

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 830**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 31/18</b>	(2006.01)
<b>B01J 31/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/06</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/08</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/18</b>	(2006.01)
<b>C07C 45/50</b>	(2006.01)
<b>B01J 31/40</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2014 PCT/EP2014/067072**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015 WO15028284**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2014 E 14750354 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 3038752**

54 Título: **Catalizador y procedimiento para la hidroformilación de compuestos insaturados mediante catálisis SILP**

30 Prioridad:  
**28.08.2013 DE 102013217166**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.10.2017**

73 Titular/es:  
**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:  
**DYBALLA, KATRIN, MARIE;  
FRANKE, ROBERT y  
HAHN, HANNA**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 639 830 T3

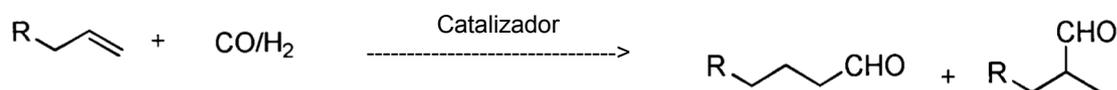
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Catalizador y procedimiento para la hidroformilación de compuestos insaturados mediante catálisis SILP

Es objeto de la presente invención una composición que comprende: a) al menos un material soporte; b) al menos un líquido iónico; c) al menos un metal, seleccionado a partir del 9º grupo del sistema periódico de los elementos; d) al menos un compuesto de la fórmula (I) R'-A-R" (I), presentando A, R' y R" respectivamente un resto orgánico, presentando R' y R" el elemento estructural -O-P(-O-)<sub>2</sub> con tres P trivalentes, y estando unido al resto A a través del mismo mediante enlace covalente, con la condición de que R' ≠ R" y e) opcionalmente una o varias aminas orgánicas, un procedimiento para la producción de tal composición, el empleo de la composición, así como un procedimiento para la hidroformilación, en el que se emplea la composición.

Las reacciones entre compuestos olefinicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos que presentan un átomo de carbono más son conocidas como hidroformilación, o bien síntesis oxo (esquema 1). Como catalizadores en estas reacciones se emplean frecuentemente compuestos de los metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos. Son ligandos conocidos, a modo de ejemplo, compuestos de las clases de fosfinas, fosfitos y fosfonitos con fósforo trivalente P<sup>III</sup> en cada caso. Se encuentra una buena sinopsis sobre el estado de la hidroformilación de olefinas en B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996, o bien R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.



Esquema 1

En el desarrollo de nuevos procedimientos de hidroformilación se partió de la idea de inmovilizar los sistemas catalizadores que presentan rodio presentes hasta la fecha en forma homogénea en la mezcla de reacción. En este contexto se puede hablar de la heterogeneización de una reacción llevada a cabo en sí de manera homogénea – en este caso de hidroformilación –.

En las últimas décadas se han desarrollado numerosas técnicas para la inmovilización de catalizadores homogéneos y muchos de estos conceptos se han aplicado para la reacción de hidroformilación (véase: M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, J. Mol. Catal. 1995, 104, 17).

La heterogeneización de los complejos catalizadores mediante inmovilización sobre materiales soporte porosos se ha investigado minuciosamente. Tal heterogeneización se puede conseguir, por ejemplo, mediante anclaje covalente del complejo de rodio a través de ligandos espaciadores sobre el soporte (véase: V. A. Likholobov, B. L. Moroz, Hydroformylation on Solid Catalysts in: Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd ed.; G. Ertl, H. Knoezinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008, 3663).

Además del concepto de fase acuosa soportada (SAP) (véase H. Delmas, U. Jaeuregui-Haza, A.-M. Wilhelm, Supported Aqueous-Phase Catalysis as the Alternative Method in: Multiphase Homogeneous Catalysis, B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 2005), que es, no obstante, inapropiado para ligandos sensibles a hidrólisis, el concepto de fase líquida soportada (SLP) constituye otro concepto para la heterogeneización de complejos catalizadores homogéneos: en este caso se aplica una disolución de catalizador líquida sobre un material soporte poroso. Este concepto es conocido ya hace 40 años (véase: P. Rony, J. Catal. 1969, 14, 142; G.J.K. Acres, G.C. Bond, B.J. Cooper, J.A. Dawson, J. Catal. 1969, 6, 139). Para la hidroformilación se emplean, entre otras, sales fundidas, como por ejemplo trifenilfosfano (TPP) como fase líquida. En este caso, TPP sirve como disolvente para el complejo catalizador, pero también como ligando y, por lo tanto, se emplea en un gran exceso. En este exceso de ligandos muy elevado, en los sistemas catalizadores considerados, es problemática la formación de diversos complejos de metales de transición, que pueden tener por consecuencia una supresión de la actividad catalítica.

No obstante, según datos bibliográficos, los catalizadores puramente heterogéneos adolecen de una actividad de hidroformilación reducida, pero se distinguen por una actividad de hidrogenación bastante elevada en este caso (véase: a) M. E. Davis, E. Rode, D. Taylor, B. E. Hanson, J. Catal. 1984, 86, 67; b) S. Naito, M. Tanimoto, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 1403; c) G. Srinivas, S. S. C. Chung, J. Catal. 1993, 144, 131). Sin la presencia de una fase de reacción líquida, en la que el complejo catalizador organometálico se presente disuelto, se determina frecuentemente una mala regioselectividad.

El desarrollo más prometedor hasta la fecha es la hidroformilación de olefinas para dar aldehídos por medio de los denominados sistemas catalizadores de fase líquida iónica soportada, llamados SILP de manera abreviada. Éstas son composiciones eficaces catalíticamente en un sistema de varias fases, que están constituidas por un material soporte sólido, inerte, poroso, que está envuelto en un líquido iónico, llamado IL en abreviatura – la denominada fase SILP – en la que está contenido el catalizador de metal de transición, en especial que presenta rodio (véase: a) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* 2003, 219, 252; b) M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* 2007, 349, 425; c) S. Shylesh, D. Hanna, S. Werner, A. T. Bell, *ACS Catal.* 2012, 2, 487; d) M. Jakuttis, A. Schoenweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 4492).

Con sistemas catalizadores SILP se pueden reunir las ventajas de reacciones de síntesis catalizadas por vía homogénea y heterogénea. Ésto se refiere sobre todo a la separación de productos y a la recuperación del catalizador, en especial de los metales de transición contenidos en el mismo, que se obtiene de modo complicado y costoso en reacciones de síntesis realizadas de manera homogénea. Por el contrario, en reacciones de síntesis catalizadas por vía heterogénea se puede llegar a limitación de transporte de masa y calor, por lo cual se reduce la actividad del sistema catalizador sólido; en reacciones de síntesis catalizadas por vía heterogénea se observan también quimio- y estereoselectividades menores.

Para el funcionamiento rentable de un procedimiento continuo de hidroformilación es importante no solo la utilización de un sistema catalizador muy activo y selectivo. Especialmente los puntos reciclaje de catalizador – unido a la separación de producto – y estabilidad de ligando juegan un papel decisivo – no solo en vista del elevado precio de rodio y ligandos, sino también de la influencia conocida, solo en parte, de impurezas de procesos de degradación de ligandos sobre la actividad y el espectro de producto.

Generalmente es sabido que los ligandos a base de organofosfitos están sujetos a un proceso de degradación y desactivación inherente en la hidroformilación [P. W. N. M. van Leeuwen, in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 2000].

Ya que algunos venenos de catalizador, como agua, alcoholes, ácido fórmico, oxígeno o peróxidos en trazas, se forman siempre en un proceso de hidroformilación, o bien son inevitables técnicamente, por ejemplo mediante reacciones sucesivas de los aldehídos, como por ejemplo de la condensación aldólica, reacciones sucesivas del gas de síntesis, se habla de una inestabilidad inherente, debida al sistema, del sistema de catalizador y sus componentes aislados.

Reacciones secundarias y de degradación pueden ser, a modo de ejemplo, hidrólisis, alcoholisis, transesterificación, transposición de Arbusov, disociación de enlace P-O y disociación de enlace P-C [P. W. N. M. van Leeuwen, in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 2000.; F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, *Tetrahedron* 1967, 23, 2067-2080.; E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, R. E. Murray, J. M. Maher, (Union Carbide Corporation), US Pat. 4,789,753 1988; M. Takai, I. Nakajima, T. Tsukahara, Y. Tanaka, H. Urata, A. Nakanishi, EP 1 008 581 B1 2004.].

Sistemas de ligandos conocidos por la literatura para la hidroformilación en fase gaseosa con sistemas SILP son, entre otros, bisfosfitos (DE 102010041821), mono- y bisfosfinas (Riisager et al., *Catal. Lett.* 2003, 90, 149.; Riisager et al. *J. Catal.* 2003, 219, 452). Los bisfosfitos se distinguen por una alta estabilidad a largo plazo de 700 h a una temperatura de 100°C.

En muchas corrientes técnicas, además de alquenos terminales con dobles enlaces en posición terminal, también se pueden encontrar frecuentemente olefinas internas, que presentan dobles enlaces internos. Por lo tanto es importante desarrollar una composición catalíticamente activa que, además de la reacción de alquenos terminales, sea apropiada también para la reacción en una hidroformilación isomerizante. No obstante, a modo de ejemplo los ligandos de tipo benzopinacol conocidos por la bibliografía no son activos en una hidroformilación isomerizante, como da a conocer el documento DE 102006058682.

Era tarea de la presente invención la puesta a disposición de un sistema catalizador para la hidroformilación, que no presentara ninguno o algunos de los inconvenientes de los sistemas catalizadores del estado de la técnica.

En especial era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento que posibilitara una separación de catalizador conveniente, y que fuera asimismo capaz de hidroformilar compuestos insaturados para dar aldehídos n-terminales bajo isomerización, y al mismo tiempo presentara preferentemente un período de aplicación de catalizador mejorado en comparación con los sistemas descritos en el estado de la técnica.

Sorprendentemente se descubrió que se puede solucionar este problema mediante una composición según la reivindicación 1, que presente un complejo catalizador disuelto en un líquido iónico sobre un soporte heterogéneo, la denominada fase SILP, presentando el complejo un ligando bisfosfito con subsitución asimétrica.

