

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 922**

51 Int. Cl.:

C07C 2/02 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2015 PCT/EP2015/079778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16096846**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2015 E 15813771 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3233768**

54 Título: **Síntesis de 1,3-butadieno**

30 Prioridad:

16.12.2014 EP 14198129

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

10.10.2019

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**DREISBACH, CLAUD;
SCHLENK, STEFAN;
HOFFMANN, MARTINA;
LARCHER, CHRISTOPH y
FÖLLINGER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 726 922 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 de 1,3-butadieno

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de 1,3-butadieno por medio de metátesis eno-ino en al menos un catalizador de metal de transición del elemento rutenio.

5 En la mayor parte de los casos se produce 1,3-butadieno (Nº CAS 106-99-0) mediante disociación térmica (craqueo por vapor) de hidrocarburos saturados, partiéndose habitualmente de nafta o hidrocarburos en el intervalo C2 a C4 como materia prima. En la elaboración de la mezcla de sustancias formada en el craqueo se produce una denominada fracción C4, que contiene, además de 1,3-butadieno, también 1,2-butadieno, n-butano, butenos, 1-butino, butenino y propino.

10 En la obtención de 1,3-butadieno a partir de productos de craqueo es desfavorable que se emplee etano como materia prima de craqueo a costa de nafta en medida creciente. No obstante, el craqueo de etano proporciona solo cantidades mínimas de 1,3-butadieno, de modo que éste es cada vez más escaso y costoso. No obstante, un producto principal de procesos de craqueo es además eteno.

15 Otro educto importante en la producción a gran escala de productos químicos básicos es acetileno, también denominado etino, que se produce a gran escala por medio de pirólisis a alta temperatura de fracciones de petróleo ligeras o medias o gas natural a 2.000°C. Tras la pirólisis, la mezcla de gases producida se enfría (se extingue) rápidamente por debajo de 200°C para evitar la descomposición del producto para dar carbono elemental.

20 Por el documento US-A 3,671,604 es conocida la copolimerización catalítica de etino con monoolefinas, empleándose catalizadores ácidos del grupo acetato de cinc, óxido de cinc, óxido de cadmio, acetato de cadmio, óxido de níquel, acetato de níquel, óxido de cobalto y acetato de cobalto. Las temperaturas de reacción analizadas en el procedimiento del documento US-A 3,671,604 se situaban en el intervalo de 150°C a 325°C, conduciendo solo temperaturas en el intervalo de 250°C a 300°C a rendimientos en producto mensurables. El producto de reacción era una mezcla de treinta a cuarenta componentes.

25 El documento US 2,377,025 describe un procedimiento para la producción de 1,3-butadieno mediante reacción de acetaldehído a etino y subsiguiente reacción de etino con etano. Ambos pasos se efectúan en presencia de un catalizador heterogéneo que comprende un metal deshidrogenante, como por ejemplo cobre, plata o mercurio, así como otros metales.

30 Partiendo de este estado de la técnica, la tarea de la presente invención consistía en poner a disposición un procedimiento para la producción selectiva de 1,3-butadieno a partir de los eductos etino y eteno, disponibles técnicamente en grandes cantidades, que se desarrolla además a temperaturas claramente más reducidas que en el estado de la técnica.

35 La tarea se soluciona mediante un procedimiento para la producción de 1,3-butadieno, haciéndose reaccionar eteno y etino entre sí en presencia de al menos un catalizador de metal de transición homogéneo del elemento rutenio. En este caso se trata de una metátesis eno-ino. Para la clarificación obsérvese que todas las definiciones y parámetros generales indicados o citados en intervalos preferentes a continuación son comprendidos en cualquier combinación.

40 La invención se refiere además al empleo de catalizadores de metal de transición homogéneos del elemento rutenio para la producción de 1,3-butadieno a partir de etino y eteno. Una característica de una catálisis homogénea es que los reactivos, o bien eductos, los productos y el catalizador se presentan en una única fase en el sentido de las reglas de fases de Gibbs bajo condiciones de reacción. En el caso de esta fase se puede tratar de un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Los catalizadores en la catálisis homogénea más significativos con diferencia, y por lo tanto preferentes según la invención, son compuestos organometálicos disueltos molecularmente en una fase líquida. Por lo tanto, la síntesis de 1,3-butadieno según la invención se realiza mediante reacción de eteno y etino en fase líquida en presencia de al menos un catalizador de metal de transición homogéneo del elemento rutenio. En este caso se trata de al menos un catalizador de metal de transición del elemento rutenio en disolución. Disolventes apropiados para el procedimiento disuelven el catalizador homogéneo, pero no lo descomponen. Como disolvente se emplea preferentemente al menos uno del grupo de alcanos halogenados líquidos a temperatura ambiente, significando temperatura ambiente 23 +/- 2°C. Es especialmente preferente diclorometano. La temperatura de reacción del procedimiento según la invención es dependiente de la temperatura de descomposición del catalizador a emplear. Ésta se puede seleccionar por el especialista mediante consideraciones habituales. En una forma de realización preferente, la síntesis de 1,3-butadieno según la invención se efectúa a temperaturas en el intervalo de -70 a 50°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de -64 a 45°C, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de -50 a 40°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 15 a 40°C. Debido a estas bajas temperaturas, en comparación con el estado de la técnica citado anteriormente, el procedimiento según la invención es claramente más rentable.

La síntesis de 1,3-butadieno según la invención se realiza preferentemente sin sobrepresión. Es decir, en una forma preferente de realización, el procedimiento según la invención se realiza a presión normal de 1013,25 hPa +/- 5 %.

