

353306



28 MAY

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 DE TRANSFORMACION CATALITICA DE OLEFINAS".  
Con prioridad de las Patentes norteamericanas núm.635.688 de 3 Mayo de 1967, núm.696.109 de 8 Enero de 1968 y núm. 717.025 de 28 de Marzo de 1968.

"="="="="="="="="="="

35330



La presente invención concierne a la transformación de hidrocarburos de olefinas y a un sistema de catalizador homogéneo para tal transformación. En un aspecto, la presente invención se refiere a la reacción de olefinas. En otro aspecto se refiere a la transformación de olefinas en otras olefinas de distintos pesos moleculares. En otro aspecto más, se refiere a un nuevo catalizador complejo homogéneo de varios componentes.

El término "reacción de olefinas", tal como aquí se usa, significa un procedimiento para la transformación catalítica, en presencia de un catalizador, de una alimentación que comprende uno o más compuestos etilénicamente sin saturar para obtener un producto resultante que contiene cuando menos un 10% en peso de compuestos del producto, compuestos que pueden ser considerados como resultantes de cuando menos una reacción primaria, como se define a continuación, o de la combinación de cuando menos una reacción primaria y cuando menos una reacción de isomerización de enlaces no saturados, y donde la suma de los compuestos contenidos en dicho producto resultante - constituido por hidrógeno, hidrocarburos saturados y compuestos que pueden ser considerados como obtenidos por isomerización primaria, pero no como formados por una o más de las reacciones anteriormente indicadas - comprende menos del 25% en peso del total de dicho producto resultante. Los componentes alimentados y los isómeros de enlace no saturados de los mismos no están incluidos en el producto resultante a los efectos de la determinación de los porcentajes anteriormente indicados.

En la reacción de olefinas como se define anteriormente, la reacción primaria es una reacción que puede ser considerada como comprendiendo la rotura de dos enlaces sin sa-

353306



35 turar existentes entre primeros y segundos átomos de carbono y entre terceros y cuartos átomos de carbono, respectivamente, y la formación de dos nuevos enlaces sin saturar. Dichos primeros y segundos átomos de carbono y dichos terceros y cuartos átomos de carbono pueden encontrarse en la misma molécula o en moléculas distintas.

La reacción de olefinas según la presente invención está ilustrada por las reacciones siguientes :

40 (1) La dismutación de un mono- o polieno acíclico con cuando menos 3 átomos de carbono en otros mono- o polienos acíclicos de número de átomos de carbono tanto superior como inferior; por ejemplo, la dismutación de propileno produce etileno y buteno; la dismutación de 1,5-hexadieno produce etileno y 1,5,9-decatrieno;

45 (2) La transformación de un mono- o polieno acíclico con 3 o más átomos de carbono y un mono- o polieno acíclico distinto con 3 o más átomos de carbono, para obtener olefinas acíclicas distintas; por ejemplo, la transformación de propileno y de isobutileno produce etileno e isopenteno;

50 (3) La transformación de etileno y de un mono- o polieno acíclico interno con 4 o más átomos de carbono, para producir otras olefinas de un número de átomos de carbono inferior al del mono- o polieno acíclico; por ejemplo, la transformación de etileno y de 4-metilpenteno-2 produce 3-metilbuteno-1 y propileno.

55 (4) La transformación de etileno o de un mono- o polieno acíclico con 3 o más átomos de carbono y un mono- o polieno acíclicos para obtener un polieno acíclico con un número de átomos de carbono superior al de cualquiera de los materiales iniciales; por ejemplo, la transformación de ciclo

60

353306



octeno y de 2-penteno produce 2,10-tridecadieno; la transformación de 1,5-ciclooctadieno y etileno produce 1,5,9-deca-trieno;

65 (5) La transformación de uno o más mono- o polie-nos cíclicos para obtener un polieno cíclico con un número de átomos de carbono superior al de cualquiera de los mate-riales iniciales; por ejemplo, la transformación de ciclopen-teno produce 1,6-ciclodecadieno y la reacción continuada  
70 puede producir materiales de más alto peso molecular;

(6) La transformación de un polieno acíclico con cuando menos 7 átomos de carbono y con cuando menos 5 átomos de carbono entre cada dos dobles enlaces, para producir mono- y polienos acíclicos y cíclicos de un número de átomos de car-  
75 bono inferior al de la alimentación; por ejemplo, la transfor-mación de 1,7-octadieno produce ciclohexeno y etileno; o

(7) La transformación de uno o más polienos acíclici-cos con cuando menos 3 átomos de carbono entre cada dos enla-ces para producir mono- y polienos acíclicos y cíclicos que  
80 tienen generalmente un número de átomos de carbono superior e inferior al del material inicial; por ejemplo, la transfor-mación de 1,4-pentadieno produce 1,4-ciclohexadieno y eti-leno.

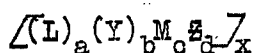
En estos últimos años, se han descubierto nuevos  
85 procedimientos catalíticos para la transformación de olefi-nas en otros productos olefínicos que comprenden productos de peso molecular tanto superior como inferior, por lo cual olefinas de un valor relativamente bajo son transformadas en olefinas de un valor superior. Tales transformaciones, hasta  
90 aquí, han sido ejecutadas empleando catalizadores heterogéneos que comprenden compuestos como los de molibdeno o tungsteno,

353306



que están generalmente asociados con materiales como la alu-  
mina o la sílice. Se ha comprobado ahora que estas transfor-  
maciones de olefinas pueden ser ejecutadas en estado esen-  
95 cialmente homogéneo usando, como catalizador, complejos de  
coordinación elegidos de rutenio, hierro, osmio, cobalto,  
rodio o iridio en combinación con adecuados adyuvantes cata-  
líticos, como los compuestos que contienen aluminio, para  
obtener productos de olefinas de mayor valor que comprenden  
100 productos sólidos, por ejemplo goma adecuada para la fabri-  
cación de cubiertas de neumáticos, revestimientos de alambre,  
calzados y otros productos industriales.

Según el procedimiento de la presente invención,  
olefinas cíclicas y acíclicas, preferiblemente olefinas no  
105 terciarias, y mezclas de las mismas, incluídas sus mezclas  
con etileno, son transformadas en otras olefinas con un sis-  
tema catalizador obtenido mezclando, en condiciones de forma-  
ción de catalizador, de componentes que comprenden :



110 donde M es un metal de los subgrupos del hierro o del cobal-  
to del Grupo VIII, y precisamente hierro, rutenio, osmio,  
cobalto, rodio e iridio. Cada # es halógeno o CN, SCN, OCN,  
SnCl<sub>3</sub> o un radical de ácido orgánico con hasta aprox. 30 áto-  
mos de carbono; cada (Y) es NO o un radical (CHR<sup>4</sup>-CR<sup>4</sup>-CH<sub>2</sub>-);  
115 cada (L) es un ligando representado por R<sub>3</sub>Q, R<sub>2</sub>Q-QR<sub>2</sub>, RNR<sub>2</sub><sup>1</sup>,  
CO, R<sub>2</sub>N-R<sup>2</sup>-NR<sub>2</sub>, piridinas sin sustituir o sustituidas en R<sup>5</sup>,  
2,2'-bipiridinas sin sustituir o sustituidas en R<sup>5</sup>, radica-  
les de -ciclopentadienilo sin sustituir o sustituidos en  
R, R<sup>3</sup>S, R-S-R, R<sup>5</sup>(CN)<sub>y</sub>, R<sup>5</sup>(COO-)<sub>y</sub>, 1,5-ciclooctadieno, dici-  
120 clipentadieno o norbornadieno; a es 0-6, b es 1-2, y es 1-2,

