

347915



ENE 1969

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CATALIZADOR PARA LA DIMERIZACION DE OLEFINAS". Con prioridad de las Patentes norteamericanas nums. 598.975 de fecha 5 de Diciembre de 1.966 y 674.004 de fecha 9 de Octubre de 1.967.

=====

La presente invención se refiere a la dimerización de olefinas. En un aspecto, la presente invención se refiere a nuevos catalizadores para la dimerización de olefinas.

5 Para la dimerización de olefinas, se han creado varios procedimientos. Sin embargo, se han encontrado muchos problemas en la obtención de un catalizador provisto de una selectividad suficientemente elevada para la producción de dímeros que no se obtengan cantidades innecesariamente elevadas e inútiles de indeseables productos de polimerización

347915



10 de elevado peso molecular.

Según la presente invención, las monoolefinas cíclicas y acíclicas de  $C_2$  a  $C_{12}$  pueden ser dimerizadas y/o co-dimerizadas poniendo en contacto las monoolefinas con un catalizador obtenido por mezcla de un primer componente  
15 - elegido en el grupo constituido por los representados por las fórmulas  $(R_3P)_2NiX_2$ ,  $(R_3PO)_2NiX_2$ ,  $(R_3AsO)_2NiX_2$ , ...  
 $(piridina)_2NiX_2$ ,  $(bipiridina)NiX_2$ ,  $(fenantrolina)NiX_2$ , y un complejo de un compuesto bicíclico de nitrógeno cabeza de puente con  $NiX_2$ , donde R es un radical hidrocarbonado con  
20 hasta 20 átomos aproximadamente de carbono, es decir de 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno, Y es elegido en el grupo constituido por un halógeno y un radical hidrocarbonado como se ha definido anteriormente, y la piridina, bipi-  
ridina y fenantrolina son hidrocarburo sustituido o sin sus-  
25 tituir - con un segundo compuesto representado por la fórmula  $R'_xAlX_y$ , donde x e y son enteros de cuando menos 1, cuyo total es 3, R' es un radical hidrocarbonado con hasta 20 átomos aproximadamente de carbono, es decir de 1 a 20 átomos de carbono, e Y es un halógeno. Además, según la presente invención  
30 se ha descubierto un catalizador de dimerización, constituido por la mezcla del primero y segundo componente mencionados anteriormente, que posee una gran selectividad para la formación de dímeros.

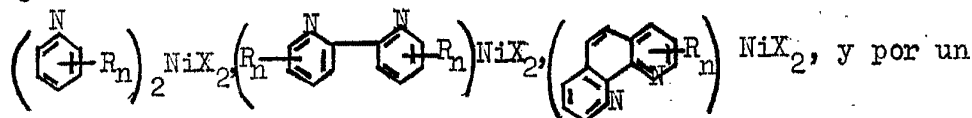
Las olefinas a las que se refiere el presente pro-  
35 ceso de dimerización comprenden las monoolefinas cíclicas con hasta 12 átomos aproximadamente de carbono por molécula y las monoolefinas acíclicas con aproximadamente 2 a 12 átomos de carbono inclusive, donde la monoolefina acíclica puede ser una olefina terminal o una olefina interna, ramifica-  
40 da o sin ramificar, pero que no tiene ramificación alguna más próxima al doble enlace que la posición 3. Son ejemplos

347915



de monoolefinas adecuadas que pueden ser usadas según la presente invención el etileno, propileno, buteno-1, buteno-2, penteno-1, penteno-2, ciclopenteno, ciclohexeno, 3,4,5-trime-  
 45 tilciclohexeno, 3-metilbuteno-1, ciclohepteno, hexeno-2, hepteno-1, cicloocteno, 4,4-dimetilhepteno-2, deceno-1, dodeceno-1 y similares, y sus mezclas.

El catalizador de la presente invención es obtenido por mezcla de dos componentes, el primero de los cuales  
 50 contiene níquel, mientras que el segundo contiene aluminio. El primer componente del sistema catalizador puede estar representado por las fórmulas  $(R_3P)_2NiY_2$ ,  $(R_3PO)_2NiX_2$ ,  $(R_3AsO)_2NiX_2$ ,



55 complejo de  $R''_n$  con  $NiX_2$  que, cuando el compuesto bicíclico con cabeza de puente de nitrógeno es trietilendiamina (TED) puede ser representado con  $(TED)_3-Ni_2X_4$ , donde R es un radical de alquilo, de alquenilo, de arilo o de cicloalquilo, o combinaciones de los mismos, como aral-  
 60 quilo o alcarilo, con hasta aproximadamente 20 átomos de carbono por radical, y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono por radical, Y es un halógeno, como cloro, bromo y yodo, o un radical R como el definido anteriormente, X es un halógeno como cloro, bromo y yodo, n es un entero de 0 a 4, y R''  
 65 lo es de hidrógeno, metilo y etilo.