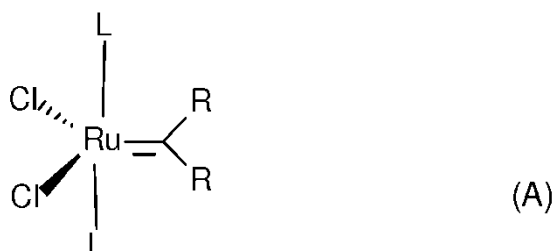
5 La síntesis de 1,3-butadieno según la invención se puede realizar tanto de manera discontinua (procedimiento por cargas) como también de manera continua. La síntesis de 1,3-butadieno según la invención se realiza preferentemente de manera discontinua. En la realización discontinua, los tiempos de reacción preferentes se sitúan en el intervalo de 0,5 a 4 horas, definiéndose el tiempo de reacción como el tiempo total durante el cual se introducen los gases de reacción.

10 Con frecuencia, los catalizadores homogéneos son marcadamente sensibles a la oxidación y/o hidrólisis, de modo que, en una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, éste se realiza bajo condiciones anaerobias, preferentemente bajo gas de protección. Como gas de protección se emplea preferentemente nitrógeno o gases nobles, en especial nitrógeno.

15 La mayor parte de catalizadores complejos organometálicos son compuestos de metal de transición con estructura y estequiometría definida. En el caso de procesos convenientemente analizados, el desarrollo de reacción se puede entender (casi) completamente sobre una base molecular, lo que es la base para un desarrollo selectivo de catalizadores a medida. El centro de reacción es típicamente un átomo (ion) metálico, en el que se coordinan también ligandos, que no participan directamente en la catálisis (ligandos espectadores, ligandos de control). Variaciones de estos ligandos bajo el punto de vista de influir selectivamente sobre las condiciones electrónicas y/o estéricas en el centro de reacción (ajuste de ligando), son la base de optimizaciones de catalizador respecto a actividad, selectividad y estabilidad.

20 Por lo tanto, según la invención son preferentes catalizadores de metal de transición homogéneos del elemento rutenio con al menos un ligando orgánico.

Como catalizadores de metal a emplear según la invención se emplean preferentemente aquellos de la fórmula general (A)



25 donde
 L representan ligandos iguales o diferentes, preferentemente donadores de electrones neutros, o L es un átomo de oxígeno de un sustituyente R, que está unido a rutenio mediante enlace coordinativo, y
 30 R son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, carboxilato, alcoxi, alqueniloxi, alquiniloxi, ariloxi, alcocarbonilo, alquilamino, alquiltio, ariltio, alquilsulfonilo o alquilsulfinito, pudiendo estar sustituidos todos estos restos opcionalmente por uno o varios restos alquilo, halógeno, alcoxi, arilo o heteroarilo, o estando puenteados alternativamente ambos restos R, bajo integración del átomo de C común al que están enlazados, para dar un grupo cíclico, que puede ser de
 35 naturaleza alifática o aromática, está sustituido en caso dado, y puede contener uno o varios heteroátomos.

En la fórmula general (A), respectivamente de modo independiente entre sí, R representa hidrógeno, C₁-C₃₀-alquilo, C₃-C₂₀-cicloalquilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₆-C₂₄-arilo, C₁-C₂₀-carboxilato, C₁-C₂₀-alcoxi, C₂-C₂₀-alqueniloxi, C₂-C₂₀-alquiniloxi, C₆-C₂₄-ariloxi, C₂-C₂₀-alcocarbonilo, C₁-C₃₀-alquilamino, C₁-C₃₀-alquiltio, C₆-C₂₄-ariltio, C₁-C₂₀-alquilsulfonilo o C₁-C₂₀-alquilsulfinito, pudiendo estar sustituidos estos restos, opcionalmente en cada
 40 caso, por uno o varios restos C₁-C₆-alquilo, halógeno, C₁-C₆-alcoxi, preferentemente i-propoxi, arilo o heteroarilo, o alternativamente estar puenteados ambos restos R, bajo integración del átomo de C común al que están unidos, para dar un grupo cíclico, que puede ser de naturaleza alifática o aromática, en caso dado está sustituido, y puede contener uno o varios heteroátomos.

En una forma de realización preferente, ambos ligandos L representan independientemente entre sí un ligando
 45 fosfina, fosfina sulfonada, fosfato, fosfinito, fosfonito, éter, amina, amida, sulfóxido, carboxilo, nitrosilo, piridina, tioéter o un resto imidazolidina ("Im").

De modo preferente, ambos ligandos L significan independientemente entre sí un ligando C₆-C₂₄-aril-, C₁-C₁₀-alquil- o C₃-C₂₀-cicloalquilfosfina, un ligando C₆-C₂₄-arilfosfina sulfonado o C₁-C₁₀-alquilfosfina sulfonado, un ligando C₆-C₂₄-aril- o C₁-C₁₀-alquilfosfinito, un ligando C₆-C₂₄-aril- o C₁-C₁₀-alquilfosfonito, un ligando C₆-C₂₄-aril- o C₁-C₁₀-alquilfosfito, un ligando C₆-C₂₄-aril- o C₁-C₁₀-alquilarsina, un ligando C₆-C₂₄-aril- o C₁-C₁₀-alquilamina, un ligando piridina, un ligando C₆-C₂₄-aril- o C₁-C₁₀-alquilsulfóxido, un ligando C₆-C₂₄-aril- o C₁-C₁₀-alquiléter o un ligando C₆-C₂₄-aril- o C₁-C₁₀-alquilamida, que pueden estar sustituidos en su totalidad por un grupo fenilo respectivamente, que está sustituido a su vez, en caso dado, por un resto halógeno, C₁-C₅-alquilo o C₁-C₅-alcoxi, o L es un átomo de oxígeno de un sustituyente R, que está unido a rutenio mediante enlace coordinativo.