En este contexto es especialmente sorprendente que los bisfosfitos de estructura asimétrica solucionan los problemas. Por el estado de la técnica es sabido que los bisfosfitos de estructura asimétrica presentan en general reactividades claramente menores y n-regioselectividad menor que ligandos bisfosfitos de sustitución simétrica en el caso de empleo como ligando en la hidroformilación catalizada con metal de transición; véase en Rhodium-catalyzed Hydroformylation, ed. by P.W.N.M. van Leeuwen et C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, NL, páginas 45-46. Los ligandos bisfosfito asimétricos empleados en la composición según la invención no presentan los inconvenientes descritos en el estado de la técnica. En comparación con los bisfosfitos simétricos heterogeneizados citados en el estado de la técnica, la composición según la invención presenta el mejor período de aplicación de catalizador con diferencia, y por lo tanto se distingue por estabilidad elevada.

Las composiciones según la invención, así como su empleo, se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba estar limitada a estas formas de realización ejemplares. Si se indican los siguientes intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales o grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores aislados (intervalos) o compuestos. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido, en especial en relación con sus antecedentes, en cuyo contexto se citó el documento, debe pertenecer completamente al contenido divulgativo de la presente invención. En el caso de datos porcentuales, si no se indica lo contrario, se trata de datos en tanto por ciento en peso. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de media ponderal. Si a continuación se indican parámetros que se determinaron mediante medida, las medidas se llevan a cabo a una temperatura de 25°C y a una presión de 101.325 Pa, si no se indica lo contrario.

En el sentido de la presente invención, con el concepto "inerte" se entiende la propiedad de sustancias, componentes, disolventes o mezclas, que se distinguen por que no se producen influencias desfavorables ni efectos contrarios al desarrollo de reacción pretendido.

La composición según la invención se distingue por que comprende:

- a) al menos un material soporte, que es preferentemente poroso;
- b) al menos un líquido iónico;
- c) al menos un metal, seleccionado a partir del 9º grupo del sistema periódico de los elementos;
- d) al menos un compuesto de la fórmula (II), y
- e) opcionalmente una o varias aminas orgánicas.

Como materiales soporte se pueden emplear todos los materiales soporte conocidos, preferentemente materiales soporte porosos. Como materiales soporte se emplean preferentemente aquellos que son inertes respecto a los demás componentes de la composición y los reactivos y productos de reacción de las reacciones en las que se emplean las composiciones. Son materiales soporte preferentes 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 preferentes son, por ejemplo, alumosilicatos, zeolitas, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dióxido de silicio. De modo especialmente preferente, el material soporte presenta dióxido de silicio o está constituido por el mismo.

El material soporte poroso presenta preferentemente uno o varios de los siguientes parámetros de superficie:

- i) diámetro de poro medio en un intervalo de 1 a 423 nm;
- ii) volumen de poro en un intervalo de 0,1 a 2 ml/g;
- iii) superficie BET en un intervalo de 10 a 2050 m<sup>2</sup>/g, efectuándose la determinación de estos valores según el método de Hg conforme a la norma DIN 66133, así como la adsorción de N<sub>2</sub> según DIN 66131 y DIN 66135. Los materiales porosos preferentes presentan todos los parámetros de superficie citados.

En el ámbito de la invención se entiende por líquidos iónicos [contenido en agua de menos de un 1,5 % en peso, referido al líquido] líquidos que se presentan en estado de agregación líquido a una presión de 101.325 Pa y a una temperatura de menos de 373,15 K, preferentemente menor que 323,15 K, y de modo especialmente preferente menor o igual que 298,15 K, y están constituidos por iones en más de un 98 % en peso. Como IL se pueden emplear todos los líquidos iónicos que presentan las propiedades citadas anteriormente. Como líquido iónico se emplean preferentemente aquellos en los que el anión se selecciona a partir del grupo que comprende:

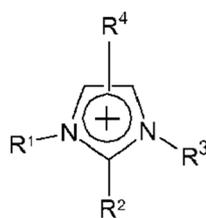
5 tetrafluorborato ( $[BF_4^-]$ ), hexafluorofosfato ( $[PF_6^-]$ ), dicianamida ( $[N(CN)_2^-]$ ), bis(trifluorometilsulfonyl)imida ( $[NTf_2^-]$ ), tricianometida ( $[C(CN)_3^-]$ ), tetracianoborato ( $[B(CN)_4^-]$ ), halogenuros ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ), hexafluorantimoniato ( $[SbF_6^-]$ ), 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 arilo  $C_1-C_6$ -alquil- $C_5-C_{18}$ -substituido, que puede estar substituido por átomos de halógeno;

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

10 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;

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  $C_1-C_8$ -alquilo,

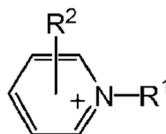
cationes imidazolio de la fórmula general (IV)



15 (IV),

pudiendo estar substituido el núcleo de imidazol con al menos un grupo R, que se selecciona a partir de grupos  $C_1-C_8$ -alquilo,  $C_1-C_6$ -alcoxi, grupos aminoalquilo  $C_1-C_6$ -substituidos, aril- $C_1-C_6$ -alquilo  $C_5-C_{12}$ -substituidos o  $C_5-C_{12}$ -substituidos,

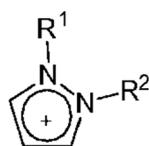
cationes piridinio de la fórmula general (V)



20 (V)

pudiendo estar substituido el anillo de piridina con al menos un grupo R, que se selecciona a partir de grupos  $C_1-C_6$ -alquilo,  $C_1-C_6$ -alcoxi, aminoalquilo  $C_1-C_6$ -substituidos, arilo  $C_5-C_{12}$ -substituidos o aril- $C_1-C_6$ -alquilo  $C_5-C_{12}$ -substituidos,

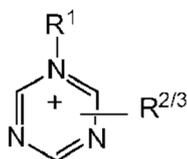
cationes pirazolio de la fórmula general (VI)



25 (VI)

pudiendo estar substituido el núcleo de pirazol con al menos un grupo R que se selecciona a partir de grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxi, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-substituidos, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos o aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos,

cationes triazolío de la fórmula general (VII)



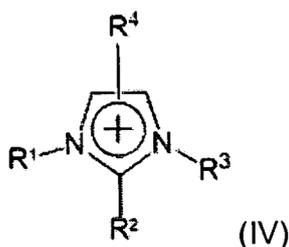
5

(VII)

pudiendo estar substituido el núcleo de triazol con al menos un grupo R que se selecciona a partir de grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxi, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-substituidos, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos o aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos.

10

Son líquidos iónicos preferentes aquellos que presentan como catión una estructura de imidazolío de la fórmula general (IV)



(IV)

estando el núcleo de imidazol substituido con al menos un grupo R, seleccionado entre grupos C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-alquilo.

En la composición según la invención, el líquido iónico se selecciona de modo especialmente preferente a partir del grupo que comprende:

15

a) bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolío,

b) hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolío,

c) tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolío,

d) bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolío,

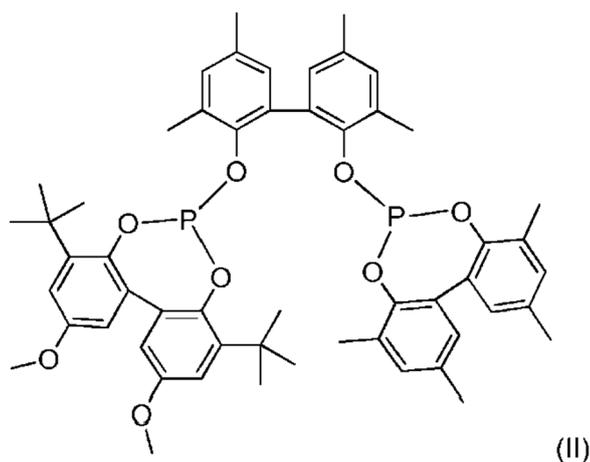
20

e) etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolío,

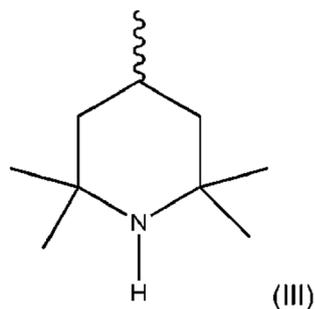
f) bis(trifluorometilsulfonil)imida de trioctil-metilamonio,

g) octilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolío.

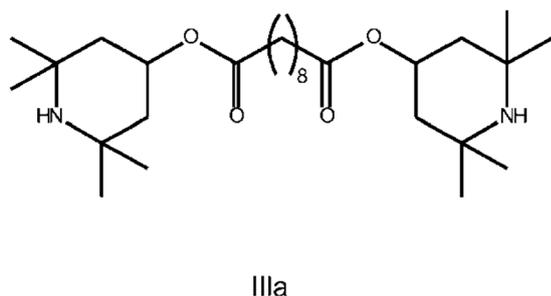
El compuesto de la fórmula (II) en la composición según la invención es:

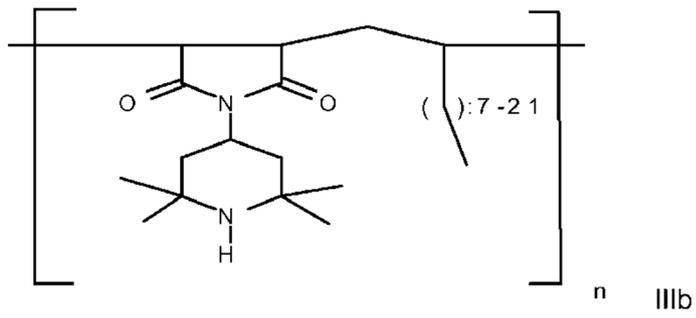


- 5 pudiendo presentar el compuesto de la fórmula (II) otros componentes que se pueden atribuir a impurezas en la síntesis de (II), como por ejemplo eductos, productos de hidrólisis, oxidación no transformados de (II) u otras impurezas. La composición según la invención presenta preferentemente una amina orgánica. La amina orgánica empleada comprende preferentemente al menos un resto con una unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidina según la fórmula (III):

