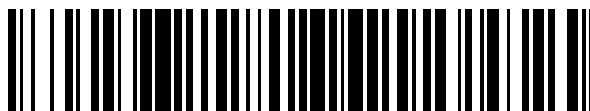


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 906**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

C07C 5/333 (2006.01)

C01B 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2011** **PCT/EP2011/060021**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011** **WO11157788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011** **E 11725111 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 2582651**

54 Título: **Síntesis energéticamente eficiente de aldehídos alifáticos a partir de alcanos y dióxido de carbono**

30 Prioridad:

17.06.2010 DE 102010030209

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

26.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRANKE, ROBERT;
FRIDAG, DIRK;
HAMERS, BART;
ZANTHOFF, HORST-WERNER;
BLUG, MATTHIAS;
STRAUTMANN, JULIA y
NORDHOFF, STEFAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 717 906 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

Síntesis energéticamente eficiente de aldehídos alifáticos a partir de alcanos y dióxido de carbono

Aldehídos, tales como, por ejemplo, valeraldehído (pentanal), son productos químicos reiteradamente utilizados en la industria. El pentanal se prepara hoy en día a gran escala mediante hidroformilación de las olefinas 1-buteno o 2-buteno bajo la adición de gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno). Los butenos proceden de procesos petroquímicos, el gas de síntesis se prepara asimismo a partir de fuentes fósiles.

A la vista de la reutilización industrial limitada de las fuentes de materias primas fósiles y de la concentración de CO₂ considerada como "nociva para el clima" en la atmósfera, existe a largo plazo una demanda de vías alternativas de poder preparar aldehídos, tales como pentanal, de manera respetuosa con las fuentes y con el ahorro de CO₂. Por lo demás, el monóxido de carbono requerido para la hidroformilación se ve expuesto, en virtud de su indiscutible toxicidad, a problemas de aceptación crecientes en la población.

Por lo tanto, misión de la invención es indicar un procedimiento para la preparación de aldehídos, con ayuda del cual se pueda ahorrar CO₂ en comparación con la hidroformilación clásica, el cual recurra a fuentes alternativas de materias primas y el cual pueda renunciar a la provisión de monóxido de carbono.

Este problema se resuelve mediante procedimientos que comprenden las siguientes etapas:

- a) provisión de al menos un alcano;
- b) deshidrogenación fotocatalítica del alcano en una mezcla que contiene al menos una olefina e hidrógeno;
- c) adición de dióxido de carbono e hidrógeno a la mezcla;
- d) hidroformilación de la olefina para formar al menos un aldehído.

La hidroformilación de buteno se da a conocer, por ejemplo, en el documento DE 10 2004 041 850.

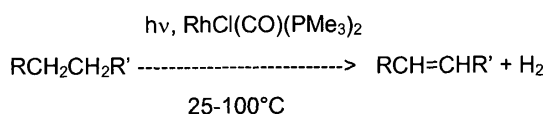
Una primera idea básica de la presente invención, la cual está definida en las reivindicaciones, consiste en utilizar el hidrógeno que se libera en la deshidrogenación fotocatalítica de alcanos para la subsiguiente hidroformilación de la olefina que resulta mediante la deshidrogenación. La demanda de hidrógeno de la hidroformilación puede cubrirse en parte, por lo tanto, de manera energéticamente eficiente a partir de la fotocatálisis neutra de CO₂. Además, la fotocatálisis se contenta con butanos como material de partida, los cuales están disponibles de manera favorable en comparación con los butenos empleados hoy en día. Butano obtenido de modo petroquímico se utiliza de manera predominantemente térmica hoy en día bajo la emisión de CO₂.

En segundo lugar, la invención se basa en el reconocimiento de que el hidrógeno procedente de la deshidrogenación catalítica abre la posibilidad de utilizar CO₂ en lugar de CO como fuente de carbono para la hidroformilación. Esto se consigue, por ejemplo, en el transcurso de una reacción de retro-desplazamiento de gas pobre, con ayuda de la cual se puede generar in situ, a partir del CO₂ indeseado en la atmósfera y del hidrógeno libre, el CO requerido para la hidroformilación. Se suprime una aportación separada de CO venenoso, además, el CO₂ que resulta en otros procesos puede aprovecharse como materia prima, de modo que la emisión de dióxido de carbono desciende en conjunto.

