

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 405-Op.

432007

Int. Cl.: B01J // C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES CATALITICAS.-

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

Ya se conocen catalizadores obtenidos de sales de tungsteno y compuestos de aluminio orgánicos. Estos se emplean, entre otros, para la isomerización de olefinas y para la catatosis de olefinas y para la polimerización abridora de anillo de olefinas cíclicas. Por la publicación

5.

- alemana DOS 1.770.491 se conoce el aumentar la actividad de estos catalizadores mediante la adición de 2-haloroalcoholes, por ejemplo, 2-cloroetanol, lográndose así mejoras decisivas en su utilidad industrial. Los productos de reacción de WCl_6 y 2-cloroetanol, por ejemplo, son solubles en disolventes orgánicos inertes (por ejemplo, tolueno) y estables en esta solución, mientras que el WCl_6 mismo es de difícil disolución y sus productos de reacción con alcoholes, libres de halógeno, por ejemplo, etanol, si bien son solubles, no son estables, ya que se descomponen después de un breve periodo de tiempo bajo disociación de oxiclورو de tungsteno.
- Los productos de reacción de compuestos de tungsteno con 2,2,2-tricloroetanol conducen a catalizadores con actividad insuficiente.
- La invención se refiere a la obtención de catalizadores de:
- A) un producto reacción de 1 mol de hexacloruro de tungsteno y de 1 a 4 moles de una mezcla de 2-cloroetanol y 2,2,2-tricloroetanol en una proporción molar de 1 : 3 a 3 : 1, y
- B) de 1 a 20 moles, por mol de tungsteno en el componente (A), de un compuesto organometálico del aluminio.
- Los productos de reacción (A) se pueden obtener haciendo reaccionar hexacloruro de tungsteno, en un disolvente inerte, con la mezcla de cloroetanol y tricloroetanol.
- La reacción se realiza preferentemente a temperaturas de 10 a 30°C y preferentemente bajo exclusión de aire y humedad. Disolventes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, triclorometano y diclorometano. Tienen

preferencia el tolueno y diclorometano.

La mezcla de cloroetanol y tricloroetanol se emplea en una cantidad de 1 a 4 moles y preferentemente de 1,5 a 2,5 moles por mol de hexacloruro de tungsteno. La proporción molar entre cloroetanol y tricloroetanol es de 1 : 3 a 3 : 1, preferentemente de 1 : 1. Las cantidades de reactivos y disolventes empleados se calculan generalmente de manera que se obtenga un producto de reacción conteniendo 0,05 a 0,5 moles de tungsteno por litro.

5.

10.

Los compuestos organometálicos de aluminio, que constituyen el componente (B) del catalizador, son preferentemente compuestos correspondientes a la fórmula general:



15.

donde R_1 significa un grupo alquilo con 1 - 12 átomos de carbono, R_2 significa un grupo alquilo con 1 - 12 átomos de carbono, cloro, bromo o un resto alcoxi con 1 - 12 átomos de carbono, R_3 significa un grupo alquilo con 1 - 12 átomos de carbono, cloro, bromo o un grupo alcoxi con 1 - 12 átomos de carbono. Ejemplos de tales compuestos son: trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio; haluros de alquilaluminio, tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio o dicloruro de etilaluminio; y alcoxi alquiles de aluminio, tales como dietilatoxialuminio.

20.

25.

Asimismo son adecuadas las mezclas de tales compuestos, por ejemplo, el así llamado "sesquicloruro de aluminio", Al_2Cl_3 . Tienen especial preferencia los cloruros de dialquil-

30.

aluminio, por ejemplo, el cloruro de dietilaluminio.

Los compuestos organometálicos de aluminio, que constituyen el componente (B) del catalizador según la presente invención, se emplean en cantidades de 1 a 20 moles, preferentemente de 2 a 8 moles por mol de tungsteno en el componente (A).

Estos catalizadores tienen una duración de vida mucho más larga que los catalizadores conocidos. El catalizador activo puede mantener su actividad hasta 17 horas a 0°C, mientras que los catalizadores conocidos se desactivan después de solo 1 ó 2 horas a 0°C.

Los catalizadores de la presente invención se pueden emplear para la isomerización de olefinas y para la metatesis de olefinas, así como para la polimerización de apertura de anillo de olefinas cíclicas. Todas estas reacciones se pueden realizar con o sin la presencia de disolventes orgánicos inertes.

