



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 362**

51 Int. Cl.:
C07C 2/40 (2006.01)
C07C 5/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04765947 .9**
96 Fecha de presentación : **11.10.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1678103**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.07.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 1-octeno.**

30 Prioridad: **27.10.2003 IT MI03A2085**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2009

73 Titular/es: **Polimeri Europa S.p.A.**
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese, MI, IT

72 Inventor/es: **Delledonne, Daniele y**
Rivetti, Franco

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Procedimiento para la preparación de 1-octeno.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 1-octeno a partir de butadieno en dos etapas, más específicamente, una primera etapa para la bishidrodimerización catalítica de butadieno a 1,7-octadieno en presencia de un donante de hidrógeno, en un disolvente aprótico polar seleccionado de entre ureas cíclicas disustituidas, y una segunda etapa para la reducción parcial y selectiva de 1,7-octadieno con hidrógeno a 1-octeno en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo de rutenio sin soporte.

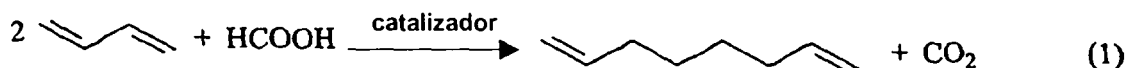
El 1-octeno es muy aplicado en el campo relacionado con la producción de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un copolímero obtenido partiendo de etileno y 1-olefinas, ya que ello comunica características mecánicas mejoradas y una mejor capacidad de soldadura al producto final. También se aplica al campo de los plastificantes después de la hidroformilación, reducción a alcoholes lineales y esterificación.

La síntesis de 1-octeno partiendo del butadieno es conocida en el estado de la técnica.

Algunas patentes describen la síntesis de 1-octeno a partir de butadieno por medio de un procedimiento en tres etapas. En el documento US-A-5.030.792, en una primera etapa la telomerización catalítica del butadieno se efectúa con ácido acético para proporcionar acetato de 2,7-octadienilo; éste último, en una segunda etapa, se hidrogena a acetato de n-octilo que, a su vez, en una tercera etapa, se piroliza a 1-octeno. Este tipo de procedimiento pone en peligro el número elevado de etapas de reacción y se caracteriza también por problemas de corrosión de los materiales corrientes ligados a la utilización del ácido acético.

El documento WO 92/10450 describe la telomerización catalítica del butadieno con un alcohol tal como metanol o etanol para dar el éter de 2,7-octadienilo. Este último, en una segunda etapa se hidrogena a éter octílico que, a su vez en una tercera etapa, se piroliza a 1-octeno. Aunque ello evita la utilización de ácidos carboxílicos corrosivos, este tipo de procedimiento también pone en peligro el elevado número de etapas de reacción y una selectividad global inferior.

Por último, el documento WO 03/31378 describe la síntesis de 1-octeno en sólo dos etapas partiendo de butadieno según el esquema de ecuaciones (1) y (2).



En la primera etapa del procedimiento descrito, la bis-hidrodimerización catalítica del butadieno a 1,7-octadieno se efectúa con un agente reductor tal como el ácido fórmico. En la segunda etapa, la hidrogenación catalítica parcial se lleva a cabo, a partir de 1,7-octadieno a 1-octeno.

Aunque el procedimiento descrito en el documento WO 03/31378 tiene la ventaja, con respecto a los procedimientos anteriores, de reducir el número de etapas necesarias para producir 1-octeno a partir de butadieno, a dos, adolece de numerosos inconvenientes y en particular de la necesidad de utilizar, tanto en la primera como en la segunda etapa, grandes cantidades de metales nobles costosos como catalizadores.

La primera etapa del procedimiento del WO 03/31378 se lleva a cabo según una reacción conocida en la bibliografía, es decir, la bis-hidrodimerización de butadieno en presencia de ácido fórmico y catalizadores a base de paladio y fosfinas. La reacción descrita es, en todos los casos, apenas selectiva, con la formación de mezclas de 1,6-octadieno y 1,7-octadieno; y los rendimientos y la eficacia catalítica, además, son bajos.

Además, es necesario utilizar grandes cantidades de catalizador, que crean problemas relativos al coste y recuperación del propio catalizador. Si la concentración del propio catalizador se reduce a valores más bajos, la selectividad para 1,7-octadieno disminuye.

