

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 692**

51 Int. Cl.:

C01B 31/18 (2006.01)

C07B 41/06 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2014** **E 14180928 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016** **EP 2985261**

54 Título: **Hidroformilación con CO₂ catalizada por SILP**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JULIS, DR. JENNIFER,;
HAHN, DR., HANNA,;
FRANKE, PROF., ROBERT,;
JESS, DR., ANDREAS,;
KORTH, DR., WOLFGANG, y
FRITSCHI, SUSANNE,

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 607 692 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

Hidroformilación con CO₂ catalizada por SILP

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aldehídos a partir de alquenos y dióxido de carbono, en el que se hace reaccionar primeramente dióxido de carbono con hidrógeno a través de una reacción inversa de desplazamiento de gas de agua para dar monóxido de carbono y agua, y acto seguido se hace reaccionar al menos un alqueno con el monóxido de carbono obtenido y con hidrógeno a través de una hidroformilación para dar al menos un aldehído correspondiente, y en el que se efectúa tanto la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, como también la hidroformilación en presencia de un sistema catalizador, que comprende como sistema catalizador SILP una composición catalíticamente activa, que está disuelta en un líquido iónico que humecta un soporte sólido.

15 La hidroformilación – también llamada reacción oxo – posibilita transformar olefinas (alquenos) con gas de síntesis (éste es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) en aldehídos. Los aldehídos obtenidos presentan entonces correspondientemente un átomo de carbono más que las olefinas empleadas. A partir de cada olefina se forma en este caso un correspondiente aldehído. Mediante subsiguiente hidrogenación de aldehídos se forman alcoholes, que se llaman también "oxo-alcoholes" debido a su génesis. La hidrogenación de aldehídos para dar los correspondientes alcoholes se efectúa con frecuencia directamente como reacción seguida a la hidroformilación, en tanto se disponga suficiente hidrógeno. Por consiguiente, en una hidroformilación realizada técnicamente, también se obtienen casi siempre oxo-alcoholes. No obstante, los aldehídos se forman siempre, al menos como producto intermedio.

20 En principio, todas las olefinas son accesibles a la hidroformilación, pero en la práctica se emplean casi siempre aquellas olefinas que presentan dos a 20 átomos de carbono como substrato en la hidroformilación. Ya que los oxo-alcoholes se pueden emplear de diversas maneras – por ejemplo para la obtención de plastificantes para PVC, como detergentes en agentes de lavado y como sustancias odoríferas – la hidroformilación se practica a escala industrial.

25 Se encuentra una buena sinopsis sobre el estado general de hidroformilación de olefinas en B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996

y en

30 R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012 (112), páginas 5675-5732, DOI:10.1021/cr3001803.

En la actualidad, el gas de síntesis requerido para la hidroformilación se obtiene industrialmente a partir de soportes de energía fósiles. Esto se puede efectuar mediante gasificación de carbón (Kaneko, T., Derbyshire, F., Makino, E., Gray, D., Tamura, M. and Li, K: Coal Liquefaction. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012) o mediante atomización de una fuente de carbono líquida, como carburante pesado, con oxígeno e hidrógeno (EP1327607A2).

35 Desafortunadamente, la obtención probada de gas de síntesis a partir de fuentes de carbono fósiles pertenece a los procesos industriales con las máximas emisiones específicas de CO₂. Por lo tanto, en interés de la reducción de la "huella de carbono" de una empresa química dedicada a la hidroformilación, se deben encontrar alternativas para la puesta a disposición de gas de síntesis.

40 En este caso, parece prometedor utilizar CO₂ como fuente de carbono. Dióxido de carbono está presente en la atmósfera y también se produce en procesos de combustión o reacciones químicas. Por lo tanto, éste se encuentra disponible de modo especialmente sencillo y económico. Además, la extracción de CO₂ de la atmósfera se financia por las autoridades públicas.

45 A esto se añade que el monóxido de carbono es indiscutiblemente tóxico, y por lo tanto su empleo como componente de gas de síntesis se enfrenta a problemas de aceptación crecientes en la población. Por este motivo se buscan vías para hidroformilar alquenos con CO₂ en lugar de CO. En este caso se soluciona en especial el problema de que dióxido de carbono es claramente más inerte que monóxido de carbono.

La fijación de CO₂, o bien la reacción de CO₂ con alquenos para dar hidrocarburos que contienen oxígeno, se puede efectuar directa o indirectamente.

Son ejemplos de la fijación directa de CO₂ en alquenos la carboxilación catalizada con níquel de alquenos, y la hidrocarboxilación con CO₂ catalizada con hierro, níquel o paladio. En ambos casos se forman los correspondientes ácidos carboxílicos como producto. Éstos se pueden reducir solo con agentes reductores especiales, como DIBAL-H, para dar los correspondientes aldehídos, ya que se produce el peligro de sobrerreducción para dar alcoholes.

5 Además, en la fijación directa de CO₂ en alquenos se deben emplear cantidades estequiométricas de reactivos organometálicos sensibles (reactivo de Grignard, Et₂Zn) o bases fuertes.

También se puede fijar CO₂ por vía indirecta a través de una reacción de dos pasos. En este caso se reduce en primer lugar dióxido de carbono in situ para dar monóxido de carbono, y a continuación se hidroformila con el alqueno e hidrógeno para dar aldehído. En contrapartida a la fijación directa de CO₂, se puede prescindir del empleo

10 de cantidades estequiométricas de compuestos organometálicos sensibles o bases fuertes. Además, el correspondiente aldehído se forma como producto principal, que se puede oxidar fácilmente tanto para dar ácidos carboxílicos, como también para dar alcohol.

Por este motivo, la hidroformilación indirecta en dos pasos con CO₂ parece el medio de elección para la práctica industrial.

15 Esta vía se investigó y describió sobre todo por TOMINAGA y SASAKI:

- K. Tominaga, Y. Sasaki, K. Hagihara, T. Watanabe, M. Saito, Chem. Lett. 1994, 1391-1394;
- K. Tominaga, Y. Sasaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 220, 159-165;
- K. Tominaga et al: Chem. Lett. 2004, 33, 14-15;
- K. Tominaga, Catal. Today 2006, 115, 70-72.

20 En la literatura de patentes se encuentra a tal efecto el documento EP2206694B1, que describe el empleo de un catalizador a base de rutenio y cobalto. Los metales catalíticamente activos están disueltos en un líquido iónico.

La vía de reacción indirecta en dos pasos a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua se discute también en el documento DE102010030209A1 (=US20130178657A1). Los inventores parten de este documento como estado de la técnica más próximo.

25 A saber, en este caso se hace reaccionar CO₂ en primer lugar con H₂ obtenido por vía fotocatalítica, para dar CO y H₂O, y el CO obtenido en este caso se hidroformila con hidrógeno y n-buteno para dar valeraldehído. En este caso se emplea como catalizador un sistema denominado SILP:

Se entiende por un sistema catalizador SILP (=Supported Ion Liquid Phase) un sistema catalizador que comprende un material soporte sólido poroso, cuya superficie está humectada con un líquido iónico. En el líquido iónico está

30 disuelta a su vez una composición catalíticamente activa, como por ejemplo un complejo de metal/organofósforo. De este modo, la composición catalíticamente activa, disuelta de manera homogénea, se fija al soporte sólido a través del líquido iónico. Se obtiene un catalizador homogéneo inmovilizado, que se puede manejar como un catalizador heterogéneo, y facilita significativamente la separación del catalizador de la mezcla de reacción. Un sistema catalizador SILP combina con ello las ventajas de un catalizador homogéneo activo con las de un catalizador

35 heterogéneo sencillo de manejar.

Además existen sistemas catalizadores en los que las composiciones catalíticamente activas están disueltas de manera homogénea en un líquido iónico, pero no están inmovilizadas sobre un soporte sólido. Estos no son sistemas SILP en el sentido de la invención, ya que no se pueden manejar como un catalizador heterogéneo a falta de un soporte sólido.

40 Se describen sistemas SILP basados en rodio, apropiados para la hidroformilación de n-buteno, en el documento WO2012041846A1, y por Jakuttis et al. (Angew. Chem. 2011, 123, 4584-4588). No obstante, tal sistema no es forzosamente apropiado también para catalizar una reacción inversa de desplazamiento de gas de agua.

Por consiguiente, el documento DE102010030209A1 propone emplear para la hidroformilación un sistema SILP que contiene complejos de rutenio multinucleares, en especial Ru₃(CO)₁₂. Se evidencia que se debe emplear el mismo sistema catalizador (es decir, un catalizador SILP a base de rutenio) para la reacción inversa de desplazamiento de

45 gas de agua y para la hidroformilación. Sin embargo, los sistemas de Ru en la hidroformilación de fases líquidas son

frecuentemente inferiores a sistemas de Rh respecto a su rendimiento. En complejos catalizadores similares resulta una actividad para rodio acrecentada en el factor 10^5 frente a rutenio (véase Beller et al, Angew. Chemie Int. Ed. 2013, 52, 2949-2953).

5 Respecto a este estado de la técnica, la presente invención tiene por misión indicar un sistema catalizador en tecnología SILP optimizado con CO_2 para la hidroformilación de dos etapas.

Este problema se soluciona empleándose dos sistemas catalizadores SILP diferentes, esto es, un primero a base de rutenio, en cuya presencia se lleva a cabo la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, y un segundo a base de rodio, en cuya presencia se lleva a cabo la hidroformilación.

10 Por lo tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de aldehídos a partir de alquenos y dióxido de carbono, en el que se hace reaccionar en primer lugar dióxido de carbono con hidrógeno a través de una reacción inversa de desplazamiento de gas de agua para dar monóxido de carbono y agua, y acto seguido se hace reaccionar al menos un alqueno con el monóxido de carbono obtenido y con hidrógeno a través de una hidroformilación para dar al menos un aldehído correspondiente, y en el que tanto la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, como también la hidroformilación, se efectúan en presencia de un sistema catalizador que comprende como sistema catalizador SILP una composición catalíticamente activa, que está disuelta en un líquido iónico que humecta un soporte sólido, empleándose dos sistemas catalizadores SILP diferentes, esto es, un primer sistema catalizador SILP, en cuya presencia se lleva a cabo la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, y un segundo sistema catalizador SILP, en cuya presencia se lleva a cabo la hidroformilación, comprendiendo el primer sistema catalizador SILP un complejo de rutenio disuelto en líquido iónico como composición catalíticamente activa, y comprendiendo el segundo sistema catalizador SILP un complejo de rodio disuelto en líquido iónico como composición catalíticamente activa.