353306



pero cuando  $y$  es 2,  $R^5$  del  $R^5(CN)_y$  y  $R^5(COO)_y$  es un radical divalente y como se ha definido por lo demás;  $a$  es 1-3,  $d$  es 0-6,  $x$  es un número indicador del estado polímero del complejo, y donde el número de grupos (L), (Y) y Z presentes en el complejo no es superior al número requerido para que el metal obtenga la configuración electrónica en capa cerrada del gas inerte de número atómico superior siguiente; cuando M es Ru u Os,  $b$  es 0-2; cuando M es Fe, (Y) es NO y  $b$  es 2; R es un radical de hidrocarburo aromático o alifático saturado, incluidos los radicales alcoxi y halo-sustituídos con hasta 20 átomos de carbono;  $R^1$  es hidrógeno o R;  $R^2$  es un radical R divalente;  $R^3$  es un radical divalente de hidrocarburo alifático saturado o etilénicamente sin saturar con 4-10 átomos de carbono;  $R^4$  es hidrógeno o un radical de metilo;  $R^5$  es un radical aromático, alifático saturado o alifático etilénicamente sin saturar con hasta 30 átomos de carbono, y Q es fósforo, arsénico o antimonio; con

125

130

135

(b) un adyuvante catalítico que contiene aluminio elegido entre

140

(1)  $R_eALX_f$ ,

(2) una mezcla de compuestos de (1),

(3) una mezcla de uno o más compuestos de  $R_eALX_b$  o  $ALX_3$  con uno o más compuestos de la fórmula  $R^1M^1X^1$  o

145

(4) un compuesto  $ALX_3$  donde cada R es un radical de hidrocarburo aromático o alifático saturado con hasta 20 átomos de carbono, incluidos sus derivados alcoxi y halo, y preferiblemente un radical de alquilo con hasta 10 átomos de carbono; cada  $R^1$  es hidrógeno o R; cada X es un halógeno; cada  $M^1$  es un metal del Grupo IA, IIA, IIB o IIIB;  $e$  es 1, 2

150

35330



o 3, f es 0, 1 o 2, la suma de e y f es 3; g es 1, 2 o 3, h es 0, 1 o 2, siendo la suma de g y h igual a la valencia de  $M^1$ ; cuando el adyuvante es (1) y se transforman olefinas acíclicas, f es preferiblemente 1 o 2.

155

Los elementos a que se hace aquí referencia son los de la Tabla Periódica de Elementos que aparece en el "Hand book of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Company, 45ª Edición (1964).

160

Algunos ejemplos específicos de compuestos de  $R_e AlX_f$  y  $AlX_3$  son : el sesquicloruro de metilaluminio, dicloruro de metilaluminio, fluoruro de dimetilaluminio, dicloruro de etilaluminio, tricloruro de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de di(3-etoxipropil)aluminio, tribromuro de aluminio, bromuro de di(metoximetil)aluminio, bromuro de di-(2-etilhexil)aluminio, dicloruro de fenilaluminio, diyoduro de bencilaluminio, cloruro de di(4,4,4-trifluorobutil)aluminio, bromuro de dieicosilaluminio, y similares, y sus mezclas.

165

170

Algunos ejemplos específicos de compuestos de  $R_g^l M_h^l X$  son los siguientes : fenillitio, potasio t-butílico, sodio metílico, rubidio bencílico, hidruro de litio, cesio antrílico, hidruro de litio-aluminio, berilio etílico, boro hidruro de litio, cloruro de cadmio metílico, cinc dietílico, mercurio dicitclohexílico, trietilaluminio, dibromuro de metilgalio, trietilindio, cloruro de di(12-clorododecil)aluminio, difluoruro de n-butil-boro, yoduro de cinc hexílico, talio trisopropílico, calcio dimetílico, estroncio dimetílico, bario dietílico, y similares, y mezclas de los mismos.

175

180

Los componentes (b) preferidos del sistema de ca-

353306



talizador son adyuvantes elegidos en (1) o (2).

Los componentes (a) de complejo de metal del Grupo VIII del sistema de catalizador pueden ser obtenidos mezclando, en condiciones de formación de complejo, un compuesto de un metal adecuado perteneciente a los subgrupos del hierro o del cobalto del Grupo VIII, como un haluro, carbonilo, haluro de carbonilo o sal de un ácido inorgánico u orgánico, preferiblemente un haluro, con uno o más agentes complejantes representados por compuestos que contienen NO, NOX, radical de  $(CHR^4=CR^4-CH_2)$ ,  $R_3Q$ ,  $R_2Q-QR_2$ ,  $RNR^1$ ,  $R_2N-R^2-NR_2$ , CO, piridinas sin sustituir o sustituidas en  $R^5$ , 2,2'-bipiridinas sin sustituir o sustituidas en  $R^5$ , compuestos que contienen radicales de ciclopentadienilo sin sustituir o sustituidos en R, compuestos que contienen radicales de  $R^3S$ , R-S-R,  $R^5(CN)_y$ ,  $R^5(COO)_y$ , 1,5-ciclooctadieno, dicitclopentadieno, o norbornadieno, donde X es un halógeno y R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , p, y y Q son como se han definido anteriormente, y donde cuando menos uno de los compuestos que contienen radical de NO, NOX o  $(CHR^4=CR^4-CH_2)$  están en la mezcla cuando se emplean compuestos de cobalto, de rodio o de iridio, y donde cuando menos uno de NO o de NOX está en la mezcla cuando se emplean compuestos de hierro.

Frecuentemente, los componentes (a) del complejo metálico preferido son los que contienen átomos de halógeno. Por consiguiente, es frecuentemente deseable usar haluros de nitrosilos con preferencia a NO cuando se forma el complejo metálico indicado anteriormente. Los haluros de nitrosilo, sin embargo, pueden ser usados, de desearse así, aunque el compuesto inicial del Grupo VIII sea un haluro.

Algunos ejemplos de compuestos iniciales adecuados

353306



del Grupo VIII son  $FeCl_3$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $Fe(CO)_5Cl_2$ ,  $Fe(CO)_2I_2$ ,  
 $Fe_2(CO)_9$ ,  $FeBr_3$ ,  $FeF_3$ ,  $Fe_2(oxalato)_3$ ,  $Fe(CNS)_3$ ,  $Fe(acetato)_2$ ,  
 $FeBr_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $Fe_2Fe(CN)_6$ ,  $RuCl_2$ ,  $RuCl_3$ ,  $RuCl_4$ ,  $Ru(CO)_2I_2$ ,  
 $Ru(CO)Br$ ,  $OsCl_2$ ,  $OsCl_3$ ,  $OsCl_4$ ,  $Os(CO)_4Cl_2$ ,  $Os(CO)_3Br_2$ ,  $Os(CO)_2I_2$ ,  
215  $\angle Co(CO)_4 \angle_2$ ,  $CoBr_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $Co(CN)_2$ ,  $CoF_2$ ,  $CoI_2$ ,  $\angle Co(CO)_4 \angle_2$ ,  
 $\angle Co(CO)_3 \angle_4$ ,  $Co(CO)I_2$ ,  $RhCl_3$ ,  $\angle Rh(CO)_4 \angle_2$ ,  $\angle Rh_3(CO)_8 \angle_2$ ,  
 $\angle Rh(CO)_2 \angle_2$ ,  $IrBr_3$ ,  $IrCl_3$ ,  $IrCl_4$ ,  $\angle Ir(CO)_4 \angle_2$ ,  $\angle Ir(CO)_3 \angle_4$ ,  
 $Ir(CO)_3Br$ ,  $Ir(CO)_2Cl_2$ , y similares, y sus mezclas.

