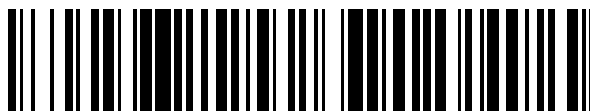


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 761**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (2006.01)

C07F 9/50 (2006.01)

C07C 41/06 (2006.01)

C07C 41/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2011** **PCT/US2011/064764**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012** **WO12087686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011** **E 11808436 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019** **EP 2655305**

54 Título: **Proceso para la telomerización de butadieno usando un catalizador mono-ortoalcoxi sustituido**

30 Prioridad:

21.12.2010 US 201061425373 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.04.2020

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

BRIGGS, JOHN R.;
PATTON, JASSON T.;
BEIGZADEH, DARYOOSH;
MARGL, PETER M.;
HAGEN, HENK y
VERMAIRE-LOUW, SONET

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 755 761 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

Proceso para la telomerización de butadieno usando un catalizador mono-ortoalcoxi sustituido

Antecedentes

- 5 La presente invención pertenece a un proceso para telomerización de dienos conjugados. Más particularmente, se refiere a un proceso en el que 1,3-butadieno se alcoxidimeriza en presencia de un catalizador que contiene un metal noble y un ligando de triarilfosfina que contiene únicamente un grupo orto-alcoxi y también contiene al menos un grupo de retirada de electrones, que muestra selectividad y estabilidad deseables frente al producto de 1-alcoxi-octadieno.

Antecedentes de la técnica

- 10 Se produce 1-octeno, una sustancia química altamente útil para diversos fines, en diversas ubicaciones a lo largo del mundo. Se usa, en particular, como co-monómero en la producción de polietileno y como material de partida para producir un aldehído lineal, por medio de oxo síntesis (hidroformilación), que a su vez se usa para producir ácido nonanoico como plastificante. El 1-octeno se puede producir, por ejemplo, por medio de oligomerización de etileno o por medio de síntesis de Fischer-Tropsch, pero un método cada vez más valioso es por medio de telomerización de butadieno. Esta reacción de telomerización implica oligomerización, y en particular dimerización, de butadieno con adición concomitante de un agente nucleófilo. Los ejemplos de dichos agentes incluyen compuestos que contienen uno o más átomos de hidrógeno activo, tales como agua, alcoholes y aminas. El nucleófilo se introduce principalmente en la posición terminal del oligómero, y especialmente del dímero, de butadieno.

- 20 Las reacciones de telomerización catalizadas por catalizadores de metal de transición del Grupo VIII se describen ampliamente en la técnica anterior. Históricamente, se centró la atención principalmente en la optimización de la conversión y selectividad de la reacción de telomerización bajo condiciones de lote, pero finalmente el enfoque ha cambiado para permitir más fácilmente los métodos de producción en continuo. El enfoque para la elección del catalizador se tradujo, por cuestiones económicas, en la evolución de procesos que permitían la reutilización del catalizador. Con frecuencia, dichas técnicas requieren separar el catalizador de la mezcla de productos, empleando medios que incluyen, por ejemplo, destilación, precipitación y/o extracción. Se requiere precaución para evitar la metalización o descomposición del catalizador, lo cual requeriría posteriormente una etapa adicional de regeneración del mismo.

- 30 A pesar de que se han identificado muchos procesos y catalizadores, dichos procesos siguen generando una diversidad de productos, y la selectividad en particular frente al producto necesario para la producción de 1-octeno, es decir, 1-metoxi-2,7-octadieno (OD-1-R) generalmente es menor de lo deseado. Por consiguiente, se siguen demandando procesos que mejoren la selectividad de OD-1-R y reduzcan problemas tales como la inestabilidad del catalizador. El documento WO2010/019360 divulga la telomerización de butadieno, en presencia de catalizadores que contienen paladio y un ligando de fosfina. Benvenuti Federica et al "Telomerization of 1,3-butadiene with alcohols catalyzed by homogenous Palladium (0) complexes in the presence of mono- and di-phosphine ligands" – Journal of Molecular Catalysis AA CHEMICAL Vol 144 1999, páginas 27-40, divulgan la reacción de telomerización homogénea de butadieno con alcoholes para la síntesis selectiva de éteres octadienílicos. El documento US-A-2005/038305 divulga ligandos de trifenilfosfeno, modificados por medio de inserción de un sustituyente metoxi en posición para del grupo fenilo.

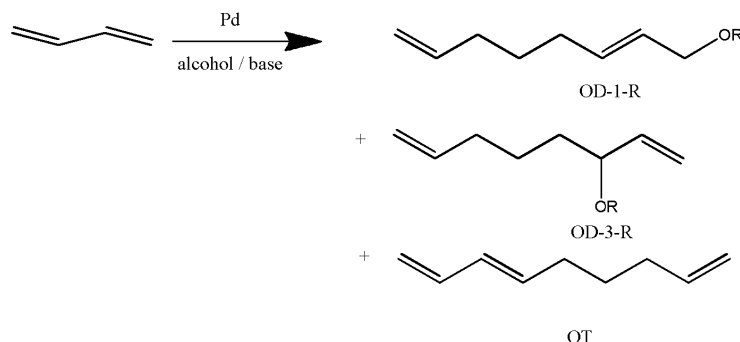
Sumario de la invención

- 40 En un aspecto, la invención proporciona un proceso para telomerización de butadieno que comprende hacer reaccionar, en una zona de reacción en fase líquida, 1,3-butadieno y un compuesto que contiene un hidrógeno activo, en el que el compuesto que contiene hidrógeno activo es un alcohol seleccionado entre alcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, en presencia de un catalizador que incluye un metal de transición del Grupo VIII y un ligando de fosfina seleccionado entre bis(4-clorofenil)(2-metoxi-fenil)fosfina y bis(4-fluorofenil)(2-metoxifenil)fosfina y un promotor de catalizador; en condiciones tales que se forma un producto de reacción que incluye al menos un octadieno con sustitución alcoxi.