Algunos ejemplos de adecuados complejos de haluro de níquel que pueden ser usados como primer componente del sistema catalizador son : bis(trifenilfosfina)-dicloroníquel, bis(tributilfosfina)dibromoníquel, bis(triciclopentilfosfi-  
 70 na)-diyodoníquel, bis(tribencilfosfina)dicloroníquel, bis[tri(4-tolil)fosfina]-dibromoníquel, cloruro de bis(triiso



butilfosfina)alilníquel, bromuro de bis(trimetilfosfina)me  
tilníquel, yoduro de bis(tri(2-naftil)fosfina)benzilníquel,  
cloruro de bis(tri(2-etilhexil)fosfina)fenilníquel, bromuro  
75 de bis(tricrotilfosfina)-ciclohexilníquel, bis(trieicosilfos  
fina)dicloroníquel y similares, y mezclas de ellos. En los  
compuestos específicos de fosfina mencionados anteriormente,  
puede tacharse el término "fosfina" y ponerse en su sustitu  
ción cualquiera de los términos "óxido de fosfina" y "óxido  
80 de arsina" para obtener otros compuestos específicos adecua  
dos para la presente invención. Por ejemplo, el bis(trifenil  
fosfina)-dicloroníquel puede ser sustituido por bis(trifenil  
fosfina-óxido)dicloroníquel o bis(trifenilarsina-óxido)diclo  
roníquel, y así seguido con los otros compuestos específicos  
85 mencionados. Por consiguiente, por razones de brevedad, no  
se indicarán aquí otros compuestos específicos adicionales  
que contengan fósforo o arsénico. Otros compuestos especí  
ficos adecuados comprenden el bis(piridina)dicloroníquel,  
(bipiridina)-dibromoníquel, (fenantrolina)diyodoníquel, y un  
90 complejo de trietilenodiamina y dihaluro de níquel que, en  
el caso de la especie cloro, puede ser definido tris(trieti  
lenodiamina)tetraclorodíníquel.

Los compuestos de bis(trihidrocarbilmfosfina)dihalo  
níquel son conocidos en la especialidad y pueden ser prepa  
95 rados por cualquier procedimiento clásico, generalmente com  
binado un dihaluro de níquel con una trihidrocarbilmfosfina  
en un disolvente adecuado. Para preparar la variante susti  
tuída en el hidrocarburo del catalizador anterior, se trata  
1 mol del complejo dihaloníquel anteriormente mencionado con  
100 1 o 2 moles de un haluro de hidrocarbilmagnesio o su equiva  
lente en un compuesto metálico hidrocarbilmalcalino, un com  
puesto de metal hidrocarbilmalcalino-térreo o un compuesto de

347915



105 hidrocárbilaluminio. El contacto puede verificarse a -30  
hasta aproximadamente 100° C. durante un periodo compren-  
dicho entre pocos minutos y varias horas en cualquier disol-  
vente conveniente en el cual los reactivos sean cuando me-  
nos parcialmente solubles, prefiriéndose los éteres. Los só-  
lidos pueden ser aislados por técnicas clásicas de cristali-  
zación, o pueden ser utilizados previa una simple avapora-  
110 ción del éter.

Los compuestos de óxido de fosfina y de óxido de  
arsina son también conocidos en la especialidad y pueden ser  
preparados según el procedimiento expuesto por Cotton y  
Goodgame en The Journal of the American Chemical Society;  
115 tomo 82, pág. 5771, 1.960.

La piridina, bupiridina, fenantrolina y los comple-  
jos de compuestos bicíclicos de nitrógeno de cabeza de puente  
pueden todos ser preparados mezclando el compuesto de haluro  
de níquel  $NiX_2$  y la piridina, bupiridina, fenantrolina o  
120 compuesto bicíclico en etanol absoluto a temperatura ambien-  
te. Generalmente, puede emplearse una relación molar de 2:1  
entre la piridina y el compuesto de haluro de níquel, mien-  
tras que con la bupiridina, fenantrolina y los compuestos  
bicíclicos puede usarse una relación molar de 1:1 de dichos  
125 compuestos con respecto al compuesto de haluro de níquel.  
Mezclando estos compuestos en etanol absoluto a temperatura  
ambiente, se obtiene un producto sólido que puede ser fácil-  
mente separado por filtración y secado de manera clásica.

4 El segundo componente del sistema catalizador pue-  
de estar representado por la fórmula  $R'_xAlX_y$ , donde  $x$  e  $y$   
130 son enteros de cuando menos 1 cuyo total es 3,  $R'$  es como  
se ha definido anteriormente,  $R'$  contiene preferiblemente  
en este componente de 1 a 5 átomos de carbono por radical,

347915



135 pero puede tambien contener de 1 a 20 o de 1 a 10 átomos de carbono por radical, y X es un halógeno, como cloro, bromo y yodo.

140 Los siguientes son algunos ejemplos del segundo componente del catalizador, el compuesto que contiene aluminio : dicloruro de metilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, bromuro de dietilaluminio, dibromuro de etilaluminio, diyoduro de vinilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, dibromuro de fenilaluminio, cloruro de dibencilaluminio, dicloruro de 4-tolilaluminio, dibromuro de dodecilaluminio, dicloruro de eicosilaluminio, dicloruro de butilaluminio, y mezclas de  
145 los mismos que contienen sesquicloruro de metilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y similares. Los compuestos preferidos actualmente son aquellos que contienen radicales de los hidrocarburos inferiores, como metilo y etilo.

150 Los primero y segundo componentes del catalizador anteriormente descritos son combinados generalmente en proporciones comprendidas entre aproximadamente 0,5:1 y 20:1 moles de aluminio en el segundo componente por mol de níquel en el primer componente. Se ha hallado deseable emplear la parte superior del campo anteriormente mencionado cuando es  
155 deseable eliminar del sistema venenos del catalizador.