La invención posibilita, además, el retorno de CO₂ a la cadena química de valor añadido al reemplazar el monóxido de carbono hasta ahora requerido, el cual se obtiene a partir de gas de síntesis, por CO₂. Por tonelada del aldehído producido se emplearían, en el caso de valeraldehído, más de media tonelada de CO₂. En el caso de una producción mundial de 340.000 t de valeraldehído al año, esto posibilitaría una reducción de aprox. 200.000 t de CO₂ al año. Si, además de ello, mediante este procedimiento se preparan también otros aldehídos, entonces es de esperar un múltiplo de este potencial.

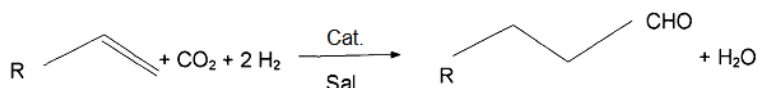
Las dos etapas de procedimiento combinadas de acuerdo con la invención "deshidrogenación fotocatalítica" e "hidroformilación con dióxido de carbono" se describen como factibles en sí en la bibliografía:

Así, K. Nomura e Y. Saito describen en J. Chem. Soc., Chem. Commun, (1988), 161 la deshidrogenación fotocatalítica de alcanos bajo condiciones suaves e irradiación en un catalizador de Rh:



Otras indicaciones de manipulación para la realización de fotocatalisis las proporcionan:

- a) A. J. Esswein, D. G. Nocera, Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis, Chem. Rev. 2007, 107, 4022-4047,
 - 5 b) D. Morales-Morales, R-Redón, C. Yung C. M Jensen, Dehydrogenation of alkanes catalyzed by an iridium phosphinito PCP pincer complex, Inorg. Chim. Acta, 2004, 357, 2953-2956;
 - c) M. J. Burk, R. H. Crabtree, D. V. McGrath, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 1829-1830;
 - d) M. J. Burk, R. H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 8025-8032;
 - e) T. Sakakura, T. Sodeyama, Y. Tokunaga, M. Tanaka, Chem. Lett. 1988, 263-264;
 - f) K. Nomura, Y. Saito, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988, 161;
 - 10 g) J. A. Maguire, W. T. Boese, A. S. Goldman, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 7088-7093.
- K. Tominaga e Y. Sasaki dan a conocer una hidroformilación con dióxido de carbono en Catal. Commun. 1. 2000, 1 como sigue:



- 15 Como catalizador para la hidroformilación con CO₂ se emplean preferiblemente complejos de rutenio multinucleares, tales como, p. ej., Ru₃(CO)₁₂.

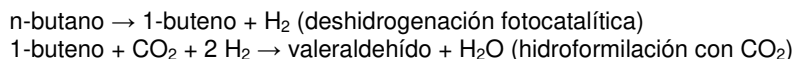
Adicionalmente, pueden añadirse sales tales como LiCl, LiBr, LiI, NaCl, KCl o mezclas de las mismas como promotor. Esto parece ser favorable debido a que hidrácidos halogenados (HCl, HBr, ...) formados a partir de las sales actúan como transmisores de protones y, de esta forma, inducen la reacción de retro-desplazamiento de gas pobre.

- 20 Otras indicaciones de manipulación útiles para llevar a cabo la hidroformilación con CO₂ las contienen:

- a) K. Tominaga, Y. Sasaki, K. Hagihara, T. Watanabe, M. Saito, Chem. Lett. 1994, 1391-1394;
- b) K. Tominaga, Y. Sasaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 220, 159-165;
- c) K. Tominaga, Catal. Today 2006, 115, 70-72;
- d) S. Fujita, S. Okamura, Y. Akiyama, M. Arai, Int. J. Mol. Sci. 2007, 8, 749-759.

- 25 Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza con el fin de hacer reaccionar el alcano n-butano a través de deshidrogenación fotocatalítica para dar la olefina 1-buteno y H₂, y someter esta mezcla a una hidroformilación bajo la adición de CO₂, en el marco de la cual se hace reaccionar el 1-buteno para dar el aldehído pentanal.

- 30 El proceso global a base de n-butano y CO₂ comprende las etapas base de deshidrogenación fotocatalítica e hidroformilación con CO₂:



El valeraldehído puede utilizarse a continuación, según los procedimientos ya establecidos técnicamente hoy en día a gran escala para la preparación de productos químicos industriales, tales como aditivos poliméricos.

- 35 Para el aprovechamiento de CO₂ como materia prima es esencial una reacción, antepuesta a la hidroformilación, de dióxido de carbono e hidrógeno en agua y monóxido de carbono, la cual se trata preferiblemente de una reacción de retro-desplazamiento de gas pobre.