Descripción detallada de las realizaciones

- 50 En un aspecto, la presente invención está relacionada con un proceso para producir 1-octeno a partir de 1,3-butadieno. Generalmente, el presente proceso incluye dimerización combinada y sustitución de alcoxi del butadieno para producir un octadieno alcoxi-sustituido (preferentemente octadieno metoxi-sustituido); hidrogenación del octadieno alcoxi sustituido para formar un octano alcoxilado (preferentemente octano metoxilado); y eliminación del grupo alcoxi para producir el correspondiente alcohol (preferentemente metanol) y el 1-octeno deseado. El presente proceso resulta económicamente atractivo debido a que la eficacia de conversión es elevada, el butadieno y el alcohol son materiales de partida relativamente baratos y los ligandos de fosfina descritos en el mismo muestran tanto selectividad mejorada frente al octadieno 1-alcoxi sustituido en el producto de alcoxidimerización, como estabilidad mejorada, en comparación con algunos otros ligandos de alcoxidimerización basados en fosfina en un esquema de reacción similar.

Para la reacción de alcoxidimerización se sigue el siguiente esquema general de reacción:



La fracción OD-1-R del producto de alcoxidimerización, 1-alcoxi-2,7-octadieno, es la fracción que posteriormente se puede hidrogenar para formar un producto de hidrogenación, en particular la fracción de octano 1-alcoxi sustituida del mismo. Este octano 1-alcoxi sustituido se puede eliminar a continuación para formar 1-octeno. A la vista de esto, la selectividad frente a la fracción OD-1-R resulta deseable para la alcoxidimerización. La fracción OD-3-R del producto de telomerización es más específicamente 3-alcoxi-1,7-octadieno y la fracción designada como "octatrieno" en el esquema (OT) es, de manera más específica, 1,3,7-octatrieno.

El primer reaccionante para la alcoxidimerización es un compuesto que contiene hidrógeno activo (un alcohol), como se muestra en el esquema de reacción. El alcohol tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono y resulta apropiado para actuar por un lado como disolvente y por otro, como reaccionante. Se prefiere de forma particular metanol, pero también se puede seleccionar de manera deseable etanol o propanol.

Como se apreciará a partir del esquema de reacción anteriormente comentado, se lleva a cabo la alcoxidimerización en presencia de un catalizador. Este catalizador comprende dos partes: una parte es un compuesto que contiene un metal de transición del Grupo VIII, y la otra parte es un ligando de fosfina específico, ambos aspectos se describen de forma adicional a continuación.

La primera parte del catalizador usado en la presente invención está seleccionada entre metales de transición del Grupo VIII, es decir, metales "nobles". Pueden incluir paladio (Pd), platino (Pt), iridio (Ir), renio (Re), rutenio (Ru), osmio (Os) y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, se prefieren Pd, Pt y Ru, siendo Pd más preferido, y se incluye con fines de ilustración únicamente en el esquema de reacción anteriormente comentado. Este es el que se emplea más comúnmente en forma de una sal, preferentemente una sal soluble o superficialmente insoluble con respecto al alcohol (que también puede incluir, en forma de mezcla, el ligando, que se comenta con detalle a continuación en la presente memoria) al cual se incorpora. Por "superficialmente insoluble" se entiende que el catalizador de alcoxidimerización comprende sal(es) que al parecer son insolubles en el alcohol o mezcla de alcohol-ligando, pero que parecen producir "restos de metal noble" que son catalíticamente eficaces.

Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, las transformaciones químicas que implican un catalizador de alcoxidimerización son bastante complejas, e suponen probablemente la formación y destrucción de complejos entre la sal de metal noble o los restos de metal noble, el butadieno, cualquier ligando incluido y/o el intermedio presupuesto de dímero de butadieno. Se piensa que la formación de restos de metal noble catalíticamente eficaces se ve influenciada por la interacción del catalizador de alcoxidimerización con el butadieno, los dímeros de butadieno presupuestos y/o el alcohol. Para obtener velocidades de reacción óptimas, preferentemente el catalizador de alcoxidimerización incluye una sal de metal noble soluble en alcohol.