Algunos ejemplos de agentes complejantes adecuados  
220 son : la tri-n-butilfosfina; tri-n-decilfosfina; tri-n-eico-  
silfosfina; metil-dian-n-octilfosfina; triciclohexilfosfina;  
trifenilfosfina; tribencilfosfina; trietilarsina; trisopro-  
pilarsina; tri-n-pentadecilararsina; dietil-n-tridecilararsina;  
225 triciclopentilararsina; tri-n-pentadecilararsina; dietil-n-tride-  
cilararsina; triciclopentilararsina; tri(4-ciclohexilbutil)arsina;  
dietilfenilararsina; tri(3,6-difeniloctil)arsina; tri-t-butiles-  
tibina; tri-n-nonilestibina; tri(6,8-di-n-butildecil)estibina;  
tri(3,5-dimetilciclohexil)estibina; metildiciclohexilestibina;  
tri(2,4,6-trietilfenil)estibina; metildi(4-dodecilfenil)esti-  
230 bina; cloruro de nitrosilo; bromuro de nitrosilo; óxido nítri-  
co, tetrametildifosfina; tetrabutildiarsina, tetradecildifos-  
fina, tetrafenildiéstibina, tetrabencildifosfina, tetraciclo-  
pentildifosfina, tetraetildiarsina, ácido acético, ácido  
propiónico, ácido butanoico, ácido 2-metilpropiónico, ácido  
235 pentanoico, ácido octanoico, ácido oxálico, ácido benzoico,  
ácido fenilacético, ácido malónico, acetonitrilo, etilendini-  
trilo, butironitrilo, 1,2-ciclohexilendinitrilo, ciclopentadi-  
dienilida sócida, metilciclopentadienilidina potásica, bromu-  
ro de aliló, cloruro de metalilo, bromuro de crotilo, estaño

353306



240 tetraalílico, estaño tetrametalílico, etilamina, trimetilamina, trifenilamina, dibutilamina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N'-dibenciletildiamina, 1,5-ciclooctadieno, dicitoclopentadieno, norbornadieno, y similares, y sus mezclas.

Algunos ejemplos de componentes (a) adecuados del

245 complejo de metal del grupo VIII son : (metildifenilarsina)<sub>4</sub>RuCl<sub>2</sub>, (trifenilfosfina)<sub>3</sub>CoRuCl<sub>2</sub>, (tributilfosfina)<sub>2</sub>-(CO)RuBr<sub>3</sub> (ciclopentadienilo)(CO)<sub>2</sub>RuBr, (dietilfenilarsina)<sub>3</sub>(CO)RuCl<sub>2</sub>, (trifenilfosfina)<sub>2</sub>(CO)RuBr<sub>3</sub>, (trifenilfosfina)<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>, (trifenilfosfina)<sub>3</sub>OsBr<sub>3</sub>, (Trifenilestibina)<sub>3</sub>OsBr<sub>3</sub>,  
 250 (trifenilestibina)<sub>4</sub>OsBr<sub>2</sub>, IrCl<sub>3</sub> tratado con trifenilfosfina tratada con NO, IrCl<sub>3</sub> tratado con CO tratado con NO, OsBr<sub>4</sub> (trifenilarsina)<sub>2</sub>-, (dietilfenilfosfina)<sub>3</sub> OsCl<sub>3</sub>,  $\left[ \text{(NO)}_2\text{FeBr} \right]_2$ ,  $\left[ \text{(NO)}_2\text{FeCl} \right]_2$ , (trifenilfosfina)Fe(NO)<sub>2</sub>Cl, Ru(NO)I<sub>2</sub>, (piridina)<sub>2</sub>RuI<sub>2</sub>, (tributilarsina)<sub>2</sub>Ru(NO)Cl<sub>3</sub>, (piridina)<sub>2</sub>Ru(NO)Br<sub>3</sub>, (CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>Os, RuCl<sub>3</sub> tratado con NO, RuCl<sub>3</sub> tratado con trifenilfosfina tratado con NO, (NO)<sub>2</sub>RhCl, (trifenilfosfina)<sub>3</sub>Ir(NO), (NO)<sub>2</sub>CoBr, (trifenilfosfina)<sub>2</sub>Ir(NO)<sub>2</sub>, (NO)<sub>2</sub>IrI,  $\left[ \pi\text{-alil} \right]_2\text{RhCl}_2$ , (NO)<sub>2</sub>CoI, ( $\pi$ -metaalilo)(trifenilfosfina)RhBr, ( $\pi$ -crotil)(tributilfosfina)CoCl, ( $\pi$ -alil)(trifenilfosfina)<sub>2</sub>RhCl, ( $\pi$ -alil)(trifenilfosfina)<sub>2</sub>Rh(CO)Cl, ( $\pi$ -crotil)(trifenilfosfina)<sub>2</sub>RhCl, ( $\pi$ -metaalil)<sub>2</sub>RhCl, ( $\pi$ -alil)<sub>2</sub>(piridina)RhCl, ( $\pi$ -alil)<sub>2</sub>(ciclopentadienil)Rh, ( $\pi$ -alil)(ciclopentadienil)RhCl, ( $\pi$ -alil)<sub>3</sub>Rh, ( $\pi$ -metaalil)(2,2'-bipiridina)RhCl<sub>2</sub>, ( $\pi$ -crotil)(ciclopentadienil)RhCl, ( $\pi$ -metaalil)(piridina)<sub>2</sub>RhCl<sub>2</sub>, ( $\pi$ -alil)(1,5-COD)Rh,  
 255 (trifenilfosfina)<sub>3</sub>RhCl tratado con NOCl, (trifenilfosfina)<sub>3</sub>RhCl tratado con NO, RhCl tratado con trifenilfosfina tratada con NO, (trifenilfosfina)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>, (4-vinilpiridina)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>, RuCl<sub>3</sub>, tratado con CO tratado con NO, RuCl<sub>3</sub> tratado con trife

353306



270 nilfosfina tratado con CO, ( $\pi$ -alil)(ciclopentadienil)IrBr,  
y similares, y sus mezclas.

La fórmula  $[L]_a(Y)_bM_cZ_d$  es usada aquí para  
identificar el producto obtenido mezclando, en condiciones  
de formación de catalizador, el compuesto metálico con uno  
o más materiales formadores de ligando, tanto que los compo-  
275 nentes estén presentes como que no lo estén en el complejo  
como se indica en la fórmula.

Cuando el componente (a) del sistema de cataliza-  
dor es el producto obtenido combinando un compuesto adecua-  
do de metal del Grupo VIII con uno o más adecuados materia-  
280 les formadores de ligando, estos materiales son simplemente  
combinados en condiciones de tiempo y de temperatura que  
permiten la formación del complejo. En general, deberán evi-  
tarse las temperaturas excesivamente elevadas, a las cuales  
los reactivos tienden a descomponerse, así como las tempera-  
285 turas excesivamente bajas, a las cuales los reactivos tien-  
den a cristalizarse o a perder de otro modo su reactividad.  
La proporción molar entre la sal de metal de transición y el  
formador de ligando elegido puede estar comprendida entre  
aproximadamente 0,1 : 1 y aproximadamente 10 : 1, y preferi-  
290 blemente entre aproximadamente 0,5 : 1 y aproximadamente  
2 : 1. Los productos son obtenidos combinando estos ingre-  
dientes a una temperatura comprendida preferiblemente entre  
aproximadamente 0 y aproximadamente 130° C., y mejor todavía  
entre 20 y aproximadamente 60° C., durante un tiempo compren-  
295 dido entre algunos segundos hasta aproximadamente 24 horas,  
preferiblemente en presencia de un diluyente en el cual los  
componentes de la mezcla son cuando menos parcialmente solu-

353306



bles. Todo diluyente conveniente - como por ejemplo tetracloro  
ruro de carbono, cloruro de metileno, xileno, ciclohexano,  
300 isooctano, benceno, clorobenceno, y similares - pueda ser  
usado para este fin. Puede emplearse cualquier orden de adi-  
vión. Tal producto no necesita ser aislado, sino que la mez-  
cla puede ser usada directamente en la formación del sistema  
de catalizador. En general, el componente (a) del sistema de  
305 catalizador es preparado por completo antes de establecer el  
contacto con el componente (b) o adyuvante.

