

351735



0 APR 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 TRANSFORMACION DE HIDROCARBUROS DE OLEFINA". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 627.618 de fecha 3 de abril de 1.967.

=====
=====

La presente invención se refiere a la transformación de hidrocarburos de olefinas según la reacción de olefinas. En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la eficacia del proceso de reacción de olefinas para transformar hidrocarburos de olefinas en otros y distintos hidrocarburos de olefinas. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para aumentar la eficacia de un catalizador de reacción de olefinas como catalizador eficaz para la dismutación de propileno en etileno y buteno.

5

10

351735



La reacción de olefinas es definida como un proceso para la transformación catalítica sobre un catalizador de una corriente de alimentación que comprende uno o más compuestos etilénicamente no saturados para obtener un producto resul-
15 tante que contiene cuando menos un 10% en peso de compuestos de productos, los cuales pueden ser considerados como resul-
tantes de cuando menos una reacción primaria, como se define más adelante, o de la combinación de cuando menos una reac-
ción primaria y cuando menos una reacción de isomerización
20 de enlaces no saturados, y donde la suma de los compuestos contenidos en dicho producto resultante - consistente en hidrógeno, hidrocarburos saturados y compuestos que pueden ser considerados como formados por isomerización primaria, pero que no pueden ser considerados como formados por una o más de
25 las anteriores reacciones - comprende menos de un 25% en peso del total de dicho producto resultante. Los componentes alimentados y los isómeros de enlace sin saturar de los mismos no están incluidos en el producto resultante a los efectos de la determinación de los porcentajes anteriormente indica-
30 dos.

En la reacción de olefinas como se ha definido anteriormente, la reacción primaria es una reacción que puede ser considerada como comprendiendo la rotura de dos enlaces no saturados existentes entre primeros y segundos átomos de
35 carbono y entre terceros y cuartos átomos de carbono, respectivamente, y la formación de dos nuevos enlaces no saturados entre dichos primeros y terceros y entre dichos segundos y cuar-
tos átomos de carbono. Dichos primeros y segundos átomos de carbono y dichos terceros y cuartos átomos de carbono pueden
40 pertenecer a la misma molécula o a moléculas distintas.

La reacción de olefinas según la presente invención

351735



está ilustrada por las reacciones siguientes :

45 (1) La dismutación de un mono- o polieno acíclico con cuando menos tres átomos de carbono en otros mono- o polienos acíclicos de números de átomos de carbono más altos o más bajos; por ejemplo, la dismutación de propileno produce etileno y butenos; la dismutación de 1,5-hexadieno produce etileno y 1,5,9-decatrieno;

50 (2) La transformación de un mono- o polieno acíclico con tres o más átomos de carbono y un mono- o polieno acíclico distinto con tres o más átomos de carbono para obtener olefinas acíclicas distintas; por ejemplo, la transformación de propileno y de isobutileno produce etileno e isopenteno;

55 (3) La transformación de etileno y de un mono- o polieno acíclico interno con cuatro o más átomos de carbono para obtener otras olefinas de un número de átomos de carbono inferior al de los mono- o polienos acíclicos; por ejemplo, la transformación de etileno y de 4-metilpenteno-2 produce 3-metilbuteno-1 y propileno;

60 (4) La transformación de etileno o de un mono- o polieno acíclico con tres o más átomos de carbono y un mono- o polieno cíclicos para obtener un polieno acíclico con un número de átomos de carbono más elevado que el de cualquiera de los materiales iniciales; por ejemplo, la transformación
65 de ciclohexeno y de 2-buteno produce 2,8-decadieno; la transformación de 1,5-ciclooctadieno y etileno produce 1,5,9-decatrieno;

70 (5) La transformación de uno o más mono- o polienos cíclicos para obtener un polieno cíclico con un número de átomos de carbono más alto que el de cualquiera de los materiales iniciales; por ejemplo, la transformación de ciclopenteno produce 1,6-ciclodecadieno;



75 (6) La transformación de un polieno acíclico cuando menos siete átomos de carbono y con cuando menos cinco átomos de carbono entre cada dos dobles enlaces, para obtener mono- y polienos acíclicos y cíclicos de un número de átomos de carbono inferior al de la alimentación; por ejemplo, la transformación de 1,7-octadieno produce ciclohexeno y etileno; o

80 (7) La transformación de uno o más polienos acíclicos con cuando menos tres átomos de carbono entre cada dos dobles enlaces, para obtener mono- y polienos acíclicos y cíclicos que tienen generalmente un número de átomos de carbono superior e inferior al del material alimentado; por ejemplo, la transformación de 1,4-pentadieno produce 1,4-ciclohexadieno y etileno.