En general, los catalizadores de la presente invención se pueden emplear como sigue:

1) Los componentes del catalizador se agregan en la secuencia (A) - (B) ó (B) - (A) o simultáneamente a una solución, en un disolvente inerte, de las olefinas o cicloolefinas a reaccionar, o

2) el catalizador activo se prepara mezclando los componentes (A) y (B) en un disolvente orgánico inerte y éste catalizador, así preformado, se pone en contacto con las olefinas o cicloolefinas.

Se da preferencia al método mencionado bajo 1.

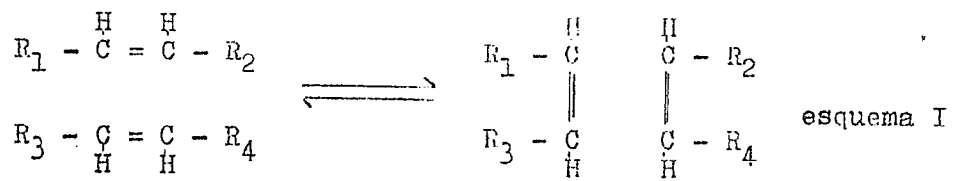
El procedimiento empleado para la metatesis de olefinas y la polimerización abridora de anillo son prácti-

5. camente idénticas. El procedimiento es generalmente como sigue: El componente (A), opcionalmente en forma de una solución en un disolvente orgánico inerte, se agrega a aproximadamente 5 a 50, preferentemente 15 a 30 % en peso de solución de las olefinas o cicloolefinas en un disolvente orgánico inerte en una cantidad correspondiente desde 0,05 a 10, preferentemente de 0,1 a 1,0 moles de tungsteno por 100 g. de olefina o cicloolefina. La mezcla se activa entonces mediante la adición del componente (B) y la reacción se desarrolla a una temperatura desde - 60 a 60°C, preferentemente desde -25 a 25°C. Todo el proceso se realiza bajo exclusión de oxígeno y agua, en la mayoría de los casos bajo una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno. Disolventes adecuados para el procedimiento son, en particular, los hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano o iso octano, los hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano o ciclohexano, los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno o xileno y los hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico, cloroformo o clorobenceno. Se da preferencia al tolueno y al cloruro metilénico.
- 10.
- 15.
- 20.

La secuencia indicada para la combinación de los componentes del catalizador y los reactivos es preferente, pero no esencial. Se puede emplear cualquier otra secuencia.

25. Si en la mezcla de reacción están presentes olefinas de cadena abierta, los sustituyentes en el doble enlace se intercambian obteniéndose así una mezcla de olefina.

La reacción se puede representar mediante el siguiente esquema:



5.

Los grupos R_1 a R_4 en este esquema representan grupos $C_1 - C_{10}$ alquilo. Como se puede apreciar por el esquema de reacción, como mínimo uno de los grupos R_1 a R_4

10.

a de ser distinto a los demás, de manera que el intercambio de los grupos R_1 a R_4 conduzca a productos de reacción que sean distintos a la olefina originalmente presente. Una olefina sola solo se puede procesar si 2 de sus grupos R_1 y R_2 son distintos uno del otro. De esta manera, el pent-2-eno, por ejemplo, da una mezcla de but-2-eno (25%), pent-2-eno (50%) y hex-3-eno (25%).

15.

La reacción se puede efectuar asimismo con dos o más olefinas simultáneamente. En este caso, los distintos grupos R se intercambian hasta que se alcanza un estado de equilibrio.

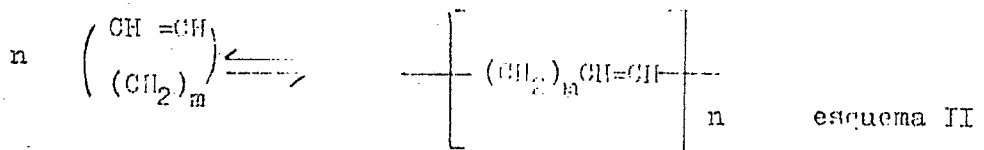
20.

Después de terminada la reacción, el catalizador se puede inactivar mediante la adición de alcoholes, ácidos carboxílicos y/o aminas.

Los productos de reacción se pueden separar por destilación fraccionada.

25.

Si una cicloolefina se somete a este proceso se obtiene un polialqueno como según se indica en el esquema II.



30.

donde n es un número entero y $m = 2, 3$ ó de 5 a 10.