25 Por consiguiente, la idea básica de la invención consiste en llevar a cabo la hidroformilación de olefinas con CO_2 y H_2 en presencia de dos catalizadores en reactor de lecho sólido, siendo uno de los catalizadores un complejo de rutenio homogéneo, que se inmovilizó sobre un soporte por medio de líquido iónico, y cataliza la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua. El otro catalizador es un complejo de rodio homogéneo, que se inmovilizó igualmente en un soporte por medio de líquido iónico, y cataliza la hidroformilación.

30 En principio, el procedimiento según la invención posibilita la recirculación de CO_2 en la cadena química de valor añadido, substituyéndose por CO_2 el monóxido de carbono requerido hasta la fecha, que se obtiene a partir de gas de síntesis. En el caso de valeralehído se puede recircular por tonelada de aldehído más de media tonelada de CO_2 . Además se puede prescindir de la alimentación de monóxido de carbono tóxico desde el exterior, ya que éste se forma in situ a partir de CO_2 y H_2 en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, y continúa reaccionando directamente con la olefina para dar el aldehído. Adicionalmente, mediante el sistema catalizador heterogeneizado (tecnología SILP) se posibilita una recuperación simplificada de catalizador, en especial de los metales de transición contenidos en el mismo, en comparación son sistemas clásicos homogéneos.

35 Frente a la utilización combinada de un sistema catalizador SILP a base de Ru, conocida por el documento DE102010030209A1, se obtiene un mayor rendimiento tanto para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, como también para la hidroformilación: tanto la conversión, como también la selectividad para dar el aldehído deseado se pueden aumentar con el sistema catalizador combinado en comparación con el catalizador SILP. Los ensayos demuestran que, en el caso de 1-buteno como substrato, con el sistema catalizador SILP combinado SILP-9 y SILP-10, la selectividad para dar el aldehído deseado se aumenta de un 13 % a más de un 99 % en comparación con el sistema Ru-SILP simple SILP-3. La conversión se aumenta igualmente en 2,5 veces.

45 Frente al empleo del catalizador basado en Ru/Co mostrado en el documento EP2206694B1, la tecnología SILP aquí empleada facilita claramente la separación de catalizador, ya que, según la invención, el líquido iónico con los metales catalíticamente activos disueltos en el mismo está inmovilizado sobre un soporte sólido. Éste no es el caso en el documento EP2206694B1, de modo que se debe separar prácticamente un sistema catalizador homogéneo de la mezcla de productos, lo que es costoso desde el punto de vista técnico.

50 En lugar de ello, en el presente caso el procedimiento se lleva a cabo prácticamente en dos catalizadores heterogéneos, que están dispuestos respectivamente en el lecho sólido (es decir, como carga): a tal efecto se conduce una mezcla gaseosa, que contiene los eductos necesarios para los respectivos pasos de reacción, sucesivamente a través de ambos lechos sólidos. En el primer lecho sólido tiene lugar la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, en el segundo lecho sólido tiene lugar la hidroformilación. Los catalizadores permanecen inmovilizados en las cargas, de modo que los productos se extraen de la carga con la mezcla gaseosa. Por consiguiente, la mezcla gaseosa modifica constantemente su composición durante el proceso total.

Son concebibles algunas variantes de realización, por ejemplo los eductos se pueden introducir en las cargas con la mezcla gaseosa, y los productos se pueden extraer de nuevo con la mezcla gaseosa. Éstas se explican más detalladamente a continuación por medio de las figuras 1 a 4.

5 Como ya se ha expuesto, los sistemas SILP presentan consecuentemente un soporte sólido, que está humectado con un líquido iónico. De este modo el líquido iónico se inmoviliza solo con la sustancia catalíticamente activa disuelta en el mismo.

No se puede excluir que el soporte sólido y el líquido iónico tengan igualmente propiedades catalíticas. Sin embargo, los ensayos han mostrado que el complejo metálico disuelto en el líquido iónico es claramente más relevante para la acción catalítica. Por lo tanto, ésta se comprende como la verdadera composición catalíticamente activa.

10 El soporte está constituido preferentemente por un material poroso. Sin embargo, la porosidad tiene apenas una influencia reducida sobre el sistema catalizador SILP, de modo que en este caso se prescinde de datos exactos respecto a la porosidad. Por lo demás, también en el documento WO2012041846A1 se describieron ya parámetros de poro apropiados.

15 Como materiales soporte porosos se emplean preferentemente aquellos que son inertes respecto a los demás componentes del sistema catalizador SILP, y las sustancias presentes en la reacción, en especial los eductos y productos.

20 Materiales soporte preferentes son materiales soporte inorgánicos, preferentemente oxidicos. Como materiales soporte son apropiados en especial óxidos de aluminio, silicio, titanio, circonio o carbón activo, o mezclas de los mismos, que pueden presentar otros elementos en caso dado. Materiales soporte apropiados probados son aluminosilicatos, zeolitas, Al_2O_3 o dióxido de silicio. El material soporte presenta de modo especialmente preferente dióxido de silicio, o está constituido por el mismo. Concretamente, se puede emplear de modo conveniente ácido silícico pirógeno o ácido silícico precipitado como soporte.

Por lo tanto, el primer sistema catalizador SILP para la reacción de CO_2 con H_2 en CO y H_2O (reacción inversa de desplazamiento de gas de agua) comprende:

- 25
- Al menos un material soporte, que es preferentemente poroso;
 - Al menos un líquido iónico;
 - Al menos un complejo de rutenio;
 - Ocionalmente al menos otro ligando.

30 En el ámbito de la presente invención, se entiende por líquidos iónicos – llamados IL de manera abreviada – líquidos que se presentan en estado de agregación líquido y casi no presentan una presión de vapor mensurable a una presión de 101,325 Pa y una temperatura menor que $100^\circ C$, preferentemente menor que $50^\circ C$, y de modo especialmente preferente menor/igual a $25^\circ C$, como se da a conocer en Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3772-3789. Éstos se deben diferenciar de disolventes inertes, tales como los que se utilizan para la obtención del primer y del segundo catalizador SILP. Como IL se pueden emplear todos los líquidos iónicos que presentan las propiedades citadas anteriormente.

35

Como líquido iónico se emplean preferentemente aquellos en los que el anion se selecciona a partir del grupo que comprende:

40 tetrafluorborato ($[BF_4]^-$), hexafluorofosfato ($[PF_6]^-$), dicianidamida ($[N(CN)_2]^-$), bis(trifluorometilsulfonyl)imida ($[INTf_2]^-$), triclanometida ($[C(CN)_3]^-$), tetracianoborato ($[B(CN)_4]^-$), halogenuros (Cl^- , Br^- , F^- , I^-), hexafluorantimoniato ($[SbF_6]^-$), hexafluorarseniato ($[AsF_6]^-$), sulfato ($[SO_4]^{2-}$), tosilato ($[C_7H_7SO_3]^-$), triflato ($CF_3SO_3^-$), nonaflato ($[C_4F_9SO_3]^-$), tris-(pentafluoretil)-trifluorofosfato ($[PF_3(C_2F_5)_3]^-$), tiocianato ($[SCN]^-$), carbonato ($[CO_3]^{2-}$), $[R^A-COO]^-$, $[R^A-SO_3]^-$, $[R^A-SO_4]^-$, $[R^APO_4R^B]^-$ o $[(R^A-SO_2)_2N]^-$ con R^A y R^B , iguales o diferentes, respectivamente un resto alquilo o perfluoralquilo lineal o ramificado, que contiene 1 a 12 átomos de carbono, alifático o alicíclico, o un resto arilo C_5-C_{18} -substituido, aril- C_1-C_6 -alquilo C_5-C_{18} -substituido o un resto arilo C_1-C_6 -alquil- C_5-C_{18} -substituido, que puede estar substituido por átomos

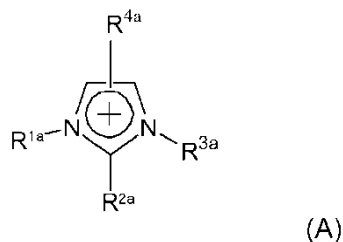
45 de halógeno;

y el catión se selecciona a partir del grupo que comprende:

cationes amonio cuaternarios de la fórmula general $[NR_1R_2R_3R_4]^+$ con R_1, R_2, R_3, R_4 seleccionado a partir de grupos C_1-C_8 -alquilo;

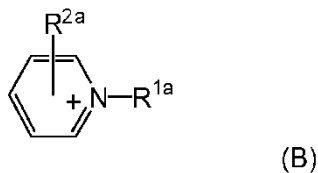
5 cationes fosfonio de la fórmula general $[PR_1R_2R_3R_4]^+$ con R_1, R_2, R_3, R_4 seleccionado a partir de grupos C_1-C_6 -alquilo;

cationes imidazolio de la fórmula general (A),



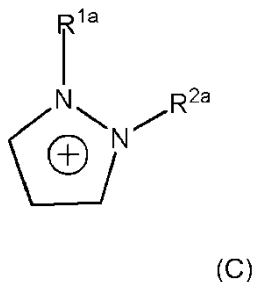
10 pudiendo estar sustituido el núcleo de imidazol con el menos un grupo R^{na} con $n = 1, 2, 3$ o 4 , que se selecciona a partir de grupos C_1-C_8 -alquilo, C_1-C_6 -alcoxi, aminoalquilo C_1-C_6 -sustituidos, arilo C_5-C_{12} -sustituidos o aril- C_1-C_6 -alquilo C_5-C_{12} -sustituidos;

cationes piridinio de la fórmula general (B),



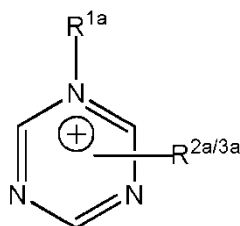
15 pudiendo estar sustituido el anillo de piridina con al menos un grupo R^{na} con $n = 1$ o 2 , que se selecciona a partir de grupos C_1-C_6 -alquilo, C_1-C_6 -alcoxi, aminoalquilo C_1-C_6 -sustituidos, arilo C_5-C_{12} -sustituidos o aril- C_1-C_6 -alquilo C_5-C_{12} -sustituidos;

cationes pirazolio de la fórmula general (C),



20 pudiendo estar sustituido el anillo de pirazol con al menos un grupo R^{na} con $n = 1$ o 2 , que se selecciona a partir de grupos C_1-C_6 -alquilo, C_1-C_6 -alcoxi, aminoalquilo C_1-C_6 -sustituidos, arilo C_5-C_{12} -sustituidos o aril- C_1-C_6 -alquilo C_5-C_{12} -sustituidos;

cationes triazolio de la fórmula general (D),



(D)

5 pudiendo estar sustituido el anillo de triazol con al menos un grupo R^{na} con $n = 1, 2, \text{ o } 3$, que se selecciona a partir de grupos C_1 - C_6 -alquilo, C_1 - C_6 -alcoxi, aminoalquilo C_1 - C_6 -sustituidos, arilo C_5 - C_{12} -sustituidos o aril- C_1 - C_6 -alquilo C_5 - C_{12} -sustituidos;

Líquidos iónicos preferentes son aquellos que presentan como catión una estructura de imidazolínio de la fórmula (A) citada anteriormente, estando sustituido el anillo de imidazol con al menos un grupo R^{na} con $n = 1, 2, 3 \text{ o } 4$, que se selecciona entre grupos C_1 - C_8 -alquilo. En el primer sistema catalizador SILP, el líquido iónico se selecciona preferentemente a partir del grupo que comprende:

10 bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolío ([EMIM][Ntf2]),

bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolío ([BMIM][Ntf2]),

cloruro de 1-etil-3-metilimidazolío ([EMIM]Cl),

cloruro de 1-butil-3-metilimidazolío ([BMIM]Cl),

o mezclas de los mismos.