90 En las transformaciones catalíticas, como la reacción de olefina, donde son transformadas las olefinas en otras olefinas, la pureza de la alimentación constituye un factor importante. En algunas reacciones catalíticas, un catalizador es hecho más eficaz mediante tratamiento, antes del uso, con un material elegido que ejerce un efecto beneficioso sobre el catalizador. En otras reacciones químicas, se mezcla a menudo un adyuvante con la alimentación del proceso, para

95 hacer más eficaz el catalizador durante la reacción.

Se ha comprobado por la solicitante que la reacción de olefinas es mejorada por la adición a la olefina alimentada de una pequeña cantidad de un compuesto hidrocarbonado de un elemento del grupo VA (*) de un número atómico de cuando

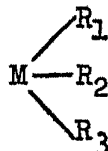
100 menos 15, como por ejemplo el derivado hidrocarbonado de fósforo, arsénico, antimonio o bismuto. Los derivados hidrocar-

(*) Handbook of Chemistry and Physics
Rubber Company, 45ª Edición (1964).

351735



105 bonados de los elementos del grupo VA aplicables para el uso según la presente invención con los que corresponden a la fórmula siguiente :



110 donde M es fósforo, arsénico, antimonio o bismuto, y R₁, R₂ y R₃ son radicales de alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo con hasta 15 átomos de carbono aproximadamente cada uno. R₁, R₂ y R₃ pueden ser radicales iguales o distintos.

115 Algunos ejemplos de los compuestos de VA que pueden ser usados comprenden la tributilfosfina, trifenilfosfina, triciclopentilfosfina, trimetilfosfina, metiletibutilfosfina, dixililfenilfosfina, tritolilfosfina, tri(2,6-di-n-butyl-4-metilfenil)fosfina, tri-n-dodecilfosfina, y similares, y mezclas de ellos. Las correspondientes arsinas, estibinas y bismutinas, por ejemplo la tributilarcina, tributilestibina y tributilbismutina pueden ser usadas, aunque actualmente se prefieren las fosfinas.

125 EL derivado hidrocarbonado del elemento del grupo VA es añadido a la corriente de olefina de alimentación en cantidades que son eficaces para obtener una transformación óptima de la olefina alimentada en las olefinas deseadas. Las cantidades óptimas para una determinada alimentación pueden ser halladas fácilmente por experimentación rutinaria. Ordinariamente, la fosfina es añadida en cantidades que van de 130 aproximadamente 100 partes en peso por millón hasta aproximadamente 1% en peso, referido a la corriente de alimentación que contiene la olefina.

50

351735



135 El derivado hidrocarbonado, por ejemplo la fosfina
hidrocarbonada, puede ser mezclado de toda manera convencio-
nal con la olefina alimentada. Puede simplemente ser disuel-
ta en la olefina líquida alimentada o vaporizada y mezclada
con corrientes gaseosas de alimentación de olefina. El mate-
140 rial puede ser añadido de manera continua o intermitente. Por
ejemplo, en una operación que usa un lecho fijo, la fosfina
puede ser introducida en la corriente de alimentación una vez
que la transformación ha caído por debajo de un nivel previa-
mente determinado. Además de su capacidad de mejorar la velo-
145 cidad de transformación de la reacción de olefina, se ha com-
probado que la adición de la fosfina hidrocarbonada reduce
también las tendencias a la isomerización de algunos catali-
zadores de reacción de olefina, como por ejemplo el cataliza-
dor de óxido de tungsteno sobre soporte de sílice.