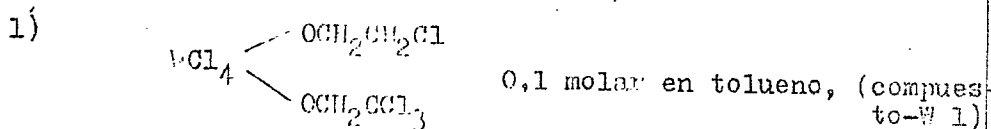
- Cicloolefinas especialmente adecuadas son las monoolefinas monocíclicas con 4, 5 ó de 7 a 12 átomos de carbono en el anillo, por ejemplo, ciclobuteno, ciclopenteno, cicloocteno o ciclododeceno. La polimerización de estos
5. productos comienza inmediatamente después de reunir los componentes del catalizador lo que se aprecia, entonces, por un claro aumento de la viscosidad de la solución de polimerización. La polimerización está completada después de 1 a 6
10. horas, obteniéndose una conversión de un 80 a 90 % y no presentándose ninguna formación de gel. Además de la homo- y copolimerización de monoolefinas monocíclicas es posible una copolimerización similar de diolefinas di- o policíclicas, por ejemplo, norbornadieno. Pesos moleculares más altos se obtienen por ramificación de las macromoléculas. Alternativamente, se pueden agregar olefinas de cadena abierta, tales como but-1-eno, but-2-eno o pent-2-eno, en cuyo caso los pesos moleculares obtenidos son más bajos.
15. En este proceso el catalizador se puede inactivar asimismo mediante adición de alcoholes, ácidos carboxílicos y/o aminas cuando se haya obtenido el grado de conversión deseado. En la mayoría de los casos es necesario estabilizar el polímero resultante contra el oxígeno atmosférico mediante antioxidantes tales como fenil- β -naftilamina, 2,5-di-terc.-butil-4-metilfenol o 2,2'-dihidroxi-3,3'-di-terc.-butil-5,5-dimetil-difenil-metano. El polímero se puede aislar de su solución precalentada mediante no disolventes, tales como metanol, etanol, isopropanol o acetona o por destilación de vapor. El proceso se puede realizar bien en forma
20. discontinua como también continua. Los polímeros son general-
- 25.
- 30.

mente sustancias similares a goma o productos termoplásticos.

Ejemplos:

Preparación del componente del catalizador (A):

5.



10.

200 cc de tolueno anhidro y 11,9 g de WCl_6 (30 mmoles) se introducen en un recipiente dotado de agitador, bajo exclusión de oxígeno y humedad. Gota a gota y a temperatura ambiente, bajo fuerte agitación, se agrega en el plazo de 60 minutos una mezcla de 92 cc de tolueno, 2 cc de cloroetanol y 2,9 cc de tricloroetanol. El color, inicialmente azul, de la solución de WCl_6 en tolueno, cambia a marrón en el transcurso de la reacción y el WCl_6 se disuelve totalmente.

15.

2) $WCl_4(OCH_2-CH_2Cl)_2$, 0,1 molar en tolueno (compuesto de W 2) 11,9 g de WCl_6 se hacen reaccionar con 4,0 cc de 2-cloroetanol en un total de 293 cc de tolueno de la manera descrito bajo 1. Se obtiene asimismo una solución marrón oscuro del compuesto del tungsteno en tolueno.

20.

Ejemplo 1

Polimerización en solución de ciclopenteno:

Instrucciones generales de trabajo:

25.

1.300 cc de tolueno anhidro y 200 g de ciclopenteno se introducen en un recipiente dotado de agitador bajo exclusión de oxígeno y humedad. La mezcla se enfría a $-15^{\circ}C$ bajo una atmósfera de gas protector de nitrógeno seco. Se agregan entonces 0,6 mmoles de compuesto de tungsteno en forma de una solución 0,1 molar en tolueno. El $Al(C_2H_5)_2Cl$ se agrega entonces como solución 1,0 molar en tolueno en la cantidad óptima para un compuesto de tungsteno dado. Median-

30.

te refrigeración exterior procurando no cuidar de que la temperatura de reacción aumente gradualmente desde -15°C a -5°C en el transcurso de 3 horas. La polimerización se para entonces mediante adición de 5 cc de etanol.

5.

El polímero se estabiliza con 1 g de 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, se precipita de la solución de tolueno con etanol y se seca bajo vacío a 50°C .

10.

Las condiciones de polimerización y los resultados se resumen en la tabla 1 a continuación. Los experimentos I y II se efectuaron con el sistema catalizador según la presente invención y el experimento III es un experimento comparativo.