A partir de lo expuesto anteriormente, parecería necesario aprovechar un procedimiento más eficaz para la hidrodimerización del butadieno que permite que se alcancen conversiones y selectividades altas a 1,7-octadieno, asimismo cuando se opera con concentraciones reducidas de metal noble.

La segunda etapa del procedimiento descrito en el documento WO 03/31378 consiste en la hidrogenación parcial de 1,7-octadieno a 1-octeno. La reacción, como se describe en el documento WO 03/31378, es decir realizada con

un catalizador con soporte a base de rutenio en fase heterogénea, adolece de una actividad catalítica sumamente baja. Resultan necesarios unos tiempos de reacción muy prolongados del orden de más de 24 horas, para obtener una conversión de 1,7-octadieno del 70% y una selectividad al 1-octeno del 60% y además, no se evita la formación de olefinas isómeras. Asimismo en este caso, la cantidad de catalizador utilizada (es decir, rutenio en soporte) es mucho mayor, debido a la baja actividad catalítica del catalizador adoptado.

Por consiguiente resulta necesaria, también para esta etapa, una reducción parcial más eficaz y más selectiva del 1,7-octadieno, aun cuando se opere con bajas cantidades de catalizador.

Se ha descubierto actualmente un procedimiento para la preparación de 1-octeno partiendo de butadieno, que supera los inconvenientes anteriores.

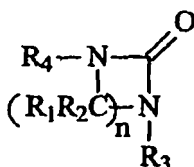
Según esto, la presente invención se refiere a un procedimiento en dos etapas para la preparación de 1-octeno partiendo de butadieno que comprende:

** una primera etapa (a) en la que la bis-hidrodimerización de butadieno a 1,7-octadieno se efectúa en presencia de un catalizador a base de un complejo de paladio que contiene una o más fosfinas monodentadas trisustituidas, en un disolvente aprótico polar, opcionalmente que contiene una base orgánica; realizándose la primera etapa anterior en presencia de un donante de hidrógeno, preferentemente ácido fórmico.

** una segunda etapa (b) en la que se efectúa la hidrogenación catalítica parcial de 1,7-octadieno, recuperado al final de la primera etapa, a 1-octeno; realizándose la hidrogenación anterior en un disolvente inerte, bajo presión de hidrógeno o mezclas de hidrógeno y nitrógeno, en presencia de un catalizador;

caracterizándose el procedimiento anterior porque:

(i) en la primera etapa el disolvente aprótico polar se selecciona de entre ureas cíclicas disustituidas con fórmula general (I)



en la que

n está comprendido entre 1 a 8, preferentemente entre 2 y 3;

R₁ y R₂, iguales o diferentes, se seleccionan de entre H y un radical alquilo C₁-C₆, preferentemente R₁=R₂=H;

R₃ y R₄, iguales o diferentes, se seleccionan de entre C₁₋₁₆, preferentemente radicales alquilo C₁-C₃,

(ii) en la segunda etapa el catalizador se selecciona de entre complejos de rutenio sin soporte de fórmula general (II):



en la que:

X se selecciona de entre Cr, Br, I, CH₃COO, H, =C(H)Ph;

L se selecciona de entre los ligandos neutros monodentados o bidentados;

n está comprendido entre 2 y 4;

m está comprendido entre 1 y 3.

Los ejemplos típicos de ureas cíclicas disustituidas de fórmula general (I) son dimetil-etilen-urea (n=2; R₁=R₂=H; R₃=R₄=CH₃); y dimetil-propilen-urea (n=3; R₁=R₂=H; R₃=R₄=CH₃).

ES 2 328 362 T3

Utilizando los disolventes específicos de la presente invención en la primera etapa, es decir ureas cíclicas disustituidas, es posible, permaneciendo inalteradas todas las demás condiciones, aumentar la conversión de butadieno y la selectividad al 1,7-octadieno. Esto significa que es posible disminuir la cantidad de catalizador utilizado a concentraciones sumamente reducidas, sin reducir la conversión de butadieno y la selectividad de 1,7-octadieno, que se