150 Prescindiendo de la introducción de la fosfina hi-
drocarbonada en la olefina alimentada, el proceso de reacción
de la olefina es ejecutado según las técnicas clásicas, que
emplean condiciones conocidas de operación y catalizadores
conocidos de reacción de olefina.

155 Los catalizadores útiles para la presente invención
son aquellos que tienen actividad para la dismutación de pro-
pileno en etileno y buteno. Algunos ejemplos de tales catali-
zadores son :

160 (1) La sílice o toria activada por un óxido o com-
puesto convertible en un óxido por calcinación, o sulfuro de
tungsteno o molibdeno, o por un óxido o compuesto converti-
ble en un óxido por calcinación de renio, vanadio, niobio,
telurio o tántalo;

165 (2) Alúmina activada con un óxido o un compuesto
convertible en un óxido por calcinación de molibdeno, tungs-
teno o renio; un sulfuro de tungsteno o molibdeno; o una sal

351735



de metal alcalino; sal amónica, sal de metal alcalinotérreo o sal de bismuto de ácido fosfomolibdico;

30

170 (3) Uno o más del grupo circonio, fosfato de aluminio, fosfato de circonio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio o fosfato de titanio activados por uno o más sulfuro de molibdeno o de tungsteno o un óxido o compuesto convertible en un óxido por calcinación de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo o renio o tungsteno de magnesio o fosfotungstato de berilio; y

175 (4), sílice, alúmina, circonia, fosfato de aluminio, fosfato de circonio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio o fosfato de titanio, activados por un hexacarbonilo de molibdeno o de tungsteno.

180 Los catalizadores de (1) pueden ser preparados y activados por técnicas clásicas, como la combinación de un catalizador del tipo de la sílice con adecuados compuestos de tungsteno, molibdeno, renio, vanadio, niobio, telurio o tántalo por un método clásico como, por ejemplo, impregnación, mezcla en seco o coprecipitación. Los compuestos de tungsteno y de molibdeno adecuados comprenden el óxido de tungsteno y el óxido de molibdeno y compuestos convertibles en tales óxidos. Los óxidos aplicados son activados por calcinación al aire y los sulfuros aplicados son activados por calentamiento en una atmósfera inerte.

185
190 Los catalizadores de (2) pueden ser preparados y activados por técnicas clásicas, como por ejemplo la combinación de alúmina del tipo para catalizador con un óxido o un compuesto convertible en un óxido mediante calcinación de molibdeno, tungsteno o renio y calcinación de la mezcla resultante previa eliminación de todo disolvente empleado en la impregnación. Los sulfuros de tungsteno o molibdeno o las

195

351735



sales de ácido fosfomolibdico pueden ser utilizados para
impregnar una alúmina de tipo para catalizador mediante so-
lución en un disolvente adecuado, después de lo cual el di-
solvente es evaporado y la mezcla resultante es secada para
200 preparar el catalizador.

Las composiciones de catalizador de (3) pueden ser
preparadas y activadas por técnicas clásicas. Por ejemplo,
el óxido de molibdeno puede ser coprecipitado con fosfato de
205 aluminio, seguido de calcinación al aire para obtener un ca-
talizador activado. Alternativamente, el material de soporte,
como por ejemplo la circonia, puede ser impregnado en un com-
puesto del activador convertible en el óxido, como por ejem-
plo tungstato de amonio, seguido de calcinación al aire. Para
210 la preparación de un catalizador que contiene sulfuro, puede
ser molido en un molino de bolas un sulfuro del activador con
un soporte, como por ejemplo fosfato de circonio, seguido de
calentamiento en una atmósfera inerte, como por ejemplo nitró-
geno. El tungstato de magnesio y el fosfotungstato de berilio
215 pueden ser mezclados en seco con fosfato de titanio, por ejem-
plo, y activados por calcinación al aire a elevadas tempera-
turas.

Las composiciones de catalizador de (4) pueden ser
preparadas y activadas impregnando un material de soporte pre-
220 viamente calcinado, como por ejemplo un fosfato de calcio,
con una solución del hexacarbonilo del activador en un disol-
vente orgánico como por ejemplo benceno, seguido de secado
en vacío o en una atmósfera inerte a 10° - 371° C. aproxima-
damente.