15 Se puede emplear el IL que contiene halogenuro puro o proporciones de mezcla de IL que contiene halogenuro e IL que no contiene halogenuro entre 1:0,001 y 1:1000, preferentemente 1:1. El líquido iónico que contiene halogenuro es necesario para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua. El líquido iónico que no contiene halogenuro posibilita la disolución de la composición catalíticamente activa. La proporción de mezcla 1 : 1 es la proporción de mezcla preferente. No obstante, la fracción de IL que contiene halogenuro puede ser claramente más
20 reducida, por ejemplo 1:9.

El complejo de rutenio triruteniododecacarbonilo ($Ru_3(CO)_{12}$) es apropiado manifiestamente para la catálisis de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, y por lo tanto especialmente preferente.

Además del complejo de rutenio, la composición catalítica del primer sistema catalizador SILP presenta al menos otro ligando. El ligando está constituido por monóxido de carbono, pero puede contener adicionalmente otros
25 compuestos orgánicos, como por ejemplo 1,1-bis(difenilfosfin)metano y 2,2'-bipiridina.

El segundo sistema catalizador SILP para la reacción de alqueno con CO_2 y H_2 para dar el correspondiente aldehído CO (hidroformilación) comprende:

- Al menos un material soporte, que es preferentemente poroso;
- Al menos un líquido iónico;

30 • rodio;

- al menos un compuesto orgánico que contiene fósforo como ligando para la formación del complejo de rodio;

- opcionalmente una o varias aminas orgánicas.

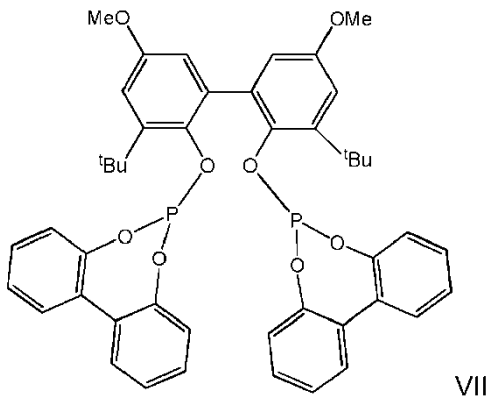
Como soporte dentro del segundo sistema catalizador SILP son apropiados los mismos materiales que se explicaron anteriormente respecto al primer sistema catalizador SILP.

5 Para el líquido iónico vale lo mismo. De modo especialmente preferente, el líquido iónico en el segundo sistema catalizador SILP es bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][Ntf2]).

De modo especialmente preferente, la composición catalíticamente activa del segundo sistema catalizador SILP contiene al menos uno de los siguientes ligandos de organofósforo:

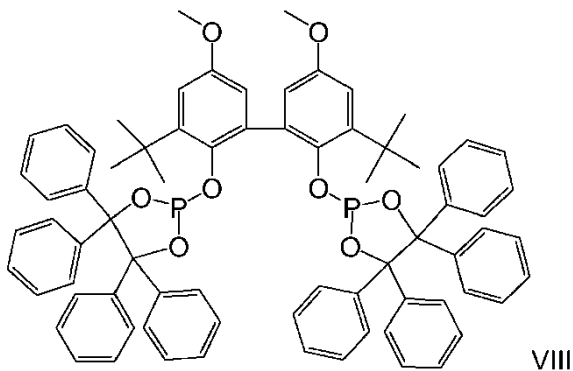
- [6,6'-((3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diyl)bis(oxi))bis(dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina)] según la fórmula VII;

10

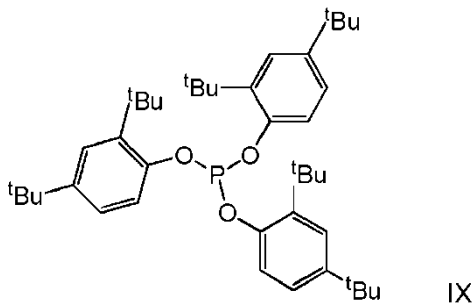


- [2,2'-((3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diyl)bis(oxi))bis(4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolanos)] según la fórmula VIII;

15



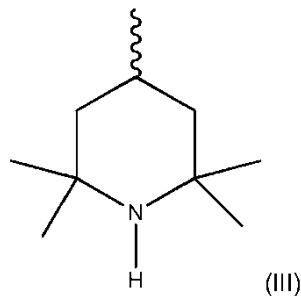
- tris-(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito según la fórmula IX;



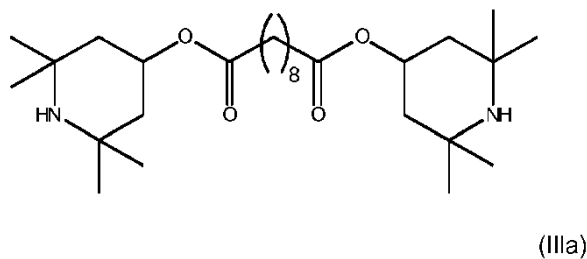
- trifenilfosfina (PPh₃);
- trifenilfosfina tri-sulfonada (TPPTS).

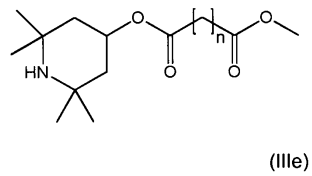
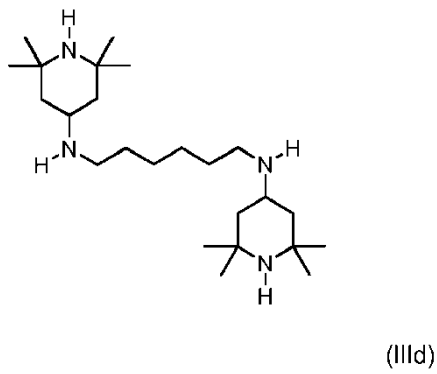
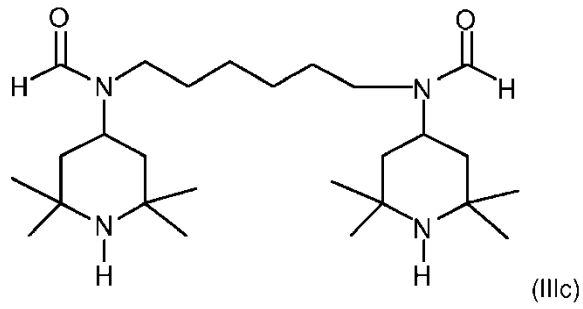
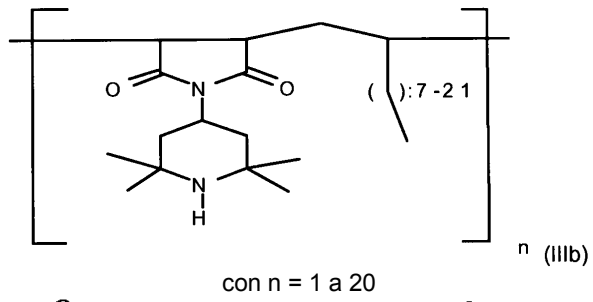
5 Debido a su tolerancia al agua, de modo especialmente preferente se emplean fosfinas como ligandos en la hidroformilación. Por consiguiente, el segundo sistema catalizador SILP comprende como ligando, de modo especialmente preferente, trifenilfosfina (PPh₃) o trifenilfosfina tri-sulfonada. Si bien estos ligandos son menos activos, o bien selectivos que los fosfitos citados anteriormente, éstos son propensos a la hidrólisis en presencia de agua, por lo cual se debe tener en cuenta una deshidratación incómoda antes de la hidroformilación. Por el contrario, las fosfinas no se hidrolizan con tal intensidad, de modo que no se deben plantear requisitos demasiado elevados en la eliminación de agua de reacción de la primera etapa.

El sistema Rh-fosfina se debía estabilizar preferentemente con un estabilizador, como por ejemplo una amina orgánica. La amina orgánica empleada comprende preferentemente al menos un resto con una unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidina según la fórmula III:

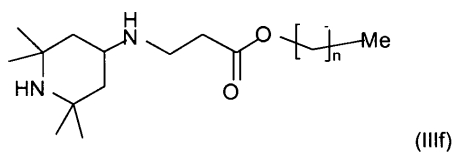


15 En la composición según la invención, la amina orgánica se selecciona preferentemente a partir de los compuestos de las fórmulas (IIIa) - (IIIh):

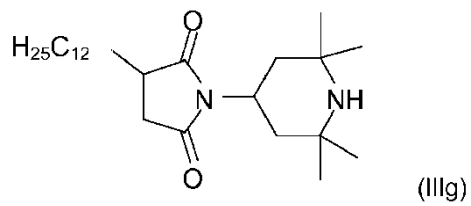


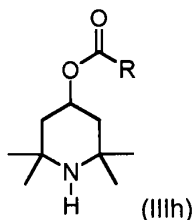


con $n = 1$ a 12



con $n = 1$ a 17





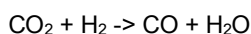
con R = C₆- a C₂₀-alquilo

5 En principio se pueden emplear en principio todos los alquenos hidroformilables como sustratos para el presente procedimiento. Preferentemente se emplean alquenos que presentan dos a ocho átomos de carbono. de modo muy especialmente preferente se emplean alquenos con dos a cuatro átomos de carbono, ya que éstos se pueden hidroformilar aún en la fase gaseosa en el sistema SILP. Los ensayos se refieren al empleo de n-buteno según la invención (también llamado 1-buteno), por lo cual este sustrato es especialmente preferente. No obstante, los conocimientos sobre el empleo de n-buteno se pueden transferir sin problema a otros sustratos.