De nuevo con respecto a la primera etapa (a), es decir la bis-hidromerización de butadieno a 1,7-octadieno, el catalizador a base de paladio puede preformarse o formarse *in situ*. En este último caso, el catalizador se forma *in situ* partiendo de una sal de paladio y de una o más fosfinas. En la forma de realización preferida, la sal de paladio se selecciona de entre carboxilatos de paladio, todavía más preferentemente a partir de $\text{Pd}(\text{Me}_3\text{CCOO})_2$ y $\text{Pd}(\text{acetato})_2$. En cuanto a la fosfina, los ejemplos típicos son trifenil fosfina, tri(o-tolil) fosfina, (3-sulfonatofenil) difenil fosfina, triciclohexil fosfina, trimetil fosfina, trietil fosfina, triisopropil fosfina, tributil fosfina y fosfinas mezcladas metildifenil fosfina, dimetilfenil fosfina, solas o combinadas entre sí. Resulta preferida la trifenil fosfina. En el caso de la formación *in situ* del complejo de paladio, la relación molar entre las fosfinas y el paladio está comprendida entre 1 y 100, preferentemente entre 2 y 40.

En la forma de realización preferida, se forma previamente el paladio y consta de uno o más complejos de paladio de fórmula general $\text{PdX}_2(\text{PR}_3)_2$, en la que $\text{X}=\text{Cl}$, Br, acetato y R_3 es un radical hidrocarbilo C_{1-16} , preferentemente se selecciona de entre fenilo, o-tolilo, metilo, ciclohexilo, etilo, isopropilo, butilo y mezclas relativas. Los complejos siguientes se prefieren: $\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PBut}_3)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PiPr}_3)_2$, en las que Et = etilo, Cy = ciclohexilo, IPr = isopropilo, But = butilo.

En cuanto a la base orgánica pueden utilizarse opcionalmente en la primera etapa, los ejemplos típicos son piridinas, N-alquil morfollinas, trialkilaminas. En la forma de realización preferida, la base orgánica es trietilamina.

La primera etapa se lleva a cabo en presencia de un donante de hidrógeno, preferentemente en una relación estequiométrica de 1:2 molar con respecto al butadieno, véase la ecuación (1) o ligeramente menor. El donante de hidrógeno es preferentemente del ácido fórmico.

Se utiliza butadieno en una relación en peso inicial comprendida entre 1:10 y 10:1 con respecto al disolvente, más preferentemente entre 1:5 y 5:1.

El donante de hidrógeno, preferentemente ácido fórmico, se utiliza, en una forma de realización preferida, en una relación estequiométrica (es decir 1/2 molar) con respecto al butadieno, o ligeramente inferior al valor estequiométrico.

La relación molar entre la base orgánica, por ejemplo trietilamina y el donante de hidrógeno, por ejemplo ácido fórmico, puede estar comprendida entre 0 y 1,5, más preferentemente entre 0,2 y 1,3, y todavía más preferentemente entre 0,4 y 0,8.

La etapa (a) se realiza a temperaturas comprendidas entre 50 y 120°C, preferentemente entre 70 y 100°C, preferentemente a una presión de nitrógeno comprendida entre 0,5 y 2 MPa, más preferentemente entre 0,8 y 1,5 MPa.

La duración de la reacción de la etapa (a) está orientativamente comprendida entre 10 y 180 minutos, más preferentemente entre 15 y 120 minutos.

Según el procedimiento anterior, en la primera etapa, es posible mejorar la selectividad al 1,7-octadieno incluso en presencia de cantidades sumamente reducidas de catalizador, por ejemplo de modo que la relación molar inicial butadieno-paladio está comprendida entre 5.000 y 1.000.000, preferentemente entre 20.000 y 200.000 sin arriesgar de manera significativa la conversión del butadieno, que se mantiene elevada.

Al final de la primera etapa, el producto de reacción 1,7-octadieno puede recuperarse según las técnicas convencionales. Más específicamente, en una forma de realización preferida de la invención, el producto de reacción se separa por desmezclado, aprovechando el hecho de que el 1,7-octadieno no es miscible en todas las proporciones con las ureas cíclicas disustituidas.

La fase hidrocarbonada superior, que consiste frecuentemente en 1,7-octadieno, puede purificarse a partir de los restos no hidrocarbonados lavando con agua; el 1,7-octadieno se purifica posteriormente por los procedimientos convencionales, por ejemplo por destilación.