La proporción molar entre el componente (b) y el  
componente (a), para formar el sistema de catalizador de la  
presente invención, está comprendida generalmente entre apro-  
ximadamente 0,1 : 1 y 20 : 1, y preferiblemente entre aproxi-  
madamente 4 : 1 y aproximadamente 10 : 1.  
310

El catalizador es preparado simplemente combinando  
el componente (a) y el componente (b) en condiciones de tiem-  
po y de temperatura que permiten la formación de la mezcla  
315 catalíticamente activa, evitando las temperaturas excesiva-  
mente elevadas, a las cuales algunos de los reactivos tienden  
a descomponerse, o las temperaturas excesivamente bajas, a  
las cuales algunos de los reactivos tienden a cristalizarse  
o a perder de otro modo su actividad. Esta combinación se  
320 verifica muy fácilmente y, en general, los componentes pue-  
den ser mezclados a toda temperatura conveniente, preferible-  
mente en el campo comprendido entre -80 y aproximadamente  
100° C., durante algunos segundos o algunas horas, en pre-  
sencia de un diluyente en el cual ambos componentes son cuan-  
do menos parcialmente solubles. Para este fin, puede ser em-  
325 pleado cualquier diluyente conveniente, como por ejemplo ben-  
ceno, ciclohexano, tolueno, clorobenceno, cloruro de metileno,



330 cloruro de etileno, y similares. Generalmente, se prefieren  
los diluyentes halogenados. La mezcla de los dos componentes  
de catalizador es ejecutada en ausencia esencial de aire o  
humedad, y generalmente en una atmósfera inerte. Una vez que  
se ha formado la mezcla de reacción catalítica, la misma no  
necesita ser aislada, sino que puede ser añadida directamen-  
te a la zona de reacción de olefina en forma de dispersión  
335 en su disolvente de preparación. Si así se desea, los compo-  
nentes de catalizador pueden ser añadidos separadamente, en  
un orden cualquiera, a la zona de reacción, en presencia o  
en ausencia de la olefina alimentada.

340 Las olefinas aplicables para el uso en el proce-  
dimiento de la invención, son olefinas no terciarias, no  
conjugadas, incluidos los mono- y polienos acíclicos con  
cuando menos 3 átomos de carbono por molécula, incluidos  
los derivados cicloalquílicos, cicloalquénílicos y arílicos  
de los mismos; mono- y polienos cíclicos con cuando menos  
345 4 átomos de carbono por molécula, incluidos sus derivados  
alquílicos y arílicos; mezclas de las olefinas anteriores,  
y mezclas de etileno y de las olefinas anteriores. Muchas  
reacciones útiles son realizadas con las olefinas acíclicas  
que tienen 3-30 átomos de carbono por molécula y con las  
350 olefinas cíclicas con 4-30 átomos de carbono por molécula.  
Las olefinas no terciarias son las olefinas en las que cada  
átomo de carbono, unido a otros átomos de carbono mediante  
un doble enlace, está unido también a cuando menos un átomo  
de hidrógeno.

355 Algunos ejemplos específicos de olefinas acíclicas  
adecuadas para reacciones de la presente invención comprenden  
el propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno,

353306



360 1-hexeno, 1,4-hexadieno, 2-hepteno, 1-octeno, 2,5-octadieno,  
2-noneno, 1-dodeceno, 2-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-fenilbu  
teno-2, 4-octeno, 3-eicoseno, 3-hexeno, 1,4-pentadieno,  
1,4,7-dodecatrieno, 2-metil-4-octeno, 4-vinilciclohexeno,  
1,7-octadieno, 1,5-eicosadieno, 2-triaconteno, 2,6-dodecadie  
no, 1,4,7,10,13-octadecapentaeno, 8-ciclopentil-4,5-dimetil-1-  
deceno, 6,6-dimetil-1,4-octadieno, 3-hepteno, y similares,  
365 y sus mezclas.

370 Algunos ejemplos específicos de olefinas cíclicas  
adecuadas para las reacciones de la presente invención son  
el ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohepteno, cicloocteno,  
5-n-propilcicloocteno, ciclodeceno, ciclododeceno, 3,3,5,5-te  
trametilciclononeno, 3,4,5,6,7-pentaetilciclodeceno, 1,5-ci  
clooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, 1,4,7,10-ciclododeca  
tetraeno, 6-metil-6-etilciclooctadieno-1,4, y similares, y  
sus mezclas.

375 Las personas expertas en la materia, comprenderán  
que no todos los materiales olefínicos serán transformados  
por la presente invención con igual eficacia. Las reacciones  
descritas en la presente invención con reacciones limitadas  
por equilibrio y que, impidiendo la remoción selectiva de  
uno o más productos de la zona de reacción, el grado de trans  
380 formación dependerá de la termodinámica del sistema específi  
co adoptado. Así, la transformación de materiales olefínicos  
para obtener productos específicos pueden ser favorecida ter  
modinamicamente, mientras que la reacción inversa es muy len  
ta e ineficaz. Por ejemplo, 1,7-octatrieno es transformado  
385 en productos de equilibrio favorecido, como ciclohexeno y  
etileno. La reacción inversa de etileno y de ciclohexeno re  
sulta, de manera correspondiente, muy insuficiente. Otros

353306



390 factores bien conocidos, como el impedimento estérico en las moléculas voluminosas, afecta de manera significativa y a veces drástica las velocidades de reacción de algunas olefinas, tanto que se requieren tiempos de reacción extremadamente largos.

395 La reacción de monoolefinas simétricas consigo mismas, para obtener distintos productos olefínicos, procederá a veces muy lentamente, requiriendo alguna migración de doble enlace antes de avanzar a una velocidad importante. Por la misma razón, la transformación de una mezcla de etileno y de una 1-olefina, por ejemplo, puede ser más difícil que la transformación de etileno con una olefina interna, requiriéndose también en este caso alguna isomerización de doble enlace.

400

405 También se ha comprobado que la ramificación retrasa la reactividad de la olefina en proporción a su proximidad al doble enlace que reacciona. Análogamente, la presencia de sustituyentes polares inertes en el compuesto olefínico resulta tolerable sólo si se encuentra a alguna distancia del doble enlace.

410 Por tanto, la presente invención tiende en primer lugar a la transformación de aquellas olefinas o combinación de olefinas capaces de experimentar la reacción de olefina en un grado importante cuando son puestas en contacto con el catalizador de la presente invención en condiciones de reacción adecuadas para realizar la reacción de olefina.

415 Los compuestos de alimentación olefínica preferidos en la actualidad son los comprendidos en las clases siguientes :

(1) Monoolefinas acíclicas, incluidas las que lle-

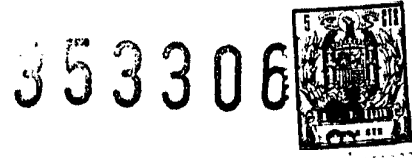


van sustituyentes arílicos, cicloalquílicos y cicloalqueni-  
licos, con 3-20 átomos de carbono por molécula, sin ramifi-  
cación alguna más próxima que aproximadamente la posición <sup>28</sup>  
3 y sin átomos de carbono cuaternario ni sustitución aromá-  
tica más próxima al doble enlace que la posición 4, y mez-  
clas de tales monoolefinas acíclicas sin sustituir. Algunos  
ejemplos de éstas son : el propileno, penteno-1, penteno-2,  
425 buteno-1, buteno-2, 3-metilbuteno-1, hexeno-2, octeno-4, no-  
neno-2, 4-metilpenteno-1, deceno-3, 8-etildeceno-2, dodeceno-4,  
vinilciclohexano, 4-vinilciclohexeno, eicoseno-1, y simila-  
res.