160 El catalizador de la presente invención es preparado combinando los componentes primero y segundo del catalizador en condiciones de tiempo y de temperatura que permiten la formación del catalizador activo. Los dos componentes del catalizador pueden ser mezclados a cualquier temperatura conveniente dentro del campo comprendido entre aproximadamente -80 y aproximadamente 100° C., durante un periodo de tiempo que va desde pocos segundos hasta varias horas, en presencia de un diluyente en el cual ambos componentes son cuando menos

347915



165 parcialmente solubles. Son ejemplos de disolventes o dilu-  
yentes adecuados el benceno, clorobenceno, cloruro de metile-  
no, cloruro de etileno, y similares. Sin embargo, se prefie-  
ren los diluyentes halogenados. Se ha comprobado además que,  
cuando el primer componente del catalizador contiene dos  
170 átomos de halógeno, el diluyente preferido es un haluro de  
arilo, mientras que cuando el primer componente del cataliza-  
dor contiene uno o menos átomos de haluro, ambos diluyentes  
de haluro de arilo y de alquilo pueden ser empleados. La for-  
mación del catalizador por mezcla de los dos componentes es  
175 realizada generalmente en una atmósfera inerte y en ausencia  
esencial de aire o de humedad. Una vez que el catalizador se  
ha formado, no necesita ser aislado, sino que puede ser aña-  
dido directamente a la zona de reacción en forma de solución  
o de suspensión en su medio de preparación. Si así se desea,  
180 el primero y el segundo componente empleados para la obten-  
ción del catalizador pueden ser añadidos separadamente, en  
un orden cualquiera, a la zona de reacción, en presencia o  
en ausencia de la olefina de carga.

La imprevista actividad dimerizadora de los cata-  
185 lizadores, así obtenidos, que contienen níquel contrasta con  
los insuficientes resultados obtenidos cuando el níquel es  
sustituído con hierro o cobalto, que son los otros miembros  
de la triada del níquel del grupo VIII. Un correspondiente  
catalizador de cobre reveló poca capacidad de reacción.

190 La dimerización de la olefina o de la mezcla de  
olefinas puede verificarse a temperaturas comprendidas entre  
-80 hasta aproximadamente 100° C. y preferiblemente entre  
-20 hasta aproximadamente 50° C. El campo óptimo de tempera-  
tura para la dimerización de etileno está comprendido entre  
195 -50 y aproximadamente 25° C. Normalmente, es deseable ejecu-  
tar la reacción de dimerización bajo presiones comprendidas



entre aproximadamente 137 atmósferas absolutas y preferible-  
mente 2-35 atmósferas absolutas. La dimerización puede ser  
ejecutada en presencia de un diluyente como el empleado para  
200 la preparación del catalizador, si así se desea. el tiempo  
de contacto entre la olefina y el catalizador para la dime-  
rización de la olefina variará según el grado deseado de  
conversión, aunque, generalmente, estará comprendido entre  
aproximadamente 0,1 minuto y aproximadamente 20 horas, y pre-  
205 feriblemente entre 5 y 120 minutos. La proporción de compo-  
sición de catalizador de la olefina cargada en la zona de  
reacción estará comprendida generalmente entre aproxima-  
damente 0,001 y aproximadamente 0,1 mol de complejo de níquel  
por mol de olefina alimentada.

210 Para la dimerización de la olefina puede utilizarse  
cualquier procedimiento clásico de contacto, pudiéndose em-  
plear operaciones por tandas u operaciones continuas. Una  
vez obtenido el grado deseado de transformación de la ole-  
fina en el dímero, los productos así formados pueden ser se-  
215 parados y aislados por medios clásicos, como fraccionamiento,  
cristalización, adsorción y similares. El material alimenta-  
do sin convertir puede ser devuelto en ciclo a la zona de  
reacción. De desearse así, el catalizador puede ser destruí-  
do por tratamiento con adecuados agentes desactivantes, como  
220 agua o alcohol, antes de la separación de los productos. En  
algunos casos, una fase de catalizador y disolvente se sepa-  
rará de una mezcla en bruto de reacción, permitiendo separar  
el producto por decantación. La fase de catalizador separada  
- preferiblemente reforzada con componente adicional de alu-  
225 minio - puede entonces volver a ser usada con frecuencia.

La dimerización de olefinas y los dímeros así pro-  
ducidos pueden ser empleados para muchas aplicaciones bien



230 conocidas en la especialidad. Por ejemplo, los dímeros de propileno pueden ser demolidos térmicamente por procedimientos clásicos para obtener isopreno. Los dímeros de propileno, lo mismo que los dímeros de otras olefinas, pueden también ser empleados como material de alimentación para el proceso oxo, para obtener oxo-alcoholes empleados en la preparación de plastificantes.

235 La invención puede ser ilustrada ulteriormente por los ejemplos siguientes :

E J E M P L O I

0º C. Conversión de propileno con bis(trifenilfosfina)dicloroníquel y dicloruro de etilaluminio (DCEA)

240 Se preparó un catalizador para la dimerización de propileno introduciendo una suspensión de 0,65 g. de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel en 5 ml. de clorobenceno en un matraz de reacción de 200 cm<sup>3</sup>, enfriando la solución de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel en un baño de hielo y bajo atmósfera de bitrójeno y mezclando 1 ml. de dicloruro de etilaluminio con la suspensión de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel. Luego se vació la botella, se puso en comunicación con una fuente de propileno a 2,7 atmósferas absolutas y se mantuvo en baño a 0-5º C. En un periodo de 2 horas se absorbieron 130 g. de propileno y la mezcla de reacción se separó en una fase clara, que sobrenadaba, y en otra fase de color oscuro, pesada, que contenía el catalizador. Se quitó la fase que sobrenadaba y que contenía el producto y se le añadieron a la fase inferior otros 5 ml. de clorobenceno y 0,2 ml. de dicloruro de etilaluminio adicional. El propileno volvió a ser introducido en la botella de reacción a 2,7 atmósferas absolutas y a 0-5º C. Durante un periodo de 2 horas, se ab-

245

250

255

347915



sorbieron aproximadamente 113 g. de propileno.