La denominación "fosfina" incluye en especial PPh₃, P(p-Tol)₃, P(o-Tol)₃, PPh(CH₃)₂, P(CF₃)₃, P(p-FC₆H₄)₃, P(p-CF₃C₆H₄)₃, P(C₆H₄-SO₃Na)₃, P(CH₂C₆H₄-SO₃Na)₃, P(iso-propilo)₃, P(CHCH₃(CH₂CH₃))₃, P(ciclopentilo)₃, P(ciclohexilo)₃, P(neopentilo)₃ y P(neofenilo)₃.

En el ámbito de la presente invención, "alquilo" designa un grupo hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificado. En algunas formas de realización se emplea un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, y se puede denominar un "grupo alquilo inferior". Grupos alquilo preferentes son metilo (Me), etilo (Et), propilo, en especial n-propilo e iso-propilo, butilo, en especial n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, en especial n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, grupos hexilo y similares.

En el ámbito de la presente invención, "arilo" designa un sistema de anillo de hidrocarburo aromático monocíclico o un sistema de anillo policíclico, en el que están condensados dos o más anillos de carbono aromáticos, o al menos un resto hidrocarburo aromático monocíclico, que está fusionado con uno o varios anillos de cicloalquilo y/o cicloheteroalquilo. Un grupo arilo puede presentar 6 a 24 átomos de carbono en su sistema de anillo, a modo de ejemplo un grupo C₆₋₂₀-arilo, y en este caso contienen varios anillos condensados. En algunas formas de realización, arilo o alquileo puede significar un grupo arilo policíclico con 8 a 24 átomos de carbono. Los grupos arilo preferentes con un sistema de anillo aromático carbocíclico son fenilo, 1-naftilo (bicíclico), 2-naftilo (bicíclico), antraceno (tricíclico), fenantrenilo (tricíclico), pentaceno, (penta) y grupos similares. Otros grupos arilo preferentes son benzodioxanilo, benzodioxolilo, cromanilo, grupos indolinilo y similares. En algunas formas de realización, los grupos arilo, en especial grupos fenilo, como se describe en este caso, pueden estar sustituidos, en especial por un resto i-propoxi. En algunas formas de realización, un grupo arilo puede presentar uno o varios sustituyentes. De modo especialmente preferente, arilo representa fenilo.

En el sentido de la presente invención, "cicloalquilo" designa un grupo carbocíclico no aromático, que contiene grupos alquilo, alqueno o alquino ciclizado. En diferentes formas de realización, un grupo cicloalquilo contiene 3 a 24 átomos de carbono, preferentemente 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo C₃₋₁₄-cicloalquilo. Un grupo cicloalquilo puede ser monocíclico, como por ejemplo ciclohexilo, o bien también policíclico, como por ejemplo en sistemas de anillo puenteados y/o espiro, pudiéndose encontrar los átomos de carbono dentro o fuera del sistema de anillo. Cada posición de anillo apropiada del grupo cicloalquilo puede estar unida a la estructura química definida mediante enlace covalente. Son grupos cicloalquilo preferentes grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclohexadienilo, cicloheptatrienilo, norbornilo, norpirilo, norcarilo, adamantilo y espiro [4.5] decanilo, así como sus homólogos, isómeros y similares. En algunas formas de realización, los grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos. Según la invención son preferentes grupos cicloalquilo no sustituidos.

En el sentido de la presente invención, "arilalquilo" significa un grupo alquil-arilo, estando unido el grupo arilalquilo a la estructura química definida mediante un grupo alquilo. Un grupo arilalquilo preferente según la invención es el grupo bencilo (-CH₂-C₆H₅). Los grupos arilalquilo según la presente invención pueden estar sustituidos opcionalmente, es decir, el grupo arilo y/o el grupo alquilo puede estar sustituido.

La denominación "fosfinito" incluye, a modo de ejemplo, trifenilfosfinito, triciclohexilfosfinito, triisopropilfosfinito y metildifenilfosfinito.

La denominación "fosfito" incluye en especial trifenilfosfito, triciclohexilfosfito, tri-terc-butilfosfito, triisopropilfosfito y metildifenilfosfito.

La denominación "sulfonato" incluye en especial trifluormetanosulfonato, tosilato y mesilato.

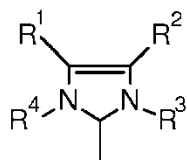
La denominación "sulfóxido" incluye en especial (CH₃)₂S(=O) y (C₆H₅)₂S=O.

La denominación "tioéter" incluye en especial CH₃SCH₃, C₆H₅SCH₃, CH₃OCH₂CH₂SCH₃ y tetrahidrotiofeno.

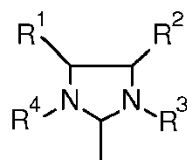
En el ámbito de esta solicitud, la denominación "piridina" incluirá como concepto genérico todos los ligandos nitrogenados, como se citan, por ejemplo, por Grubbs en el documento WO-A-03/011455. Son ejemplos a tal efecto: piridina, picolinas (α-, β-, y γ-picolina), lutidina (2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- y 3,5-lutidina), colidina (2,4,6-trimetilpiridina),

trifluorometilpiridina, fenilpiridina, 4-(dimetilamino)piridina, cloropiridina, bromopiridina, nitropiridina, quinolina, pirimidina, pirrol, imidazol y fenilimidazol.