10 En tanto se empleen alquenos con cuatro átomos de carbono (abreviadamente C₄, como n-buteno), éstos se hacen reaccionar a través de la reacción de hidroformilación para dar los correspondientes aldehídos con cinco átomos de carbono (abreviadamente: C₅-aldehídos o C₅-al). A éstos pertenecen: n-pentanal (valeraldehído), iso-pentanal (isovaleraldehído), sec-pentanal (2-metilbutanal) y terc-pentanal (pivalaldehído).

El proceso total adopta entonces la siguiente forma:

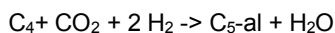
15 primer paso (reacción inversa de desplazamiento de gas de agua):



segundo paso (hidroformilación):

20 $\text{C}_4 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{-al}$

reacción total:



25 Los pentanales obtenidos de este modo a partir de dióxido de carbono, hidrógeno y n-buteno (C₅-al) son apropiados, entre otras cosas, como sustancias de partida para la generación de pentanoles, ácidos pentanoicos y pentilaminas. Mediante condensación aldólica e hidrogenación total del condensado aldólico, a partir de los mismos se pueden obtener decanoles, que son productos intermedios para la obtención de plastificantes, detergentes y agentes lubricantes. Se describe un proceso correspondiente en el documento DE102009001594A1.

30 La hidroformilación con CO₂ en el sistema catalizador combinado se efectúa a 90 °C hasta 150 °C, preferentemente a una temperatura de 100 °C a 140 °C. La presión de reacción se sitúa entre 10*10⁵ Pa a 100*10⁵ Pa, preferentemente en 20*10⁵ Pa a 50*10⁵ Pa, pudiendo ascender la proporción de presiones parciales de los componentes aislados alqueno, CO₂ y H₂ a 1:2:4.

La invención se debe explicar ahora más detalladamente. A tal efecto muestran:

35 la figura 1: diagrama de circulación del procedimiento de la primera forma de realización (procedimiento básico):

la figura 2: diagrama de circulación del procedimiento de la segunda y tercera forma de realización;

- la figura 3: diagrama de circulación del procedimiento de la cuarta forma de realización;
- la figura 4: diagrama de circulación del procedimiento de la quinta forma de realización;
- la figura 5: diagrama de circulación del proceso en fase gaseosa para la hidroformilación de 1-buteno. Abastecimiento de gas con CO, o bien CO₂, H₂ y He; DMV1 a DMV3: válvulas de reducción de presión; FI: Flow Indication (indicación de flujo); H1 a H3: calefacción; MFC1 a MFC3: Mass-Flow-Controller (regulación de flujo gaseoso); PE: toma de muestras, RM: rotámetro; RV1 a RV4: válvula de retención; TI/TIC: Temperature Indication Controll (indicación y regulación de temperatura); V1 a V9: válvulas de cierre y grifo de tres pasos; ÜSV: válvula de rebose;
- la figura 6: reactor de lecho sólido para la hidroformilación de 1-buteno en un catalizador SILP con CO₂ y el perfil de temperatura sobre la carga. FBR: reactor de lecho fijo, h: altura (Rkt: reactor, KS: carga de catalizador), KS: carga de catalizador, SN: red de acero, TFR: tubo revestidor de termoelemento;
- la figura 7: distribución de producto en un experimento bajo empleo de un catalizador SILP para la reacción de CO₂ para dar CO y de un segundo catalizador para la hidroformilación de 1-buteno en el proceso en fase gaseosa continuo. Condiciones de reacción: T = 120 °C, p = 21 bar, Vges = 6,9 L(norm)/h, p(buteno/CO₂/H₂) (2,6/4,1/7,3) bar; RWGS-SILP: soporte: sílice 60, IL: [EMIM]Cl, catalizador: Ru₃(CO)₁₂, mSILP = 42,5, xRu(SILP) = 0,06 % en peso, α = 0,17, TRu = 10 min; Hydrof.-SILP: soporte: sílice 90, IL: [EMIM][NTf₂], catalizador: Rh(CO)₂(acac), PPh₃: estabilizador:Ru = 37:97:1 [molar], mSILP = 2,8 g, xRh(SILP) = 0,3 % en peso, α = 0,1, TRh = 0,4 min;
- la figura 8: distribución típica de productos de hidroformilación de 1-buteno en un catalizador Ru-SILP en el proceso en fase gaseosa continuo con CO₂ (otros: C1- a C8-alcanos, sin butano); condiciones de reacción: T = 120 °C, p = 21 bar, Vges = 8,1 L(norm)/h, p(buteno/CO₂/H₂) = (3,1/3,2/6,4) bar, T = 6,4 min; SILP: soporte: sílice 60, IL: [EMIM]Cl, catalizador: Ru₃(CO)₁₂, mSILP = 32 g, xRu(SILP) = 0,06 % en peso, α = 0,17;
- la figura 9: distribución típica de productos de hidroformilación de 1-buteno en un catalizador Ru-SILP con ligando en el proceso en fase gaseosa continuo con CO₂; condiciones de reacción: T = 125 °C, p = 21 bar, SILP: soporte: sílice 60, IL: [EMIM]Cl/[EMIM][Ntf₂] 1:1, catalizador: Ru₃(CO)₁₂, PPh₃ (SILP-2): Vges = 25,1 lN/h, p(buteno/CO₂/H₂) = (3/3/6,6) bar, T = 3,3 min; P(P^tBu₂)₃ (SILP-5): Vges = 27,8 L(norm)/h, p(buteno/CO₂/H₂) = (3,1/3,2/6,4) bar, T = 3,0 min.
- 30 Variantes de procedimiento
- La figura 1 muestra una primera variante de realización general del procedimiento, y comprende los siguientes pasos:
- a) alimentación de una primera carga (1) que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂);
- b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos monóxido de carbono (CO) y agua (H₂O) de la primera carga (1);
- c) alimentación de una segunda carga (2) que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂) y alqueno (C_n), procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido (CO) de la primera corriente de gas de producto;
- d) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente (C_{n+1}-al) de la segunda carga (2).

Por consiguiente, el procedimiento transcurre completamente en la fase gaseosa, no es necesaria una separación de catalizador, ya que ambos catalizadores SILP, casi sólidos, permanecen en sus respectivas cargas y la mezcla de productos abandona la carga en forma gaseosa. Por lo tanto, la carga es muy sencilla desde el punto de vista técnico del procedimiento y, por consiguiente, también es practicable industrialmente.

Es esencial que al menos una parte de monóxido de carbono requerido en la hidroformilación proceda de la primera reacción. Éste se debe trasladar correspondientemente (línea discontinua en la figura 1). Sin embargo, la mezcla de productos extraída de la primera carga que contiene el CO no se debía emplear sin más como alimentación para la segunda etapa, ya que contiene agua.

- 5 Para el agua de reacción producida en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua es problemático que pueda estar contenida en la primera mezcla gaseosa de productos. Ya que ésta interfiere en la hidroformilación, formando productos secundarios no deseados, destruyendo la substancia catalíticamente activa mediante hidrólisis del ligando contenido, o simplemente consumiendo volumen de reactor, se debe eliminar antes de la hidroformilación.
- 10 Por lo tanto, una segunda variante de realización preferente prevé el desarrollo de procedimiento esbozado en la figura 2:
- a) alimentación de una primera carga (1) que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂);
 - 15 b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos monóxido de carbono (CO) y agua (H₂O) de la primera carga (1);
 - c) eliminación de al menos una parte del agua (H₂O) contenida en la primera corriente gaseosa de productos con ayuda de un adsorbedor (3);
 - 20 d) alimentación de una segunda carga (2) que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂) y alqueno (C_n), procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido (CO) de la primera corriente de gas de producto;
 - e) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente (C_{n+1}-al) de la segunda carga (2).

25 Por lo tanto, la deshidratación en el paso c) con ayuda del adsorbedor (3) es ventajosa ya que el adsorbedor, así como los catalizadores, se puede presentar también en lecho sólido, que es inundado por la primera corriente gaseosa de productos. Por consiguiente, la deshidratación por absorción es fácil de integrar desde el punto de vista técnico del procedimiento.

30 Se pueden emplear adsorbentes reversibles y/o irreversibles. Preferentemente se atraviesa un adsorbedor reversible, y después un adsorbedor irreversible como segunda instancia de deshidratación restante. Los adsorbedores reversibles están dispuestos en recipientes paralelos, que se inundan y reactivan alternadamente. Como adsorbente es apropiado sílice.

Una tercera variante de realización de la invención, especialmente preferente, se representa del mismo modo en la figura 2, y comprende los siguientes pasos:

- 35 a) alimentación de una primera carga (1) que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂);
- b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos monóxido de carbono (CO) y agua (H₂O) de la primera carga (1);
- c) eliminación de al menos una parte del agua (H₂O) contenida en la primera corriente gaseosa de productos con ayuda de un adsorbedor (3);
- 40 d) adición de al menos alqueno (C_n) e hidrógeno (H₂) a la primera corriente gaseosa de productos deshidratada bajo obtención de una segunda corriente gaseosa de eductos;
- e) alimentación de una segunda carga (2) que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂) y alqueno

(C_n), procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido (CO) de la primera corriente de gas de producto;

f) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente (C_{n+1}) de la segunda carga (2).

5 La ventaja de este desarrollo de procedimiento consiste en que el alqueno y el hidrógeno, que se requiere en la hidroformilación, se añade solo inmediatamente tras la segunda carga en la corriente gaseosa de productos deshidratada que contiene CO a partir de la primera carga. Esto tiene la ventaja de que la primera pila no se carga con volumen innecesario, mediante lo cual se reducen los costes de aparatos y catalizador. Además se evita en gran medida la formación no deseada de productos secundarios en la primera carga, ya que en ésta solo están presentes los reactivos estrictamente necesarios.

Si el CO formado en la primera etapa no fuera suficiente, en esta forma de realización también se puede añadir gas de síntesis producido por vía clásica a la primera corriente de productos deshidratada. Esto no se representa en la figura 2, pero se puede efectuar junto en el H_2 en el punto de mezcla (O) antes de la segunda carga (2).

Ya que se requiere hidrógeno como único producto en ambas reacciones, también se recomienda la cuarta forma de realización de la invención mostrada en la figura 3, en la que se alimenta hidrógeno en exceso a la primera etapa:

a) alimentación de una primera carga (1) que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono (CO_2) y un exceso de hidrógeno (H_2);

b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos hidrógeno no transformado (H_2), monóxido de carbono (CO) y agua (H_2O) de la primera carga (1);

20 c) eliminación de al menos una parte del agua (H_2O) contenida en la primera corriente gaseosa de productos con ayuda de un adsorbedor (3);

d) adición de al menos alqueno (C_n) a la primera corriente gaseosa de productos deshidratada bajo obtención de una segunda corriente gaseosa de eductos;

25 e) alimentación de una segunda carga (2) que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2) y alqueno (C_n), procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido (CO) de la primera corriente de gas de producto;

f) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente (C_{n+1-a}) de la segunda carga (2).