260 Se combinaron esta mezcla de reacción y la fase anterior que sobrenadaba, se hidrolizaron mediante la adición de agua y se separó la fase orgánica que proporcionó aproximadamente 238,7 g. de producto en bruto. La cromatografía de gas-líquido reveló que el producto en bruto contenía aproximadamente 205 g. (86%) de tres dímeros de propileno.

265 Para identificar ulteriormente la estructura del dímero, se hidrógenó una muestra sobre  $PtO_2$  en ácido acético. El análisis cromatográfico de gas-líquido de la muestra hidrogenada reveló la presencia de un 13,2% de 2,3-dimetilbutano, 72,0% de 2-metilpentano y 14,8% de n-hexano.

E J E M P L O II

02 C. Conversión de propileno con bis(tributilfosfina)dicloroníquel y DCEA

275 Empleado la misma técnica general del Ejemplo I, se enfrió una solución de bis(tributilfosfina)dicloroníquel (0,46 g) de 5 ml. de clorobenceno en un baño de hielo, se mezcló con 1 ml. de dicloruro de etilaluminio y se puso en contacto con una fuente de propileno a 2,7 atmósferas absolutas mientras se mantenía en baño de hielo a 0-5°C. Durante un período de 2 horas, se absorbieron aproximadamente 280 108 g. de propileno. El análisis reveló la presencia de 86 g. (80%) de dímeros de propileno.

285 Para identificar ulteriormente los dímeros, se hidrógenó una muestra y se analizó, revelando la misma la presencia de un 25,0% de 2,3-dimetilbutano, 65,7% de 2-metilpentano y de 9,3% de n-hexano. También pudo descubrirse un indicio de 3-metilpentano.

347915



E J E M P L O III

290 02 C. Conversión de buteno-1 con bis(trifenilfosfina)dicl  
roníquel y CDEA.

Empleando la misma técnica general del Ejemplo I se puso en contacto un catalizador - formado por la mezcla de 0,65 g. de bis(trifenilfosfina)diclroníquel, 5 ml. de clorobenceno y 1 ml. de dicloruro de etilaluminio - con  
295 buteno-1 a 1,7 - 2,0 atmósferas absolutas y a 0-52 C. Después de un periodo de reacción de 2 horas e hidrólisis de la mezcla de reacción mediante adición de agua, la fase orgánica separada reveló que había sido absorbido un total de 77 g. de buteno-1. El análisis de este producto reveló la  
300 presencia de 68 g. de dímeros (88%).

Para identificar ulteriormente los productos, se hidrogenó una muestra, cuyo análisis reveló la presencia de un 17,6% de 3,4-dimetilhexano, 73,4% de 3-metilheptano, 9,0% de n-octano.

305

E J E M P L O IV

Conversión de penteno-1

Empleando la misma técnica general del Ejemplo I, se mezcló una suspensión de 0,65 g. de bis(trifenilfosfina)di  
310 clroníquel en 5 ml. de clorobenceno a temperatura ambiente con 1 ml. de dicloruro de etilaluminio. En una reacción a temperatura ambiente, se añadieron al matraz de reacción 50 ml. (32 g.) de penteno-1 con adiciones a intervalos de aproximadamente 10 minutos, después de lo cual se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas a temperatura ambiente.  
315 Previa hidrólisis, el análisis de la fase orgánica separada reveló la presencia de 30,2 g. (94%) de olefinas C<sub>10</sub> en 6 formas isómeras. El penteno-1 restante había sido convertido

347915



29 FIVE

en trans-penteno-2, posiblemente con un indicio de cis-2-penteno.

320

EJEMPLO V

Conversión de penteno-2

Empleando la misma técnica general del Ejemplo I, se puso en contacto un catalizador - obtenido por mezcla de 0,65 g. de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel, 5 ml de clorobenceno y 1 ml de dicloruro de etilaluminio - con 50 ml (32 g) de penteno-2, añadido en porciones de 10 ml a intervalos de 10 minutos. Luego se agitó la mezcla durante 2 horas a 0-5° C. Luego se lavó con agua y la fase orgánica separada reveló la presencia de 11,8 g (37%) de olefina C<sub>10</sub>.

325

330

En otra tanda, en la cual el ensayo anterior fué repetido excepto en que la reacción fué ejecutada a temperatura ambiente, el análisis reveló la presencia de 9,9 g (31%) de olefinas C<sub>10</sub> con una distribución de isómeros esencialmente idéntica a la del ensayo anterior.

335

EJEMPLO VI

Conversión de mezcla de propileno/penteno-1

Empleando la misma técnica general del Ejemplo I, se enfrió una suspensión de 0,65 g. de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel en 5 ml de clorobenceno en baño de hielo y se mezcló con 1 ml de dicloruro de etilaluminio. Luego se vació la solución fría y se sometió con propileno a una presión de 1,7 atmósferas absolutas, manteniéndose a esa presión. Luego se añadió en porciones de 10 ml., a intervalos de 10 minutos, un total de 50 ml (32 g) de penteno-1. Se agitó la mezcla de reacción a 0-5° C. bajo una presión de propileno de 1,7 atmósferas absolutas durante otras 2 horas.