Tabla 1

Experimento		I	II	III	
15.	Tolueno	cc	1300	1300	1300
	Ciclopenteno	g	200	200	200
	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	-15	-15	-15
	Compuesto de W 1	mMol	0.6	0.3	-
	Compuesto de W 2	mMol	-	-	0.6
20.	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	mMol	3.0	2.0	1.8
	Temperatura de polimerización	$^{\circ}\text{C}$	-15/-5	-15/-5	-15/-5
	Tiempo de polimerización	h	3	3	3
25.	Conversión	%	80	79	79
	$[\eta]$ tolueno 25°C	dl/g	2.1	2.8	2.75
	Enlace doble trans	%	80.3	79.5	80.0

30.

Empleando la misma cantidad de catalizador en cada

5. caso se obtienen por el procedimiento de la presente invención polímeros de peso molecular bajo (véase experimento I y experimento III). Para la obtención de polímeros de igual peso molecular se necesita casi solo la mitad de concentración de catalizador (véase experimento II y experimento III). Las ventajas del catalizador de la presente invención es la mayor economía y la reducida contaminación de las aguas residuales por los residuos del catalizador.

Ejemplo 2

10. El tiempo de duración del sistema de catalizador empleando compuesto de tungsteno 1, según la invención se determinó agregando una cantidad de monómero fresco (experimento I a V). Los experimentos VI y IX son experimentos comparativos empleando compuestos de tungsteno 2. Las condiciones experimentales y los resultados se resumen en la tabla
15. 2.

Tabla 2

Experimentos para determinar la vida del catalizador a 0°C

Experimento	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Tolueno	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc
Ciclopenteno	200 g	100 g	100 g	100 g	100 g	200 g	100 g	100 g	100 g
Temperatura °C	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(Δ) Compuesto de " 1, mMol	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-	-
(O) Compuesto W 2, mMol	-	-	-	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl mMol	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Adición de 100 g de ciclopenteno después de conversión 6 h %	-	2 h	3 h	4 h	17 h	-	1.5 h	3 h	4 h
η dl/g tolueno 25°C	77	80	78.5	79	79(+)	72	43	29	29
	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0	2.5	2.1	1.7	1.7

Leyenda en la tabla 2:

(Δ) Compuesto de " 1: $\begin{matrix} \text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{WCl}_4 \end{matrix}$

$\begin{matrix} \text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{OCH}_2\text{-CCl}_3 \end{matrix}$

(O) Compuesto de " 2: $\text{WCl}_4\text{---}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl})_2$

(+) conversión después de un tiempo de operación total de 20 horas.

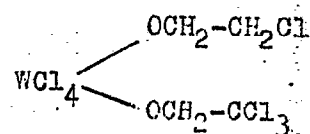
Tabla 2

Experimentos para determinar la vida del catalizador a 0°C

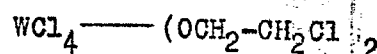
Experimento	I	II	III
Tolueno	1300 cc	1300 cc	1300
Ciclopenteno	200 g	100 g	100
Temperatura °C	0	0	0
(Δ) Compuesto de " 1, mMol	0.6	0.6	0.6
(○) Compuesto W 2, mMol	-	-	-
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl mMol	1.8	1.8	1.8
Adición de 100 g de ciclopenteno después de	-	2 h	3 h
conversión 6 h %	77	80	78.5
$[\eta]$ dl/g tolueno 25°C	2.1	2.1	2.0

Leyenda en la tabla 2:

(Δ) Compuesto de " 1:



(○) Compuesto de " 2:



(+) conversión después de un tiempo de operación total de

Tabla 2

Catalizador a 0°C

II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc	1300 cc
100 g	100 g	100 g	100 g	200 g	100 g	100 g	100 g
0	0	0	0	0	0	0	0
0.6	0.6	0.6	0.6	-	-	-	-
-	-	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6
1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
2 h	3 h	4 h	17 h	-	1.5 h	3 h	4 h
80	78.5	79	79(+)	72	43	29	29
2.1	2.0	2.0	2.0	2.5	2.1	1.7	1.7

H₂-CH₂Cl

H₂-CCl₃

OCH₂-CH₂Cl 2

peración total de 20 horas.

Los experimentos I - V indican que el catalizador basado en compuesto de tungsteno 1 tiene una vida de como mínimo 17 horas a 0°C.

5. El monómero añadido después de 17 horas se polimeriza con el mismo porcentaje de conversión (experimento V) como en el experimento 1.