30 En este contexto, exceso de hidrógeno significa que se alimenta a la primera etapa más hidrógeno del necesario para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua. El hidrógeno no consumido en la primera etapa se hace reaccionar entonces en la segunda etapa. Por lo tanto, el exceso en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua se debía calcular en lo posible de modo que quedara suficiente hidrógeno para la hidroformilación.

35 El alqueno necesario en la segunda etapa de reacción se alimenta a la segunda carga inmediatamente antes de la entrada, de modo que se evitan reacciones secundarias del alqueno en la primera carga. La ventaja de este procedimiento es la alimentación simplificada de la segunda etapa, ya que en este caso se alimenta solo alqueno.

Se puede evitar completamente una alimentación intermedia si todos los eductos están contenidos en la corriente gaseosa desde el principio. Tal desarrollo de procedimiento se representa en la figura 4:

40 a) alimentación de una primera carga (1) que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono (CO_2), alqueno (C_n) y un exceso de hidrógeno (H_2);

b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos hidrógeno no transformado (H_2), alqueno (C_n), monóxido de carbono (CO) y agua (H_2O) de la primera carga (1);

c) eliminación de al menos una parte del agua (H₂O) contenida en la primera corriente gaseosa de productos con ayuda de un adsorbedor (3), bajo obtención de una segunda corriente gaseosa de eductos;

5 d) alimentación de una segunda carga (2) que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂) y alqueno (C_n), procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido (CO) de la primera corriente de gas de producto;

e) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente (C_{n+1}) de la segunda carga (2).

10 Sin embargo, el inconveniente de esta quinta variante de realización es la formación de productos secundarios y el gran volumen de gas en la primera etapa. Por este motivo, este desarrollo de procedimiento es más bien desventajoso para el uso industrial.

Para aplicaciones de laboratorio se puede añadir al proceso también un gas inerte, como helio, que facilita la dosificación de los eductos.

Estructura del proceso continuo en fase gaseosa

15 La instalación de ensayo para el proceso en fase gaseosa continuo para la hidroformilación de 1-buteno con CO₂ se puede dividir en cuatro zonas. Como muestra el diagrama de circulación de la instalación en la figura 5, en este caso se trata del abastecimiento de gas, la dosificación de gas, el saturador y el reactor.

20 El abastecimiento de gas está constituido por las botellas de gas de los gases de empleo requeridos hidrógeno (H₂), helio (He) y dióxido de carbono (CO), o bien monóxido de carbono (CO₂). El 1-buteno, igualmente requerido, no llega al reactor a través del abastecimiento de gas, sino a través del saturador. El abastecimiento de gas se completa mediante grifos de cierre (V1-V3) directamente en las botellas de gas, válvulas de reducción de presión (DMV1-DMV3) y grifos de cierre (V4-V6) en la instalación. Estos componentes sirven para suprimir con seguridad el escape incontrolado de gas con presión demasiado elevada. La dosificación de gas se efectúa mediante reguladores de flujo de gas (MFC1 - MFC3), que se aseguran mediante válvulas de retención (RV1 - RV3). La corriente de helio se puede introducir además en la instalación pasando por el saturador a través de un segundo conducto, lo que es necesario para una dilución de los gases de reacción. Esta corriente parcial se regula a través de un rotámetro (RM) y se asegura a través de una válvula de retención (RV4).

30 El saturador está constituido por un recipiente de acero calentable (H1), en cuya cabeza la corriente se reúne la corriente de helio saturada con 1-buteno con los demás gases de reacción (V7). El saturador está unido a su vez a una botella de gas cargada con 1-buteno que, no obstante, no está representada en la figura 5.

35 A continuación, la mezcla gaseosa atraviesa el reactor (reactor de lecho sólido, FBR), una válvula de cierre (V9) y una válvula de rebose (ÜSV). El reactor se regula a la temperatura de reacción necesaria a través de la calefacción H2 (TIC). También la salida del reactor está equipada con un regulador de calor (H3, TIC), para evitar una condensación de los productos. En la cabeza del reactor se encuentra el grifo de tres pasos V8, a través del cual se puede conducir la corriente gaseosa al reactor pasando por un bypass. En la salida de la instalación se pueden extraer muestras de la corriente gaseosa para la analítica (PE).

40 El propio reactor es un reactor tubular de acero con un diámetro interno de 1,8 cm y una altura de 100 cm. Éste está equipado en el interior con una red de acero de malla estrecha (SN), sobre la que descansa la carga de catalizador (KS). La temperatura de reacción se puede registrar a través de un tubo revestidor de termoelemento (TFR) axialmente a través del reactor total, incluyendo la carga de catalizador. La estructura del reactor detallada y el perfil de temperaturas sobre la carga de catalizador se representan en la figura 6.

Puesta en práctica del ensayo

Antes de la puesta en funcionamiento se calibran las unidades de regulación (MFC1 - MFC3, RM), para ajustar las corrientes volumétricas deseadas.

45 Al comienzo de una serie de ensayos, el catalizador se introduce en el reactor bajo atmósfera de gas inerte. A tal efecto, el reactor se une a rosca en la cabeza, se ajusta una corriente de helio en el rotámetro (RM), y ésta se conduce a través del reactor a través del bypas desde abajo (V9 abierta, ÜSV cerrada). En primer lugar se introduce el catalizador SILP-10 para la hidroformilación desde arriba a partir de un matraz Schlenk inundado con argón.

- Después se añade algo de algodón al reactor para separar espacialmente el catalizador. Sobre la capa de algodón se añade sílice 90 (1.6 g), para capturar el agua producida en la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua. La capa de sílice se cubre igualmente con algodón. Finalmente se carga el catalizador SILP-9 para la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua. A continuación se puede unir a rosca de nuevo el reactor en la instalación, y la corriente de helio se conduce ahora desde arriba a través del mismo (V9 abierta, ÜSV abierta). Bajo la corriente de helio se calienta el reactor (H2), el saturador (H1) y la salida del reactor (H3) a la temperatura deseada, y la presión de reacción se desarrolla mediante conexión lenta de la ÜSV. Si se alcanzan las temperaturas, las corrientes gaseosas se conducen a través del bypass, y las corrientes volumétricas deseadas se ajustan a través de la regulación de flujo (MFC1 - MFC3). En caso necesario se puede efectuar una dilución del gas de empleo a través de la segunda corriente de helio (RM). Se efectúa una verificación regular de las corrientes volumétricas a través de la medida con un tubo de recuento de burbujas de jabón. Ahora se puede extraer una muestra de mezcla gaseosa (PE) para determinar la composición de entrada. El propio experimento comienza con el cambio de gases de bypass al reactor. Durante el experimento total se toman muestras a intervalos regulares en un tubo colector de gas, y éstas se analizan con un cromatógrafo de gases.
- 5
- 10
- 15 Al final del experimento se ajusta la extracción de gases de reacción, y se desconectan las calefacciones. El reactor se enfría bajo una corriente de helio.
- En el caso de SILP-2, SILP-3 y SILP-5 como sistema catalizador se procede análogamente. Ya que se emplea solo un único sistema catalizador, se prescinde de la capa separadora de algodón y sílice, y el reactor se une de nuevo a rosca directamente en la instalación tras carga con el catalizador.
- 20 Obtención y caracterización de catalizadores SILP
- La obtención de los catalizadores SILP SILP-2, SILP-3, SILP-5 y SILP-9 se efectúa según Jakuttis et al. (Jakuttis, M., Schönweiz, A., Werner, S., Franke, R., Wiese, K.-D., Haumann, M., Wasserscheid, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* 19 (2011), 4492-4495).
- 25 Los productos químicos empleados (catalizadores, ligandos, líquidos iónicos, material soporte (sílice) y disolvente (DCM)) se secan, en tanto sea necesario, y se almacenan bajo atmósfera de gas inerte. En tanto no se indique lo contrario, todos los pasos de trabajo se llevan a cabo bajo atmósfera de gas inerte (argón).
- 30 En primer lugar se pesan las cantidades necesarias de catalizador en un matraz Schlenk y se disuelven las mismas en DCM. En el caso del sistema catalizador SILP-2 se añade adicionalmente el ligando trifenilfosfina (PPh₃), en el caso del catalizador SILP-5 se añade el ligando tri(2,4-di-*tert*-butilfenil)fosfito (P(P^tBu₂)₃). La disolución se agita 5 minutos, se añade la cantidad calculada de IL, y la mezcla se agita de nuevo 5 minutos. Tras adición de la cantidad deseada de gel de sílice se elimina lentamente el disolvente bajo agitación en ligero vacío. El catalizador SILP acabado se almacena bajo condiciones inertes hasta su utilización.
- 35 En los resultados aquí mostrados se utilizó como catalizador triruteniododecacarbonilo (Ru₃(CO)₁₂). Los líquidos iónicos utilizados eran [EMIM][Ntf2], [BMIM][Ntf2], [EMIM]Cl y [BMIM]Cl, así como mezclas de los mismos. Como material inerte sirvió sílice 60.
- Para la hidroformilación de buteno con el CO obtenido a partir de RWGS se obtuvo SILP 10 según Jakuttis et al. (Jakuttis, M., Schönweiz, A., Werner, S., Franke, R., Wiese, K.-D., Haumann, M., Wasserscheid, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* 19 (2011), 4492-4495).
- 40 En este caso, como complejo metálico catalítico sirve (acetilacetato)dicarbonilrodio (Rh(CO)₂(acac)), y como ligando sirve la PPh₃. Adicionalmente se utiliza un estabilizador bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato (BTPS, C₁₀H₁₆O₄ (C₉H₁₈N)₂)), y se emplea como soporte sílice 90. Los catalizadores SILP obtenidos e investigados, así como sus rasgos característicos, se representan en la tabla 1.

	m _{SILP} [g]	Catalizador	W _{Ru} [% en peso]	Ligando (L)	Proporción molar L:Ru	IL	α	Proporción molar IL:Cl: Ru
SILP-2	54	Ru ₃ (CO) ₁₂	0,04	A	2,9:1	[BMIM][Ntf ₂]/Cl	0,21	150:75:1
SILP-3	32	Ru ₃ (CO) ₁₂	0,06	--	--	[EMIM]Cl	0,17	123:123:1
SILP-5	55	Ru ₃ (CO) ₁₂	0,04	B	3:1	[BMIM][Ntf ₂]/Cl	0,2	151:76:1
SILP-9	43	Ru ₃ (CO) ₁₂	0,06	--	--	[EMIM]Cl	0,17	122:122:1
SILP-10	3	Rh(CO) ₂ (acac)	(W _{Rh}) 0,3	A BTPS +	37:97(BTPS):1(Rh)	[EMIM][Ntf ₂]	0,1	16 : 0 : 1 (Rh)

A = trifenilfosfina
B = tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito

Tabla 1

5 La caracterización de los catalizadores SIPL se efectúa a través de la determinación de la superficie y la distribución de radios de poro de partícula por medio de analítica BET según DIN 66132, método monopunto. Se evacúa una cantidad pesada de material en un tubo de ensayo 4 horas a temperatura ambiente. A continuación se incorpora el tubo al aparato Gemin 2360 de la firma micromeritics y se inicia la medida.