Si en el caso de uno o ambos ligandos L en la fórmula (A) se trata de un resto imidazolidina (Im), éste presenta habitualmente una estructura de la fórmula general (IIa) o (IIb),



(IIa)



(IIb)

5

donde

10 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, C_1 - C_{30} -alquilo, C_3 - C_{20} -cicloalquilo, C_2 - C_{20} -alqueno, C_2 - C_{20} -alquino, C_6 - C_{24} -arilo, C_1 - C_{20} -carboxilato, C_1 - C_{20} -alcoxi, C_2 - C_{20} -alquenoilo, C_2 - C_{20} -alquinoilo, C_6 - C_{20} -arilo, C_2 - C_{20} -alcoxicarbonilo, C_1 - C_{20} -alquiltio, C_6 - C_{20} -ariltio, C_1 - C_{20} -alquilsulfonilo, C_1 - C_{20} -alquilsulfonato, C_6 - C_{20} -arilsulfonato o C_1 - C_{20} -alquilsulfinilo de cadena lineal o ramificado.

15 En caso dado, uno o varios de los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , independientemente entre sí, pueden estar sustituidos por uno o varios sustituyentes, preferentemente C_1 - C_{10} -alquilo, C_3 - C_8 -cicloalquilo, C_1 - C_{10} -alcoxi o C_6 - C_{24} -arilo de cadena lineal o ramificado, pudiendo estar sustituidos estos sustituyentes citados anteriormente a su vez por uno o varios restos, preferentemente seleccionados a partir del grupo halógeno, en especial cloro o bromo, C_1 - C_5 -alquilo, C_1 - C_5 -alcoxi y fenilo.

20 Solo para la clarificación añádase que las estructuras de resto imidazolidina representadas en las fórmulas generales (IIa) y (IIb) son equivalentes a las estructuras representadas en la literatura para este resto imidazolidina (Im), que ponen de relieve el carácter de carbeno del resto imidazolidina. Esto también se considera correspondientemente para las estructuras (IIIa)-(IIIf) preferentes, representadas aún a continuación.

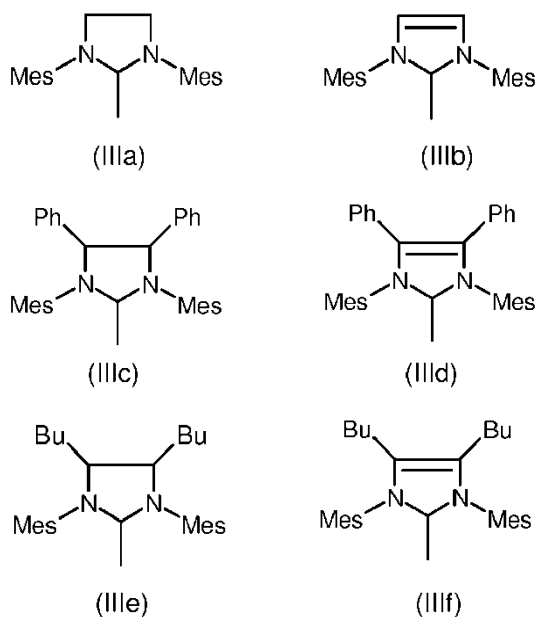
25 En una forma preferente de realización de los catalizadores de la fórmula general (A) con al menos un resto imidazolidina (Im) como ligandos L, R^1 y R^2 significan independientemente entre sí hidrógeno, C_6 - C_{24} -arilo, de modo especialmente preferente fenilo, C_1 - C_{10} -alquilo de cadena lineal o ramificado, de modo especialmente preferente propilo o butilo, o forman conjuntamente un resto cicloalquilo o arilo, incluidos los átomos de carbono a los que están unidos, pudiendo estar sustituidos a su vez todos los restos citados anteriormente por uno o varios restos adicionales, seleccionados a partir del grupo que comprende C_1 - C_{10} -alquilo, C_1 - C_{10} -alcoxi, C_6 - C_{24} -arilo de cadena lineal o ramificado, y un grupo funcional seleccionado a partir del grupo de hidroxilo, tiol, tioéter, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, carbamato y halógeno.

30 En una forma preferente de realización de los catalizadores de la fórmula general (A) con al menos un resto imidazolidina (Im) como ligandos L, los restos R^3 y R^4 son además iguales o diferentes y significan C_1 - C_{10} -alquilo de cadena lineal o ramificado, de modo especialmente preferente i-propilo o neopentilo, C_3 - C_{10} -cicloalquilo, preferentemente amadantilo, C_6 - C_{24} -arilo, de modo especialmente preferente fenilo, C_1 - C_{10} -alquilsulfonato, preferentemente metanosulfonato, C_6 - C_{10} -arilsulfonato, de modo especialmente preferente p-toluenosulfonato.

35 En caso dado, los restos citados anteriormente como significados de R^3 y R^4 están sustituidos por uno o varios restos adicionales seleccionados a partir del grupo que comprende C_1 - C_5 -alquilo de cadena lineal o ramificado, en especial metilo, C_1 - C_5 -alcoxi, arilo y un grupo funcional seleccionado a partir del grupo de hidroxilo, tiol, tioéter, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, carbamato y halógeno.

40 En especial, los restos R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y significan i-propilo, neopentilo, adamantilo, mesitilo o 2,6-diisopropilfenilo.

Los restos imidazolidina (Im) en el ligando L especialmente preferentes tienen las siguientes estructuras (IIIa) a (IIIf), representando Ph respectivamente un resto fenilo, Bu un resto butilo y Mes respectivamente un resto 2,4,6-trimetilfenilo, o Mes alternativamente 2,6-diisopropilfenilo en todos los casos.



5

Los más diversos representantes de los catalizadores de la fórmula (A) son conocidos en principio, por ejemplo a partir del documento WO-A-96/04289 y del documento WO-A-97/06185.