El catalizador basado en el compuesto de tungsteno 2 (experimento VI - IX) por otra parte, tiene una vida inferior a 1,5 horas a 0°C.

10. Como se puede apreciar, mediante una comparación de los experimentos VI y VII, el porcentaje de la conversión en 6 horas baja de un 72 a un 43 % cuando la segunda carga de monómero se agrega después de solo 1,5 horas.

15. Estos experimentos demuestran muy claramente la duración de vida considerablemente más larga del sistema de catalizador según la presente invención.

Sus ventajas son especialmente importantes en los procesos continuos donde el tiempo de residencia de los compuestos en la zona de polimerización se espera que varíe durante un amplio margen.

20.

Ejemplo 3

Metatesis de olefina:

Método general de procedimiento:

25. Una mezcla de 20 a 50 % de olefina y de un 80 a 50% de disolvente se introduce en un recipiente dotado de agitador, bajo exclusión de oxígeno y agua, y se enfría a 0°C. Se agrega el compuesto de tungsteno y a continuación el compuesto orgánico de aluminio. Después del tiempo de reacción deseado el catalizador se destruye mediante la adición de alcohol.

30.

La tabla 3 a continuación indica las condiciones experimentales y los resultados en la metatosis de cis-pent-2-eno. El experimento I se efectuó empleando el sistema catalizador según la invención (compuesto de tungsteno 1) y el experimento II es un experimento comparativo.

Tabla 3

Experimento		I	II
Clorobenceno	ml	50	50
cis-pent-2-eno	g	10	10
Temperatura L ₂ C		0	0
Compuesto de " 1, mMol		1.0	-
Compuesto de W 2, mMol		-	1.0
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	mMol	2.0	2.0
Composición de las olefinas (+)			
	bu-2-eno	14 %	-
después de 4 minutos	pent-2-eno	72 %	-
	hex-3-eno	14 %	-
	but-2-eno	25 %	7 %
después de 10 minutos	pent-2-eno	50 %	86 %
	hex-3-eno	25 %	7 %
	but-2-eno	-	7,5 %
después de 60 minutos	pent-2-eno	-	85 %
	hex-3-eno	-	7,5 %

(+) moles % determinado por cromatografía de gas.

En el experimento I el porcentaje de conversión máximo posible se logra después de solo 10 minutos mientras que en el experimento comparativo II, solo un 30 % de la

conversión final se obtiene después de 60 minutos.

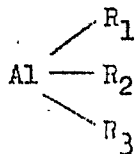
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

5. constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 16 de noviembre de 1.973, bajo el número P 23 57 193.9; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES CATALITICAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento para preparar composiciones catalíticas, caracterizado porque en una primera etapa (A) se hace reaccionar 1 mol de hexacloruro de tungsteno con 1 a 4 moles de una mezcla de 2-cloroetanol y 2,2,2-tricloroetanol en una proporción molar de 1 : 3 a 3 : 1; y en una segunda etapa (B) se mezcla el producto de reacción de (A) con 1 a 20 moles, por mol de tungsteno en el componente (A), de un compuesto organometálico de aluminio.

- 20.
- 25.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de (B) es un compuesto correspondiente a la fórmula general



30. donde R_1 significa un grupo alquilo $C_1 - C_{12}$; R_2 significa

un grupo alquilo $C_1 - C_{12}$; cloro, bromo o un grupo alcoxi $C_1 - C_{12}$; R_3 significa un grupo alquilo $C_1 - C_{12}$, cloro, bromo o un grupo alcoxi $C_1 - C_{12}$.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente de (B) es dimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio, y cloruro de etilaluminio, dietiletoxialuminio, o una mezcla de como mínimo 2 de los componentes arriba mencionados.

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de 2 cloroetanol y 2,2,2-tricloroetanol se emplea en una cantidad de 1,5 a 2,5 moles por mol de hexacloruro de tungsteno.

15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción molar entre 2-cloroetanol y 2,2,2-tricloroetanol es de 1 : 1 aproximadamente.

20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente de (B) se emplea en cantidades de 2 a 8 moles por mol de tungsteno en el componente (A).

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente de (A) es el producto de reacción de un mol de hexacloruro de tungsteno, 1 mol de 2-cloroetanol y mol de 2,2,2-tricloroetanol.

8.- Procedimiento para preparar composiciones catalíticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 3 FEB. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ABEJO Y NOBET
D. N. Firmador L. Gascó Fernández