Resultado

10 Los resultados de la hidroformilación de 1-buteno con CO₂ en un concepto catalizador combinado de rodio y rutenio se representan en la figura 3. Los resultados de la hidroformilación de 1-buteno con CO₂ en un catalizador de rutenio se representan en las figuras 8 y 9. La tabla 2 muestra la distribución de productos.

Componente	SILP-2	SILP-3	SILP-5	SILP-9 y SILP-10				
1-buteno [%]	5,3	35,0	8,5	16,3				
2-buteno [%]	60,9	54,9	30,3	78,2				
n-butano [%]	33,8	10,1	61,1	5,4				
2-metilbutanol [%]	-	7,9	-	-				
Pentanol [%]	-	5,3	2,3	-				
Pentanal [%]	0,01	Trazas	0,04	13,2	0,09	3,5	0,1	100
2-metilbutanal [%]	30,8	10,5	-	-				
Otros [%]	69,2	63,2	94,2	-				

Componente	SILP-2	SILP-3	SILP-5	SILP-9 y SILP-10
Otros: octano, hexano, pentano, penteno, propano, etano, metano				

Tabla 2: distribución de productos

Los resultados en la tabla 2 muestran que es posible la hidroformilación de 1-buteno con CO₂ en un sistema catalizador combinado de rodio y rutenio con una selectividad superior a un 99 % para dar el aldehído deseado 1-pentanal. En el caso del sistema Ru-SILP, la selectividad al aldehído deseado 1-pentanal es inferior. En este caso, la selectividad a 1-pentanal asciende como máximo a un 13 %. La adición de ligandos, como trifenilfosfinas o tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito conduce incluso a un descenso ulterior de la selectividad. También la actividad de hidrogenado desciende con el sistema combinado SILP-9 y SILP-10 en comparación con los sistemas rutenio-SILP. En los sistemas SILP-2 y SILP-5, en los que se utilizó adicionalmente ligando, se hidrogena entre un 50-60 % de buteno para dar butano. En ausencia de ligandos, la actividad de hidrogenado desciende en gran medida, y solo un 10 % de buteno se transforma en butano. Mediante el sistema catalizador combinado SILP-9 y SILP-10 se puede reducir aún más las actividades de hidrogenado, de modo que aún se hidrogena solo un 5 % de buteno.

Debido a las condiciones de reacción, como tiempo de residencia corto, la conversión de todos los sistemas SILP es muy reducida. Sin embargo, en el caso del sistema catalizador combinado SILP-9 y SILP-10 se puede observar un aumento de la conversión en comparación con SILP-2 y SILP-3. Ésta aumenta en 2,5 veces. En el caso de SILP-5, la conversión es casi idéntica, pero la selectividad al aldehído deseado es sensiblemente más reducida, de modo que también en este caso el rendimiento en aldehído es más elevado con el sistema catalizador combinado SILP-9 y SILP-10.

Por consiguiente se puede mostrar que el sistema catalizador combinado de rodio y rutenio presenta un rendimiento mayor que los sistemas rutenio-SILP para la hidroformilación de alquenos con CO₂, y por lo tanto es más apropiado para la hidroformilación con CO₂.

La tabla 3 muestra los resultados de la caracterización de los sistemas catalizadores y del material soporte sílice 60 y sílice 90 por medio de BET.

	A _{BET} [m ² /g]	Volumen de poros [m ³ /g]	Diámetro de poros [nm]	α
<i>sílice 60</i>	492	0,72	5,9	-
<i>sílice 90</i>	391	0,88	8,9	-
SILP-2	330	0,52	6,3	0,21
SILP-3	365	0,56	6,1	0,17
SILP-5	304	0,46	6,0	0,2
SILP-9	361	0,58	6,4	0,17
SILP-10	35	0,1	11,2	0,1*

*: en el caso de SILP-10, α se refiere solo al líquido iónico. No se considera el estabilizador voluminoso.

Tabla 3: caracterización de material soporte

ES 2 607 692 T3

Analítica:

La tabla 4 muestra los parámetros de GC para el análisis de muestras de hidroformilación con el 450-GC de Bruker.

La tabla 5 muestra los parámetros de GC para el análisis de las muestras de reacción inversa de desplazamiento de gas de agua con el 450-GC de Bruker

Gas soporte	Helio 4.6 (1,3 ml min ⁻¹ ; Split: 1:30)
Detector	Detector de ionización de llama (FID)
Columna capilar	Ultra 2 (50 m x 0,32 mm ID x 0,5 µm DF)
Temperaturas	Inyector: 220°C, Detector: 300°C
Programa de temperaturas	Isotérmico: 5°C durante 4 minutos, calentamiento a 200°C (10°C min ⁻¹)
Volumen de inyección	250 µl (gaseoso)
Software de valoración	Galaxie Chromatography Data System Version 1.9

5 Tabla 4: parámetros de GC, análisis, hidroformilación

Gas soporte	Helio 4.6
Detector	Detector de conductividad térmica (WLD)
Columna capilar	ShinCarbon ST 80/100 (2 m x 2 mm ID SILCO)
Temperaturas	Inyector: 100 °C, Detector: 250 °C, temperatura de filamento: 390 °C
Programa de temperaturas	Isotérmico: 40 °C durante 3 minutos, calentamiento a 250 °C (8 °C min ⁻¹)
Programa de presión	Isobárico: 193 kPa (28 psi) durante 3 minutos, calentamiento a 317,16 kPa (46 psi) (1,3 psi min ⁻¹ / 8,963 kPa min ⁻¹)
	Isobárico: 317,16 kPa (46 psi) durante 30 minutos
Volumen de inyección	250 µl (gaseoso)
Software de valoración	Galaxie Chromatography Data System Version 1.9

Tabla 5: parámetros de GC, análisis, reacción inversa de desplazamiento de gas de agua

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de aldehídos a partir de alquenos y dióxido de carbono, en el que se hace reaccionar primeramente dióxido de carbono con hidrógeno a través de una reacción inversa de desplazamiento de gas de agua para dar monóxido de carbono y agua, y acto seguido se hace reaccionar al menos un alqueno con el monóxido de carbono obtenido y con hidrógeno a través de una hidroformilación para dar al menos un aldehído correspondiente, y en el que se efectúa tanto la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, como también la hidroformilación en presencia de un sistema catalizador, que comprende como sistema catalizador SILP (Supported Ion Liquid Phase) una composición catalíticamente activa, que está disuelta en un líquido iónico que humecta un soporte sólido, caracterizado por que
- 5
- 10 se emplean dos sistemas catalizadores SILP diferentes, esto es, un primer sistema catalizador SILP, en cuya presencia se lleva a cabo la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, y un segundo sistema catalizador SILP, en cuya presencia se lleva a cabo la hidroformilación, comprendiendo el primer sistema catalizador SILP un complejo de rutenio disuelto en líquido iónico como composición catalíticamente activa, y comprendiendo el segundo sistema catalizador SILP un complejo de rodio disuelto en líquido iónico como composición catalíticamente activa.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:
- a) alimentación de una primera carga que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono e hidrógeno;
- b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos monóxido de carbono y agua de la primera carga;
- 20 c) alimentación de una segunda carga que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono, hidrógeno y alqueno, procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido de la primera corriente de gas de producto;
- d) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente a la segunda carga.
- 25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:
- a) alimentación de una primera carga que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono e hidrógeno;
- b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos monóxido de carbono y agua de la primera carga;
- 30 c) eliminación de al menos una parte del agua contenida en la primera corriente gaseosa de productos con ayuda de un adsorbedor;
- d) alimentación de una segunda carga que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono, hidrógeno y alqueno, procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido de la primera corriente de gas de producto;
- 35 e) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente de la segunda carga.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:
- a) alimentación de una primera carga que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono e hidrógeno;
- 40 b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos monóxido de carbono y agua de la primera carga;

c) eliminación de al menos una parte del agua contenida en la primera corriente gaseosa de productos con ayuda de un adsorbedor;

d) adición de al menos alqueno e hidrógeno a la primera corriente gaseosa de productos deshidratada bajo obtención de una segunda corriente gaseosa de eductos;

5 e) alimentación de una segunda carga que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono, hidrógeno y alqueno, procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido de la primera corriente de gas de producto;

f) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente de la segunda carga.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:

a) alimentación de una primera carga que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono y un exceso de hidrógeno;

b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos hidrógeno no transformado, monóxido de carbono y agua de la primera carga;

15 c) eliminación de al menos una parte del agua contenida en la primera corriente gaseosa de productos con ayuda de un adsorbedor;

d) adición de al menos alqueno a la primera corriente gaseosa de productos deshidratada bajo obtención de una segunda corriente gaseosa de eductos;

20 e) alimentación de una segunda carga que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono, hidrógeno y alqueno, procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido de la primera corriente de gas de producto;

f) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente de la segunda carga.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:

25 a) alimentación de una primera carga que contiene el primer catalizador SILP con una primera corriente de gas de educto que contiene al menos dióxido de carbono, alqueno y un exceso de hidrógeno;

b) extracción de una primera corriente de gas de producto que contiene al menos hidrógeno no transformado, alqueno, monóxido de carbono y agua de la primera carga;

30 c) eliminación de al menos una parte del agua contenida en la primera corriente gaseosa de productos con ayuda de un adsorbedor, bajo obtención de una segunda corriente gaseosa de eductos;

d) alimentación de una segunda carga que contiene el segundo sistema catalizador SILP con una segunda corriente de eductos que contiene al menos monóxido de carbono, hidrógeno y alqueno, procediendo al menos una parte de monóxido de carbono contenido de la primera corriente de gas de producto;