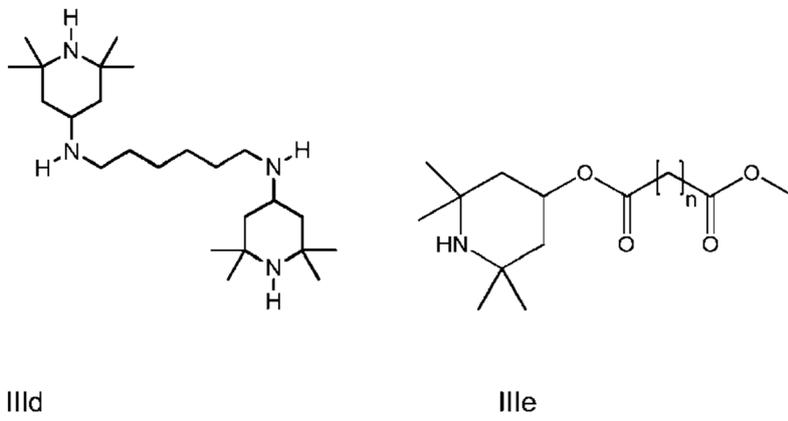
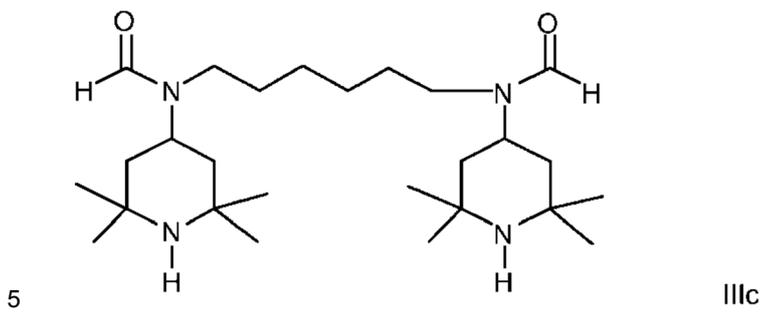


- 10 De modo especialmente preferente, la amina orgánica en la composición según la invención se selecciona a partir de los compuestos de las fórmulas (IIIa) - (IIIh):

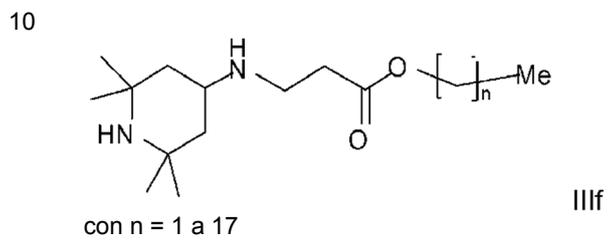


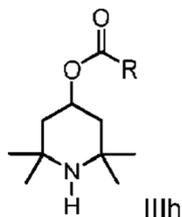
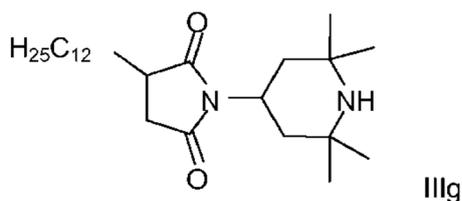


con n = 1 a 20



con n = 1 bis 12





5 con R = C<sub>6</sub>- a C<sub>20</sub>-alquilo

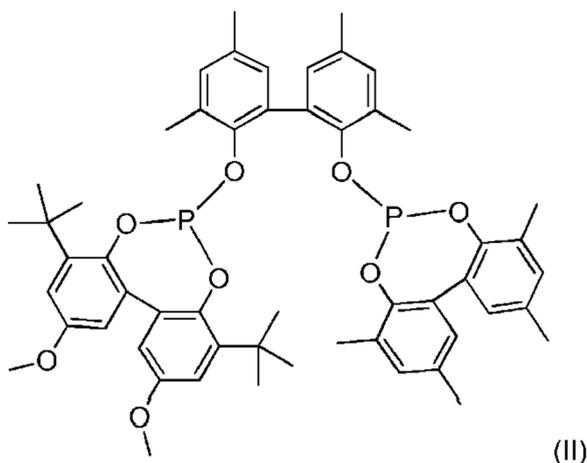
En la composición según la invención, el metal se selecciona preferentemente entre:

cobalto, rodio, iridio, en especial rodio.

10 La composición según la invención se puede producir de modo conocido mediante mezclado de los componentes. La composición según la invención se produce mediante el procedimiento descrito a continuación, o bien es obtenible a partir del mismo.

El procedimiento según la invención para la producción de la composición según la invención se distingue por que presenta los pasos:

- 15 A) disposición de un precursor de al menos un compuesto de un metal del 9º grupo del sistema periódico de los elementos, ventajosamente rodio;  
 B) puesta en contacto de al menos un compuesto de un metal del 9º grupo del sistema periódico de los elementos, ventajosamente rodio, con un exceso molar de al menos un compuesto de la fórmula (II):



20 pudiendo presentar el compuesto de la fórmula (II) otros componentes, que se pueden atribuir a impurezas en la síntesis de (II), como por ejemplo eductos, productos de hidrólisis, oxidación no transformados de (II) u otras impurezas; al menos un líquido iónico, pudiéndose emplear preferentemente como líquido iónicos aquellos en los que el anión se selecciona a partir del grupo que comprende:

25 tetrafluorborato ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), hexafluorofosfato ([PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), dicianamida ([N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), bis(trifluorometilsulfonyl)imida ([INTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), tricianometida ([C(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), tetracianoborato ([B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), halogenuros (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), hexafluorantimoniato ([SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), hexafluorarseniato ([AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), sulfato ([SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>), tosilato ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), triflato (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nonaflato ([C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), tris-

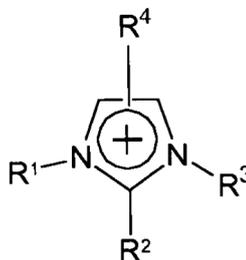
5 (pentafluoretil)-trifluorofosfato ( $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ ), tiocianato ( $[\text{SCN}]^-$ ), carbonato ( $[\text{CO}_3]^{2-}$ ),  $[\text{R}^{\text{A}}-\text{COO}]^-$ ,  $[\text{R}^{\text{A}}-\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{R}^{\text{A}}-\text{SO}_4]^-$ ,  $[\text{R}^{\text{A}}\text{PO}_4\text{R}^{\text{B}}]^-$  o  $[(\text{R}^{\text{A}}-\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  con  $\text{R}^{\text{A}}$  y  $\text{R}^{\text{B}}$  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  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ -sustituido, aril- $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alquilo  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ -sustituido, o arilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alquil- $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ -sustituido, que puede estar sustituido por átomos de halógeno;

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

cationes amonio cuaternarios de la fórmula general  $[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$ , con  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  seleccionado a partir de grupos  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alquilo;

10 cationes fosfonio de la fórmula general  $[\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$  con  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  seleccionado a partir de grupos  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alquilo,

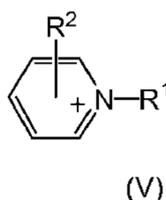
cationes imidazolio de la fórmula general (IV)



(IV),

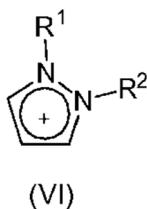
15 pudiendo estar sustituido el núcleo de imidazol con al menos un grupo R, que se selecciona a partir de grupos  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alquilo,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alcoxi, grupos aminoalquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -sustituidos, aril- $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alquilo  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -sustituidos o  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -sustituidos,

cationes piridinio de la fórmula general (V)



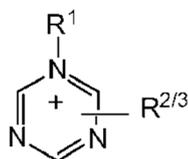
20 pudiendo estar sustituido el anillo de piridina con al menos un grupo R, que se selecciona a partir de grupos  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alquilo,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alcoxi, aminoalquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -sustituidos, arilo  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -sustituidos o aril- $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alquilo  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -sustituidos,

cationes pirazolio de la fórmula general (VI)



pudiendo estar substituido el núcleo de pirazol con al menos un grupo R que se selecciona a partir de grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxi, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-substituidos, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos o aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos,

cationes triazolío de la fórmula general (VII)



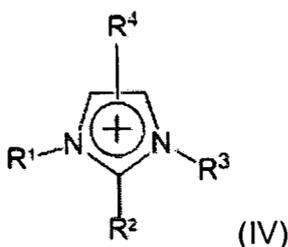
5

(VII)

pudiendo estar substituido el núcleo de triazol con al menos un grupo R que se selecciona a partir de grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxi, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-substituidos, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos o aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos.

10

Son líquidos iónicos preferentes aquellos que presentan como catión una estructura de imidazolío de la fórmula general (IV)



(IV)

estando el núcleo de imidazol substituido con al menos un grupo R, seleccionado entre grupos C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-alquilo.