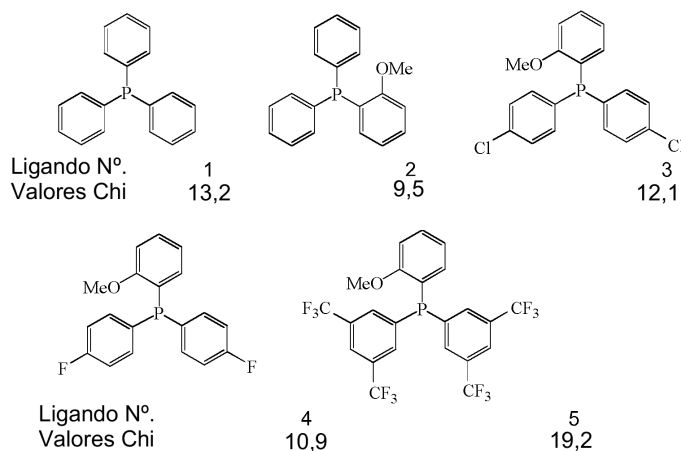
Las sales no limitantes apropiadas del metal noble pueden ser ácidos orgánicos o inorgánicos. Ejemplos ilustrativos incluyen sales de haluro y carboxilato. También pueden resultar útiles sales de acetilactonato, tales como acetilactonato de Pd ($\text{Pd}(\text{AcAc})_2$). También son útiles sales en las que el metal noble está presente en un anión, tal como, por ejemplo, sales de cloropalladato o cloroplatinato. Los complejos metálicos también resultan apropiados, tales como complejos metálicos con ligandos que contienen nitrógeno terciario. Los complejos alílicos de Pd conocidos también resultan apropiados. Catalizadores de alcoxidimerización menos preferidos pueden comprender dos átomos de metal noble por molécula. Dichos catalizadores de alcoxidimerización pueden incluir, pero no necesariamente se limitan a, tris(bencilidenacetona)di metal noble. Un catalizador de alcoxidimerización preferido es tris(bencilidenacetona)di-paladio. El catalizador de alcoxidimerización se puede proporcionar nuevo y/o como corriente reciclada a partir del proceso de alcoxidimerización (es decir, la telomerización).

El catalizador de alcoxidimerización además incluye un ligando de fosfina. Los ligandos de fosfina usados en la presente invención se acaban de identificar por permitir una selectividad significativamente mejorada y una actividad mejorada para los octadienos alcoxi sustituidos en el producto de alcoxidimerización y, en particular, para el octadieno 1-alcoxi sustituido, y también una estabilidad significativamente mejorada a concentraciones elevadas de metanol, por ejemplo, mayores de 10,4 molar (M), en comparación con algunos otros ligandos de triarilfosfina. Los ligandos seleccionados son ligandos de fosfina que tienen tres grupos fenilo, es decir, triarilfosfinas, en las que un

grupo fenilo incluye como sustituyente un grupo orto-alcoxi y los otros dos grupos fenilo incluyen cada uno de ellos como sustituyente un resto de retirada de electrones que no es un grupo orto-alcoxi. Como se define en la presente memoria, el(los) sustituyente(s) de retirada de electrones puede(n) ser cualquiera(cualesquiera) que retire(n) densidad electrónica del átomo de fósforo, y se puede(n) identificar por tener un valor positivo de constante de Hammett, indicado como σ_m o σ_p (cuando se encuentra en posición meta o para, respectivamente, en relación al átomo de fósforo). El sustituyente de retirada de electrones está seleccionado entre fluoruro y cloruro.

Sobre todo, el ligando cumple el valor de parámetro Chi de Tolman de manera apropiada para basicidad de fosfina. Esto significa que el valor Chi estimado del ligando, obtenido por medio del método de Tolman (véase, por ejemplo, Tolman, C.A., "Steric effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis", Chem. Rev. 1977, 77, 313-348, p 313) se encuentra dentro del intervalo de 10 a 14. Los ligandos corresponden a las estructuras químicas designadas como estructuras "3" y "4" en el "Diagrama de Valores Chi" siguiente de la presente memoria.

Diagrama de Valores Chi



La cantidad de cada aspecto del catalizador con respecto al otro aspecto es importante. En realizaciones particulares, la relación molar del ligando de fosfina definido con respecto al compuesto de metal de transición del Grupo VIII preferentemente varía de 0,5:1 a 4:1. En realizaciones más preferidas, varía de 1:1 a 3:1. Lo más preferentemente, varía de 1,5:1 a 2,5:1. El catalizador, incluyendo los dos componentes, se emplea de manera deseable en una cantidad que es suficiente para producir la alcoxidimerización deseada, que preferentemente representa una cantidad de metal noble de un 0,005 % en moles a un 0,1 % en moles, más preferentemente de un 0,01 % en moles a un 0,05 % en moles, basado en los reaccionantes totales.

Un promotor de catalizador también se puede incluir en el proceso de la invención. Cuando se usa un compuesto de paladio (II), por ejemplo, como el precursor de catalizador, generalmente tarda un determinado período de tiempo en formarse un catalizador activo en las condiciones de reacción. Este período de tiempo, que depende de las propiedades electrónicas y estéricas del ligando de fosfina, se denomina período de inducción. Generalmente, el período de inducción es más de un minuto (1), pero menos de dos horas (2). El promotor de catalizador se emplea de manera ventajosa para acortar o eliminar esencialmente el período de inducción.

El promotor de catalizador puede estar seleccionado entre aminas terciarias, borohidruros de metal alcalino, óxidos y compuestos que tienen la fórmula genérica $(RO^-)_nM^{n+}$, en la que R es hidrógeno, un hidrocarbilo C_1-C_{20} , o un hidrocarbilo C_1-C_{20} sustituido, M es un metal alcalino, metal alcalino térreo o amonio cuaternario y n es 1 o 2. Más preferentemente, el promotor de catalizador está seleccionado entre compuestos que tienen una fórmula genérica RO^-M , en la que RO^- procede del alcohol orgánico y M es litio, sodio o potasio.

Además de reducir o eliminar esencialmente el período de inducción, el promotor también puede aumentar la eficacia del catalizador de paladio. Sin pretender quedar ligado a teoría exacta o discurso mecanístico, el promotor empleado en el proceso es de naturaleza suficientemente básica para desprotonar al menos una fracción del compuesto de hidroxilo orgánico (el alcohol), que se piensa que aumenta la tasa de la reacción de telomerización.