340

345

347915



350 Luego se descargó la presión de la mezcla de reacción, notándose una absorción de propileno de 23,9. Después de lavar con agua, se analizó la fase orgánica separada y se comprobó que contenía 10,6 g. de olefinas  $C_6$ , 16,8 g de olefinas  $C_8$  y 10,9 g de olefinas  $C_{10}$ . Por tanto, había tenido lugar tanto la co-dimerización de propileno y de penteno-1 como la homodimerización de cada una de estas olefinas individuales.

355

EJEMPLO VII

Conversión de propileno con bis(trifenilfosfina)dicloroníquel y cloruro de dietilaluminio (CDEA)

360 Empleado la misma técnica general del Ejemplo I, se puso en contacto durante 2 horas propileno a 0-5 $^{\circ}$  C. con un catalizador obtenido mezclando 0,65 g de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel, 5 ml de clorobenceno y 1 ml de cloruro de dietilaluminio. Fueron absorbidos 16 g de propileno y la distribución de los productos resultó muy similar a la del Ejemplo I.

365

EJEMPLO VIII

Conversión de propileno a 7,79 atmósferas absolutas

370 Se cargó un autoclave de 1 litro con 0,65 g de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel, se cerró herméticamente y luego se enfrió mediante la circulación de mezcla de hielo seco/acetona. Se añadió luego al autoclave una solución de 9 ml de clorobenceno, 10 ml de benceno y 2 ml de dicloruro de etilaluminio. A una temperatura inicial de -15 $^{\circ}$  C., se introdujo en el reactor propileno a 7,79 atmósferas absolutas y se mantuvo a esa presión durante 1 hora. Durante dicho tiempo, la temperatura de la mezcla de reacción subió a 51 $^{\circ}$  C.

375

347915



29

y luego volvió a bajar a  $-12^{\circ}$  C.

Después de lavar con agua, la fase orgánica separada era en total de 339 g y el análisis reveló las presencia de :

	<u>Olefina</u>	<u>% de peso</u>	<u>Gramos</u>
380	C <sub>3</sub>	0,7	2,4
	C <sub>6</sub>	59,1	200,4
	C <sub>9</sub>	15,6	52,8
	C <sub>12</sub>	16,3	54,7
395	Superior	8,5	28,8

E J E M P L O IX

Conversión de etileno.

Empleando esencialmente la misma técnica descrita en el Ejemplo VIII, se puso en contacto etileno a 35 atmósferas absolutas con un catalizador obtenido mezclando 0,33 g de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel, 90 ml de clorobenceno, 10 ml de benceno y 1 ml de dicloruro de etilaluminio. Los componentes del catalizador fueron añadidos al reactor a  $-25^{\circ}$  C. La introducción inicial de etileno fué ejecutada a una temperatura inicial de  $-35^{\circ}$  C., pero la temperatura, durante el periodo de reacción de 30 minutos, subió a  $70^{\circ}$  C. antes de bajar a  $-20^{\circ}$  C. al concluir el periodo.

Al final del periodo de reacción, se añadieron 10 ml de isopropanol para destruir el catalizador. Se comprobó que habían sido absorbidos aproximadamente 611 g de etileno y los análisis revelaron que aproximadamente 500 g (81,8%) de los productos eran C<sub>4</sub>, aproximadamente 101,5 g (16,6%) de los productos eran C<sub>6</sub> y aproximadamente 8,5 g (1,4%) de los productos eran olefinas C<sub>8</sub>. Análisis adicionales revelaron que, de los butenos, sólo un 0,1% aproximadamente eran

347915



isobutenos, siendo la mayor parte (aproximadamente 80%) trans-2-buteno, y el resto cis-2-buteno, con aproximadamente un 2% de buteno-1.

E J E M P L O X

410

Conversión de etileno a baja temperatura

De la misma manera general descrita en el Ejemplo VIII, se cargó el autoclave con 0,16 g de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel. Se enfrió el reactor a -50°. Se añadió entonces al reactor una solución de 45 ml de clorobenceno, 5 ml de benceno y 1 ml de dicloruro de etilaluminio. Luego se introdujo en el reactor etileno a 35 atmósferas absolutas durante un periodo de reacción de 20 minutos, en el cual se comprobó que la temperatura dentro del reactor variaba de la siguiente manera :

420

<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Grados C.</u>
0	-50
3	+62
8	+10
11	+ 1
20	-26

425

Después del periodo de reacción, se trató la mezcla de reacción con 10 ml de isopropanol para destruir el catalizador. El análisis reveló que se habían obtenido los siguientes productos : 546 g (88,4%) de buteno, 69 g (11,4%) de olefinas C<sub>6</sub> y 3,6 g (0,6%) de olefinas C<sub>8</sub>.

430

347915



E J E M P L O X I

Conversión de mezcla de etileno/propileno

435 Empleando el mismo procedimiento general del Ejem-  
 plo VIII, se cargó un matraz de tres cuellos, barrido con  
 nitrógeno, con 100 ml de clorobenceno y 0,65 g de bis(trife-  
 nilfosfina)dicloroníquel. Después de enfriar en un baño de  
 440 hielo, se añadió 1 ml de dicloruro de etilaluminio. Conti-  
 nuando el enfriamiento en baño de hielo, se introdujeron en  
 la mezcla de reacción etileno y propileno a las velocidades  
 respectivas de 0,6 y 1,2 (mediante rotámetros calibrados en  
 aire SCFH a STP).