En la composición según la invención, el líquido iónico se selecciona de modo especialmente preferente a partir del grupo que comprende:

15

a) bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolío,

b) hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolío,

c) tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolío,

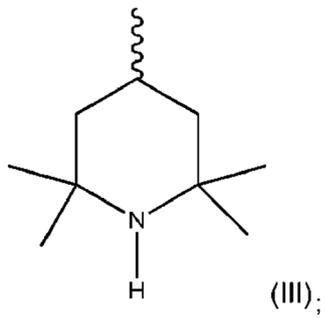
d) bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolío,

20

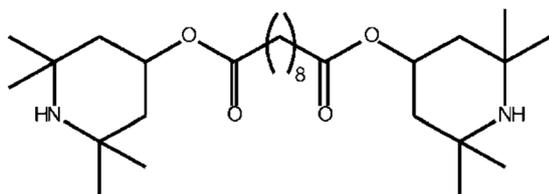
e) etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolío,

f) bis(trifluorometilsulfonyl)imida de trioctil-metilamonio,

g) octilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolío, y opcionalmente una o varias aminas orgánicas, presentando ventajosamente la amina orgánica empleada al menos un resto con una unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidina según la fórmula (III):

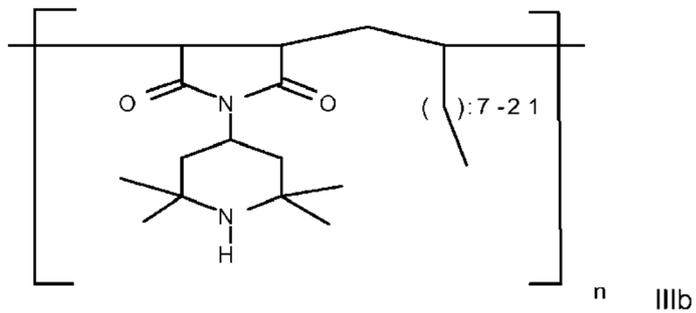


de modo especialmente preferente, la amina orgánica en la composición según la invención se selecciona a partir de los compuestos de las fórmulas (IIIa) - (IIIh):



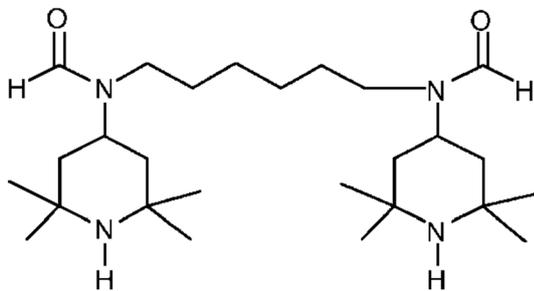
5

IIIa

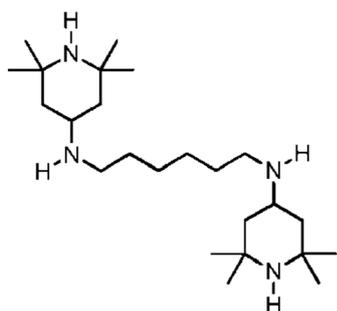


con n = 1 a 20

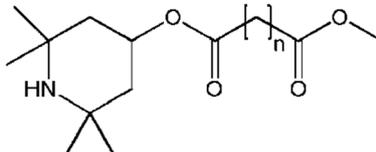
10



IIIc

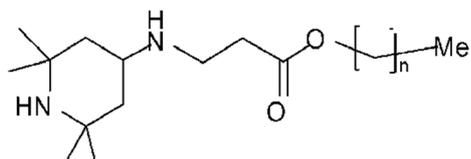


IIIId



IIIe

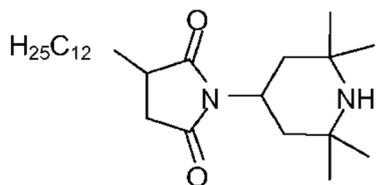
con n = 1 bis 12



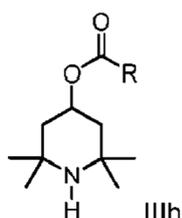
5

con n = 1 a 17

IIIIf



IIIg



10

con R = C<sub>6</sub>- a C<sub>20</sub>-alquilo;

bajo empleo de un disolvente inerte;

15 C) adición de al menos un material soporte poroso inerte a la mezcla generada en b), siendo materiales soporte porosos inertes preferentes, a modo de ejemplo, alumosilicatos, zeolitas, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dióxido de silicio, siendo especialmente preferente dióxido de silicio, y presentando los materiales soporte porosos inertes preferentes uno o varios de los siguientes parámetros de superficie:

i) diámetro de poro medio en un intervalo de 1 a 423 nm;

ii) volumen de poro en un intervalo de 0,1 a 2 ml/g;

20 iii) superficie BET en un intervalo de 10 a 2050 m<sup>2</sup>/g, efectuándose la determinación de estos valores según el método de Hg conforme a la norma DIN 66133, así como la adsorción de N<sub>2</sub> según DIN 66131 y DIN 66135; los materiales porosos especialmente preferentes presentan todos los parámetros de superficie citados;

D) eliminación del disolvente inerte bajo obtención de la composición con actividad catalítica; llevándose a cabo los pasos A) a C) preferentemente en cualquier orden, y pudiéndose disponer preferentemente en el paso A) al menos un compuesto de un metal del 9º grupo del sistema periódico de los elementos, ventajosamente rodio, en un disolvente inerte. Un disolvente inerte ventajoso en el sentido de la presente invención es, a modo de ejemplo, diclorometano.

La composición descrita anteriormente según la invención se puede emplear como composición con actividad catalítica. La composición según la invención se emplea preferentemente como composición con actividad catalítica en un procedimiento para la hidroformilación de compuestos insaturados o mezclas de los mismos. Por consiguiente, el procedimiento según la invención para la hidroformilación de compuestos insaturados se distingue por que se emplea una composición según la invención como catalizador.

Los compuestos según la invención son seleccionados preferentemente a partir de C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>-olefinas y sus mezclas técnicas, como se presentan, por ejemplo, como corrientes de refinado – refinado I, II o III – en la preparación y elaboración subsiguiente en la industria petroquímica, en especial eteno, propeno, buteno, o mezclas que presentan estos compuestos.

Es ventajoso que el procedimiento según la invención para la hidroformilación de compuestos insaturados se realice bajo empleo de la composición según la invención como composición con actividad catalítica en forma heterogeneizada, a modo de ejemplo en un reactor de lecho fijo. El procedimiento según la invención se lleva a cabo ventajosamente en un intervalo de temperaturas de 353,15 K a 433,15 K, preferentemente entre 363,15 K a 413,15 K, así como un intervalo de presión de 0,5 a 1,1 MPa. Es ventajoso que la proporción molar de H<sub>2</sub> respecto a 1-buteno se sitúe entre 1:1 y 15:1, en especial entre 6:1 y 8:1 bajo las condiciones de reacción. En el procedimiento según la invención, la separación de los productos de reacción se efectúa preferentemente a través de la fase gaseosa, empleándose mezclas gaseosas que comprenden CO y H<sub>2</sub> como gas de rectificación.

Finalmente, es objeto de la presente invención una mezcla de reacción de varias fases que comprende:

- 1) al menos un compuesto insaturado;
- 2) una mezcla gaseosa, que comprende monóxido de carbono, hidrógeno, así como
- 3) aldehídos y sus productos sucesivos, en presencia de la composición descrita anteriormente según la invención.

En el caso de los compuestos insaturados se trata preferentemente de C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>-olefinas y/o sus mezclas técnicas, que pueden presentar C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>-olefinas.

La presente invención se explica más detalladamente mediante las figuras 1, 2 y 3 sin estar limitada a las mismas.

La figura 1 representa el experimento de catálisis de una hidroformilación de mezclas C<sub>4</sub> según el documento DE 10 2013217174 como 1<sup>er</sup> ejemplo comparativo, llevándose a cabo la hidroformilación en una composición con actividad catalítica, constituida por un material soporte inerte poroso, sin empleo de un líquido iónico y sin empleo de una amina orgánica.

La figura 2 muestra el experimento de catálisis bajo empleo de la composición según la invención como composición con actividad catalítica en una hidroformilación de mezclas C<sub>4</sub> como ejemplo según la invención.

La figura 3 representa directamente los resultados de los experimentos de catálisis bajo empleo de la composición según la invención como composición con actividad catalítica en una hidroformilación de mezclas C<sub>4</sub> frente a las del 2º ejemplo comparativo.

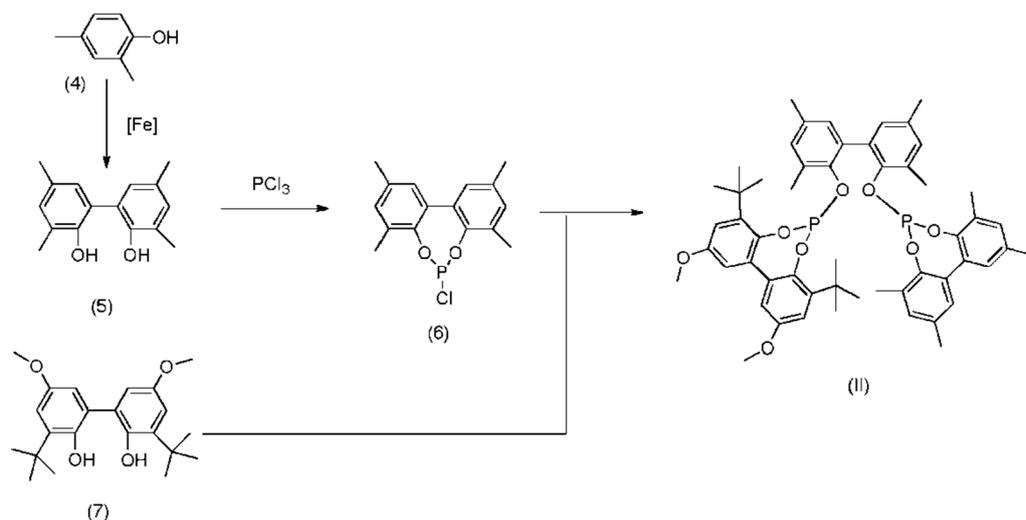
En los ejemplos indicados a continuación se describe la presente invención de manera ejemplar, sin que la invención, cuya amplitud de aplicación resulta de la descripción total y las reivindicaciones, se deba limitar a las formas de realización citadas en los ejemplos.

#### Ejemplos

Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con técnica Schlenk estándar bajo gas de protección. Los disolventes se desecaron antes de empleo a través de agentes desecantes apropiados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (autor), Christina Chai (autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª edición, Oxford 2009).

## Productos químicos

- 5 Se emplearon (acetilacetonato)dicarbonilrodio – en forma abreviada  $(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2)$  – y diclorometano (purificación por HPLC) sin purificación ulterior. El dióxido de silicio de poro medio se encuentra disponible comercialmente como gel de sílice 100 (0,2 – 0,5 mm) para la cromatografía en columna en la firma Merck KGaA. El dióxido de silicio se calcinó 24 h a 450°C para la producción de la composición con actividad catalítica, y a continuación se almacenó 24 h más bajo vacío a 200 Pa. El almacenaje ulterior de dióxido de silicio se efectuó bajo atmósfera de argón. El ligando (II) se produjo según el siguiente esquema de reacción:



## Abreviaturas:

- 10 Agua VE = agua desmineralizada

KPG = aparato de vidrio de precisión con núcleo agitador

ACN = acetonitrilo

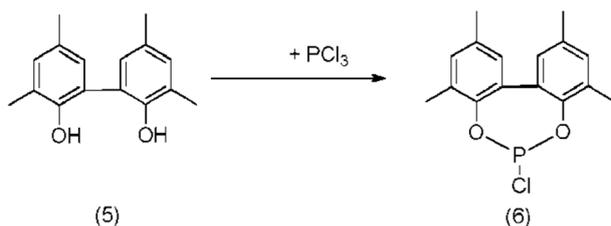
acac = acetilacetonato

NEt<sub>3</sub> = trietilamina

- 15 Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con técnica Schlenk estándar bajo gas de protección. Los disolventes se desecaron antes de empleo a través de agentes desecantes apropiados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (autor), Christina Chai (autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6. Auflage, Oxford 2009).