La segunda etapa del procedimiento, es decir, la hidrogenación catalítica parcial de 1,7-octadieno a 1-octeno se realiza en presencia de un catalizador consistente en un complejo de rutenio. El catalizador se selecciona preferentemente de entre complejos de rutenio con la fórmula RuX_mL_n , en la que: m está comprendido entre 1 y 3, n está comprendido entre 2 y 4; $\text{X} = \text{Cl}$, Br, I, CH_3COO , H, $=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, L = ligando neutral monodentado tales como: PPh_3 (trifenil fosfina), PCy_3 (triciclohexil fosfina), $\text{P}(\text{oCH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ (triorto-tolil fosfina), CO (monóxido de carbono); o L= un ligando neutro bidentado tales como difenilfosfina etano (dppe), dipiridilo (bipi), 1,10-fenantrolina (Phen), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (bato), utilizadas solas o también combinadas entre sí.

ES 2 328 362 T3

Más específicamente, resultan preferidos los complejos de rutenio siguientes: $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$, $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_3$, $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_x$. Entre los catalizadores más preferidos se utiliza $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_x$ con $x = 3$ ó 4 .

5 El complejo de rutenio se añade a la mezcla de reacción en una relación molar, con respecto al 1,7-octadieno, comprendida entre 1/100 y 1/500.000, preferentemente entre 1/1.000 y 1/150.000, todavía más preferentemente 1/5.000 y 1/50.000.

La etapa (b) puede realizarse en un disolvente o en el dieno puro, preferentemente en presencia de un disolvente.
10 Los disolventes adecuados son alcoholes de fórmula general R-OH , en la que R es una radical alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono; éteres R-O-R' , en la que R y R' tienen el significado descrito anteriormente para R; éteres cíclicos que contienen hasta 6 átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados que contienen de 5 a 16 átomos de carbono; hidrocarburos parcial o totalmente hidrogenados que contienen de 1 a 3 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos o alquilaromáticos que contienen hasta 9 átomos de carbono; cetonas que contienen hasta
15 6 átomos de átomos de carbono. Los disolventes se seleccionan preferentemente de entre metanol, etanol, propanol y sus mezclas.

Pueden utilizarse también como disolventes las mezclas de disolventes no completamente miscibles entre sí, tal como metanol e hidrocarburos alifáticos $\text{C}_8\text{-C}_{16}$. La utilización de estas mezclas de disolventes simplifica la separación
20 del catalizador de la mezcla de reacción debido a la afinidad mayor del catalizador para la fase alcohol. En una forma de realización todavía más preferida, la segunda etapa se realiza en una solución de metanol, y 1-octeno (junto con el 1,7-octadieno posible sin reaccionar y el posible octano coproducido) puede extraerse de la mezcla de reacción con un hidrocarburo alifático $\text{C}_8\text{-C}_{16}$, preferentemente dodecano, mediante extracción líquido-líquido según las técnicas convencionales, dejando el catalizador, que puede reciclarse a la reacción, en la solución de metanol. El 1-octeno se
25 recupera de la mezcla de hidrocarburo y se purifica por procedimientos convencionales.

Cuando se utiliza un disolvente, el dieno está contenido en el disolvente en una proporción comprendida entre 5 y 90% en peso, más preferentemente entre 10 y 80% en peso.

30 La reacción de la etapa (b) se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida entre 0°C y 150°C , preferentemente entre 5°C y 60°C . Este intervalo representa el campo de temperatura en el que el sistema catalítico tiene la actividad de isomerización mínima del doble enlace compatible con una buena velocidad de hidrogenación.

La reacción se realiza generalmente a presión de hidrógeno o mezclas de hidrógeno y nitrógeno, preferentemente
35 en presencia de hidrógeno solo, a una presión comprendida entre 0,05 y 10 MPa, preferentemente entre 0,1 y 3 MPa.

El tiempo de reacción está de manera indicativa comprendido entre 2 y 200 minutos, más preferentemente entre 5 y 60 minutos.

40 Con el fin de limitar la reacción de hidrogenación consecutiva de 1-octeno a octano, la reacción se lleva a cabo preferentemente a una conversión parcial de 1,7-octadieno, inferior a 80%, preferentemente que oscila entre 40 y 60%.