Preferentemente, el proceso emplea una cantidad de promotor de catalizador, dependiendo de sus propiedades, tales como basicidad y solubilidad en el fluido de reacción, suficiente para acortar o esencialmente eliminar el período de inducción. De este modo, resulta deseable que la relación molar del promotor de catalizador con respecto a paladio (u otro metal noble) varíe de 1:1 a 1000:1, más preferentemente de 1:1 a 100:1, y lo más preferentemente de 2:1 a 20:1.

Con el fin de llevar a cabo la reacción de alcoxidimerización, resulta habitual preparar primero la mezcla de catalizador y exponerla a "condiciones de activación". Dichas condiciones se definen como aquellas eficaces para

(a) disolver cualesquiera reaccionantes diferentes del catalizador de alcoxidimerización, y (b) activar el catalizador de alcoxidimerización. El resultado es una mezcla de catalizador activada. Las condiciones de activación comprenden mantener la mezcla de catalizador de alcoxidimerización a una temperatura de activación durante un período de tiempo eficaz para activar el catalizador (referido como tiempo de activación). Si el catalizador de alcoxidimerización incluye una sal de metal noble soluble en alcohol, entonces la temperatura de activación y el tiempo de activación son eficaces para disolver la sal de metal noble en la solución de alcohol/ligando. Si el catalizador de alcoxidimerización es superficialmente insoluble en alcohol, entonces la temperatura de activación y el tiempo de activación son eficaces para liberar "restos de compuesto de metal noble" en la solución de alcohol/ligando.

Tal y como se usa el término en la presente memoria, "butadieno" significa específicamente 1,3-butadieno, que se añade preferentemente a la mezcla de catalizador activada. El butadieno se puede obtener a partir de cualquier fuente conocida. Una fuente particularmente ventajosa de butadieno es C4 bruto. La cantidad de butadieno añadida es preferentemente eficaz para producir una relación molar óptima de butadieno:alcohol. Esta relación depende en parte del alcohol específico y la conversión deseada. Una relación en moles de butadieno:alcohol tan baja como 1:5 resulta apropiada cuando se desea una conversión baja o aceptable. Con el fin de obtener una conversión más elevada, se prefiere una proporción más sustancial de butadieno y la relación molar de butadieno:alcohol puede variar de 1:3 a 1:0,5. Lo más preferentemente, la relación molar de butadieno:alcohol varía de 1:2 a 1:1.

Es posible usar disolventes además del alcohol en la mezcla de reacción, con la condición de que dichos disolventes adicionales sean inertes para la reacción. No obstante, no resulta preferido. Cuando otro disolvente se considera deseable, las elecciones apropiadas incluyen aquellos listados como apropiados para la hidrogenación.

También es preferible que la reacción de butadieno y alcohol se lleve a cabo en presencia de un promotor básico, que se generaliza como "base" en el esquema anterior de la presente memoria. El promotor básico es suficientemente básico para desprotonar al menos una fracción del alcohol, por ejemplo, metanol, y aumentar la tasa de la reacción de telomerización. El promotor básico puede ser, en un ejemplo no limitante, hidróxido de sodio, metóxido de sodio, cualquiera de las selecciones de promotor de catalizador potencial proporcionadas anteriormente en la presente memoria, o una combinación de los mismos. Se prefiere hidróxido de sodio o metóxido de sodio.

Cuando se añade butadieno a la mezcla de catalizador activado, que representa una realización preferida, el resultado es una reacción exotérmica. Con el fin de contrarrestar esto y garantizar un control de temperatura adecuado, puede resultar deseable en condiciones a escala de laboratorio enfriar la mezcla de catalizador activada antes de añadir el butadieno, aunque puede resultar innecesario a escala comercial. A escala de laboratorio, por tanto, puede resultar preferido que la mezcla de catalizador activado se enfríe a una temperatura por debajo de 70 °C, y más preferentemente de aproximadamente 60 °C. La mezcla combinada de catalizador activado y butadieno comprende la mezcla de alcoxidimerización.

La mezcla de alcoxidimerización se puede calentar entonces lentamente hasta una temperatura preliminar igual o menor que 120 °C, preferentemente igual o menor que 60 °C, preferentemente con agitación. Posteriormente, la mezcla de alcoxidimerización se puede calentar y mantener a una temperatura de alcoxidimerización que sea eficaz para producir al menos un 90 % en peso del octadieno 1-alcoxi sustituido, es decir, el OD-1-R, basado en el butadieno consumido. Una temperatura de alcoxidimerización preferida varía de 40 °C a 130 °C, más preferentemente de 50 °C a 120 °C, aún más preferentemente de 60 °C a 100 °C, y lo más preferentemente de 60 °C a 90 °C. La temperatura de alcoxidimerización se mantiene durante un tiempo de alcoxidimerización de al menos 2 horas, preferentemente de 2 horas a 8 horas, más preferentemente de 2 horas a 6 horas, y lo más preferentemente de aproximadamente 4 horas.

Las presiones típicas de alcoxidimerización pueden variar de 5 a 30 atmósferas (de $\approx 0,51$ MPa a $\approx 3,04$ MPa). Frecuentemente, se pueden obtener buenos resultados cuando la presión de alcoxidimerización es autógena, o cuando la presión de alcoxidimerización es la presión generada cuando los reaccionantes se mantienen a la temperatura de alcoxidimerización en un recipiente de reacción sellado. Dichas presiones son de 1 atmósfera a 30 atmósferas (de $\approx 0,01$ MPa a $\approx 3,04$ MPa).