(2) Una mezcla de etileno y de una o más monoole-  
finas acíclicas internas sin sustituir de (1). Algunos ejem-  
plos de tales mezclas son : el etileno y buteno-2, etileno y  
430 penteno-2, etileno y hexeno-3, etileno y hepteno-3, etileno  
y 4-metilpenteno-2, etileno y octeno-4, etileno y dodeceno-4  
y similares.

(3) Polienos acíclicos no conjugados con 5 - 20 áto-  
mos de carbono aproximadamente por molécula, con 2 - 4 dobles  
enlaces aproximadamente por molécula y con cuando menos un  
doble enlace sin ramificación más próxima a dicho doble en-  
lace que la posición 3, y sin átomo de carbono cuaternario  
440 más próximo a dicho doble enlace que la posición 4, o mez-  
clas de dichos polienos. Algunos ejemplos son : el 1,4-penta-  
dieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 2,6-decadieno, 1,5,9-do-  
decatrieno, 4-metilheptadieno-1,5, 1,7-octadieno, 1,6-octa-  
dieno, y similares.

(4) Una mezcla de etileno y uno o más polienos  
acíclicos de (3) que contienen cuando menos un doble enlace  
interior. Algunos ejemplos son : etileno y 1,6-octadieno,  
445 etileno y 1,5-decadieno, y similares.



(5) Ciclopenteno.

450 (6) Monoclefinas monocíclicas y bicíclicas con  
7 a 12 átomos de carbono en el anillo, incluidas las susti-  
tuídas con hasta 3 grupos alquílicos con hasta 5 átomos de  
carbono aproximadamente, sin ramificación alguna más próxima  
que la posición 3 y sin átomos de carbono cuaternario más  
455 próximo a dicho doble enlace que la posición 4, y mezclas de  
tales olefinas, incluidas las mezclas con ciclopenteno. Al-  
gunos ejemplos son : ciclohepteno, cicloocteno, 4-metilciclo  
octeno, 3-metil-5-etilciclododeceno, ciclounoneno, ciclododeceno,  
norborneno, y similares.

460 (7) Una mezcla de una o más de las olefinas monocí-  
clicas de (6) con etileno o con una o más monoclefinas ací-  
clicas sin sustituir de (1). Algunos ejemplos de éstas son :  
el etileno y ciclopenteno, etileno y cicloocteno, propileno  
y ciclodeceno, penteno-2 y cicloocteno, etileno y ciclode-  
465 ceno, y similares.

(8) Polienos monocíclicos y bicíclicos no conjuga-  
dos con 5 a 12 átomos de carbono aproximadamente en el ani-  
llo, incluidos los sustituidos con hasta 3 grupos alquílicos  
con hasta 5 átomos aproximadamente de carbono cada uno, con  
470 cuando menos un doble enlace sin ramificación más próxima  
que la posición 3 y sin átomo de carbono cuaternario más  
próximo a dicho doble enlace que la posición 4, y mezclas  
de los mismos. Algunos ejemplos de ellos son : el 1,5-ciclo  
octadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, 1,4-cicloheptadieno,  
475 norbornadieno y similares.

(9) Una mezcla de uno o más polienos monocíclicos  
de (8) con una o más 1-olefinas acíclicas con 2 a 10 átomos  
aproximadamente de carbono, sin ramificación más próxima que



480 la posición 3 y sin átomos de carbono cuaternario más próximos al doble enlace que la posición 4. Algunos ejemplos de ellos son : 1,5-ciclooctadieno y etileno, 1,5,9-ciclododecatrieno y etileno, 1,5,9-ciclododecatrieno y penteno-1, y similares.

485 (10) Compuestos olefínicos sustituidos en el Grupo polar, de las clases (1) a (9), que contienen de aproximadamente 5 a 20 átomos aproximadamente de carbono por molécula, en los cuales el grupo polar, como por ejemplo un átomo de halógeno, está bastante alejado del doble enlace activo (generalmente no más próximo al doble enlace que la posición 5) para no interferir en la reacción, y mezclas con miembros no sustituidos de la clase (1). Algunos ejemplos son : 5-cloropenteno-1, una mezcla de penteno-2 y 5-cloropenteno-1, y similares.

495 Según el procedimiento de la invención, las olefinas o mezclas de olefinas para transformar son puestas en contacto con el sistema de catalizador a toda temperatura conveniente, evitando las temperaturas excesivamente elevadas a las cuales algunos de los reactivos tienden a descomponerse, o las temperaturas excesivamente bajas a las cuales algunos de los reactivos tienden a cristalizarse o a perder de otro modo su actividad. El procedimiento es a menudo ejecutado a una temperatura comprendida preferiblemente entre 500 aproximadamente -30 y aproximadamente 150° C., y mejor todavía entre 0 y aproximadamente 75° C., a cualquier presión conveniente suficiente para mantener una fase líquida. La transformación puede ser ejecutada en presencia de cualquier diluyente, como por ejemplo el usado para la preparación del catalizador, si así se desea. Los diluyentes no son de esen-

353306



510 cial importancia, pero generalmente se prefieren, pudiéndose  
incluir los alifáticos saturados y aromáticos, como el ciclo  
hexano, xileno, isooctano y similares, y sus derivados halo  
genados. El tiempo de contacto dependerá del grado deseado de  
transformación y de los catalizadores y olefinas utilizados,  
pero, generalmente, estará comprendido entre aproximadamente  
515 0,1 minuto y 24 horas, y preferiblemente entre 5 y 120 minu-  
tos. La proporción entre la composición de catalizador y la  
alimentación de olefina a la zona de reacción estará compren  
dida generalmente entre aproximadamente 0,001 - 100 milimoles  
del metal del Grupo VIII por cada mol de olefina en la zona  
520 de reacción.

Para la transformación de las olefinas puede ser  
empleada cualquier técnica clásica de contacto, pudiéndose  
trabajar por tandas o de manera continua. Después del periodo  
de reacción, los productos pueden ser separados y/o aislados  
525 por medios clásicos, como por ejemplo por fraccionamiento,  
cristalización, adsorción, y similares. El material alimen-  
tado sin transformar o los productos que no caigan dentro  
del campo deseado de pesor molecular pueden ser reciclados  
a la zona de transformación. Si así se desea, el catalizador  
530 puede ser destruído mediante tratamiento con una suficiente  
cantidad de agua o de alcohol antes de la separación de los  
productos, para inactivar el catalizador. De otro modo, des-  
pués de la separación de los productos, el catalizador puede  
ser reciclado a la zona de reacción. La separación de los  
535 productos puede ser efectuada por destilación, cristaliza-  
ción, evaporación, y similares.

E J E M P L O I

Dismutación de penteno-1 con (trifenilfosfina)<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>/sesquicloruro de metilaluminio.

540 Se cargó una cantidad de 0,2 g. de (trifenilfosfina)<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub> en una botella de presión de 200 cm<sup>3</sup> bajo una atmósfera de nitrógeno, juntamente con 10 ml de clorobenceno, obteniendo una solución de color amarillo-anaranjado. Se trató la solución con 1,5 cm<sup>3</sup> de sesquicloruro de metilaluminio a una temperatura de baño de hielo para obtener una solución de color rojo-anaranjado. Se añadió una cantidad de 5 ml de penteno-1, se quitó el reactor del baño de hielo y se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente.

550 El análisis de la mezcla de la reacción reveló la presencia de propileno, buteno, pentenos, hexenos, heptenos y octenos, con una transformación del 6% aproximadamente.

E J E M P L O II

Dismutación de penteno-1 con RuCl<sub>3</sub> tratado con NO/sesquicloruro de metilaluminio.