35 e) extracción de una segunda corriente de gas de producto que contiene al menos un aldehído correspondiente de la segunda carga.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el primer sistema catalizador SILP contiene como complejo de rutenio triruteniododecacarbonilo ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$), que está disuelto en un líquido iónico seleccionado a partir de

bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][Ntf2]),

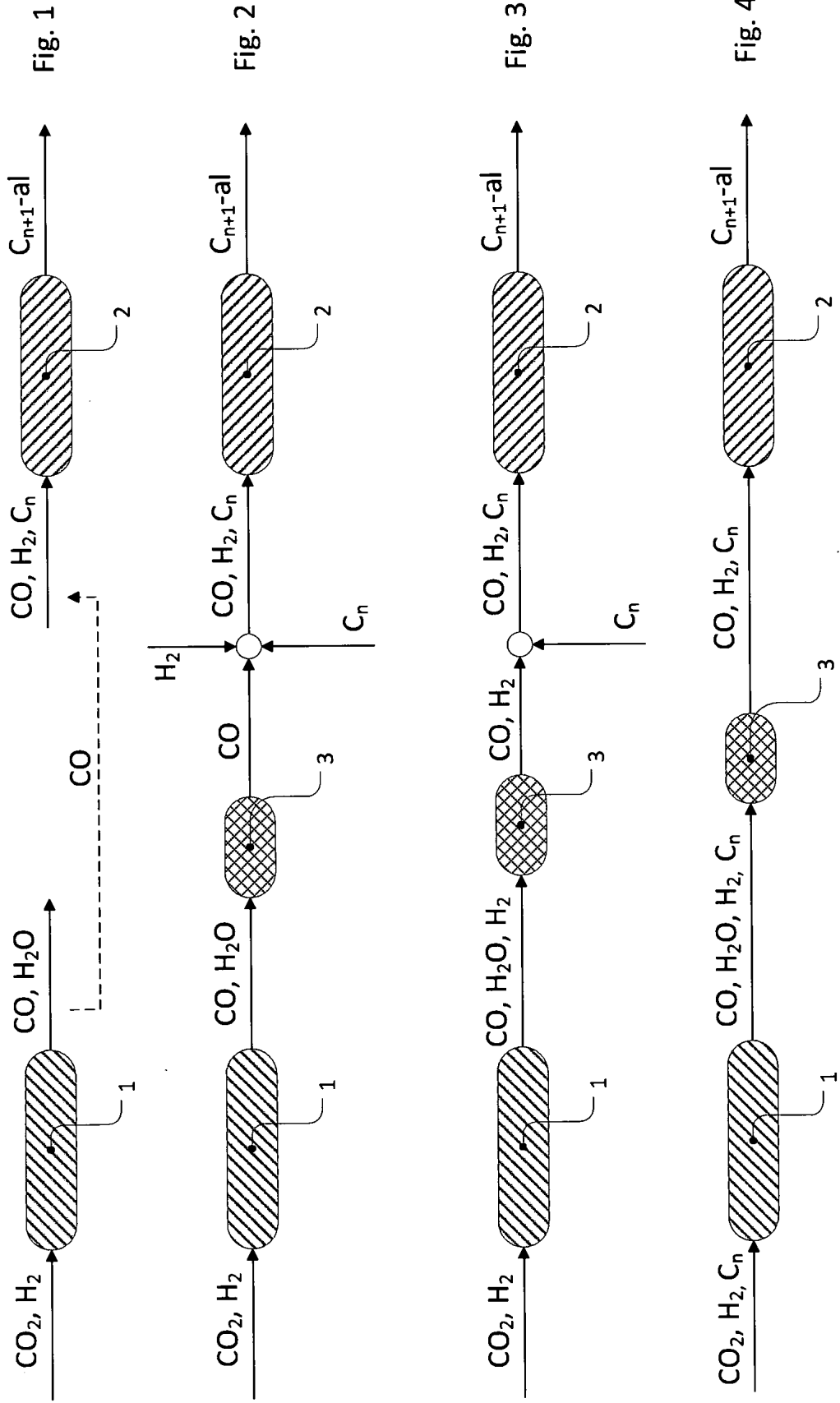
bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][Ntf2]),

cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM]Cl),

cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM]Cl),

o mezclas de los mismos.

- 5 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el segundo sistema catalizador SILP contiene como complejo de rodio (acetilacetato)dicarbonilrodio ($\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$), que está disuelto en bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][Ntf2]), y que contiene adicionalmente trifenilfosfina (PPh_3) como ligando y bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}$)₂) como estabilizador.
- 10 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea ácido silícico como soporte en al menos uno de ambos sistemas catalizadores SILP.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplea al menos un alqueno con cuatro átomos de carbono, que se hidroformila para dar el correspondiente aldehído con cinco átomos de carbono.