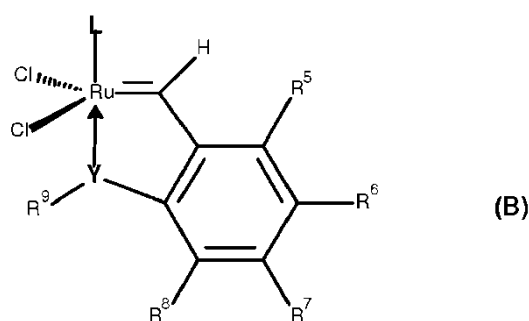
Alternativamente a los restos Im preferentes, uno o ambos ligandos L en la fórmula general (A) también representan preferentemente ligandos trialquilfosfina iguales o diferentes, donde al menos uno de los grupos alquilo representa un grupo alquilo secundario o un grupo cicloalquilo, preferentemente iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo, neopentilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

10

De modo especialmente preferente, uno o ambos ligandos L en la fórmula general (A) representan uno o ambos ligandos L para un ligando trialquilfosfina, donde al menos uno de los grupos alquilo representa un grupo alquilo secundario o un grupo cicloalquilo, preferentemente iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo, neopentilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

15

En una forma de realización preferente, se emplean catalizadores de metal de transición basados en rutenio de la fórmula (B),



20

donde
 Y significa oxígeno (O) o azufre (S), preferentemente oxígeno,
 R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son iguales o diferentes y representan hidrógeno, restos orgánicos o inorgánicos, preferentemente hidrógeno o $-SO_2-N(CH_3)_2$, o $-NH-CO-CF_3$,
 R^9 es un resto alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, arilo, alcoxi, alquenoilo, alquinoilo, arilo, alcoxycarbonilo, alquilmino, alquiltio, ariltio, alquilsulfonilo o alquilsulfino, preferentemente i-propilo, que pueden estar sustituidos opcionalmente en su totalidad por uno o varios restos alquilo, halógeno, alcoxi, arilo o heteroarilo, y

25

L es un ligando que posee los mismos significados que para la fórmula (A).

Los catalizadores de la fórmula (B) son conocidos en principio. Son representantes de esta clase de compuestos los catalizadores que se describen por Hoveyda et al. in US 2002/0107138 A1 y Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592,

30

y los catalizadores que se describen por Grela en WO-A-2004/035596, Eur. J. Org. Chem 2003, 963-966 y Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038, así como en J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-96 y Chem. Eur. J 2004, 10, 777-784. Los catalizadores (B) se encuentran disponibles comercialmente, o bien son obtenibles según las referencias bibliográficas indicadas. Como catalizador de metal de transición de rutenio especialmente preferente se emplea al menos uno del grupo

- 5
- M1** = benciliden[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(triciclohexilfosfina)rutenio (catalizador de Grubbs II, N° CAS 246047-72-3),
- M2** = dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)-[(feniltio)metilen]rutenio(II) (N° CAS 219770-99-7),
- 10 **M3** = dicloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden[2-(i-propoxi)-5-(N,N-di-MeNH₂SO₂)fenil]metilenrutenio(II) (Zhan Kat. 1b, N° CAS 918870-76-5),
- M4** = dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)-3-fenil-1H-inden-1-ilidenrutenio(II) (N° CAS 250220-36-1),
- M5** = bencilidenbis(triciclohexilfosfina)diclororrutenio (catalizador de Grubbs I, N° CAS 172222-30-9),
- M6** = dicloro(o-isopropoxifenilmetilen)(triciclohexilfosfina)rutenio(II) (cat. de Hoveyda-Grubbs I, N° CAS 203714-71-0),
- 15 **M7** = (1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden)dicloro(o-isopropoxifenilmetilen)rutenio (cat. de Hoveyda-Grubbs II, N° CAS301224-40-8),
- M8** = dicloruro de triciclohexilfosfina[4,5-dimetil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden][2-tienilmetilen]rutenio(II), min. 95% (N° CAS 1190427-50-9),
- M9** = dicloruro de triciclohexilfosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden][3-fenil-1H-inden-1-iliden]rutenio(II), min. 95% (N° CAS 254972-49-1),
- 20 **M10** = dicloruro de [1,3-bis(2,6-di-i-propilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden]-[2-i-propoxi-5-(trifluoracetamido)fenil]metilenrutenio(II) (N° CAS 1212008-99-5),
- M11** = dicloruro de tri(i-propoxi)fosfina(3-fenil-1H-inden-1-iliden)[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden]rutenio(II), min. 95% (Strem Chemicals Katalog Nummer 44-7783),
- 25 **M12** = dicloruro de triciclohexilfosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden][2-tienilmetilen]rutenio(II), min. 95% (N° CAS 1190427-49-6),
- M13** = dicloruro de 3-fenil-1H-inden-1-iliden[bis(i-butilfoban)]rutenio(II) (N° CAS 894423-99-5),
- M14** = dicloro[1,3-bis(2-metilfenil)-2-imidazolindiniliden](benciliden) (triciclohexilfosfina)rutenio(II) (N° CAS 927429-60-5),
- M15** = dicloro[1,3-bis(2-metilfenil)-2-imidazolindiniliden](2-isopropoxifenilmetilen)rutenio(II) (N° CAS 927429-61-6),
- 30 en la síntesis de 1,3-butadieno según la invención. De modo especialmente preferente, como catalizador de metal de transición del elemento rutenio se emplea **M5**.

La producción de los catalizadores a emplear según la invención es conocida por el especialista. Se encuentran ejemplos en P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118 (1), páginas 100-110. Los catalizadores **M1** a **M15** se encuentran disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze, Alemania, o Strem Chemicals Inc. Kehl, Alemania.