Cuando el valor de conversión está comprendido en dicho intervalo, se obtienen selectividades para 1-octeno generalmente comprendidas entre 75 y 90%. Además, cuando se actúa según la invención, los demás isómeros de 1-
45 octeno y de 1,7-octadieno están ausentes normalmente.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

Ejemplos*Síntesis de 1,7-octadieno*

5 Ejemplos 1 a 14

Catalizador formado (in situ)

10 Los productos siguientes se colocan, en el orden indicado y en el tipo y cantidades especificadas en la Tabla 1 o a continuación, en un autoclave Hastelloy C con un volumen de 300 ml y provisto de un sistema de agitación mecánica y un sistema de calentamiento: el disolvente, la base orgánica (si está presente), 7 ml de ácido fórmico (concentración del 99% en peso) en una cantidad estequiométrica con respecto al butadieno, trifetil fosfina como ligando, y Pd(CH₃COO)₂ como catalizador. Por último, se cierra el autoclave y se añaden 20 g de butadieno. El autoclave se presuriza con nitrógeno a 1,0 MPa y se inicia el calentamiento a una temperatura de 90°C durante el tiempo indicado en la Tabla 1. Al final, se enfría el autoclave, se tratan los contenidos con agua y bicarbonato sódico y se extraen con ciclohexano. Se cuantifican los productos por cromatografía de gases con el procedimiento interno normalizado. La conversión de butadieno y las selectividades que hacen referencia al butadieno convertido se representan en la Tabla 1.

TABLA 1

	Rel. Mol. PPh ₃ /Pd	Disolvente ml	Net 3 ml	Tiempo ml	Rel. Mol. BD/Pd	Conv. % BD	Sel. % 1,6-oct.	Sel. % 1,7-oct.
Ej. 1 comp.	2	DMF 45	15	90	1829	65	22	76
Ej. 2 comp.	2	DMA 45	15	180	1627	24	74	21
Ejemplo 3	2	DMPU 45	15	60	1813	78	13	84
Ej. 4 comp.	21	DMF 60	0	120	5475	63	10	88
Ej. 5 comp.	20	NMP 60	0	60	6326	49	93	6
Ej. 6 comp.	19	TMU 60	0	60	5922	2	12	83
Ej. 7 comp.	19	THF 60	0	120	4208	64	15	77
Ejemplo 8	20	DMPU 60	0	120	5759	71	9	90
Ej. 9 comp.	19	DMF 45	15	120	4863	60	9	88
Ejemplo 10	22	DMPU 45	15	120	5415	78	9	89
Ej. 11 comp.	21	DMF 45	15	90	23526	61	10	89
Ejemplo 12	20	DMEU 45	15	90	24449	67	9	90
Ej. 13 comp.	20	DMF 45	15	90	53972	42	10	89
Ejemplo 14	20	DMEU 15	15	90	48355	58	9	90

55 NMP = N-metilpirrolidona; THF = tetrahidrofurano; TMU = tetrametil-urea; DMEU = dimetil-etilen-urea; DMPU = dimetilpropilen-urea.

60 La tabla 1 presenta claramente cómo, al operar con ureas cíclicas como disolvente, las demás condiciones permanecen inalteradas, la conversión del butadieno aumenta, mientras que la selectividad al 1,7-octadieno continúa siendo la misma o mejora.

Ejemplos 15 al 20

Catalizador preformado

Se disponen los siguientes productos, en el orden indicado y en el tipo y cantidades especificados en la tabla 2 o a continuación, en un autoclave Hastelloy C con un volumen de 300 ml y provisto de un sistema de agitación mecánica y un sistema de calefacción: 45 ml de disolvente, 15 ml de trietilamina, 7 ml de ácido fórmico (concentración del 99% en peso) en una cantidad estequiométrica con respecto al butadieno, y el catalizador en la relación molar con respecto al butadieno especificado en la Tabla 2. Por último, se cierra el autoclave y se añaden 20 g de butadieno. El autoclave se presuriza con nitrógeno a 1 MPa y se inicia el calentamiento a una temperatura de 90°C durante 120 minutos. Al final, se enfría el autoclave, se tratan los contenidos con agua y bicarbonato sódico y se extraen con clorohexano. Se cuantifican los productos por cromatografía de gases con el método normalizado interno. La conversión de butadieno y las selectividades que hacen referencia al butadieno convertido se representan en la tabla 2.