555 Se trató una cantidad de 0,4 g. de hidratos de tricloruro de rutenio (38,4% de Ru) con 70 cm<sup>3</sup> de etanol y se filtró la solución de color pardo oscuro obtenida; se agitó el filtrado en una atmósfera de óxido nítrico a 2,4 atmósferas absolutas durante 4 horas a 75° C. La solución se puso de un color rojo claro. Se diluyó la solución con 25 cm<sup>3</sup> aproximadamente de heptano y se eliminaron lentamente los volátiles en vacío, quedando un aceite de color rojo oscuro.



Se trató el aceite con aproximadamente 23 cm<sup>3</sup> de clorobenceno, obteniendo una solución de color rojo-púrpura.

565 Se decantó la solución anterior en una botella seca de presión de 200 cm<sup>3</sup> bajo nitrógeno y se añadieron 5 cm<sup>3</sup> de penteno-1. Luego se enfrió la mezcla en un baño de hielo y se trató con 3 cm<sup>3</sup> de una solución 0,5-molar de sesquicloruro de metilaluminio en clorobenceno. Se quitó la mezcla del baño  
570 de hielo, se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente y se hidrolizó mediante adición de agua. El análisis de la fase orgánica de la mezcla de reacción reveló la presencia de etileno, propileno, butenos, pentenos, isomerizados, hexenos, heptenos, octenos, nonenos y decenos. La transformación  
575 del penteno-1 en otros productos olefínicos fué del 5-6% aproximadamente.

E J E M P L O III

Dismutación de penteno-1 con RuCl<sub>3</sub> tratado con NO y con trifenilfosfina/sesquicloruro de metilaluminio.

580 De manera análoga a la del Ejemplo II, se agitaron 0,4 g. de hidrato de tricloruro de rutenio y 30 cm<sup>3</sup> de etanol en una atmósfera de NO, a 2,4 atmósferas absolutas, durante 2,5 horas a 75° C. La mezcla caliente de reacción fué filtrada entonces en un matraz que contenía 0,8 g. de trifenilfosfina  
585 fina y se trató la mezcla resultante a 70° C. durante unos 15 minutos. Se dejó reposar un día la mezcla a temperatura ambiente, precipitando un sólido en dicho tiempo. Se eliminó por filtración el sólido, se lavó con etanol y éter y se secó en vacío, obteniendo un compuesto de color amarillo pálido  
590 verdoso que fundía a 218-224° C.

353306



MAY 1969

Se examinó una cantidad de 0,2 g. del compuesto  
 de rutenio preparado de la manera anterior para comprobar  
 la dismutación de penteno-1, de una manera esencialmente  
 idéntica a la del Ejemplo II, en un sistema que contenía  
 595 también 10 cm<sup>3</sup> de clorobenceno, 3 cm<sup>3</sup> de la solución de ses-  
 quicloruro de metilaluminio, y 4 cm<sup>3</sup> de penteno-1. Después  
 de unas 18 horas a temperatura ambiente, el análisis de la  
 mezcla de reacción reveló la presencia de etileno, propile-  
 no, butenos, pentenos, isomerizados, hexenos, heptenos y  
 600 octenos. La transformación de penteno-1 fué del 10% aproxi-  
 madamente.

E J E M P L O IV

Dismutación de penteno-1 con (NO)<sub>2</sub>RhCl<sub>3</sub>/sesquicloruro de me-  
 tilaluminio.

605 Se mezcló a temperatura ambiente, en un recipiente  
 de presión seco de 200 cm<sup>3</sup>, bajo atmósfera de nitrógeno, una  
 cantidad de 0,1 g. de (NO)<sub>2</sub>RhCl<sub>3</sub>, 10 cm<sup>3</sup> de clorobenceno y 0,2  
 cm<sup>3</sup> de sesquicloruro de metilaluminio. El complejo de rodio,  
 de color pardo oscuro, se disolvió produciendo una solución  
 610 de color pardo oscuro. Luego se colocó el recipiente en un  
 baño de hielo y se añadieron 7,0 cm<sup>3</sup> de penteno-1. Se quitó  
 el recipiente de la reacción del baño de hielo y se agitó la  
 solución durante 1 hora a temperatura ambiente. Se observó  
 desarrollo de gas y la solución se puso progresivamente de  
 615 un color más claro. El análisis de la mezcla de reacción re-  
 veló la presencia de butenos, pentenos sin reaccionar, hexe-  
 nos, heptenos y octenos. La transformación de pentenos fué  
 del 50-60% en peso aproximadamente.

353306



E J E M P L O V

620 Dismutación de penteno-1 con RhCl<sub>3</sub> tratado con NO y trifeni-  
fosfina.

11/11/1969

625 Se calentaron a 75° C., durante 2,5 horas, bajo una presión de óxido nítrico de 2,4 atmósferas absolutas 0,4 g. de RhCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O y 30 cm<sup>3</sup> de etanol. Se filtró la mezcla caliente de reacción y se trató el filtrado con 0,8 g. de trifenilfosfina durante 15 minutos a 70° C. Esta mezcla de reacción, al reposar, produjo un precipitado de color rojizo-pardo. El precipitado tenía un punto de fusión de 233-236° C.

630 Después de secada, se puso una cantidad de 0,2 gramos del sólido anterior en un recipiente de presión de 200 cm<sup>3</sup> bajo atmósfera de nitrógeno, juntamente con 10 cm<sup>3</sup> de clorobenceno. Se enfrió la mezcla a 0° C. y se trató con 1,5 milimoles de sesquicloruro de metilaluminio y 4 cm<sup>3</sup> de penteno-1. Se quitó el reactor del baño de hielo y se dejó reposar durante la noche.

640 Se hidrolizó la mezcla de reacción y se analizó la fase orgánica por cromatografía de gas-líquido, comprobándose la presencia de etileno, propileno, buteno, pentenos, isomerizados, hexenos, heptenos y octenos. Un 5% aproximadamente del penteno alimentado fué transformado.

Se obtuvieron resultados equivalentes en un ensayo similar en el cual se preparó el catalizador utilizando el tratamiento con óxido nítrico después de estar presente el reactivo de trifenilfosfina.

==.==.==.==

353300



MAY 1959

645

E J E M P L O VI

Dismutación de hexeno-1 con  $(\pi\text{-alil})_2\text{RhCl}$ /sesquicloruro de metilaluminio.

En un recipiente de presión de 200 cm<sup>3</sup>, bajo una atmósfera de nitrógeno, se pusieron 0,1 g de

650  $[(\pi\text{-alil})_2\text{RhCl}]_2$ , 10 cm<sup>3</sup> de clorobenceno y 0,5 cm<sup>3</sup> de sesquicloruro de metilaluminio a temperatura ambiente. Se enfrió en un baño de hielo la solución homogénea amarilla a medida que se añadían 5,0 cm<sup>3</sup> de hexeno-1. Se quitó del baño el recipiente de la reacción, se agitó durante varias horas

655 y se analizó la mezcla de la reacción mediante cromatografía de gas-líquido. Se comprobaron en la mezcla de reacción butenos, pentenos, heptenos, octenos, nonenos, decenos y hexenos sin reaccionar. La transformación de hexeno fué del 40-50% aproximadamente.

660

E J E M P L O VII

Transformación de penteno-2 con  $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ /sesquicloruro de metilaluminio.

Se cargó en un recipiente de presión de 200 cm<sup>3</sup> una cantidad de 0,2 g. de  $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ , bajo atmósfera de

665 nitrógeno, seguida de 10 cm<sup>3</sup> de clorobenceno, 6,0 cm<sup>3</sup> de una solución 1-molar de sesquicloruro de metilaluminio en clorobenceno, y 6 cm<sup>3</sup> de penteno-2 a temperatura ambiente. Después de agitar durante 5 1/2 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción, sometida a análisis, indicó aproximadamente

670 un 1% de transformación de penteno-2 en butenos y hexenos.