Una vez que ha transcurrido el tiempo de alcoxidimerización, se enfría la mezcla, preferentemente hasta la temperatura preliminar que, de manera deseable, es igual o menor que 25 °C. El producto enfriado se despresuriza y se puede alimentar directamente a la hidrogenación, o los octadienos alcoxilados se obtienen mediante el uso de un medio apropiado, tal como extracción selectiva, destilación fraccionada y técnicas cromatográficas. En realizaciones preferidas, el producto de alcoxidimerización es al menos un 90 % en peso (% en peso) del octadieno 1-alcoxi sustituido deseado, y preferentemente al menos un 93 % y lo más preferentemente al menos un 95 % en peso.

El octadieno 1-alcoxi sustituido preparado anteriormente en la presente memoria se puede hidrogenar para formar un octano alcoxilado. Debido a que el catalizador de alcoxidimerización incluye un metal noble, la hidrogenación se puede llevar a cabo usando el catalizador de alcoxidimerización. No obstante, se puede lograr una eficacia más elevada cuando se separa el producto de alcoxidimerización y se alimenta en un reactor de hidrogenación que comprende un catalizador de hidrogenación de lecho fijo. Se pueden usar sustancialmente cualesquiera catalizadores de hidrogenación homogéneos o heterogéneos conocidos. Los catalizadores de hidrogenación

preferidos son heterogéneos.

Los catalizadores de hidrogenación apropiados comprenden un metal que tiene un número atómico de 26 a 78, que incluye pero no necesariamente está limitado a, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, la serie de lantánidos (que comprenden Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Th, Dy, No, Er, Tm, Yb, Lu), Hf, Ta, W, Re, Os, Ir y Pt. Los metales preferidos para el catalizador de hidrogenación tienen un número atómico de 28 a 78, comprendiendo de este modo el listado anterior excluyendo Fe y Co. Otros catalizadores conocidos apropiados para la hidrogenación incluyen los óxidos y sulfuros del Grupo VI, incluyendo sin limitación, Cr, Mo y W.

Se puede proporcionar el hidrógeno en forma de gas puro de hidrógeno (H_2) o se puede diluir con uno o más gases adicionales. Los gases diluyentes apropiados son inertes y no interfieren con el proceso de hidrogenación. Por ejemplo, puede resultar deseable usar un gas de proceso, tal como gas de síntesis, para proporcionar el hidrógeno necesario. Dicho gas de proceso resulta apropiado para su uso como fuente de hidrógeno con la condición de que el gas de proceso no interfiera con el proceso de hidrogenación.

La hidrogenación se puede llevar a cabo bien como proceso por lotes o como proceso continuo, y preferentemente es un proceso continuo. En el proceso por lotes, se introduce un catalizador homogéneo o heterogéneo en el reactor junto con los reaccionantes y se presuriza el reactor con hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno. En el proceso continuo, el catalizador de hidrogenación preferentemente es un sólido comprendido en un lecho relleno, más preferentemente un catalizador de metal sobre soporte, y el(los) octadieno(s) alcoxi sustituido(s) e hidrógeno se hacen pasar de forma simultánea a través del lecho, que se mantiene en condiciones de hidrogenación.

En general, se puede usar cualquier proceso de hidrogenación convencional. La hidrogenación se puede llevar a cabo en la fase líquida o en la fase de vapor. Dependiendo de la naturaleza del material de partida, la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 0 °C a 400 °C. Preferentemente, la temperatura de reacción varía de temperatura ambiente a 350 °C. Más preferentemente, la hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 50 °C a 200 °C. La presión no es crítica y depende de si la hidrogenación se lleva a cabo en fase líquida o fase de vapor. En general, la presión puede variar de 0,1 a 100 bares (de 10 kilopascales (kPa) a 10.000 kPa).

La hidrogenación se puede llevar a cabo bien en presencia o ausencia de un disolvente. Si se usa un disolvente, es preferentemente inerte en las condiciones de hidrogenación y reaccionantes. Los disolventes apropiados pueden incluir, pero no necesariamente están limitados a, éteres, hidrocarburos aromáticos, parafinas, hidrocarburos halogenados, nitrilos y combinaciones de los mismos.

A modo de ejemplo, los éteres apropiados pueden incluir éteres dialquílicos, éteres alquil arílicos, éteres cíclicos y éteres alquílicos inferiores. Los ejemplos de éteres específicos incluyen, pero no necesariamente están limitados a, éter dibutílico, éter metil hexílico, anisol, éter fenil butílico, tetrahidrofurano, dioxano, dioxolano, éter dimetílico de etilen glicol, éter dimetílico de etilen glicol, éter dimetílico de tetraetilen glicol y éter trietílico de glicol. Los hidrocarburos aromáticos apropiados pueden incluir benceno, tolueno y xileno. Los hidrocarburos halogenados apropiados pueden incluir cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, cloruro de metileno y bromoformo. Los sulfóxidos apropiados pueden incluir, por ejemplo, dimetilsulfóxido. Los nitrilos apropiados pueden incluir acetonitrilo y benzonitrilo.