- 20 La caracterización de los productos se efectuó por medio de espectroscopía NMR. Los desplazamientos químicos  $\delta$  se indican en ppm. La referenciación de las señales de <sup>31</sup>P-NMR-Signale se efectuó según:  $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$ . (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84). Por medio de <sup>31</sup>P-NMR se determinó el contenido del ligando (II), caracterizándose este ligando asimétrico por dos señales de fósforo.

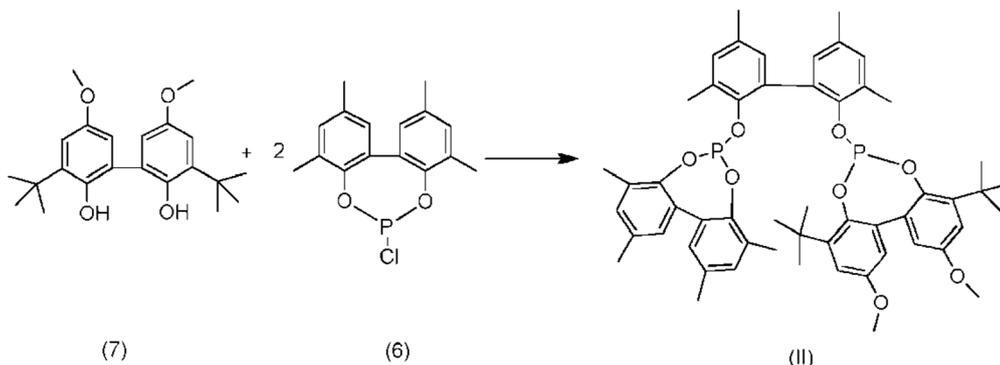
- 25 Síntesis de 2,2'-bis-(3,5-dimetilfenol)clorofosfito (6)



5 En un matraz Schlenk de 2 l asegurado, con agitador magnético, se dispusieron 440 ml de tricloruro de fósforo. En un segundo matraz Schlenk de 1 l asegurado se pesaron 120 g de 2,2'-bis-(3,5-dimetilfenol) y se añadieron 500 ml de tolueno desecado bajo agitación. La suspensión de bifenol-tolueno se dosificó al tricloruro de fósforo en el intervalo de 4 h a 63°C. Tras adición completa se agitó la mezcla de reacción durante la noche a temperatura. A la mañana siguiente se concentró la disolución por evaporación en calor (45°C) y se pudo obtener el producto en un rendimiento del 96,5 % (153 g).

10  $^{31}P$ -NMR: 175,59 (94,8% 2,2'-bis-(3,5-dimetilfenol)clorofosfito), 4,4 % de diversos compuestos de PCl, 0,8 % de compuesto de P-H.

Prescripción de síntesis para la producción de ligando puro (II)



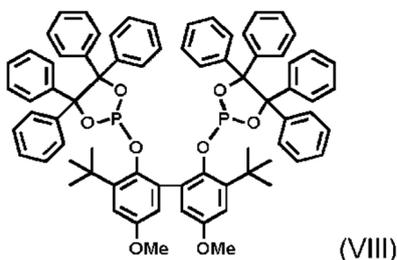
15 En un matraz Schlenk de 1000 ml se disolvieron bajo gas de protección 38,75 g (0,121 moles) de 2,2'-bis-(3,5-dimetilfenil)clorofosfito en 150 ml de ACN desgasificado, y se calentó a 35°C. En un segundo matraz Schlenk (500 ml) se disolvieron 20,1 g (0,056 mol) de 3,3'-di-tert-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol en 150 ml de ACN desgasificado y se mezclaron bajo agitación con 40,9 ml de NEt<sub>3</sub> desgasificado (0,29 moles). Después se goteó lentamente la disolución de bifenol / NEt<sub>3</sub> a la disolución de clorofosfito. Tras un tiempo de reacción subsiguiente de 1 h se agitó la disolución de reacción durante la noche a 45°C.

20 Este producto sólido se suspendió en ACN desgasificado 1,5 h a 75°C, y se separó y se lavó posteriormente con ACN caliente. A continuación se suspendió el producto en tolueno 1,5 h a 35°C y se lavó posteriormente. El producto objetivo (II) se pudo obtener como material sólido blanco (33 g, 66%).  $^{31}P$ -NMR (202,4 MHz, tolueno-d<sub>8</sub>): 142,5 y 140,9 (100%).

Producción de ligando VIII para el 2º ejemplo comparativo

La preparación de la composición con actividad catalítica con el ligando (VIII) se efectúa en ajuste al documento DE

25 102010041821.



Producción de la composición con actividad catalítica según la invención Rh-(II)

Se calienta dióxido de silicio como material soporte inerte, poroso, para la calcinación, o bien para el tratamiento térmico previo durante 24 h a 450°C, a lo que siguen otras 24 h bajo vacío a 200 Pa. A continuación se almacena el dióxido de silicio bajo una atmósfera de argón. Se disuelven 0,052 g, o bien 0,2 mmoles de dicarbonilacetilacetato de rodio – en forma abreviada Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> – en aproximadamente 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se agitan durante 10 minutos. A continuación se añaden bajo agitación 2 mmoles del ligando de la fórmula (II) utilizado en cada caso. Después de otros 10 minutos se añaden 8 mmoles de amina orgánica sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (IIIa) – en forma abreviada OA –. La adición de líquido iónico IL – por ejemplo bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio, en forma abreviada [EMIM][NTf<sub>2</sub>] – se efectúa después de otros 10 minutos de agitación, ajustándose un grado de carga  $\alpha$  de tal manera que éste adopte un valor de un 0,1, o bien un 10 % en volumen. En relación con sistemas catalizadores SILP, se entiende por un grado de carga  $\alpha$  la proporción del volumen de líquido iónico IL empleado en cada caso respecto al volumen de poro del material soporte empleado en cada caso. El valor de grado de carga  $\alpha$  indicado anteriormente, de un 0,1, o bien un 10 % en volumen, se ha determinado a partir de ensayos previos. Éste representa un óptimo respecto a la actividad catalítica – indicada típicamente como TOF, o bien Turn-Over-Frequency en h<sup>-1</sup> – y a la retención de compuestos complejos que contienen metales de transición empleados en cada caso sobre el material soporte inerte, poroso. Tras otros 30 minutos se añaden 10 g de dióxido de silicio calcinado (Silica 100, Merck), y de este modo se ajustó una carga de rodio del sistema catalizador SILP m<sub>Rh</sub> de un 0,2 % en masa. Después se aproximadamente 60 minutos se eliminó el disolvente cuidadosamente en el evaporador rotatorio, y a continuación se almacenó bajo argón hasta empleo.

## 20 Experimentos de catálisis

Todos los ensayos de hidroformilación se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo. El material catalizador anhidro se cargó en el reactor tubular y se fijó por ambos lados con una pieza de lana de vidrio. La instalación total se barrió con argón a temperatura ambiente y a continuación se cargó con la presión de reacción (argón). En caso de no poder determinar una pérdida de presión se calentó el reactor a temperatura ambiente en corriente de argón. Tras ajuste de las respectivas corrientes volumétricas, a modo de ejemplo 100 Nml/min, se conduce gas de síntesis (CO y H<sub>2</sub>; volumen = 1 : 1,  $\geq 99,97\%$ ) 4 h a 100°C y 1,0 MPa a través del reactor, y se preforma el sistema catalizador SILP.

La adición con dosificación de gas de síntesis se efectúa mediante un regulador de flujo másico (fuente de referencia firma Bronkhorst). La dosificación de eductos de la mezcla C4 se efectuó a través de una bomba de HPLC (fuente de referencia firma Knauer). En un mezclador cargado con perlas de vidrio se homogeneizó la corriente de gas de educto antes de que éste recorriera suavemente el reactor tubular junto con la carga de catalizador desde arriba. El reactor estaba constituido por acero refinado inoxidable (diámetro 12 mm, longitud 390 mm) y poseía en el lado de salida una rejilla para el posicionamiento del material catalizador. A través de un termoelemento interno se pudo registrar la temperatura en la carga de catalizador. La presión total en la instalación de ensayo se reguló a través de una válvula de retención electrónica (firma de referencia firma Samson). En el lado de baja presión se dividió la corriente gaseosa de producto con ayuda de una válvula, de modo que se condujo solo una pequeña fracción de corriente total el cromatógrafo de gases online (fuente de referencia firma Agilent, modelo 6890). La mayor fracción se condujo directamente al bidón de producto. Mediante una válvula se inyectaron muestras de corriente gaseosa de producto en el cromatógrafo de gases a intervalos de tiempo regulares. La valoración de datos se efectuó mediante el software ChemStation de la firma Agilent.

## Analítica

La composición gaseosa de producto se analizó durante el tiempo de ensayo con un cromatógrafo de gases online. El cromatógrafo de gases estaba equipado con una columna revestida de dimetilpolisiloxano (firma Agilent Technologies, longitud 50 m, diámetro interno 0,2 mm, grosor de película 0,5  $\mu$ m) y un detector de ionización de llama (FID). Parámetro de medida ajustado: temperatura de inyector 423,15 K, proporción de división 33,5:1, flujo de columna constante de helio 74 ml min<sup>-1</sup>, temperatura de detector 523,15 K, gradiente de calefacción: temperatura inicial 323,15 K, tiempo de retención 15 min, calefacción a 473,15 K con 25 K min<sup>-1</sup>, tiempo de retención 40 min, tiempo total por medida 61 min.