E J E M P L O VIII

Transformación de penteno-2 con (trifenilfosfina)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub> tratado con NO/sesquicloruro de metilaluminio.

1969

675 Se cargó en un recipiente de presión de 200 cm<sup>3</sup>  
una cantidad de 0,3 g. de (trifenilfosfina)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub> bajo at-  
mósfera de gas inerte, seguida de 15 cm<sup>3</sup> de clorobenceno.  
Luego se sometió a presión la botella con óxido nítrico a  
2,4 atmósferas absolutas durante 3,3 horas, a temperatura  
ambiente. Después de descargar la presión de la botella y la  
680 var con nitrógeno, se añadieron 6 cm<sup>3</sup> de una solución 0,5 mo-  
lar de sesquicloruro de metilaluminio y 5 cm<sup>3</sup> de penteno-2  
a la solución que había sido enfriada a 0° C. Luego, se agi-  
tó la mezcla durante 2 horas a 0° C., seguida de hidrólisis  
por adición de agua. El análisis de la fase orgánica reveló  
685 la presencia de hexenos, heptenos, octenos, decenos y pente-  
no sin reaccionar.

E J E M P L O IX

Transformación de penteno-2 con IrCl<sub>3</sub> tratado con NO y tra-  
tado con trifenilfosfina/sesquicloruro de metilaluminio.

690 Se mezcló una cantidad de 0,4 g. de hidrato de  
IrCl<sub>3</sub> con 30 cm<sup>3</sup> de etanol y se puso en contacto con óxido  
nítrico a 2,4 atmósferas absolutas, durante 4 horas y a 75°  
C. Luego se filtró la mezcla caliente, dejando el filtrado  
en contacto con 0,8 g. de trifenilfosfina. Se calentó a 70° C.  
695 esta mezcla durante 15 minutos y luego se dejó reposar duran-  
te la noche a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla, que

353306



contenía un sólido de color pardo oscuro, se lavó con etanol y éter, y se secó.

700 En un recipiente de presión de 200 cm<sup>3</sup>, se cargó una cantidad de 0,15 g. del material preparado de la manera anteriormente indicada, seguida de 10 cm<sup>3</sup> de clorobenceno y 3 milimoles de sesquicloruro de metilaluminio, y 5 cm<sup>3</sup> de penteno-2, realizándose las adiciones mientras el recipiente de reacción estaba en un baño de hielo.

705 Se agitó la mezcla de reacción durante 2,5 horas a temperatura ambiente. El análisis de la mezcla reveló aproximadamente una transformación del 1-2% del penteno-2 en butenos y hexenos.

710 En la práctica del procedimiento de la invención, las olefinas de alimentación, el catalizador y las condiciones de trabajo expuestos comprenden combinaciones en las que se producen materiales sólidos gomosos; por ejemplo, si se usa una alimentación de propileno y un adecuado adyuvante que contiene aluminio, como por ejemplo un dihaluro de órganoaluminio o un sesquihaluro de órganoaluminio, se produce un material sólido y gomoso que posee características de goma de etileno-propileno. Este material gomoso es útil para la fabricación de cubiertas de neumáticos, revestimientos de alambre, calzado y otros productos industriales.

720 Los catalizadores homogéneos de la presente invención pueden ser depositados sobre un adecuado soporte y usados en la reacción de olefinas, preferiblemente cuando la olefina alimentada se encuentra en fase de vapor. Los soportes de catalizador comprenden materiales sólidos, inorgánicos u orgánicos usados clásicamente como soportes de catalizador, o soportes como la sílice, alúmina, sílice-alúmina,

725

35330



730 titania, boria, zeolitas, resinas intercambiadores de iones, polímeros sólidos que contienen grupos funcionales como los preparados por polimerización de 4-vinilpiridina, vinil dimetilfosfina, y similares.

735 El soporte puede ser impregnado con el catalizador homogéneo humedeciendo el soporte con una solución del catalizador en un disolvente que luego se evapora. Entre los disolventes adecuados, se encuentran los disolventes orgánicos de punto de ebullición relativamente bajo, como el pentano, cloruro de metileno, ciclohexano, y similares. La cantidad de catalizador homogéneo añadido al soporte será de 0,1 a 30% en peso aproximadamente del total del catalizador y del soporte. Si el soporte tiene que ser activado por calcinación, es corrientemente activado antes de la fase de impregnación.

740

Las condiciones de impregnación y de evaporación durante la preparación del catalizador son las clásicas, aplicándose a temperaturas de hasta 150° C. Las condiciones de trabajo en la ejecución de la reacción de olefinas son las mismas para los sistemas de catalizador homogéneo con soporte y sin soporte.

745

750 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.

353306

N O T A :



755 Descrita 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:

760 1).- Procedimiento para transformar cuando menos un hidrocarburo de olefina en cuando menos otro hidrocarburo de olefina de distinto peso molecular según la reacción de olefina, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de ejecutarse la transformación mediante un catalizador obtenido mezclando:

- 765 (a) un complejo de un compuesto de un metal de los subgrupos del hierro o cobalto del Grupo VIII con cuando menos un material formador de ligandos; y
- (b) un adyuvante catalítico que contiene aluminio para dicho
- 770 complejo.

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el material que forma ligandos está representado por la fórmula:  $NO; R_3Q, R_2Q-QR_2; R_2N-R^2-NR_2; CO;$  compuestos que contienen el radical  $(CHR^4=CR^4-CH_2)$ ; piridinas sin sustituir o sustituidas en  $R^5$ ; 2,2'-bipiridinas sin sustituir o sustituidas en  $R^5$ ; compuestos que contienen radical de ciclopentadienilo sin sustituir o sustituidos en R; compuestos que contienen radical de  $R^3 S, R-S-R, R^5(CN)_y, R^5(COO)_y;$  1,5-ciclooctadieno, dicitoclopentadie

35330

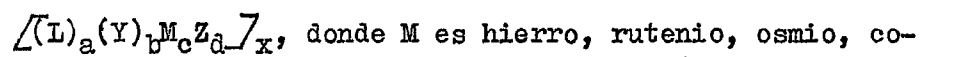


MAY 1969

780 no; o norbornadieno; donde X es halógeno, R es un radical de hidrocarburo aromático o alifático saturado, incluidos los radicales alcoxi y halo-sustituídos con hasta 20 átomos de carbono, R<sup>1</sup> es hidrógeno, o R, R<sup>2</sup> es un radical R divalente, R<sup>3</sup> es un radical de hidrocarburo alifático divalente saturado o etilénicamente sin saturar con 4 a 10 átomos de carbono, R<sup>4</sup> es hidrógeno o un radical de metilo; R<sup>5</sup> es un radical aromático, alifático saturado o etilénicamente sin saturar con hasta 30 átomos de carbono, Q es fósforo, arsénico o antimonio, e y es 1 o 2.