El resultado de la etapa de hidrogenación es un octano alcoxilado. Este octano alcoxilado se puede someter posteriormente a condiciones de descomposición apropiadas para eliminar el grupo alcoxi en forma de un alcohol, y también para producir el 1-octeno que es frecuentemente un producto deseado final. Esta descomposición es técnicamente una escisión de éter, en la que, por ejemplo, metiloctiléter (el octano alcoxilado) experimenta escisión de éter para dar lugar a 1-octeno y un alcohol, por ejemplo, metanol. Aunque la presente descomposición se puede llevar a cabo en ausencia de un catalizador apropiado, es preferible usar un catalizador con el fin de aumentar el rendimiento de 1-octeno. Un catalizador sólido de ácido, preferentemente un catalizador de alúmina, puede resultar eficaz para tal fin. Los ejemplos de dichos catalizadores pueden incluir alfa, delta, gamma y eta y teta alúminas, que se pueden modificar por medio de bases tales como hidróxido de sodio o mediante otros agentes de tratamiento. En determinadas realizaciones particulares, se emplea gamma alúmina.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la descomposición depende tanto de la actividad del catalizador como de la temperatura de descomposición del compuesto respectivo que se somete a descomposición. En realización particulares, por ejemplo, cuando el compuesto que se descompone es metiloctiléter, la temperatura de descomposición puede variar de 200 °C a 500 °C, preferentemente de 200 °C a 400 °C, y más preferentemente de 250 °C a 350 °C. La presión a la cual se puede llevar a cabo la reacción de descomposición también puede variar ampliamente, pero se mantiene preferentemente en 1 a 2 bares (de 100 kPa a 200 kPa) con el fin de garantizar elevada actividad.

La etapa final se lleva a cabo en la fase de vapor o líquido, prefiriéndose frecuentemente la fase de vapor. Se puede usar un gas inerte o un diluyente líquido inerte para diluir el material objeto de descomposición, por ejemplo, metiloctiléter. Los ejemplos de dichos gases inertes pueden incluir nitrógeno, helio, argón y combinaciones de los mismos. Alternativamente, se puede usar otro éter como diluyente. Cuando se emplea, el diluyente está, de manera

deseable, en una relación en peso, diluyente con respecto a reaccionante, que varía de más de 0:1 a 100:1, y preferentemente de 1:1 a 20:1. La selección de un éter como diluyente puede ofrecer cierta ventaja por permitir el reciclaje, lo cual puede a su vez contribuir a reducir la pérdida de alcohol neto. Por ejemplo, cuando se selecciona metiloxiléter como reactivo, se puede producir cierto metanol en la reacción de descomposición. Este metanol se

- 5 deshidrata posteriormente para formar dimetiléter (DME) y agua, y esta reacción tiene lugar simultáneamente con reacción de escisión de éter para dar lugar a 1-octeno y metanol. Si el DME producido se recicla a continuación hasta el reactor de descomposición, también se puede añadir posteriormente, lo cual contribuye a garantizar que no exista pérdida de alcohol neta durante el proceso. El metanol producido también se puede reciclar, de nuevo a la primera etapa del proceso.
- 10 La reacción de descomposición se puede llevar a cabo de forma continua, semicontinua o por lotes. En el modo continuo el(los) reaccionante(s) y, cuando se usa(n), cualquier(cualesquiera) diluyente(s) se puede(n) hacer pasar de forma continua sobre el lecho de catalizador en las condiciones de reacción deseadas. El(los) reaccionante(s) se puede(n) añadir al reactor con una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) que varía de 0,01 gramos de octano 1-sustituido por gramo de catalizador por hora (g/g de catalizador/h) hasta 50 g/g catalizador/h, preferentemente de
- 15 0,1 g/g de catalizador/h a 10 g/g de catalizador/h.

- La etapa de descomposición se puede llevar a cabo, en otro aspecto, de manera isoterma o, alternativamente, de forma adiabática. En el caso de una operación adiabática de lecho fijo, la temperatura en el reactor generalmente disminuye a lo largo de la longitud del reactor, debido a la naturaleza endotérmica de la reacción de descomposición. La temperatura de salida del reactor debería permanecer, de manera deseable, por encima de la temperatura de
- 20 condensación de la mezcla de efluentes, con el fin de reducir o evitar la condensación de líquidos sobre el catalizador. La temperatura de entrada inicial y el alcance de la disminución de temperatura están correlacionados con el nivel de conversión del octano 1-sustituido hasta 1-octeno y también la relación de diluyente con respecto a reaccionante, es decir, una disminución de temperatura mayor indica un mayor nivel de conversión, y una relación de diluyente con respecto a reaccionante más elevada tiende a traducirse en un nivel de conversión más elevado a una temperatura de entrada concreta. En realizaciones preferidas, la conversión molar de octano 1-sustituido con respecto a 1-octeno puede variar de un 40 aun 80 por ciento del valor teórico, basado en la concentración de entrada del octano 1-sustituido.
- 25

Ejemplos

Parte Experimental

- 30 Se purifican metilciclohexano anhidro (MCH) y metanol (CH₃OH) adquiridos en Aldrich haciendo pasar a través de alúmina activada en una caja con guantes. Se agita éter dibutílico (patrón interno de cromatografía de gases, adquirido en Aldrich, sobre una aleación de sodio/potasio durante la noche, a continuación, se filtra a través de alúmina activada. Se usan fosfinas designadas en el Diagrama de Valores Chi siguiente de la presente memoria como Ligandos 1 y 2, bromuro de (4-clorofenil)magnesio (disolución 1,0 M en dietiléter), bromuro de (4-
- 35 fluorofenil)magnesio (disolución 2,0 M en dietiléter), bromuro de (3,5-bis-trifluorometilfenil)magnesio (disolución 1,0 M en dietiléter) y n-butilitio (n-BuLi) (disolución 2,0 M en ciclohexano), adquiridos en Aldrich.