La cantidad de catalizadores de metal de transición del elemento rutenio a emplear según la invención en la mezcla de reacción se sitúa habitualmente en el intervalo de un 0,01 a un 10000 % en moles, preferentemente un 0,1 a un 100 % en moles, de modo especialmente preferente 0,2 a un 10 % en moles, calculado como suma de todos los catalizadores a emplear, y referido a la cantidad de eteno empleada.

40 El flujo de gas total, es decir, la mezcla de eteno y etino a alimentar como educto a la instalación de reacción, se sitúa preferentemente en un intervalo de 200 a 500 l/h, de modo especialmente preferente en el intervalo de 200 a

400 l/h, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 200 a 300 l/h con un volumen de disolvente de 1 l. En base a estos datos, el especialista puede calcular los correspondientes parámetros para la fórmula de cargas menores o mayores a base de estos datos.

5 En el flujo de gas total, los eductos eteno y etino se presentan preferentemente en proporción en el intervalo de 6:4 a 4:6, en especial preferentemente en proporción en el intervalo de 1:1.

10 En una forma de realización preferente, la corriente gaseosa que contiene la mezcla de eteno y etino se seca en el aparato de reacción antes de la entrada. El especialista conoce agentes desecantes apropiados. Preferentemente se emplea al menos un agente desecante del grupo de ácido sulfúrico concentrado, hidróxido sódico y tamiz molecular para el secado de la mezcla gaseosa a emplear según la invención. De modo especialmente preferente se emplean los tres agentes desecantes sucesivamente.

15 Para la síntesis de 1,3-butadieno según la invención es apropiado cualquier tipo de recipiente de reacción, o bien instalación, que se emplee habitualmente por un especialista para la transformación de gases. Son preferentes reactores de caldera de agitación, tubos de circulación y reactores de columnas de burbujas. Éstos se producen habitualmente a partir de acero. Para cargas menores se pueden emplear también reactores basados en vidrio. Los conceptos recipiente de reacción, instalación y reactor se emplean como sinónimos en la presente solicitud.

En general, en el control de reacción se parte de que el catalizador de metal de transición del elemento rutenio, al menos uno, mezclado previamente si es necesario en el caso de una mezcla de catalizador, como tal o disuelto en al menos uno de los disolventes citados anteriormente, se añade al menos a un recipiente de reacción refrigerado, en caso dado bajo refrigeración, pero bajo gas de protección, en especial nitrógeno.

20 El recipiente de reacción, al menos uno, se tempera a temperaturas en el intervalo de - 70 a 50°C, de modo especialmente preferente a temperaturas en el intervalo de 15 a 40°C. Mediante una entrada se introduce una mezcla de etino y eteno purificado, preferentemente en el caso de empleo de disolvente por debajo del nivel de líquido.

25 La proporción no transformada de la mezcla de gases se puede alimentar de nuevo al recipiente de reacción o, en una forma de realización alternativa, trasladar al menos a un segundo recipiente de reacción, que contiene igualmente al menos un catalizador de metal de transición del elemento rutenio a emplear según la invención. También en este caso, la introducción de la mezcla de eductos de eteno y etino se efectúa por debajo del nivel de líquido en el caso de empleo de disolvente. La mezcla gaseosa no transformada que se evapora se puede alimentar de nuevo al primer recipiente de reacción, o alimentar de nuevo al segundo recipiente de reacción, al menos uno, o emitir al aire ambiental/aire de escape.

30 El manejo de etino es complejo desde el punto de vista técnico de seguridad, en especial bajo sobrepresión, por lo cual la mezcla de gases que contiene los eductos se conduce preferentemente solo a ligera sobrepresión de hasta 100 mbar de presión positiva a través del disolvente que contiene catalizador.

35 Con un punto de ebullición de - 4,5°C, el 1,3-butadieno se concentra en el disolvente y se puede separar por destilación del mismo, así como de productos secundarios formados. La interrupción de la síntesis de 1,3-butadieno según la invención a partir de eteno y etino y la purificación de los productos de reacción se pueden efectuar según procedimientos conocidos generalmente por el especialista. El disolvente se puede emplear también para proporcionar de nuevo al menos un catalizador a la reacción tras separación de los productos de reacción.

Ejemplos

40 Sustancias de empleo

Eteno, N° CAS 74-85-1, pureza 99,9 %, adquirido en Linde AG

Etino, N° CAS 74-86-2, pureza 99,5 %, adquirido en Linde AG

Catalizadores: **M1** a **M15** según descripción de Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze, Alemania, o Strem Chemicals Inc. Kehl, Alemania

45 Gas de protección: nitrógeno

Estructura técnica

La fig. 1 muestra de manera ejemplar una estructura técnica como la que se empleó para los ensayos en el ámbito de la presente invención. En la fig. 1 significan

- 1 Ethin
- 2 H₂SO₄ (95 % - 98 %)
- 5 3 NaOH 2 N
- 4 Tamiz molecular 4 Å (Sigma Aldrich)
- 5 Eteno
- 6 Gas de protección N₂
- 7 Contador de burbujas
- 10 8 Criostato -20°C
- 9 Baño de calefacción
- 10 Refrigerador intensivo
- 11 Reactor 1, 250 ml, vidrio
- 12 Septum
- 15 13 Reactor 2, 250 ml, vidrio
- 14 circa 100 mbar de presión positiva
- 15 Aire de escape

La instalación de ensayo estaba constituida por dos reactores (matraces de vidrio de tres bocas de 250 ml) con agitador magnético, dos refrigeradores intensivos (líquido refrigerante temperado a -20°C), dos septum para la toma de muestras y dos baños de aceite como baño de calefacción. A través de un capilar de vidrio con un diámetro entre 1,5 y 7 mm se introdujo la mezcla gaseosa de etino purificado previamente (en primer lugar H₂SO₄ al 95-98 %, después NaOH 2 N, así como finalmente tamiz molecular) y eteno, primeramente en un primer reactor por debajo del nivel de líquido. Aquella fracción de esta mezcla gaseosa que no se ha consumido mediante reacción, o se ha condensado en el refrigerador intensivo del reactor 1, se condujo de nuevo a un segundo reactor a través de otro capilar por debajo del nivel de líquido. Tras paso a través del segundo refrigerador intensivo, las proporciones de mezcla gaseosa no transformadas o no condensadas en el refrigerador intensivo del reactor 2 llegan al aire de escape.