790 3). Procedimiento, según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que el catalizador es obtenido mezclando :

(a) un complejo metálico representado por la fórmula



795 donde M es hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio o iridio; Z es halógeno o CN, SCN, OCN, SnCl<sub>3</sub> o un radical de ácido orgánico con hasta 30 átomos de carbono aproximadamente; (Y) es NO o un radical de (CHR<sup>4</sup>-CR<sup>4</sup>-CH<sub>2</sub>); (L) es un ligando representado por R<sub>3</sub>Q, R<sub>2</sub>Q-QR<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>, CO, R<sub>2</sub>N-R<sup>2</sup>-NR<sub>2</sub>, piridinas sin sustituir o sustituidas en R<sup>5</sup>, 2,2'-bipiridinas sin sustituir o sustituidas en R<sup>5</sup>, radicales de π-ciclopentadienilo sin sustituir o sustituidos en R, R<sup>5</sup> S, R-S-R, R<sup>5</sup>(CN)<sub>y</sub>, R<sup>5</sup>(COO)<sub>y</sub>, 1,5-ciclooctadieno, dicitlopentadieno o norbornadieno; a es 0 a 6, b es 1 o 2, y es 1 o 2, c es 1 a 3, d es 0 a 6, x es un número indicador del estado polímero del complejo, y donde el número de grupos (L), (Y) y Z presentes en el complejo no es mayor que el número requerido para que el metal obtenga la configuración electrónica de capa cerrada

800

805

353300



- del gas inerte del número atómico superior siguiente
- 810 cuando M es Ru u Os, b es 0 a 2; cuando M es Fe, (Y) es NO solamente y b es 2; R es un radical de hidrocarburo aromático o alifático saturado que comprende los radicales de alcoxi y halo-sustituídos con hasta 20 átomos de carbono; R<sup>1</sup> es hidrógeno o R; R<sup>2</sup> es un radical divalente;
- 815 R<sup>3</sup> es un radical de hidrocarburo alifático divalente saturado o etilénicamente sin saturar con 4 a 10 átomos de carbono; R<sup>4</sup> es hidrógeno o un radical metilo; R<sup>5</sup> es un radical aromático, alifático saturado, o alifático etilénicamente sin saturar con hasta 30 átomos de carbono; y
- 820 Q es fósforo, arsénico o antimonio; con
- (b) un adyuvante catalítico que contiene aluminio elegido entre (1) R<sub>e</sub>ALX<sub>f</sub>;
- (2) una mezcla de compuesto de (1)
- (3) una mezcla de uno o más compuestos de R<sub>e</sub>ALX<sub>f</sub> o
- 825 ALX<sub>3</sub> con uno o más compuestos de la fórmula R<sup>1</sup><sub>g</sub>M<sup>1</sup>X<sub>h</sub>, o
- (4) un compuesto ALX<sub>3</sub> donde cada R es un radical de hidrocarburo aromático o alifático saturado con hasta 20 átomos de carbono, incluidos los derivados alcoxi y halo de los mismos, preferiblemente un radical de alquilo con hasta 10 átomos de
- 830 carbono; cada R<sup>1</sup> es hidrógeno o R; cada X es un halógeno; cada M<sup>1</sup> es un metal del Grupo IA, IIA, IIB o IIIA, es es 1, 2 o 3, f es 0, 1 o 2, siendo 3 la suma de e y de f; g es 1, 2 o 3, h es 0, 1 o
- 835 2, siendo igual a la valencia de N<sup>1</sup> la suma de g y de h.
- 4). Procedimiento según la reivindicación 3), caract

353306



840 terizado por el hecho de que el ingrediente catalizador  
está representado por la fórmula (trifenilfosfina)<sub>4</sub> (CO)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>  
(SnCl<sub>3</sub>) Cl<sub>3</sub>; un complejo formado partiendo de NO y de RuCl<sub>3</sub>;  
un complejo formado por NO trifenilfosfina y RuCl<sub>3</sub>; (NO)<sub>2</sub>  
RhCl; un complejo formado por NO, trifenilfosfina y RhCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O;  
un compuesto de la fórmula (π-alilo)<sub>2</sub> RhCl;  $\sqrt{\text{Fe}(\text{NO}_2)\text{Cl}_7}_2$ ;  
845 un complejo formado por NO y un compuesto representado por  
la fórmula (trifenilfosfina)<sub>2</sub> CoCl<sub>2</sub>; o un complejo formado  
por NO trifenilfosfina e IrCl<sub>3</sub>.

5). Procedimiento según las reivindicaciones 3) o  
4), caracterizado por el hecho de que el ingrediente catali-  
850 zador (b), es sesquicloruro de metilaluminio.

6). Procedimiento según cualquiera de las anterio-  
res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el  
catalizador es depositado sobre un soporte sólido.

7). Procedimiento, según cualquiera de las anterio-  
855 res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el  
hidrocarburo de olefina es elegido en el grupo constituido  
por (1) monoolefinas acíclicas, incluidas las que llevan sus-  
tituyentes arilo, cicloalquilo y cicloalquenilo, con  
3 a 20 átomos de carbono por molécula, sin ramifica-  
860 ción alguna más próxima al doble enlace que la posi-  
ción 3 y sin átomo de carbono cuaternario, o sustitución  
aromática más próxima al doble enlace que la po-  
sición 4, y mezclas de tales monoolefinas acíclicas  
sin sustituir;

865 (2) una mezcla de etileno y de una o más monoolefinas  
acíclicas internas, sin sustituir, de (1);  
(3) polienos acíclicos no conjugados con 5 a 20 átomos

35330



870 de carbono por molécula, que contienen de 2 a 4 do-  
bles enlaces por molécula y que tienen cuando menos  
un doble enlace sin ramificación más próxima al mis-  
mo que la posición 3 y sin átomo de carbono cuaterna-  
rio más próximo al mismo que la posición 4, y mezclas  
de tales polienos;

875 (4) una mezcla de etileno y de uno o más polienos acíclic-  
cos de (3) que contiene cuando menos un doble enlace  
interno;

(5) ciclopenteno;

880 (6) monoclefinas cíclicas y bicíclicas con 7 a 12 átomos  
de carbono en el anillo; incluídas las sustituídas  
con hasta 3 grupos de alquilo que tienen hasta 5 áto-  
mos de carbono aproximadamente cada uno, sin ramifi-  
cación más próxima al doble enlace que la posición 3  
y sin átomos de carbono cuaternario más próximos al  
doble enlace que la posición 4;

885 (7) una mezcla de una o más olefinas monocíclicas de (6)  
con etileno o con una o más monoclefinas acíclicas  
sin sustituir de (1);

890 (8) polienos cíclicos y bicíclicos no-conjugados con 5 a  
12 átomos de carbono en el anillo, incluídos los sus-  
tituídos con hasta 3 grupos alquilo de hasta 5 átomos  
de carbono cada uno, con cuando menos uno de los do-  
bles enlaces sin ramificación alguna más próxima que  
la posición 3 y sin átomo de carbono cuaternario algu-  
no más próximo que la posición 4;

895 (9) una mezcla de uno o más polienos monocíclicos de (8)  
con una o más 1-olefinas acíclicas con 2 a 10 átomos  
de carbono sin ramificación alguna más próxima al do

353306



MAY 1969

900 ble enlace que la posición (3) y sin átomos de carbono cuaternario más próximos al doble enlace que la posición 4;

(10) compuestos olefínicos sustituidos en el grupo polar de las clases (1) a (9) que contienen de 5 a 20 átomos de carbono por molécula, en los cuales el grupo polar no está más próximo al doble enlace que la posición 5, y mezclas con miembros sin sustituir de (1).

8). Procedimiento según la reivindicación 7), caracterizado por el hecho de transformarse propileno en un producto gomoso que tiene características de copolímero de propileno-atileno.

910 9). Procedimiento según la reivindicación 7), caracterizado por el hecho de que dicho hidrocarburo de olefina es 1-penteno, 2-penteno o 1-hexeno.

915 10). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la transformación de la olefina es ejecutada a una temperatura comprendida entre - 30° y + 150° C.

920 11). "PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACIONES CATALITICA DE OLEFINAS". Con prioridad de las Patentes norteamericanas núm.635.688 de 3 Mayo de 1967, núm.696.109 de 8 Enero de 1968, y núm.717.025 de 28 de Marzo 1968.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de treinta y tres hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 29 de Abril de 1.968

P.A.

P. P.

*Moderata Pola*  
*[Signature]*