445 Después de 1 hora y 20 minutos, la reacción había  
 concluído, habiéndose absorbido aproximadamente 107 gramos  
 de gases. El análisis reveló la siguiente distribución de  
 productos :

	<u>Olefina</u> s	<u>% en peso</u>
	C <sub>4</sub>	4,5
	C <sub>5</sub>	10,2
	C <sub>6</sub>	48,6
450	C <sub>7</sub>	11,1
	C <sub>8</sub>	8,3
	Superior	17,2

455 Se ejecutó otro ensayo esencialmente idéntico al  
 descrito, excepto en que la relación molar entre el etileno  
 y el propileno era de 2:1, más bien que la de 1:2 del ensa-  
 yo anterior, y la temperatura de reacción fué mantenida so-  
 bre aproximadamente -25° C., en lugar de aproximadamente  
 0° C.

460 El matraz de 3 cuellos se cargó con 0,16 de bis(tri-  
 fenilfosfina)dicloroníquel, 50 ml de clorobenceno y 1 ml de

347915



dicloruro de etilaluminio. En una reacción de 2 horas, se introdujeron etileno y propileno en el matraz a las velocidades respectivas de 2,0 y de 1,0 (medidas con rotámetros calibrados en aire SCFH a STP). Después de lavar con agua, se analizó la fase orgánica separada que dió un total de 254 gramos aproximadamente de gases absorbidos, obteniendo los siguientes resultados :

	<u>Olefinas</u>	<u>% en peso</u>
	C <sub>3</sub>	4,0
470	C <sub>4</sub>	43,1
	C <sub>5</sub>	25,6
	C <sub>6</sub>	11,6
	C <sub>7</sub>	6,3
	C <sub>8</sub>	1,4
475	Superior	8,0

E J E M P L O XII

Preparación de cloruro de bis(trifenilfosfina)alilníquel.

Se mezcló una suspensión de 6,54 g (0,01 moles) de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel en 50 ml de tetrahidrofurano con 0,01 moles de bromuro de alilmagnesio (8,5 ml de solución etérea). Luego se calentó la mezcla con reflujo durante 4 horas, se eliminó el disolvente a presión reducida, quedando un cloruro de bis(trifenilfosfina)alilníquel, resultante en forma de sólido de color verde oscuro. Se añadieron entonces 50 ml de cloruro de metileno para formar una solución que contenía el cloruro de bis(trifenilfosfina)alilníquel.

Se enfrió en un baño de hielo una cantidad de 5,2 ml de la solución obtenida anteriormente (1,0 milimoles) y se mezcló con 1 ml de dicloruro de etilaluminio en una botella de reacción de 200 cm<sup>3</sup>. Luego se vació la botella y se

347915



495 hizo comunicar con una fuente de propileno a 2,7 atmósferas absolutas mientras se mantenía en un baño de enfriamiento de 0-5° C. Durante un periodo de reacción de 2 horas, se absorbieron 85,5 g de propileno. El análisis reveló la presencia de 67,3 g (79%) de dímeros de propileno.

E J E M P L O XIII

Conversión de propileno con cloruro de bis(trifenilfosfina) alilníquel con CDEA

500 Un milimol de un complejo de níquel en cloruro de metileno preparado según el Ejemplo anterior fué enfriado en un baño de hielo y mezclado con 1 ml de dicloruro de etilaluminio y luego con propileno a 2,7 atmósferas absolutas. Después de 2 horas a 0-5° C., habían sido absorbidos aproximadamente 70 g de propileno y la mezcla de reacción se había  
505 separado en una fase superior clara, de color tostado anaranjado, y en una fase inferior más pesada y oscura que contenía catalizador. Se decantó la fase superior y se trató la fase inferior con otros 5 ml de cloruro de metileno y 0,2 ml de dicloruro de etilaluminio, realizándose las adiciones  
510 bajo una capa de nitrógeno. El matraz de reacción, enfriado en baño de hielo, fué cargado con propileno a 2,7 atmósferas absolutas. En 2 horas a 0-5° C., 91 g de propileno habían sido absorbidos. Se repitió la separación de las fases y la adición de 5 ml de cloruro de metileno y de 0,2 ml de dicloruro de etilaluminio. Durante las 2 horas siguientes de periodo de reacción a 0-5° C., se absorbieron aproximadamente  
515 64 g de propileno.

520 Los productos de reacción combinada fueron un total de 207 g de productos de propileno. El análisis reveló la presencia de 154 g (74%) de dímeros de propileno.

347915



29 EN

E J E M P L O    X I V

Preparación de cloruro de bis(trifenilfosfina)metilníquel

Se mezcló una suspensión de 6,54 g (0,01 moles) de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel en 50 ml de tetrahidrofurano con 0,01 moles de bromuro metilmagnesio (3,33 ml de solución etérea) y se calentó con reflujo durante 3 horas. Se eliminó el tetrahidrofurano a presión reducida y se añadieron 50 ml de clorobenceno para obtener una solución de color verde oscuro de cloruro de bis(trifenilfosfina)metilníquel.

Se trató 1 milimol de complejo preparado anteriormente con 1 ml de dicloruro de etilaluminio, enfriando en baño de hielo. Luego se introdujo propileno a 2,7 atmósferas absolutas. Después de un periodo de reacción de 2 horas a 0-5° C., se habían absorbido 75,3 g de propileno. El análisis reveló la presencia de 62,2 g (83%) de dímeros.