TABLA 2

	Catalizador	Disolvente (a)	Rel. mol. BD/Pd	% de conv. BD	% de Sel. 1,6 octad.	% de Sel. 1,7 octad.
Comp. ej. 15	$\text{PdCl}_2(\text{PBU}_3)_2$	DMF	104405	38	6	94
Ejemplo 16	$\text{PdCl}_2(\text{PBU}_3)_2$	DMEU	105871	49	3	97
Comp. ej. 17	$\text{PdCl}_2(\text{PET}_3)_2$	DMF	104138	35	7	93
Ejemplo 18	$\text{PdCl}_2(\text{Et}_3)_2$	DMEU	104383	38	5	95
Comp. ej. 19	$\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	DMF	101215	18	6	94
Ejemplo 20	$\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$	DMEU	119159	34	4	96

Pbu_3 = Tri-n-butil fosfina; PET_3 = trietil fosfina; PCy_3 = triciclohexil fosfina.

La tabla 2 demuestra claramente que, cuando se opera con ureas cíclicas como disolvente y utilizando catalizadores de paladio preformados, permaneciendo inalteradas las demás condiciones, existe un aumento tanto en la conversión de butadieno como también, en menor medida, en la selectividad al 1,7-octadieno.

ES 2 328 362 T3

Ejemplos 21 al 25

Hidrogenación de 1,7-octadieno a 1-octeno

- 5 Se disponen 100 ml de metanol, la cantidad de 1,7 octadieno (1,7-OD) para alcanzar la relación de 1,7-OD/catalizador deseada, tal como se indica en la Tabla 3 y 0,01 mmoles de catalizador en orden en un matraz de vidrio de 250 ml colocado bajo argón. La solución se mezcla bien hasta la disolución completa del catalizador y a continuación se transfiere mediante una aguja de acero, aprovechando la diferencia de presión, a un autoclave de Hastelloy C que presenta un volumen de 300 ml, provisto de agitación mecánica y sistema de calentamiento, llevado previamente a vacío. La presión de argón en el autoclave se lleva hasta un nivel ligeramente superior al valor atmosférico. Se calienta el autoclave (o se enfría) a la temperatura deseada y se introduce a continuación hidrógeno presurizando el autoclave a una presión de 2 MPa y conectándolo a un sistema de aporte del hidrógeno utilizado en cabeza. La reacción se inicia así. Se extrae una muestra del autoclave en los periodos preestablecidos y se analiza por cromatografía de gases por el procedimiento interno normalizado para determinar el 1,7-octadieno residual del 1-octeno y de los productos 1-octeno y 1-octano y los isómeros de dieno y monoeno. Las selectividades se refieren al 1,7-octadieno convertido. En la Tabla 3 se representan los resultados obtenidos.

TABLA 3

	Catalizador	Rel. molar OD/Cat.	T °C	t min.	% conv. 1,7-OD	% selecc. 1-octeno	% selecc. octano	% selecc. isómeros
Ej. 21	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$	18789	55	2	32%	90%	9%	0%
			52	5	37%	88%	11%	0%
			50	10	48%	82%	17%	0%
			50	20	91%	62%	38%	0%
Ej. 22	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$	19683	8	5	9%	96%	4%	0%
			11	10	45%	83%	17%	0%
			14	15	88%	52%	48%	0%
			8	25	98%	27%	73%	0%
Ej. 23	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$	41335	8	5	14%	95%	5%	0%
			8	10	23%	93%	7%	0%
			7	20	38%	88%	12%	0%
			7	40	62%	78%	22%	0%
			5	80	81%	62%	38%	0%
Ej. 24	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ (a)	9254	25	5	39%	84%	16%	0%
			24	15	65%	76%	24%	0%
			23	35	70%	69%	31%	0%
			23	95	84%	60%	39%	0%
Ej. 25	$\text{RuCl}_2(\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PCy}_3)_2$	19934	31	5	9%	94%	6%	0%
			30	15	11%	93%	8%	0%
			30	45	24%	89%	11%	0%
			30	75	30%	86%	14%	1%

(a) efectuada en una solución de metanol/dodecano 1/1 en volumen.

- La tabla 3 presenta cómo, cuando se actúa según la invención, en una solución de metanol, la reacción de hidrogenación de 1,7-octadieno a 1-octeno tiene lugar en unos pocos minutos, en relación con la concentración de catalizador, en ausencia de la isomerización de 1,7-octadieno y 1-octeno.