225 El agente catalítico es considerado como el produc-
to de reacción resultante de la mezcla del material de sopor-
te y del material activador que es sometido a tratamiento de

351735



activación.

230 La temperatura de trabajo del proceso de la presente invención, cuando se usan catalizadores de (1), está comprendida entre aproximadamente 204° y 593° C. El proceso de la presente invención, cuando se usan los catalizadores de (2), es conducido a una temperatura comprendida entre aproximadamente 66° y 260° C. El proceso que usa los catalizadores de (3) es ejecutado a una temperatura entre aproximadamente 316° y 649° C. El proceso que usa los catalizadores de (4) es ejecutado a una temperatura comprendida entre aproximadamente -18° y 316° C. En el proceso de la invención, las presiones no son importante, pero están todas comprendidas entre
235
240 aproximadamente 1 y 137 atmósferas absolutas.

Con un reactor de lecho fijo y de funcionamiento continuo, son adecuadas unas velocidades espaciales y ponderales horarias comprendidas entre 0,5 y 1000 partes en peso de hidrocarburo alimentado por parte en peso de catalizador por hora, habiéndose obtenido excelentes resultados en el campo comprendido entre 1 y 200. Las velocidades espaciales de los Ejemplos están comprendidas en el campo anteriormente
245
indicado.

Las olefinas aplicables para el uso en el proceso de la invención son mono- y polienos acíclicos con cuando menos 3 átomos de carbono por molécula y derivados cicloalquílicos y arílicos de los mismos; mono- y polienos cíclicos con cuando menos 4 átomos de carbono por molécula y derivados alquílicos y arílicos de los mismos; mezclas de las olefinas anteriores; y mezclas de etileno y de las olefinas anteriores. Muchas reacciones útiles son ejecutadas con olefinas acíclicas con 3 a 30 átomos de carbono por molécula y con olefinas cíclicas con 4 a 30 átomos de carbono por molécula.
250
255

Algunos ejemplos específicos de olefinas acíclicas

351735



260 adecuadas para reacciones de la presente invención comprenden el propileno, 1-buteno, isobuteno, 2-buteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, 2-penteno, isopreno, 1-hexeno, 1,4-hexadieno, 2-hepteno, 1-octeno, 2,5-octadieno, 2,4,6-octatrieno, 2-noneno, 1-dodeceno, 2-tetradeceno, 1-hexadeceno, 5,6-dimetil-, 2,4-octadieno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 1,3-dodecadieno, 265 1,3,6-dodecatrieno, 3-metil-1-buteno, 1-fenilbuteno-2, 7,7-dietil-1,3,5-decatrieno, 1,3,5,7,9-octadecapentaeno, 1,3-eicosadieno, 4-octeno, alilbenceno, 3-eicoseno y 3-hepteno, y similares, y mezclas de los mismos.

270 Algunos ejemplos específicos de olefinas cíclicas adecuadas para las reacciones de la presente invención son el ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohexeno, 3-metilciclopenteno, 4-etilciclohexeno, cicloocteno, 5-n-propilcicloocteno, ciclodeceno, ciclododeceno, 3,3,5,5-tetrametilciclononeno, 275 3,4,5,6,7-pentaetilciclododeceno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, 1,4,7,10-diclododecatetraeno, 2-metil-6-etilciclooctadieno-1,4, 4-bencilciclohexeno, y similares, y mezclas de los mismos.

280 Las aplicaciones específicas siguientes de la invención ayudarán a comprender la invención, pero deberán considerarse dadas a título de ejemplo y no constituyendo limitación indebida alguna de la invención.

E J E M P L O S

285 Un cilindro de 2-penteno de tipo industrial fué mezclado con tributilfosfina para obtener una solución al 1% en peso de dicho material. Esta olefina tratada y alimentada fué transformada en una operación de lecho fijo sobre un catalizador de sílice-óxido de tungsteno, que contenía aproximadamente un 8% en peso de óxido de tungsteno. Se hizo



290 pasar el penteno-2 a través del lecho catalítico a una ve-
 lidad espacial de aproximadamente 10 gramos de alimentación
 por gramo de catalizador por hora, a una temperatura de 427°
 C. y a una presión de 1,7 atmósferas absolutas.