E J E M P L O    X V

Conversión de mezcla de etileno/ciclopenteno

Empleando el mismo procedimiento general del Ejemplo XI, se cargó el reactor con 50 ml de clorobenceno, 0,33 g de bis(trifenilfosfina)dicloroníquel y 0,5 ml de dicloruro de etilaluminio. Se enfrió esta mezcla hasta aproximadamente -20° C. Sin embargo, antes de introducir el etileno en el reactor, se le hizo burbujear a través de un matraz que contenía 57 g de ciclopenteno. En un periodo de 1 hora y 20 minutos, y mientras se mantenía el reactor a -20° - -25° C., la corriente de etileno transfirió todo el ciclopenteno al reactor. Se descargó entonces la presión sobre la mezcla de reacción, se trató con agua, indicando la cantidad de material orgánico obtenido una absorción total de 171 g de etileno y de ciclopenteno.

347915



29 EN

El análisis reveló que el 26,0% en peso de la mezcla de reacción se componía de isómeros C<sub>7</sub>, resultando ser 1-etilciclopenteno el 85,9% en peso.

E J E M P L O X V I

555

Comparación de adyuvantes de aluminio

Para comparar la eficacia del dicloruro de etilaluminio, trietilaluminio y tricloruro de aluminio, se ejecutaron simultáneamente y en condiciones comparables tres conversiones de propileno por el procedimiento general del

560

Ejemplo I. Se cargaron cantidades equimolares de bis(trifosfina)dicloroníquel y del adyuvante de aluminio especificado en cada matraz de reacción de 200 cm<sup>3</sup>, juntamente

565

con una cantidad igual de clorobenceno. Todos los matraces de reacción fueron enfriados en un baño de hielo y hechos comunicar con la misma fuente de propileno de 2,7 atmósferas absolutas durante un periodo de reacción de 1 hora, con agitación comparable. Al final de este periodo, se ventilaron los reactores, se hidrolizaron las mezclas de reacción y se pesaron y analizaron las fases orgánicas recuperadas.

570

En la Tabla siguiente se indican los resultados de los análisis así como los datos esenciales de los ensayos:

==..==..==..==..==

347915



	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>	<u>Ensayo C</u>
575	Dicloruro de etilaluminio 1,2 g (0,0095 mol)	-	-
	Tricloruro de aluminio	1,3 (0,0095 mol)	-
	Trietilaluminio	-	0,0095 mol(*)
	Bis(trifenilfosfina) dicloroníquel 0,65 g (0,01 mol)	0,65 g (0,001 mol)	0,65 g (0,01 mol)
580	Clorobenceno	5 ml	5 ml
	Absorción de propileno	134,5 g	36 g
	Selectividad de olefinas C <sub>6</sub>	77%	26% no analizado

(\*) En forma de solución 1,6 molar en ciclohexano.

585                    Estos datos muestran que el dicloruro de etilaluminio constituye un sistema catalizador casi cuatro veces más activo que el tricloruro de aluminio y que hace productos que son principalmente dímeros. Por otra parte, el tricloruro de aluminio produce un amplio campo de productos polímeros, una

590                    cantidad relativamente pequeña de los cuales son dímeros. El uso de trietilaluminio produce resultados extremadamente insuficientes que, naturalmente, no son absolutamente comparables con los resultados obtenidos con el dicloruro de etilaluminio.

595                    Como puede verse por los ejemplos anteriores, la incorporación de dicloruro de etilaluminio como segundo compuesto del catalizador produce un catalizador que es casi cuatro veces más activo que el tricloruro de aluminio y productos que son principalmente dímeros. El tricloruro de aluminio, como muchos otros materiales que revelan actividad de

600                    dimerización, produce una amplia mezcla no selectiva de productos polímeros. Por tanto, la diferencia entre el dicloruro de etilaluminio y el tricloruro de aluminio es no tan sólo

347915



de grado, sino también de clase.

605

E J E M P L O S XVII - XIX

29 E

610

Se ejecutaron varias tandas en las cuales se dimerizó propileno con sistemas catalizadores de la invención que empleaban varios y distintos complejos de haluro de níquel. Las tandas fueron ejecutadas bajo atmósfera de nitrógeno en equipo secado previamente. Las dimerizaciones fueron ejecutadas durante 2 horas a 0-5<sup>o</sup> C. en matraces de 200 cm<sup>3</sup> equipados para agitación. El orden de adición de los reactivos fué el siguiente : complejo de haluro de níquel, disolvente y por fin el compuesto de haluro de órganoaluminio. Cuando se alcanzó la temperatura de trabajo deseada, se introdujo el propileno a 2,7 atmósferas absolutas.

615

620

El adyuvante de haluro de órganoaluminio fué en cada caso dicloruro de etilaluminio en una relación de 10 moles del compuesto de aluminio por cada mol del complejo de haluro de níquel. La Tabla siguiente indica los datos y los resultados esenciales de dichas tandas.