## Composiciones gaseosas de experimentos de catálisis

Tabla 1:

	Composición mezcla C4 2º ejemplo comparativo / % <sup>[a]</sup> Rh-(VIII)	Composición mezcla C4 ejemplo según la invención / % <sup>[a]</sup> Rh-(II)
1-Buteno + iso-buteno	27,6 (27,5+< 0,1)	27,4 (27,3+< 0,1)
Cis-2-buteno	16	15
Trans-2-buteno	28	25
n-butano	28,3	29,5
Iso-butano	< 0,1	< 0,1
2-metilbutano		3

[a] Superficie por GC en % (columna firma Agilent Technologies longitud 50 m, diámetro interno 0,32 mm, grosor de película 0,5 µm, gas soporte helio; detector: FID, temperatura de evaporación 473,15 K, proporción de división 33,5:1, flujo de columna constante de helio 91,6 ml min<sup>-1</sup>, temperatura de detector 523,15 K, gradiente de calefacción: temperatura inicial 323,15 K, tiempo de retención 15 minutos, calefacción a 473,15 K con 25 K min<sup>-1</sup>, tiempo de retención 40 min, tiempo total por medida 61 min)

1<sup>er</sup> Ejemplo comparativo según el documento DE 10 2013217174:

5 En la figura 1 se muestra un experimento de catálisis para la hidroformilación de mezclas C4 (composición, véase tabla 2).

Tabla 2:

	Composición mezcla C4 A 1 <sup>er</sup> ejemplo comparativo / % <sup>[a]</sup> Rh-(II): 0 - 2615 h	Composición mezcla C4 B 1 <sup>er</sup> ejemplo comparativo / % <sup>[a]</sup> Rh-(II): 2615 - 3506 h
1-Buteno + iso-buteno	24,9 (24,8 + < 0,1)	27 (26,9+< 0,1)
Cis-2-buteno	16	16
Trans-2-buteno	33	29
n-butano	26	27,9
Iso-butano	< 0,1	< 0,1

[a] Superficie por GC en % (columna firma Agilent Technologies longitud 50 m, diámetro interno 0,32 mm, grosor de película 0,5 µm, gas soporte helio; detector: FID, temperatura de evaporación 473,15 K, proporción de división 33,5:1, flujo de columna constante de helio 91,6 ml min<sup>-1</sup>, temperatura de detector 523,15 K, gradiente de

	Composición mezcla C4 A 1 <sup>er</sup> ejemplo comparativo / % <sup>[a]</sup> Rh-(II): 0 - 2615 h	Composición mezcla C4 B 1 <sup>er</sup> ejemplo comparativo / % <sup>[a]</sup> Rh-(II): 2615 - 3506 h
calefacción: temperatura inicial 323,15 K, tiempo de retención 15 minutos, calefacción a 473,15 K con 25 K min <sup>-1</sup> , tiempo de retención 40 min, tiempo total por medida 61 min)		

En la figura 1 se muestra con – la conversión de butenos lineales, y con ◇ la selectividad n/iso durante el tiempo de ensayo. Para el experimento de catálisis se emplearon 12 g de compuesto con actividad catalítica Rh-(II) sin amina orgánica ni líquido iónico. Como material soporte se empleó gel de sílice 100 (0,2-0,5 mm) para la cromatografía en columna de la firma Merck KGaA. El contenido en metal del compuesto con actividad catalítica asciende a un 0,2 % en peso, referido al material soporte. La proporción molar de ligando (II) respecto a rodio es 10 : 1. El ensayo se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 393,15K y una presión de 1 MPa; (p(1- y 2-butenos)=0,16 MPa; p(butanos)=0,06 MPa; p(H<sub>2</sub>)=p(CO)=0,39 MPa, proporción molar H<sub>2</sub>/1-buteno 6 : 1, tiempo de residencia=58 s). Para mayor claridad, se mostró solo uno de cada diez valores de medida determinados. En 2106 h se produjo una breve avería debido a defectos en la instalación sin irrupción de oxígeno ambiental. La analítica y la puesta en práctica del experimento de catálisis es análoga al ejemplo según la invención.

Producción de la composición con actividad catalítica para el 1<sup>er</sup> ejemplo comparativo:

Todas las preparaciones de la composición con actividad catalítica se efectuaron por medio de técnica de Schlenk bajo argón (≥ 99.99 %). Se disolvieron 0,40 mmoles de Rh(CO)<sub>2</sub>(acac) en 160 ml de diclorometano y se agitaron durante 10 minutos. Se añadió un exceso décuplo de (II) (proporción molar ligando/rodio = 10 : 1) a la disolución precursora de rodio y se agitó 10 minutos. A continuación se añadió la cantidad requerida de dióxido de silicio calcinado gel de sílice 100 (proporción másica rodio/material soporte = 0,2 %). La suspensión obtenida se agitó durante 60 minutos. A continuación se eliminó diclorometano bajo vacío en un evaporador rotatorio a 700 hPa y 40°C, y el polvo resultante se secó en vacío fino (40 Pa) durante 24 h. Antes de emplearse la composición con actividad catalítica, ésta se almacenó bajo atmósfera de argón.

Ejemplo según la invención

En la figura 2 se muestra un experimento de catálisis para la hidroformilación de mezclas C4 (composición, véase la tabla 1, columna 2). En la figura 2 se muestra con – la conversión de butenos lineales y con □ la selectividad n/iso durante el tiempo de ensayo. Para el experimento de catálisis se emplearon 3 g de composición con actividad catalítica Rh-(II). El ensayo se llevó a cabo a una temperatura de reacción de 393 K y a una presión de 1 MPa; (p(1- y 2-butenos)=0,13 MPa; p(butanos)=0,05 MPa; p(H<sub>2</sub>)=p(CO)=0,41 MPa, proporción molar H<sub>2</sub>/1-buteno 8 : 1, tiempo de residencia 43 s). Para mayor claridad se mostró solo uno de cada diez valores de medida determinados.

Ejemplo según la invención en comparación con el 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo

En la figura 3 se muestran de manera comparativa dos experimentos de catálisis para la hidroformilación de mezclas C4 (composición véase tabla 1). En la figura 3 se muestra con – la conversión de butenos lineales y con □ la selectividad n/iso para el ejemplo según la invención, y con x la conversión de butenos lineales, y con Δ la selectividad n/iso para el 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo durante el tiempo de ensayo. Para el 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo se emplearon 3 g de composición con actividad catalítica Rh-(VIII). La producción de la composición con actividad catalítica y la puesta en práctica del experimento de catálisis en el 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo corresponde a las del ejemplo según la invención. Para la producción de la composición con actividad catalítica en el 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo se empleó ligando (VIII).

La temperatura de reacción del 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo ascendía a 373 K, entre 215 h y 257 h de tiempo de ejecución 393 K. La composición de la mezcla C4 técnica para el 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo se indica en la tabla 1 (columna 1).

## 40 Resultados

La composición con actividad catalítica según la invención Rh-(II), con el ligando bisfosfito con sustitución asimétrica (II), muestra selectividad n/iso de > 90 %). Rh-(II) muestra en total un tiempo de ejecución claramente más largo que las composiciones conocidas en el estado de la técnica. La masa empleada de composición con actividad catalítica respecto a la del 1<sup>er</sup> ejemplo comparativo se puede reducir a ¼ de la masa en el ejemplo según la invención. El desarrollo de reacción con la composición con actividad catalítica Rh-(II) muestra una conversión casi constante. Ventajosamente, la composición según la invención Rh-(II) no muestra un comportamiento de entrada en

contrapartida al 1<sup>er</sup> ejemplo comparativo con el mismo ligando (II), es decir, desde el comienzo se presentan conversiones y selectividades n/i óptimas. Esto es de importancia decisiva para la aplicación a escala industrial.

5 Este resultado es sorprendente, ya que los bisfosfitos de sustitución asimétrica pierden claramente selectividad frente a los de sustitución simétrica, como se indica en Rhodium-catalyzed Hydroformylation, ed. by P.W.N.M. van Leeuwen et C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, NL, páginas 45-46. Por lo demás, la composición según la invención Rh-(II) se distingue por una estabilidad térmica mejor frente al estado de la técnica. La menor masa empleada de composición con actividad catalítica en el ejemplo según la invención, así como en el 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo, en comparación con la masa de composición con actividad catalítica en el 1<sup>er</sup> ejemplo comparativo, conducen a menores conversiones de butenos lineales, como muestra una comparación de las figuras 1 con la figura 2 y la figura 3. El experimento de catálisis del 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo se llevó a cabo hasta un tiempo de reacción de 215 h a una temperatura de reacción de 373 K. En este caso, con la misma cantidad de catalizador, en comparación con el ejemplo según la invención se muestra una conversión reducida de butenos lineales de aproximadamente un 3 % en un tiempo de ensayo de 200 h (véase la figura 3, conversión butenos lineales ejemplo según la invención (-) y 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo (x)). A la misma temperatura de reacción, ambos experimentos de catálisis muestran una conversión idéntica en butenos lineales, de aproximadamente un 25 % (393 K, tiempo de ensayo 215-257 h). En el caso de reducción de la temperatura de reacción a 373 K para el 2<sup>o</sup> ejemplo comparativo, tanto en la conversión de butenos lineales, como también en la selectividad n/iso, se muestra una clara desactivación debido a una menor estabilidad térmica frente a la composición con actividad catalítica según la invención. Por consiguiente, la composición según la invención se distingue por una estabilidad a largo plazo claramente mejorada.

Además, la estabilidad a largo plazo del ligando (II) indica una mayor estabilidad de (II) frente a agua. Mediante la mayor temperatura de reacción de la composición con actividad catalítica Rh-(II) se debía intensificar la condensación aldólica, asimismo inducida térmicamente.

25 El ligando (II) en la composición con actividad catalítica se distingue por una estabilidad a largo plazo claramente mayor que los ligandos descritos hasta el momento en el estado de la técnica, y por consiguiente resuelve la tarea planteada. Una óptima estabilidad a largo plazo de la composición con actividad catalítica es significativa en especial en la aplicación a escala industrial, ya que, debido a la heterogeneización del proceso de catálisis, en contrapartida a la hidroformilación llevada a cabo en fase homogénea, no es posible una dosificación subsiguiente de esta composición y sus componentes.