Un perfeccionamiento preferido de la invención prevé permitir que la reacción de dióxido de carbono e hidrógeno discurra en agua y monóxido de carbono y que la hidroformilación discurra en un reactor común y/o en un catalizador común.

5 Preferiblemente, dentro de la deshidrogenación fotocatalítica y/o en la hidroformilación y/o en la reacción de dióxido de carbono e hidrógeno en agua y monóxido de carbono puede utilizarse un catalizador inmovilizado. Por un catalizador inmovilizado se ha de entender un sistema catalítico homogéneo, el cual está acoplado a una sustancia de soporte insoluble con el fin de poder separar de la mezcla de reacción el catalizador que actúa de modo homogéneo como un catalizador heterogéneo. La inmovilización se consigue con ayuda de líquidos iónicos.

10 Líquidos iónicos - en lo que sigue denominados IL - son sales de bajo punto de fusión (< 100 °C) y se emplean como disolventes nuevos, p. ej., para procesos de extracción y la catálisis. Un motivo esencial de por qué los IL han despertado tanto un interés académico como también industrial, es el hecho de que poseen una presión de vapor extremadamente baja, con lo cual están prácticamente excluidas pérdidas de disolvente. En el sector de empleo de fluidos iónicos en el campo de la catálisis se siguen recientemente, en particular, dos puntos de partida:

15 Los IL no solo son disolventes interesantes para la catálisis homogénea, sino también para reacciones catalizadas heterogéneas. Así, por ejemplo, Xu et al.

(D.-Q. Xu, Z.-Y. Hu, W.-W. Li, S.-P. Luo, Z.-Y. Xu Hydrogenation in ionic liquids: An alternative methodology toward highly selective catalysis of halonitrobenzenes to corresponding haloanilines, J. of Mol. Cat. A: Chem. 2005, 235, 137- 142.)

20 demuestran que los IL son medios interesantes para la hidrogenación de nitrobenzenos halogenados para dar las correspondientes anilinas halogenadas en níquel Raney, contactos de Pt y Pd soportados por carbono. Si como disolventes se utilizan IL, se reduce la deshalogenación indeseada en comparación con disolventes orgánicos.

25 También el denominado concepto SILP (siglas inglesas de fase líquida iónica soportada) es muy prometedor. En este caso, una película delgada de un IL con un catalizador homogéneo disuelto en ésta, se aplica sobre la superficie de un sólido poroso (inerte), p. ej., mediante fisisorción. Con ello se evita el inconveniente de la catálisis bifásica homogénea, dado que se reduce la cantidad de IL requerida y se evitan efectos de transporte de sustancias a través de la película delgada. Para el revestimiento del soporte poroso, los IL se disuelven junto con el catalizador homogéneo en un disolvente (p. ej., dicloroetano) y luego se añade a ello el soporte sólido. La solución se libera entonces lentamente en vacío de diclorometano fácilmente volátil. Con este método de preparación se puede garantizar que los IL penetren por completo en los poros. Para la preparación de sistemas con un grado de relleno de los poros o bien grosores de capa más elevados o más bajos, la concentración de IL puede aumentarse o bien reducirse en la solución de diclorometano. El concepto SILP ya se testó con éxito para algunas reacciones.

Otras explicaciones con respecto a SILP y su aplicación en la catálisis las deduce el experto en la materia de:

a) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. v. Hal, R. Fehrmann, Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid phase (SILP) Rh catalysts, J. Catal. 2003, 219, 452-455;

35 b) Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid y R. Fehrmann, Propene and 1-Octene Hydroformylation with Silica-Supported, Ionic Liquid-Phase (SILP) Rh-Phosphine Catalysts in Continuous Fixed-Bed Mode, Catal. Letters 2003, 90, 149-153;

c) C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, Supported Ionic Liquid Catalysis - A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12289-12296;

40 d) C. P. Mehnert, E. J. Molzeleski, R. A. Cook, Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions, Chem. Comm. 2002, 24, 3010-3011;

e) A. Wolfson, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, Co-immobilization of transition-metal complexes and ionic liquids in a polymeric support for liquid-phase hydrogenations, Tetrahedron Lett. 2003, 44, 1195-1198;

f) C. M. Gordon, New developments in catalysis using ionic liquids, Appl. Catal. A: General 2001, 222, 101-117;