Dimerización de propileno

	<u>Complejo, mmoles</u>	<u>Dímero, g</u>	<u>Selectividad, %</u>
	(Ph <sub>3</sub> PO) <sub>2</sub> NiBr <sub>2</sub> (1)	21	55
625	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub> (2)	25	49
	(TED) <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (3)	42	47

(1) Bis(trifenilfosfina-óxido)dibromoníquel

(2) bis(piridina)dicloroníquel

(3) complejo constituido por trietilenodiamina y NiCl<sub>2</sub>

630

Los datos de la Tabla anterior muestran que el sistema catalizador de la invención puede dimerizar propileno con rendimientos considerables y con considerable selectivi-

347915



635 dad. Los dímeros obtenidos eran una mezcla de olefinas. La  
hidrogenación de una parte del material procedente del sis-  
tema catalizador que contenía complejo de piridina propor-  
cionó un producto que contenía el 21% de n-hexano, 70% de  
2-metilpentano, 2% de 3-metilpentano y 7% de 2,3-dimetilbu-  
tano, mientras que el del sistema de trietilenodiamina que  
640 contenía las correspondientes parafinas proporcionó rendi-  
mientos del 13, 80, 0,3 y 6,5% respectivamente.

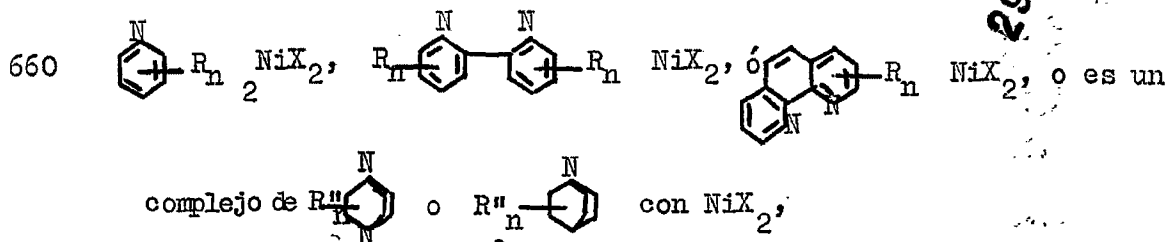
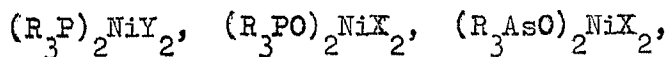
Todo aquello que sea accesorio en realización del  
procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones  
y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utiliza-  
das en la ejecución de la invención deberán tomarse como de  
645 orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor con-  
vengan en tanto no alteren fundamentalmente las particula-  
ridades características.

N O T A :

650 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance  
de la presente invención, así como la forma en que la mis-  
ma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título  
privativo las siguientes particularidades características,  
sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio  
de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

655 1). Procedimiento de preparación de un catalizador  
activo para la dimerización de olefinas mediante la mezcla  
de un complejo de níquel con un compuesto de aluminio,  
c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que el complejo  
de níquel tiene la fórmula :

347915



665 donde R es un radical hidrocarbonado con 1 - 20 átomos de carbono, Y es halógeno o R, X es halógeno, n es un entero entre 0 y 4 y R' es hidrógeno, metilo o etilo; y el compuesto de aluminio tiene la fórmula  $R_x Al X_y$ , donde x e y son enteros de cuando menos 1, cuya suma es 3.

670 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho compuesto de aluminio y dicho complejo de níquel son mezclados en proporciones tales que la relación molar entre el aluminio y el níquel está comprendida entre 0,5:1 y 20:1.

675 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que dicho complejo de níquel es bis(trifenilfosfina)dicloroníquel, bis(tributilfosfina)dicloroníquel, cloruro de bis(trifenilfosfina)alilníquel, cloruro de bis(trifenilfosfina)metilníquel, bis(trifenilfosfina-óxido)dibromoníquel, bis(piridina)dicloroníquel, o 680 tris(trietilenodiamina)tetraclorodiníquel.

4). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el compuesto de aluminio es dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio o sesquicloruro de metilaluminio.

685 5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el catalizador es formado a una temperatura comprendida entre -80 y +100° C.

347915



690 6). Procedimiento de dimerización de una monoole-  
fina cíclica con hasta 12 átomos de carbono por molécula y/o  
una monoolefina acíclica con 2 a 12 átomos de carbono por mo-  
lécula y sin ramificación más próxima al doble enlace que la  
posición 3, caracterizado por efectuarse la dimerización en  
presencia de un catalizador producido de la manera indicada  
695 en cualquiera de las anteriores reivindicaciones.

7(. Procedimiento según la reivindicación 6), ca-  
racterizado por efectuarse la dimerización a una temperatura  
comprendida entre -80 y +100° C.

700 8). Procedimiento según las reivindicación 6) o 7),  
caracterizado por ser la monoolefina propileno, 1-buteno,  
1-penteno, 2-penteno, una mezcla de propileno y de 1-penteno,  
etileno, una mezcla de etileno y de propileno o una mezcla de  
etileno y de ciclopenteno.

705 9). Procedimiento según cualquiera de las anterio-  
res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la  
formación de catalizador y/o la dimerización son conducidas  
en un disolvente elegido en el grupo del benceno, cloroben-  
ceno, cloruro de metileno y cloruro de etileno.

710 10). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UN CATA-  
LIZADOR PARA LA DIMERIZACIÓN DE OLEFINAS". Con prioridad de  
las Patentes norteamericanas nums. 598.975 de fecha 5 de Di-  
ciembre de 1.966 y 674.004 de fecha 9 de Octubre de 1.967.

==.==.==.==.==.==.==

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,

347915



29 JUN 1967

que consta de veintiseis hojas foliadas y mecanografiada por una sola cara.

MADRID, 4 de Diciembre de 1.967.

P. A.

*Modesta Polo*

P. P.