30

## REIVINDICACIONES

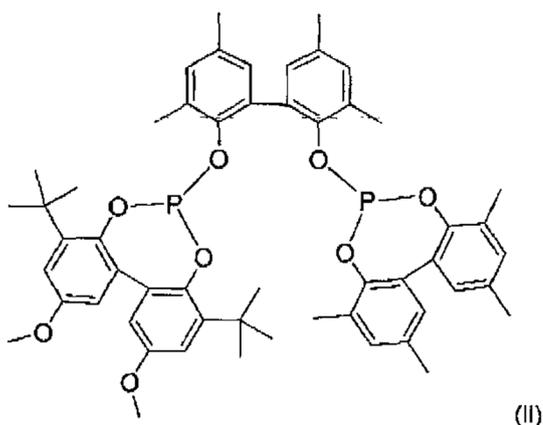
1.- Composición que comprende:

a) al menos un material soporte, que es preferentemente poroso;

b) al menos un líquido iónico;

5 c) al menos un metal, seleccionado a partir del 9º grupo del sistema periódico de los elementos;

d) al menos un compuesto de la fórmula (II):



e) opcionalmente una o varias aminas orgánicas.

10 2.- Composición según la reivindicación 1, presentando el material soporte poroso uno o varios de los siguientes parámetros de superficie:

i) diámetro de poro medio en un intervalo de 1 a 423 nm;

ii) volumen de poro en un intervalo de 0,1 a 2 ml/g;

iii) superficie BET en un intervalo de 10 a 2050 m<sup>2</sup>/g.

15 3.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 – 2, presentando el material soporte poroso óxidos de silicio, aluminio, titanio, circonio o carbón activo, o mezclas de los mismos, o estando constituido por éstos.

4.- Composición según la reivindicación 3, presentando el material soporte poroso dióxido de silicio.

5.- Composición según las reivindicaciones 1 – 4, caracterizada por que el metal es rodio.

6.- Composición según las reivindicaciones 1 – 5, caracterizada por que como líquido iónico se emplean aquellos en los que el anión se selecciona a partir del grupo que comprende:

20 tetrafluorborato ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), hexafluorofosfato ([PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), dicianamida ([N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), bis(trifluorometilsulfonyl)imida ([NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), tricianometida ([C(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), tetracianoborato ([B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), halogenuros (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), hexafluorantimoniato ([SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), hexafluorarseniato ([AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), sulfato ([SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>), tosilato ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), triflato (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nonaflato ([C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), tris-(pentafluoretil)-trifluorofosfato ([PF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>), tiocianato ([SCN]<sup>-</sup>), carbonato ([CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>), [R<sup>A</sup>-COO]<sup>-</sup>, [R<sup>A</sup>-SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [R<sup>A</sup>-SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [R<sup>A</sup>PO<sub>4</sub>R<sup>B</sup>]<sup>-</sup> o [(R<sup>A</sup>-SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> con R<sup>A</sup> y R<sup>B</sup> 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<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-substituido, aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-substituido, o arilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquil-C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-substituido, que puede estar substituido por átomos de halógeno;

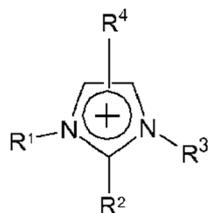
25

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;

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  $C_1-C_8$ -alquilo,

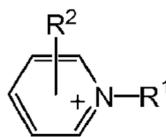
- 5 cationes imidazolio de la fórmula general (IV)



(IV),

pudiendo estar substituido el núcleo de imidazol con al menos un grupo R, que se selecciona a partir de grupos  $C_1-C_8$ -alquilo,  $C_1-C_6$ -alcoxi, grupos aminoalquilo  $C_1-C_6$ -substituidos, aril- $C_1-C_6$ -alquilo  $C_5-C_{12}$ -substituidos o  $C_5-C_{12}$ -substituidos,

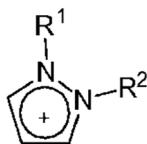
- 10 cationes piridinio de la fórmula general (V)



(V)

pudiendo estar substituido el anillo de piridina con al menos un grupo R, que se selecciona a partir de grupos  $C_1-C_6$ -alquilo,  $C_1-C_6$ -alcoxi, aminoalquilo  $C_1-C_6$ -substituidos, arilo  $C_5-C_{12}$ -substituidos o aril- $C_1-C_6$ -alquilo  $C_5-C_{12}$ -substituidos,

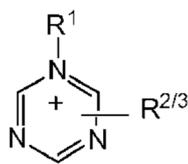
- 15 cationes pirazolio de la fórmula general (VI)



(VI)

pudiendo estar substituido el núcleo de pirazol con al menos un grupo R que se selecciona a partir de grupos  $C_1-C_6$ -alquilo,  $C_1-C_6$ -alcoxi, aminoalquilo  $C_1-C_6$ -substituidos, arilo  $C_5-C_{12}$ -substituidos o aril- $C_1-C_6$ -alquilo  $C_5-C_{12}$ -substituidos,

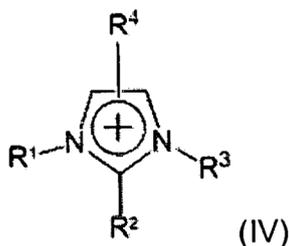
- 20 cationes triazolío de la fórmula general (VII)



(VII)

pudiendo estar substituido el núcleo de triazol con al menos un grupo R que se selecciona a partir de grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxi, aminoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-substituidos, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos o aril-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-substituidos.

- 5 7.- Composición según las reivindicaciones 1 – 6, caracterizada por que el catión del líquido iónico presenta una estructura de imidazolio de la fórmula general (IV)



(IV)

estando el núcleo de imidazol substituido con al menos un grupo R, seleccionado entre grupos C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-alquilo.

- 10 8.- Composición según la reivindicación 7, caracterizada por que el líquido iónico se selecciona a partir del grupo que comprende:

a) bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazolio,

b) hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio,

c) tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazolio,

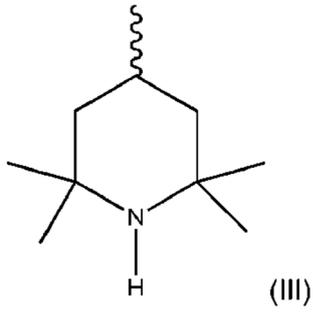
- 15 d) bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio,

e) etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio,

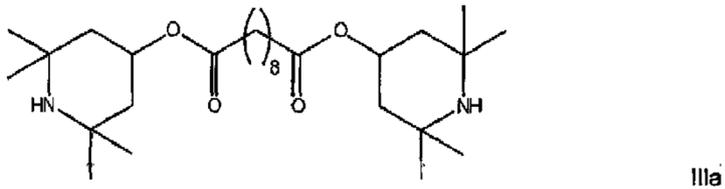
f) octilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio.

9.- Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que el líquido iónico presenta bis(trifluorometilsulfonil)imida de trioctil-metilamonio.

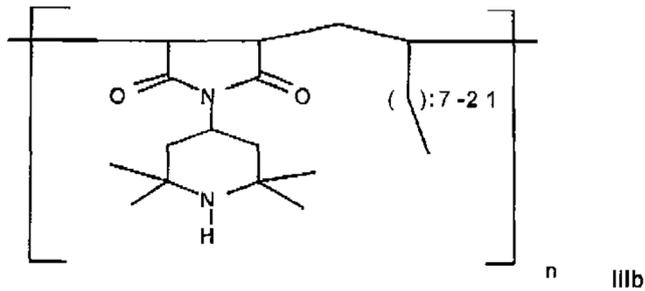
- 20 10.- Composición según la reivindicación 1, presentando la amina orgánica al menos un resto con una unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidina según la fórmula (III):



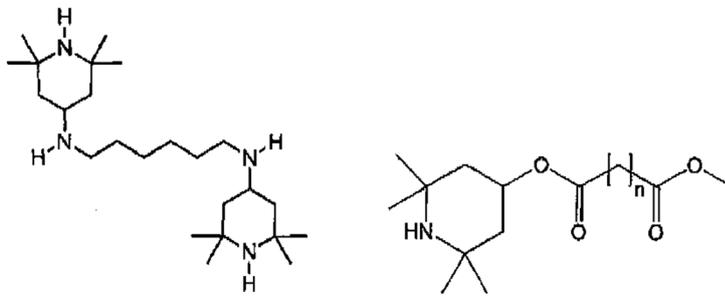
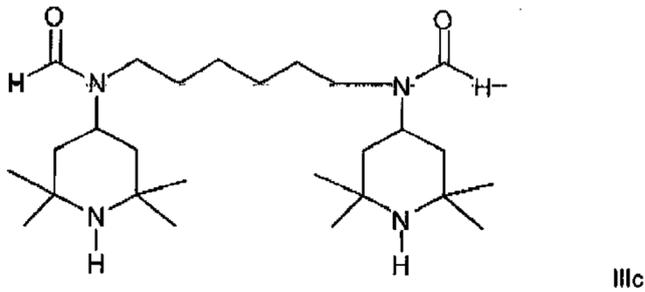
11.- Composición según al menos una de las reivindicaciones 1 – 10, seleccionándose la amina orgánica a partir de compuestos de las fórmulas (IIIa) - (IIIh):



5

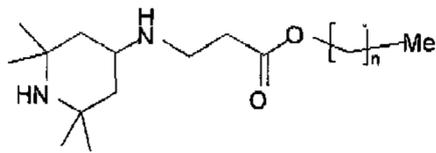


con n = 1 a 20



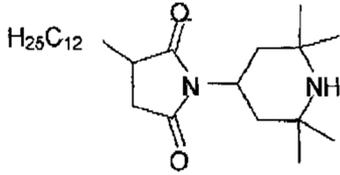
10

con n = 1 a 12

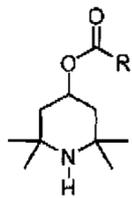


III f

con n = 1 a 17



III g



III h

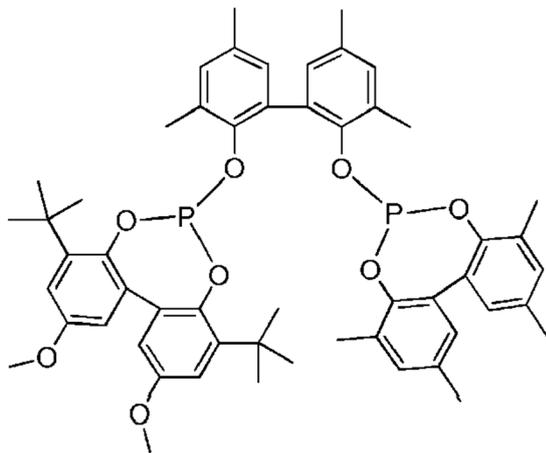
con R = C<sub>6</sub>- a C<sub>20</sub>-alquilo

5

12.- Procedimiento para la producción de una composición según las reivindicaciones 1 a 11, que presenta los pasos:

10

- A) disposición de un precursor de al menos un compuesto de un metal del 9º grupo del sistema periódico de los elementos;
- B) puesta en contacto de al menos un compuesto de un metal del 9º grupo del sistema periódico de los elementos con un exceso molar, referido al metal, de: al menos un compuesto de la fórmula (II):



(II),

15

al menos un líquido iónico según las reivindicaciones 6 – 9;

al menos una amina orgánica según las reivindicaciones 10 – 11;

bajo empleo de un disolvente inerte;

20

- C) adición de al menos un material soporte poroso, inerte, según las reivindicaciones 2 – 4 a la mezcla generada en B);
- D) eliminación del disolvente inerte bajo obtención de la composición.