Ejemplo 1

Preparación de bis(4-clorofenil)(2-metoxifenil)fosfina, *Ligando 3 (*véase Diagrama de Valores Chi siguiente de la presente memoria)

- 40 Se añade gota a gota durante 30 minutos una disolución (1 M) de bromuro de (4-clorofenil)magnesio en éter dietílico (10,5 ml, 10,5 mmoles) a una disolución agitada de dimetil-2-metoxifenilfosfonito (1,0 g, 5,0 mmoles) en éter dietílico (40 ml) a 0 °C. Tras permitir el calentamiento hasta temperatura ambiente, se filtra la mezcla y se separa para proporcionar un aceite que se tritura con MeOH para proporcionar un sólido blando (0,98 g, 58 %). RMN ¹H (C₆D₆): δ 7,09 (m, 5H), 7,03 (m, 4H), 6,78 (m, 1H), 6,74 (m, 1H), 6,47 (d de d, 1H, J = 8,2, 4,7), 3,16 (s, 3H); RMN ¹³C (C₆D₆):
- 45 δ 161,47 (d, 1C, JCP = 15,1 Hz), 135,88 (d, 2C, JCP = 13,8 Hz), 135,52 (d, 4C, JCP = 21,4), 135,30 (s, 2C), 133,74 (d, 1C, JCP = 2,6 Hz), 130,86 (s, 1C), 128,99 (d, 4C, JCP = 6,6 Hz), 125,60 (d, 1C, JCP = 14,2 Hz), 121,47 (s, 1C), 110,64 (s, 1C), 55,15 (s, 1C); RMN ³¹P (C₆D₆) 5 -16,54. Análisis elemental calculado para C₁₉H₁₅Cl₂OP: C, 63,18; H, 4,19; O, 4,43; P, 8,58. Medido: C, 63,31; H, 4,40.

Ejemplo 2

- 50 Preparación de bis(4-fluorofenil)(2-metoxifenilo), *Ligando 4

- Se añade gota a gota durante 30 minutos una disolución de bromuro de (4-fluorofenil)magnesio (2 M, 7,18 ml, 14,4 mmoles) en éter dietílico a una disolución agitada de dicloro(2-metoxifenil)fosfina (1,50 g, 7,18 mmoles) en tetrahidrofurano (50 ml) a 0 °C. Se permite el calentamiento hasta temperatura ambiente y posteriormente se pone a reflujo durante la noche para proporcionar un precipitado que se filtra. Se concentra el filtrado a vacío, dando como
- 55 resultado un aceite viscoso marrón que se extrae con tolueno caliente. Se lava la disolución de tolueno con agua desionizada y desgasificada y salmuera. Se seca la fase orgánica superior sobre MgSO₄, se filtra y se seca a vacío dando como resultado un aceite amarillo viscoso. La cristalización a partir de hexano a -35 °C proporciona 0,490 g

(21 %) del producto deseado. RMN ^1H (C_6D_6): δ 7,21 - 7,09 (m, 5H), 6,83 - 6,69 (m, 6H), 6,52 - 6,48 (m, 1H), 3,18 (s, 3H); RMN ^{13}C (C_6D_6): δ 165,32 (s), 162,03 (s), 161,37 (d, $J = 15,2$), 136,13 (dd, $J = 22,3$, 8,0), 133,62 (d, $J = 1,8$), 133,04 (dd, $J = 12,7$, 3,6), 130,65 (s), 121,40 (s), 115,84 (dd, $J = 20,6$, 7,7), 110,64 (d, 1,5), 55,26 (s); RMN ^{31}P (C_6D_6): δ (referenciado externamente con H_3PO_4 puro): -17,12 (t, $J = 4,9$); RMN ^{19}F (C_6D_6): 5 (referenciado externamente con CCl_3F puro): -133,00 (octete).

Ejemplo Comparativo A

Preparación de bis(3,5-bis(fluorometil)fenil)(2-metoxifenil)fosfina, *Ligando 5 (no de acuerdo con la invención)

Se sintetiza este compuesto usando el método general conocido en el Ejemplo 2 y se aísla con un rendimiento de un 15 % del producto deseado en forma de aceite viscoso. RMN ^1H (C_6D_6): δ 7,74 - 7,72 (m, 4H), 7,66 - 7,65 (m, 2H), 7,04 - 6,98 (m, 1H), 6,87 - 6,81 (m, 1H), 6,64 - 6,58 (m, 1H), 6,35 - 6,31 (m, 1H), 3,03 (d, 3H, $J = 1,1$); ^{13}C , ppm (C_6D_6 , δ): 161,22 (d), 140,19 (d), 135,01 (d), 133,39 (m), 132,85 (s), 132,38 (d), 131,94 (d), 125,38 (s), 122,98 (m), 121,98 (m), 111,24 (s), 54,82 (s); RMN ^{31}P (C_6D_6) δ , (referenciado externamente con H_3PO_4 puro): -9,26; RMN ^{19}F (C_6D_6) δ (referenciado externamente con CCl_3F puro): -63,33

Ejemplo Comparativo B

Se preparan los catalizadores 1-5 a partir de los Ligandos 1-5 y se evalúan como se muestra a continuación.