El contenido del reactor líquido del reactor 1 y el reactor 2 se analizó por medio de GC (cromatografía de gases). Debido a la baja conversión, la valoración se efectuó solo cualitativamente. No obstante, la presencia de la sustancia de referencia ciclohexano permitió comparar la cantidad de butadieno formada a través de la proporción de superficie de pico de butadieno respecto a ciclohexano para los ensayos en el ámbito de la presente invención.

La tabla 1 muestra las sustancias registradas con sus respectivos tiempos de retención. La identificación se efectuó mediante comparación con sustancias puras comerciales o por medio de GC-MS (MS = espectroscopía de masas).

Tabla 1

Tiempo de retención/min	Sustancia
2,08	Eteno, etino, aire
2,26	1,3-butadieno

Tiempo de retención/min	Sustancia
2,69	<i>trans</i> -1,3-pentadieno
2,75	<i>cis</i> -1,3-pentadieno
2,88	Diclorometano
3,64	Ciclohexano
4,14; 4,35; 4,37	Isómeros de 2,4-hexadieno
4,70	Benceno
7,01	Tolueno
8,94	Octatetraeno
9,25	Estireno

Ejemplo comparativo 1 (sin catalizador)

5 Se prepararon 50 ml de diclorometano bajo gas de protección en un recipiente de vidrio de 100 ml inertizado por medio de N₂ con refrigerador intensivo (temperatura del medio refrigerante -20°C), a 30°C. La inertización de espacios describe el proceso de desplazar el oxígeno del aire o gases reactivos, o bien explosivos, o mezclas de gases de espacios mediante adición de gases o vapores inertes. Además se añadió 1,0 ml de ciclohexano al diclorometano como referencia. A continuación, durante el tiempo de reacción total se introdujo bajo agitación una mezcla de eteno y etino en proporción 1 : 1 en el disolvente, extrayéndose muestras de la fase líquida a intervalos regulares. No se formó butadieno.

10 Ejemplo comparativo 2 (M4, sin eteno)

15 Se prepararon 50 mg de catalizador **M4**, disueltos en 50 ml de diclorometano, bajo gas de protección en un recipiente inertizado previamente por medio de N₂ con agitador intensivo (temperatura del medio refrigerante -20°C), a 30°C. Además se añadió 1,0 ml de ciclohexano como referencia. A continuación se introdujo etino bajo agitación durante el tiempo de reacción total, y se extrajeron muestras de la fase líquida a intervalos regulares. No se formó butadieno.

Ejemplo comparativo 3 (M5, sin eteno)

20 Se prepararon 50 mg de catalizador **M5**, disueltos en 50 ml de diclorometano, bajo gas de protección en un recipiente inertizado previamente con agitador intensivo (temperatura del medio refrigerante -20°C), a 30°C. Además se añadió 1,0 ml de ciclohexano como referencia. A continuación se introdujo etino bajo agitación durante el tiempo de reacción total, y se extrajeron muestras de la fase líquida a intervalos regulares. No se formó butadieno.

Ejemplo 1

25 Se prepararon 50 mg de catalizador **MX**, representando **MX** respectivamente uno de los catalizadores **M1** a **M15** citados anteriormente, disueltos en 50 ml de diclorometano, bajo gas de protección (N₂) en un recipiente inertizado previamente con N₂ con agitador intensivo (temperatura del medio refrigerante -20°C), a 30°C. Además se añadió 1,0 ml de ciclohexano como referencia. A continuación se introdujo en el disolvente una mezcla de eteno y etino en proporción 1 : 1 por debajo del nivel de líquido. Durante el tiempo de reacción total se extrajeron muestras de la fase líquida a intervalos regulares. En estas muestras no se identificó butadieno por cromatografía de gases.

Ejemplo 2 (M5, -64°C)

30 Se prepararon 50 mg de catalizador **M5**, disueltos en 50 ml de diclorometano, bajo gas de protección en un recipiente inertizado previamente por medio de N₂ con agitador intensivo (temperatura del medio refrigerante -20°C), a -64°C. Además se añadió 1,0 ml de ciclohexano como referencia. A continuación se introdujo bajo agitación una mezcla de eteno y etino en proporción 1 : 1 durante el tiempo de reacción total. Durante el tiempo de reacción total se extrajeron muestras de la fase líquida a intervalos regulares. En estas muestras no se identificó butadieno por cromatografía de gases.

35 Ejemplo 3 (M5, cantidad de catalizador doble)

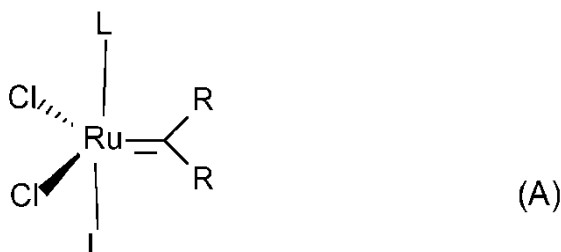
Se prepararon 100 mg de catalizador **M5**, disueltos en 50 ml de diclorometano, bajo gas de protección (N₂) en un recipiente inertizado previamente por medio de N₂ con agitador intensivo (temperatura del medio refrigerante -20°C),

a 30°C. Además se añadió 1,0 ml de ciclohexano como referencia. A continuación se introdujo bajo agitación una mezcla de eteno y etino en proporción 1 : 1 durante el tiempo de reacción total. Durante el tiempo de reacción total se extrajeron muestras de la fase líquida a intervalos regulares. En estas muestras no se identificó butadieno por cromatografía de gases.