REIVINDICACIONES

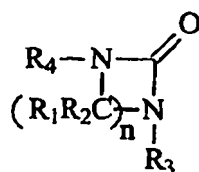
1. Procedimiento en dos etapas para la preparación de 1-octeno a partir de butadieno que comprende:

** una primera etapa (a) en la que la bis-hidrodimersación de butadieno a 1,7-octadieno se efectúa en presencia de un catalizador a base de un complejo de paladio que contiene una o más fosfinas monodentadas trisustituidas, en un disolvente aprótico polar que contiene opcionalmente una base orgánica; realizándose la primera etapa anterior en presencia de un donante de hidrógeno;

** una segunda etapa (b) en la que se efectúa la hidrogenación catalítica parcial de 1,7-octadieno, recuperado al final de la primera etapa, a 1-octeno; realizándose la hidrogenación anterior en un disolvente inerte, bajo presión de hidrógeno o mezclas de hidrógeno y nitrógeno, en presencia de un catalizador;

estando el procedimiento anterior **caracterizado** porque:

(i) en la primera etapa el disolvente aprótico polar se selecciona de entre ureas cíclicas disustituidas que presentan la fórmula general (I)



en la que

n está comprendido entre 1 y 8;

R₁ y R₂, iguales o diferentes, se seleccionan de entre H y un radical alquilo C₁-C₆;

R₃ y R₄, iguales o diferentes, se seleccionan de entre radicales alquilo C₁-C₁₆;

(ii) en la segunda etapa el catalizador se selecciona de entre complejos de rutenio no soportados de fórmula general (II):



en la que:

X se selecciona de entre Cl, Br, I, CH₃COO, H, =C(H)Ph;

L se selecciona de entre los ligandos neutros monodentados o bidentados;

m está comprendido entre 1 y 3;

n está comprendido entre 2 y 4.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el compuesto de fórmula general (I), n está comprendido entre 2 y 3; R₁=R₂=H; R₃=R₄=CH₃.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el complejo de paladio en la etapa (a) es un complejo preformado de fórmula general PdX₂(PR₃)₂ en la que X=Cl, Br, acetato y R₃ es un radical hidrocarbilo C₁₋₁₆.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la base orgánica utilizada en la etapa 1 es la trietilamina.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se utiliza butadieno en una relación ponderal inicial con respecto al disolvente comprendida entre 1:10 y 10:1.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que se utiliza butadieno en una relación ponderal con respecto al disolvente comprendida entre 1:5 y 5:1.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el donante de hidrógeno está en una relación estequiométrica de 1:2 molar con respecto al butadieno.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el donante de hidrógeno es el ácido fórmico.

ES 2 328 362 T3

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar entre la base orgánica y el donante de hidrógeno está comprendida entre 0 y 1,5, más preferentemente entre 0,2 y 1,3, y todavía más preferentemente entre 0,4 y 0,8.

5 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) se realiza a temperaturas comprendidas entre 50 y 120°C, preferentemente entre 70 y 100°C.

10 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el complejo RuX_mL_n , m está comprendido entre 2 y 3; n está comprendido entre 2 y 4; X se selecciona de entre Cl y $=C(H)Ph$; L es una fosfina.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que $X = Cl$, $m = 2$, $n = 4$, $L = PPh_3$.

13. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que $m = 3$, $n = 2$, $L = PCy_3$.

15 14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el complejo de rutenio en la etapa (b) está presente en la mezcla de reacción en una relación molar con respecto al 1,7-octadieno, comprendida entre 1/100 y 1/500.000, preferentemente entre 1/1.000 y 1/150.000, más preferentemente 1/5.000 y 1/50.000.

20 15. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el 1,7-octadieno está contenido en el disolvente en una relación comprendida entre 5 y 90% en peso, más preferentemente entre 10 y 80% en peso.

16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se realiza a una temperatura comprendida entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 5°C y 60°C.

25 17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se realiza en presencia de mezclas de hidrógeno y nitrógeno, preferentemente en presencia de hidrógeno solo, a una presión comprendida entre 0,05 y 10 MPa, preferentemente entre 0,1 y 3 MPa.

30

35

40

45

50

55

60

65