Preparación de disoluciones de reserva de precatalizador:

Se disuelven $\text{Pa}(\text{acac})_2$ (0,0294 g, 0,0000966 moles, Aldrich), un ligando de fosfina (0,0001932 moles) y ácido acético (0,0000966 moles, 0,50 ml de HOAC 0,1932 M en CH_3OH) en MeOH hasta un volumen total de 50,00 ml.

Evaluación de la telomerización catalítica

Para someter a ensayo cada ligando, se introducen con una jeringa, éter di-n-butílico, MeOH, metilciclohexano, una de las disoluciones de reserva de precatalizador (1,00 ml) y disolución de metóxido de sodio (NaOMe) (0,5 ml de NaOMe 0,00193 M en MeOH) en el interior de una botella de Fisher-Porter. Se operan cuatro reactores a diferentes concentraciones de metanol (5,1, 10,4, 12,7 y 14,4 M). Se añade 1,3-butadieno ($\approx 3,5$ g) a los reactores a temperatura de reacción por medio de una jeringa estanca con gas. La Tabla 1 muestra los resultados de las evaluaciones.

Tabla 1

Catalizador/Ligando	[MeO H] (M/L)	2 h. Bd* Conv (%)	4 h. Bd Conv. (%)	4 h. TON** (g OD-1- R/ gPd)	Sel. OD-1- R. (%)	Sel. OD-3- R. (%)	OT Sel. (%)	Lineal / Ramificado
1 (comparativo)	5,1	53,4	63,6	10.640	77,9	5,3	18,1	14,7
1 (comparativo)	10,4	73,2	79,9	15.420	88,6	5,2	6,6	17,1
1 (comparativo)	12,7	71,6	83,2	16.251	89,6	4,5	6,5	19,8
1 (comparativo)	14,4	73,1	83,3	16.385	90,3	4,6	5,2	19,6
2 (comparativo)	5,1	67,8	76,5	14.913	90,6	4,2	5,3	21,5
2 (comparativo)	10,4	70,8	78,4	16.234	93,7	3,8	2,3	25,2
2 (comparativo)	12,7	58,8	59,9	11.574	92,6	4,0	3,1	23,1
2 (comparativo)	14,4	48,0	48,9	10.017	92,6	3,9	2,9	23,6
3	5,1	35,7	36,7	7.090	84,4	4,2	11,1	20,3
3	10,4	69,9	79,1	15.735	92,3	3,8	3,8	24,4
3	12,7	72,2	78,6	15.760	91,4	4,1	4,1	22,2
3	14,4	68,2	73,2	14.567	91,9	4,0	4,0	23,2
4	5,1	60,6	69,6	13.086	85,3	4,1	8,7	21,0
4	10,4	77,0	86,6	17.317	91,3	3,8	3,0	24,0
4	12,7	77,9	84,7	16.919	90,7	4,0	3,6	22,7
4	14,4	74,1	83,0	16.910	91,3	3,8	2,9	24,0
5 (comparativo)	5,1	2,1	2,6	162	30,9	1,9	48,6	15,9
5 (comparativo)	10,4	3,6	4,9	575	52,4	2,9	36,6	17,8
5 (comparativo)	12,7	5,6	9,9	1.227	57,2	3,4	29,0	17,0

*Bd = Butadieno

**TON = número de renovación (g OD-1-R/g Pd)

5 A concentraciones comparables de metanol, los ligandos del ejemplo (Ligandos 3 y 4) muestran mejoras generales, en relaciones de productos lineal (OD-1-R) con respecto a ramificado (OD-3-R); en actividad, medida como conversión de butadieno en porcentaje con el tiempo; en selectividad, el OD-1-R en comparación con OD-3-R y OT; y en estabilidad, medida como número de renovación (TON); en comparación con los de los ligandos comparativos (Ligandos 1, 2 y 5).

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para la telomerización de butadieno que comprende hacer reaccionar, en una zona de reacción en fase líquida, 1,3-butadieno, y un compuesto que contiene hidrógeno activo, en el que el compuesto que contiene hidrógeno activo es un alcohol seleccionado entre alcoholes que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, en presencia de un catalizador que incluye un metal de transición del Grupo VIII y un ligando de fosfina seleccionado entre bis(4-clorofenil)(2-metoxi-fenil)fosfina y bis(4-fluorofenil)(2-metoxifenil)fosfina, y un promotor de catalizador; en condiciones tales que se forma un producto de reacción que incluye al menos un octadieno alcoxi-sustituido.
- 2.- El proceso de la reivindicación 1, en el que el octadieno alcoxi-sustituido es 1-metoxi-2,7-octadieno, y el producto además incluye al menos uno de 1,3,7-octatrieno y 3-metoxi-octadieno.
- 3.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el promotor de catalizador está seleccionado entre aminas terciarias, borohidruros de metal alcalino, óxidos y compuestos que tienen una fórmula genérica $(RO-)_nM^{n+}$, en la que R es hidrógeno, un hidrocarbilo C_1-C_{20} o un hidrocarbilo C_1-C_{20} sustituido, M es un metal alcalino, metal alcalino térreo o amonio cuaternario y n es 1 o 2.
- 4.- El proceso de la reivindicación 3, que además comprende separar al menos una parte del 1-metoxi-2,7-octadieno del producto y posteriormente someter la parte del 1-metoxi-2,7-octadieno a una reacción de hidrogenación y una reacción de eliminación para formar 1-octeno.
- 5.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende hidrogenar el octadieno alcoxi-sustituido en condiciones apropiadas para formar un octano alcoxi-sustituido; y descomponer el octano alcoxi-sustituido en condiciones apropiadas para formar 1-octeno.

20