Se sacó una muestra del efluente del reactor, se
 295 analizó y los resultados obtenidos están indicados en la Ta-
 bla siguiente :

T A B L A I

	<u>Tiempo en corriente :</u>	<u>1/2 hora</u>	<u>1 1/2 hora</u>
	Producto, % en peso		
300	Propileno	0,1	0,1
	l-buteno	0,3	0,2
	t-2-buteno	8,4	8,1
	c-2-buteno	5,5	5,3
	Pentenos	65,0	66,8
305	Hexenos	20,7	19,5
	Transformación, %	35	33

Con fines de comparación se usó otro cilindro que
 conte-nía el mismo penteno-2 de tipo industrial, pero sin
 la adición de una fosfina hidrocarbonada para crear la co-
 rriente de alimentación del mismo aparato, usando el mismo
 310 catalizador en las mismas condiciones. El análisis del
 efluente fué el siguiente :

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

35173



T A B L A II

Tiempo en corriente:	1/2 hora	1 1/2 horas	-	2 1/2 h	1/2 h.
Producto, % en peso					
Propileno	t			t	t
l-buteno	0,1	-		0,1	0,1
t-2-buteno	0,6	0,3		4,9	5,7
c-2-buteno	0,4	0,2		30,3	3,8
Pentenos	98,0	99		80,2	77,5
Hexenos	0,9	?		11,5	12,9
Transformación	2	1		20	23,

325 Después de la toma de muestra a la 1 1/2 horas, se añadió tributilfosfina al cilindro de alimentación en una cantidad de aproximadamente 1% en peso, referido a la alimentación.

"t" significa "indicio".

330 Los datos anteriores muestran que, sin el tratamiento con fosfina, el penteno-2 alimentado experimenta una pequeñísima transformación. Cuando a este cilindro de alimentación se añadió tributilfosfina después de 1 1/2 horas de trabajo, la reacción catalítica mejoró y el penteno-2 fué transformado a una velocidad esencialmente elevada. La tri-
335 butilarsina, tributilestibina y tributilbismutina afectan análogamente la transformación del penteno-2.

340 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

345 La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por aquellas mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

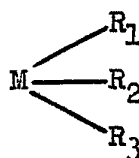
351735

NOTA:



350 Describa suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma 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:

355 1). Procedimiento para transformar cuando menos una olefina con 3 a 30 átomos de carbono por molécula en cuando menos otra olefina con un distinto número de átomos de carbono por molécula, partiendo del material inicial de reacción de olefina, en presencia de un catalizador activo para la dismutación de propileno en etileno y buteno, 360 caracterizado por ejecutarse la transformación en presencia de una pequeña cantidad de compuesto de la fórmula :



donde M es fósforo, arsénico, antimonio o bismuto, y R₁, R₂ y R₃ son radicales de alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo o aralquilo.

370 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la cantidad de dicho compuesto utilizada está comprendida entre 100 partes en peso por millón y 1% en peso de la olefina alimentada.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que R₁, R₂ y R₃ contienen



30 AÑOS

375

cada uno hasta 15 átomos de carbono y pueden ser idénticos o distintos.

380

4). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que dicho compuesto es tributilfosfina, trifenilfosfina, triciclopentilfosfina, trimetilfosfina, metiletilbutilfosfina, dixililfenilfosfina, tritolilfosfina, tri(2,6-di-n-butil-4-metilfenil)fosfina, tri-n-dodecilfosfina o una correspondiente arsina, estibina o bismutina.

385

5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el catalizador es óxido de tungsteno sobre soporte de sílice.

390

6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de transformarse una monocolefina alifática en una olefina con menos y en una olefina con más átomos de carbono por molécula que el material inicial.

7). Procedimiento según la reivindicación 6), caracterizado por transformarse 2-penteno en butenos y hexenos.

395

8). "PROCEDIMIENTO PARA TRANSFORMACIÓN DE HIDROCARBUROS DE OLEFINA". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 627.618 de fecha 3 de abril de 1.967.

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

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,

351735



que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 18 de Marzo de 1.968.

P. A.

Modesta Polo

F.P.