- 13.- Empleo de una composición según las reivindicaciones 1 – 11 como catalizador en un procedimiento para la hidroformilación de compuestos insaturados.
- 14.- Procedimiento para la hidroformilación de compuestos insaturados, caracterizado por que se emplea una composición según las reivindicaciones 1 – 11 como catalizador.
- 5 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que los compuestos insaturados se seleccionan a partir de C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> – olefinas y sus mezclas técnicas.
- 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que los compuestos insaturados se seleccionan a partir de eteno, propeno, butenos o sus mezclas técnicas.
- 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que la hidroformilación se lleva a cabo:
- 10 a) en al menos un reactor de lecho fijo;
- b) en un intervalo de temperaturas de 353,15 K a 433,15 K, preferentemente de 363,15 K a 413,15 K;
- c) en un intervalo de presión de 0,5 MPa a 1,1 MPa;
- d) con una proporción molar de H<sub>2</sub> respecto a 1-buteno entre 1:1 y 15:1, preferentemente entre 6:1 y 8:1,
- 15 efectuándose la separación de productos de reacción a través de la fase gaseosa bajo empleo de una mezcla gaseosa que comprende CO y H<sub>2</sub>.

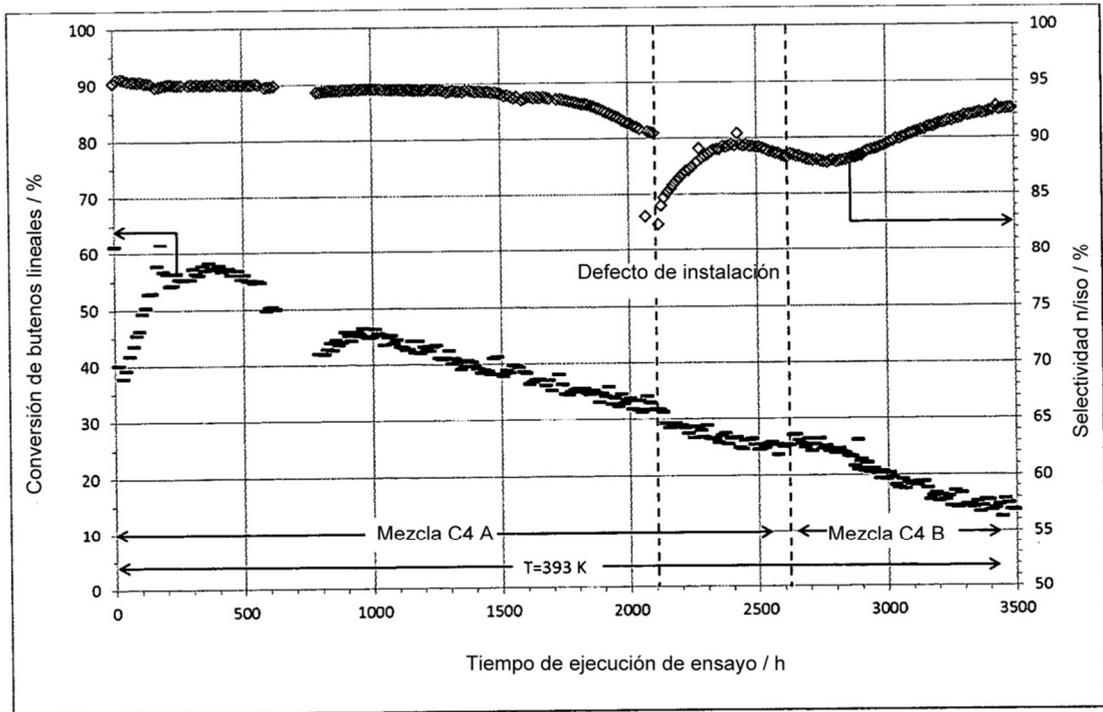


Figura 1

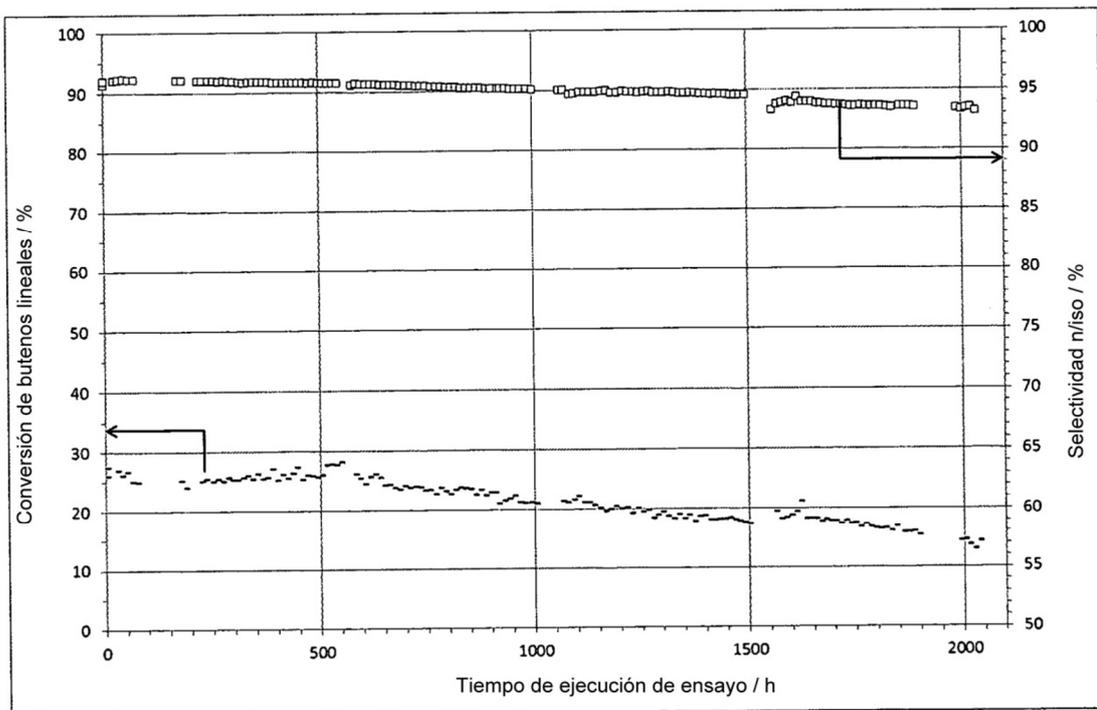


Figura 2

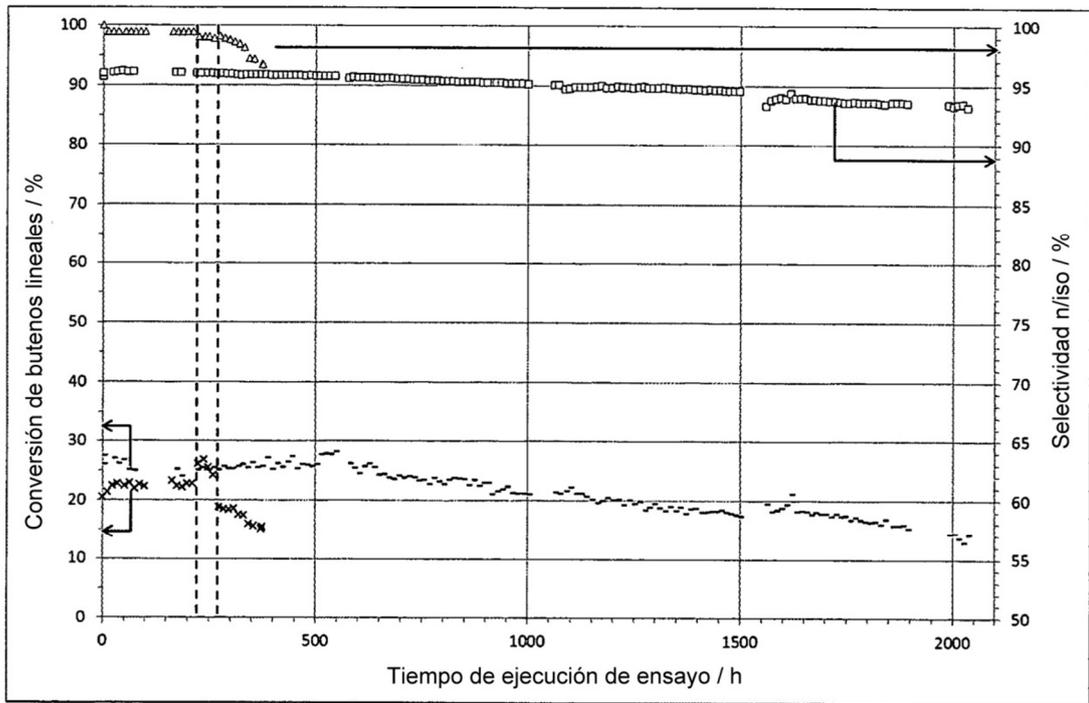


Figura 3