- 5 Los ejemplos comparativos 1 a 3 muestran que para la realización del procedimiento según la invención son esenciales dos componentes: el etino se debe poner en contacto en primer lugar con catalizador, y en segundo lugar con eteno.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de 1,3-butadieno, caracterizado por que se hace reaccionar eteno y etino entre sí en presencia de al menos un catalizador de metal de transición homogéneo del elemento rutenio.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que éste se realiza en fase líquida con al menos un disolvente.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que se emplea como disolvente un alcano halogenado líquido a temperatura ambiente, preferentemente diclorometano.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que éste se realiza a temperaturas en el intervalo de -70 a 50°C.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que éste se realiza sin sobrepresión.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se emplea al menos un catalizador de metal de transición de la fórmula general (A),



- donde
- L representan ligandos iguales o diferentes, preferentemente donadores de electrones neutros, y
- R son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, un grupo carbocíclico no aromático, los grupos alquilo, alquenoilo o alquinilo ciclizados, como por ejemplo cicloalquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, carboxilato, alcoxi, alquenoilo, alquenoilo, arilo, alcoxycarbonilo, alquilamino, alquiltio, ariltio, alquilsulfonilo o alquilsulfonilo, pudiendo estar sustituidos todos estos restos opcionalmente por uno o varios restos alquilo, halógeno, alcoxi, arilo o heteroarilo, o estando puenteados alternativamente ambos restos R, bajo integración del átomo de C común al que están enlazados, para dar un grupo cíclico, que puede ser de naturaleza alifática o aromática, está sustituido en caso dado, y puede contener uno o varios heteroátomos.

- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que R en la fórmula general (A), respectivamente de modo independiente entre sí, R representa hidrógeno, C₁-C₃₀-alquilo, un grupo C₃-C₂₀ carbocíclico no aromático, que contiene grupos alquilo, alquenoilo o alquinilo ciclizados, como por ejemplo C₃-C₂₀-cicloalquilo, C₂-C₂₀-alquenoilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₆-C₂₄-arilo, C₁-C₂₀-carboxilato, C₁-C₂₀-alcoxi, C₂-C₂₀-alquenoilo, C₂-C₂₀-alquenoilo, C₆-C₂₄-arilo, C₂-C₂₀-alcoxycarbonilo, C₁-C₃₀-alquilamino, C₁-C₃₀-alquiltio, C₆-C₂₄-ariltio, C₁-C₂₀-alquilsulfonilo o C₁-C₂₀-alquilsulfonilo, pudiendo estar sustituidos estos restos, opcionalmente en cada caso, por uno o varios restos C₁-C₆-alquilo, halógeno, C₁-C₆-alcoxi, preferentemente i-propoxi, arilo, preferentemente fenilo, o heteroarilo, o alternativamente estar puenteados ambos restos R, bajo integración del átomo de C común al que están unidos, para dar un grupo cíclico, que puede ser de naturaleza alifática o aromática, en caso dado está sustituido, y puede contener uno o varios heteroátomos.

- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que como catalizador de metal de transición del elemento rutenio se emplea al menos uno del grupo

M1 = benciliden[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(triciclohexilfosfina)rutenio,

M2 = dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)-[(feniltio)metilen]rutenio(II),

- M3** = dicloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden[2-(i-propoxi)-5-(N,N-di-MeNH₂SO₂)fenil]metilenrutenio(II),

M4 = dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)-3-fenil-1H-inden-1-ilidenrutenio(II),

M5 = bencilidenbis(triciclohexilfosfina)diclororrutenio,

M6 = dicloro(o-isopropoxifenilmetilen)(triciclohexilfosfina)rutenio(II),

M7 = (1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden)dicloro(o-isopropoxifenilmetilen)rutenio,

M8 = dicloruro de triciclohexilfosfina[4,5-dimetil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden][2-tienilmetilen]rutenio(II),

5 **M9** = dicloruro de triciclohexilfosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden][3-fenil-1H-inden-1-iliden]rutenio(II),

M10 = dicloruro de [1,3-bis(2,6-di-i-propilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden]-[2-i-propoxi-5-(trifluoracetamido)fenil]metilenrrutenio(II),

M11 = dicloruro de tri(i-propoxi)fosfina(3-fenil-1H-inden-1-iliden)[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden]rutenio(II),

10 **M12** = dicloruro de triciclohexilfosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden][2-tienilmetilen]rutenio(II),

M13 = dicloruro de 3-fenil-1H-inden-1-iliden[bis(i-butilfoban)]rutenio(II),

M14 = dicloro[1,3-bis(2-metilfenil)-2-imidazolindiniliden](benciliden)(triciclohexilfosfina)rutenio(II),

M15 = dicloro[1,3-bis(2-metilfenil)-2-imidazolindiniliden](2-isopropoxifenilmetilen)rutenio(II).

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que se emplea al menos **M5** como catalizador de metal de transición del elemento rutenio.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la cantidad de catalizador, al menos uno, en la mezcla de reacción se sitúa en el intervalo de un 0,01 a un 10000 % en moles, calculado como suma de todos los catalizadores a emplear, y referido a la cantidad de eteno empleada.

20 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que éste se lleva a cabo discontinuamente.

12.- Empleo de al menos un catalizador de metal de transición homogéneo del elemento rutenio para la producción de 1,3-butadieno a partir de eteno y etino.

Fig.1