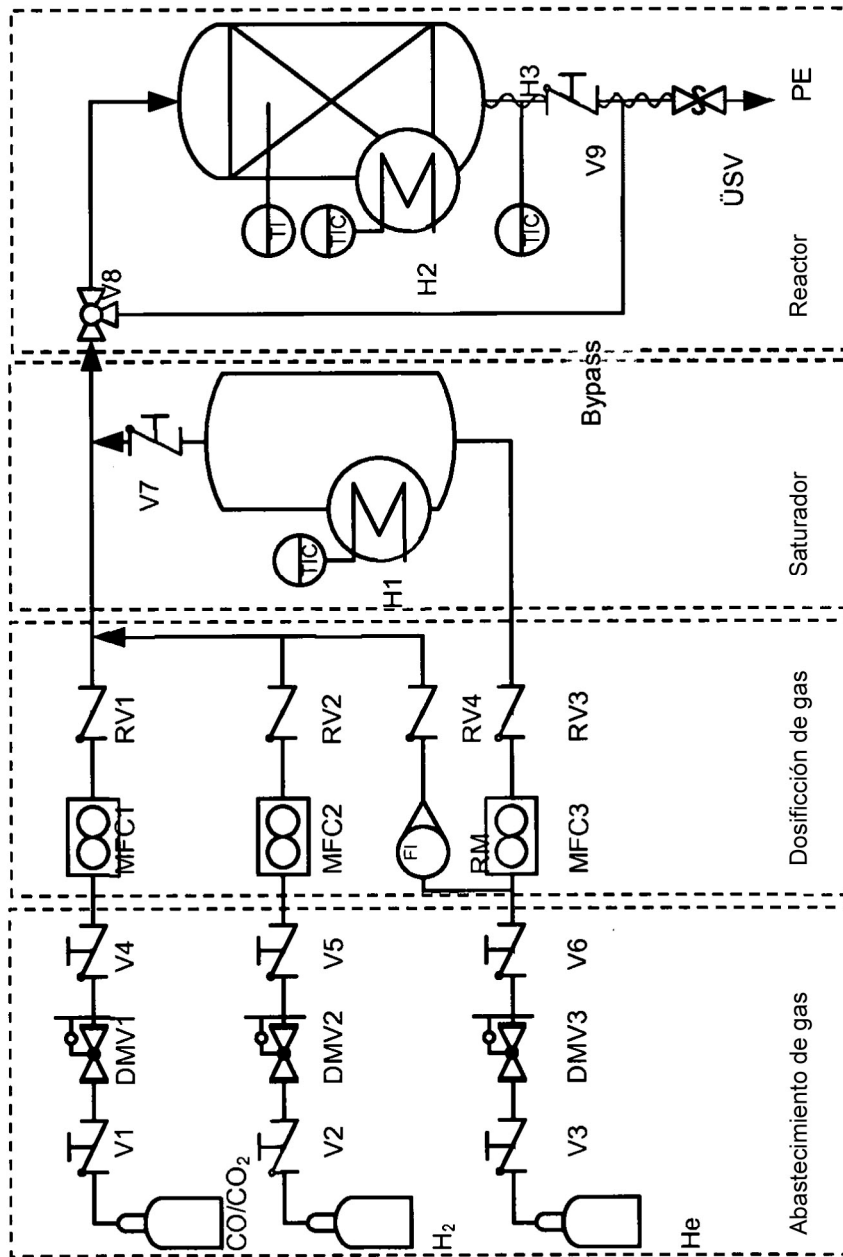


Fig. 5

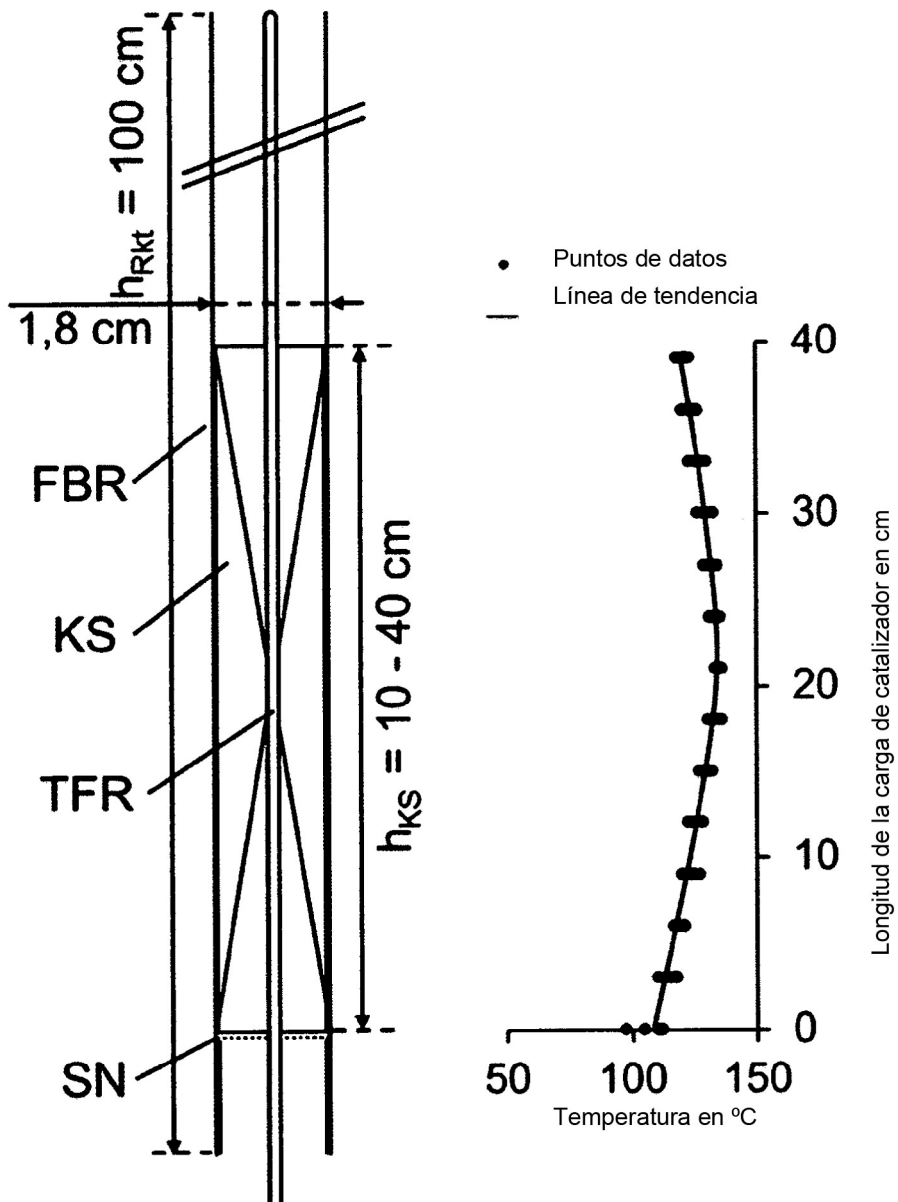


Fig. 6

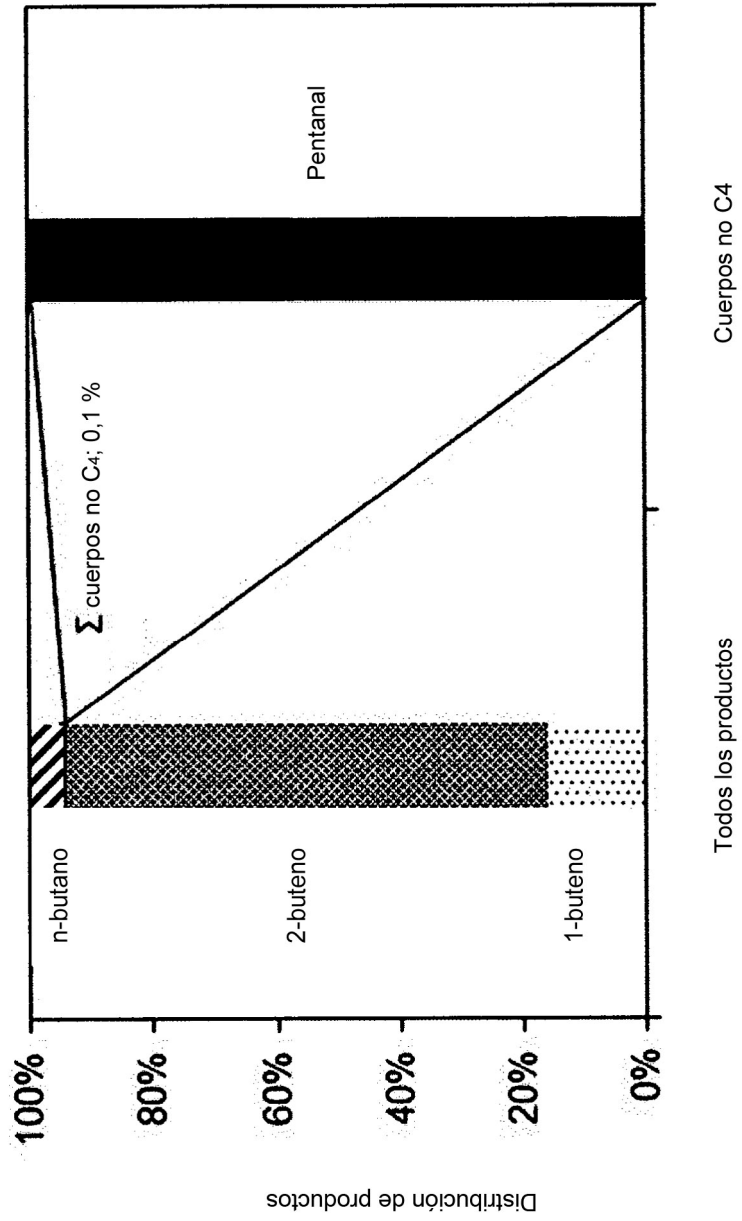


Fig. 7

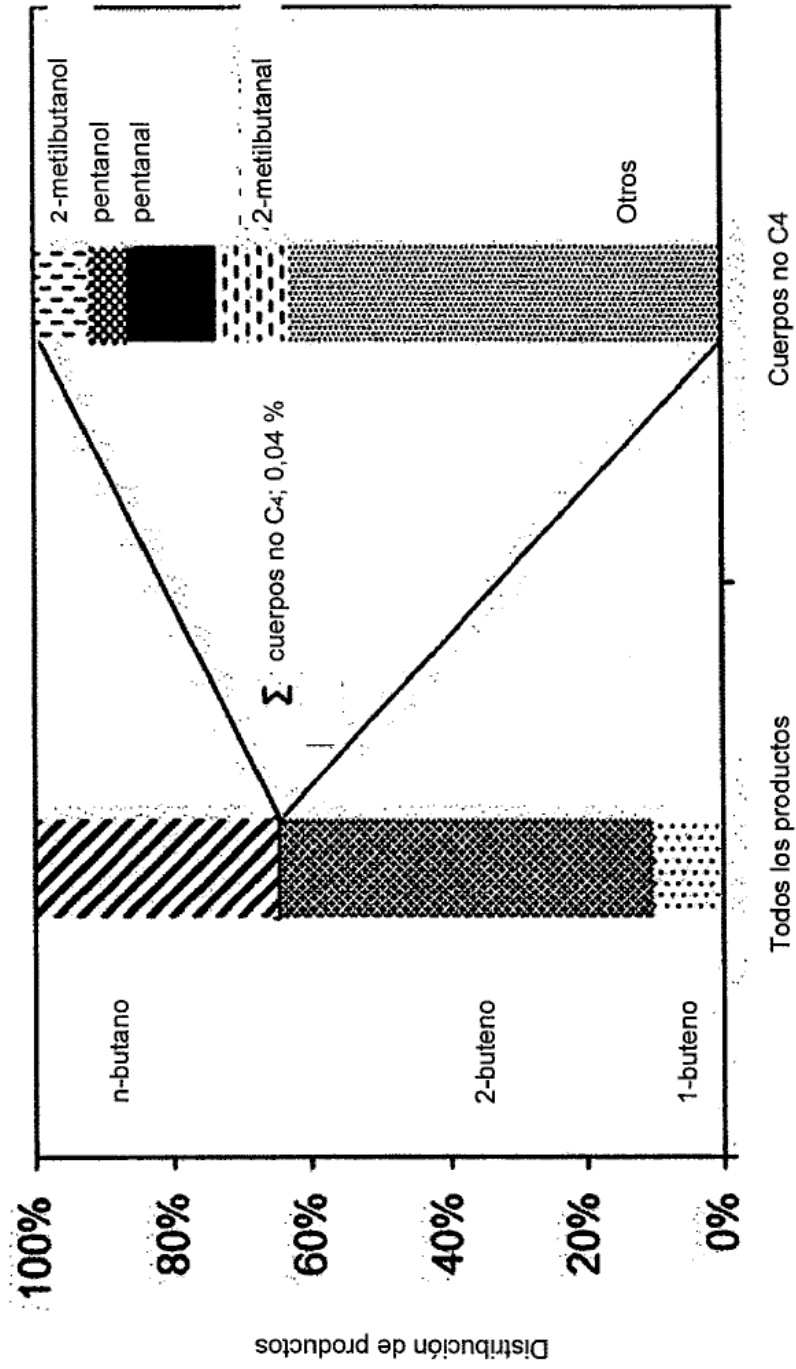


Fig. 8

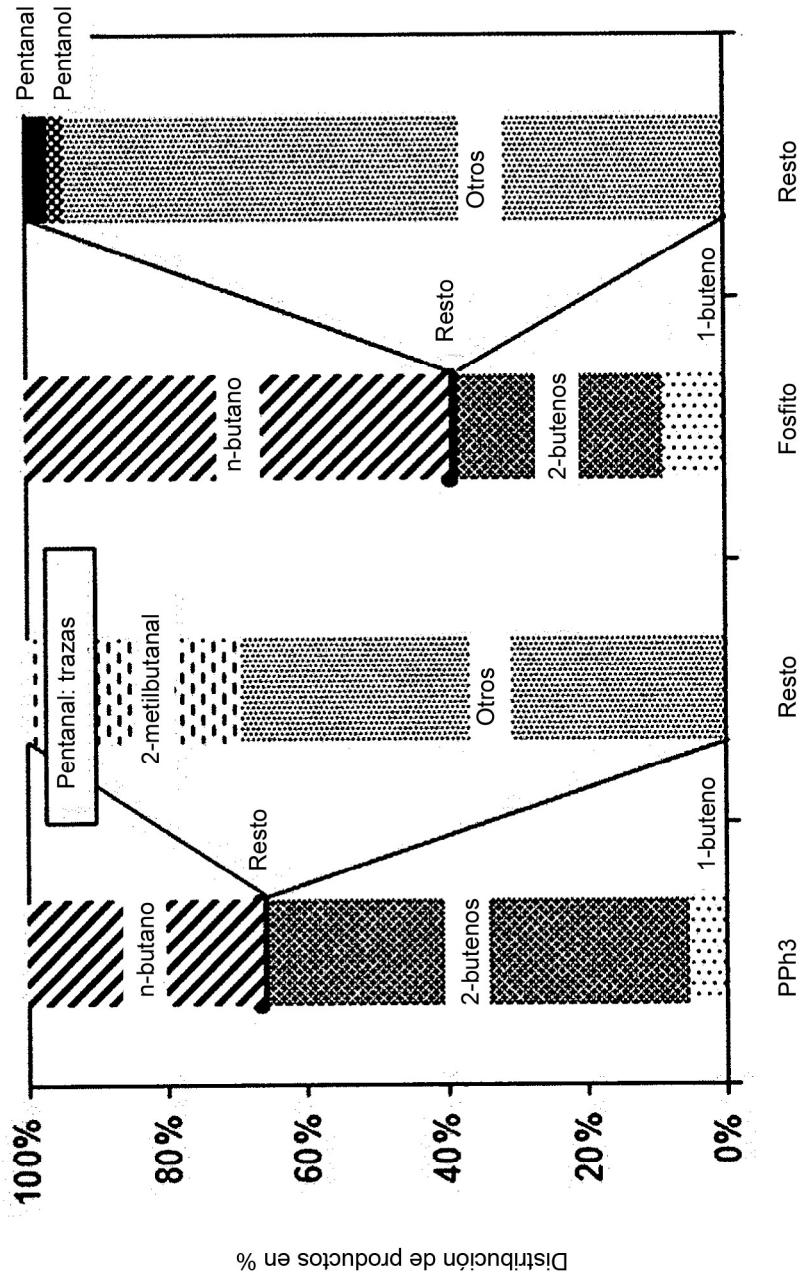


Fig. 9