladio-carbeno que presenta un ligando de carbeno de las fórmulas generales IX, X, XI y XII:



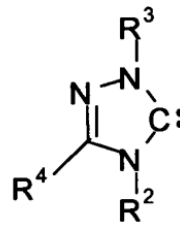
IX



X



XI



XII

con R², R³: iguales o diferentes

a) grupos alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, lineales, ramificados, sustituidos o no sustituidos, cíclicos o alicíclicos, o

b) grupos arilo con 6 a 24 átomos de carbono sustituidos o no sustituidos, monocíclicos o policíclicos, o

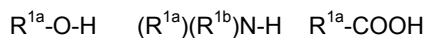
c) heterociclo con 4 a 24 átomos de carbono monocíclico o policíclico, sustituido o no sustituido, y al menos un heteroátomo del grupo N, O y S, y

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷: iguales o diferentes

hidrógeno, alquilo, arilo, heteroarilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo-, -COO-arilo-, -OCO-alquilo-, -OCO-arilo-, -OCOO-alquilo-, -OCOO-arilo-, -CHO, -CO-alquilo-, -CO-arilo-, -O-alquilo-, -O-arilo-, -NH₂, -NH(alquilo)-, -N(alquilo)₂-, -NH(arilo)-, -N(alquilo)₂-, -F, -Cl, -Br-, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, -ferrocenilo, -SO₃H, -PO₃H₂, en donde los grupos alquilo contienen 1 - 24 y los grupos arilo y heteroarilo 5 a 24 átomos de carbono, y los radicales R' y R'' pueden ser también parte de un anillo puente alifático o aromático.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque la relación de ligando a metal [mol/mol] en la mezcla de reacción asciende a 0,01 a 1 hasta 250 a 1.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en calidad de nucleófilo VII se emplean compuestos de las fórmulas generales VIIa, VIIb o VIIc



VIIaVIIbVIIc

en donde R^{1a} y R^{1b}, independientemente uno de otro, se seleccionan de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno o un grupo alquino C₁ a C₂₂ lineal, ramificado o cíclico, un grupo arilo C₅ a C₁₈ o un grupo -CO-alquilo-(C₁-C₈), o un grupo -CO-arilo-(C₅-C₁₀), en donde estos grupos pueden contener sustituyentes elegidos del grupo -CN, -COOH, -COO-alquilo-(C₁-C₈), -CO-alquilo-(C₁-C₈), -arilo-(C₅-C₁₀), -COO-arilo-(C₆-C₁₀), -CO-arilo-(C₆-C₁₀), -O-alquilo-(C₁-C₈), -O-CO-alquilo-(C₁-C₈), -N-alquilo₂-(C₁-C₈), -CHO, -SO₃H, -NH₂, -F, -Cl, -OH, -CF₃ y -NO₂, y en donde los radicales R^{1a} y R^{1b} pueden estar enlazados entre sí a través de enlaces covalentes.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como nucleófilo (VII) se emplean agua, alcoholes, fenoles, polioles, ácidos carboxílicos, amoníaco y/o aminas primarias o secundarias.

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la telomerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la telomerización se lleva a cabo en presencia de un disolvente, empleándose como disolvente el nucleófilo (VII) y/o disolventes orgánicos inertes.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque una fuente de hidrógeno se añade adicionalmente al proceso global de la telomerización en la etapa de reacción.

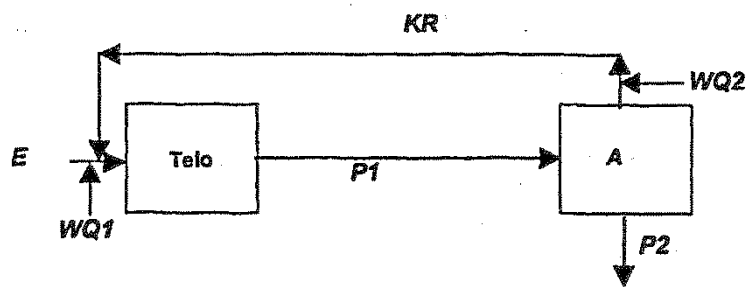


Fig. 1