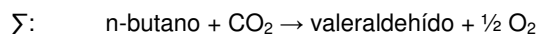
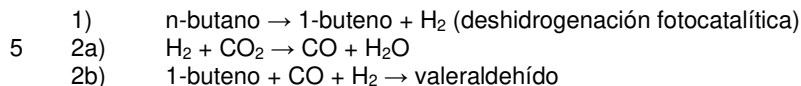
45 g) P. J. Dyson, Transition metal chemistry in ionic liquids, Trans. Met. Chem. 2002, 27, 353-358;

h) D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, Ionic liquids: applications in catalysis, Cat. Today 2002, 74, 157-189;

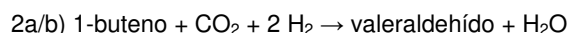
- i) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis, Chem. Rev. 2002, 102, 3667-3692;
- j) H. Olivier-Bourbigou en Catalysis in Nonaqueous Ionic Liquids in Multiphase Homogeneous Catalysis (B. Cornilset al. Eds.), Wiley VCH, Weinheim, Alemania, 2006, 407-603;
- 5 k) M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, The first high yield green route to a pharmaceutical in a room temperature ionic liquid, Green Chem. 2000, 2, 261;
- l) B. Hamers, P. S. Bäuerlein, C. Müller, D. Vogt, Hydroaminomethylation of n-Alkenes in a Biphasic Ionic Liquid System, Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 332-342;
- 10 m) H. Wong, S. Han, A.G. Livingston, The effect of ionic liquids on product yield and catalyst stability, Chem. Eng. Sci. 2006, 61, 1338-1341.
- n) K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D.W. Rooney, Heterogeneously catalysed selective hydrogenation reactions in ionic liquids, Green Chem. 2003, 5, 448 - 453. k) D.-Q. Xu, Z.-Y. Hu, W.-W. Li, S.-P. Luo, Z.-Y. Xu Hydrogenation in ionic liquids: An alternative methodology toward highly selective catalysis of halonitrobenzenes to corresponding haloanilines, J. of Mol. Cat. A: Chem. 2005, 235, 137 - 142.
- 15 Otro concepto es el denominado concepto SCILL (siglas inglesas de catalizador sólido con capa líquida iónica) para la mejora de la selectividad de catalizadores heterogéneos. El concepto SCILL - véase
- a) U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) - A New Concept to Improve the Selectivity Investigated for the Example of Hydrogenation of Cyclooctadiene. Chem. Eng. Technol. 2007, 30, 985-994.
- 20 b) N. Wörz, J. Arras, P. Claus, Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf die kontinuierliche Hydrierung von Citral im Rieselbettreaktor. Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, 10. - 12.5.2010, Tomo de conferencias, Pág. 34/35 –
- combina y amplía en cierta medida las dos estrategias previamente descritas: de manera similar a la tecnología SILP, un sólido poroso se reviste con un líquido iónico, no obstante, el sólido es ahora un catalizador heterogéneo y no solo un soporte inerte, el cual debe inmovilizar al catalizador homogéneo disuelto en el IL. Por consiguiente, un catalizador homogéneo no participa en el concepto SCILL, si bien una combinación con el concepto SILP representa una opción para una integración de la catálisis homogénea y heterogénea. La capa de IL es estable y no se manifiesta una separación por lavado de los IL en la fase orgánica.
- 25 Junto a la ventaja de la posibilidad de la inmovilización de un catalizador homogéneo mediante los IL sobre un soporte poroso, el líquido iónico puede tener también una influencia directa sobre la cinética de la reacción. Esto es particularmente válido cuando la solubilidad de los reaccionantes o bien productos intermedios sea distinta. Así, p. ej., en el caso de la hidrogenación catalizada heterogénea secuencial de ciclooctadieno (COD) en cicloocteno (COE) y ciclooctano (COA) mediante el revestimiento con un líquido iónico (octilsulfato de butilmetilimidazolio) se aumenta claramente la selectividad por el producto intermedio COE. Esto estriba, entre otros, en la mala solubilidad del producto intermedio. Un efecto similar es también de esperar para la reacción de retro-desplazamiento de gas pobre importante de acuerdo con la invención ($H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$), dado que CO_2 debería tener la mejor solubilidad en los IL de los cuatro participantes en la reacción, lo cual tendrá una influencia positiva sobre estos en el caso de una reacción limitada en equilibrio a temperaturas relativamente bajas.
- 30 El problema fundamental de la catálisis homogénea, la separación del catalizador de la masa de reacción, se resuelve, por lo tanto, de acuerdo con la invención, mediante una inmovilización de los catalizadores homogéneos desarrollados con ayuda de fluidos iónicos mediante el concepto SILP y/o SCILL arriba descrito.
- 35 Este concepto puede trasladarse también en este caso a la reacción fotocatalítica de alcanos. Como material de soporte pueden emplearse vidrios porosos con el fin de garantizar una profundidad de penetración de la luz lo más elevada posible. El catalizador utilizado para la deshidrogenación fotocatalítica de los alcanos es soportado, por lo tanto, preferiblemente por un vidrio poroso.
- 40
- 45 **Ejemplo**
- La invención se ha de explicar ahora con mayor detalle en el ejemplo de la preparación de valeraldehído (pentanal) a partir de n-butano:

De acuerdo con la invención, en primer lugar se deshidrogena fotocatalíticamente n-butano, y el 1-buteno obtenido se hace reaccionar con CO₂ en una hidroformilación para dar valeraldehído.

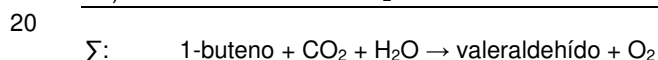
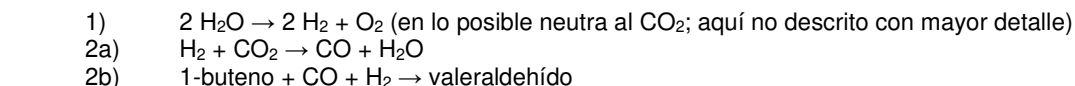
Este proceso global se representa de la siguiente manera:



10 Las etapas 2a y 2b pueden ocurrir en un reactor o bien, en lo posible, en un catalizador y, por lo tanto, pueden resumirse como sigue como hidroformilación de CO₂:



15 También sin una deshidrogenación fotocatalítica de butano, es decir, sobre la base de buteno, sería todavía ventajoso el proceso en comparación con la hidroformilación basada en CO "habitual", en la medida en que el hidrógeno puede proporcionarse de forma neutra al CO₂:



25 Catalizadores adecuados para la fotocatalisis son fotosensibilizadores orgánicos y metalorgánicos a base de iridio y rodio o bien catalizadores de combinación, consistentes en un componente fotosensibilizador y un componente de reducción de protones a base de Pd, Ru, Ir o Fe.

Catalizadores adecuados para la hidroformilación son complejos de iridio-fosfina, complejos basados en rutenio, en particular complejos de rutenio multinucleares, así como complejos de hidruro de hierro y carbonilo. Como promotor pueden añadirse adicionalmente sales, tales como LiCl, LiBr, LiI, NaCl, KCl solas o en mezclas de las mismas.

30 Los sistemas de catalizador homogéneos pueden inmovilizarse mediante líquidos iónicos sobre soportes porosos sólidos de diferente tamaño de poros. Para el aumento de la permeabilidad a la luz pueden utilizarse vidrios porosos como soportes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aldehídos a partir de alcanos, caracterizado por las siguientes etapas:
 - a) provisión de al menos un alcano;
 - b) deshidrogenación fotocatalítica del alcano en una mezcla que contiene al menos una olefina e hidrógeno;
 - 5 c) adición de dióxido de carbono e hidrógeno a la mezcla;
 - d) hidroformilación de la olefina para formar al menos un aldehído,en el que tiene lugar una reacción, antepuesta a la hidroformilación, de dióxido de carbono e hidrógeno en agua y monóxido de carbono, y en el caso de la reacción de dióxido de carbono e hidrógeno en agua se trata de una reacción de retro-desplazamiento de gas pobre.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado
 - por que en el caso del alcano se trata de n-butano,
 - por que en el caso de la olefina se trata de 1-buteno,
 - y por que en el caso del aldehído se trata de valeraldehído.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la reacción de dióxido de carbono e hidrógeno discurre en agua y monóxido de carbono y la hidroformilación discurre en un reactor común y/o en un catalizador común.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el uso de un catalizador inmovilizado en la deshidrogenación fotocatalítica y/o en la hidroformilación y/o en la reacción de dióxido de carbono e hidrógeno en agua y monóxido de carbono.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el catalizador es inmovilizado mediante un líquido iónico.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el catalizador utilizado para la deshidrogenación fotocatalítica de los alcanos es soportado por un vidrio poroso.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como catalizador para la hidroformilación se emplean complejos de rutenio, en particular $\text{Ru}_3(\text{Co})_{12}$.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a la hidroformilación se añade al menos una sal, en particular elegida del grupo que comprende LiCl, LiBr, LiI, NaCl, KCl.