Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **8103701**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het behandelen van een stof welke hydrocarbylgroepen bevat.**

(51) Int.Cl³.: C07B 29/00, B01J 37/00.

(71) Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.

(74) Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

(21) Aanvrage Nr. 8103701.

(22) Ingediend 6 augustus 1981.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 1 maart 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

STAMICARBON B.V.
Uitvinders: Lambertus J.M.A. v.d. LEEMPUT te Echt
Godefridus A.H. NOOYEN te Helden-Panningen
Wilhelmus G.M. BRULS te Geulle

WERKWIJZE VOOR HET BEHANDELEN VAN EEN STOF WELKE HYDROCARBYLGROEPEN BEVAT

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het behandelen van een stof die labiele hydrocarbylgroepen bevat.

Men kent diverse chemische produkten en tussenprodukten, die hydrocarbylgroepen bevatten, welke kunnen gaan reageren of zich afsplitsen, zodra ze aan de lucht of aan verhoogde temperaturen worden blootgesteld. Het aldus spontaan reageren of zich afsplitsen van die hydrocarbylgroepen kan ernstige problemen veroorzaken, bijvoorbeeld tengevolge van de vrijkomende reaktiewarmte en/of tengevolge van de vrijkomende explosieve organische stoffen.

Zo kent men onder andere diverse bereidingswijzen voor katalysatorcomponenten waarbij complexen van metaalhydrocarbylverbindingen op een inerte anorganische drager worden afgezet.

Het is vrijwel onmogelijk te vermijden, dat dergelijke katalysatorcomponenten tussen de bereidingsfaze en hun uiteindelijk gebruik aan de lucht worden blootgesteld; bovendien moeten de katalysatorcomponenten dikwijls aan een verhittingsbewerking in een niet-reducerende en bij voorkeur in een zuurstofbevattende atmosfeer onderworpen worden teneinde de katalytische activiteit te ontwikkelen (activeren van de katalysator). Meestal wordt dan een gas met de gewenste samenstelling als fluidisatiegas gebruikt om de te aktiveren katalysator in gefluidiseerde toestand te brengen.

Men heeft nu ontdekt, dat men daarbij de hierbovenaangehaalde problemen kan vermijden. wanneer men de stof die labiele hydrocarbylgroepen bevat aan een behandeling onderwerpt waarbij genoemde hydrocarbylgroepen onder gecontroleerde omstandigheden worden gedesactiveerd.

Voor de desactivatie van die labiele hydrocarbylgroepen kunnen verschillende methoden worden toegepast.

Zo kan men de stof bijvoorbeeld met water laten reageren,

hetgeen een eerste specifieke uitvoeringsvorm van de uitvinding inhoudt.

Volgens een tweede specifieke uitvoeringsvorm van de uitvinding kan men de te desactiveren stof ook onder gecontroleerde omstandigheden met zuurstof laten reageren.

Dit kan bijvoorbeeld geschieden met behulp van een afgemeten, al dan niet met zuurstof of een inert gas aangerijkte luchtstroom, waarbij het debiet en een eventuele koeling op gepaste wijze kunnen worden geregeld.

Een derde specifieke uitvoeringsvorm van de uitvinding voorziet het desactiveren van de hydrocarbylgroepen met behulp van alcohol, bij voorkeur met methanol.

Bij desactivatie met water worden de hydrocarbylgroepen blijkbaar door een OH-groep vervangen hetgeen louter schematisch als volgt kan worden voorgesteld:

$$\text{Stof - R} + H_2O \qquad \text{Stof - OH} + RH$$

(waarin R een hydrocarbylgroep voorstelt).

Bij desactivatie met zuurstof blijven de gedesactiveerde hydrocarbylgroepen aan de stof gebonden, blijkbaar via een zuurstofatoom, volgens een schematische reactie:

$$\text{Stof - R} + \tfrac{1}{2}\, O_2 \qquad \text{Stof - O - R}$$

(waarin R een hydrocarbylgroep voorstelt).

Bij desactivatie met behulp van alcohol worden de hydrocarbylgroepen van de te desactiveren stof vervangen door alkoxygroepen van de alcohol, schematisch volgens de reactie:

$$\text{Stof - R} + \text{Alkyl OH} \qquad \text{Stof - O - Alkyl} + RH$$

Daarbij kunnen grotere hydrocarbylgroepen zeer geschikt vervangen worden door lagere alkoxygroepen, zoals meer bepaald de methoxygroep wanneer methanol gebruikt wordt.

Aan een stof, bijvoorbeeld aan een inerte anorganische drager, gebonden alkoxygroepen, zoals die bij de onderhavige werkwijze

worden gevormd zijn in het algemeen veel stabieler dan aan zo een stof gebonden alkylgroepen. Bij opwarmen van een produkt met daaraan gebonden alkylgroepen in bijvoorbeeld lucht beginnen deze bij betrekkelijk lage temperaturen van bijvoorbeeld 100°C al te ontleden. Vaak treedt beneden 100°C al een merkbare ontleding op. Daarbij komen in hoofdzaak alkenen en daarnaast ook alkanen vrij. Er wordt geen koolmonoxyde of kooldioxyde gevormd, waaruit blijkt dat er geen verbranding optreedt. Bij enige stijging van de temperatuur wordt de snelheid waarmee de koolwaterstoffen vrijkomen al gauw zo groot, dat de hoeveelheid koolwaterstoffen in het vrijkomende gasmengsel, in het bijzonder wanneer men de stof in een gefluidiseerd bed met lucht als fluidisatiegas verhit, binnen de explosiegrenzen komt te liggen. Een vonk, een electrostatische ontlading of zelfs een begin van zelfontbranding kan dan tot een explosieve verbranding leiden.

Als het bedoelde produkt is gedesaktiveerd onder vorming van alkoxygroepen heeft men een stabieler produkt, waaruit eerst bij hogere temperaturen koolwaterstoffen, met name alkenen en alkanen worden afgesplitst. Deze ontleding begint in het algemeen pas bij 250°C of hoger en verloopt ook geleidelijker. Tevens vindt daarbij een gedeeltelijke verbranding plaats zonder vuurverschijnselen, die echter blijkt uit de aanwezigheid van koolmonoxyde en kooldioxyde in het afgas, terwijl het zuurstofgehalte verlaagd is. Met toenemende temperatuur wordt een groter deel van de vrijkomende alkenen verbrand. Hoewel met stijgende temperatuur de snelheid waarmee de alkenen en alkanen vrijkomen aanmerkelijk toeneemt, daalt toch al spoedig het gehalte daarvan in het afgas doordat ook de verbranding toeneemt. Door het afnemende zuurstofgehalte in het afgas krimpt het explosiegebied snel in en de geringe hoeveelheden overblijvende alkenen en alkanen liggen ver buiten dat explosiegebied. Enigerlei ontsteking kan daarom niet meer tot een explosieve verbranding leiden. De gedeeltelijke verbranding die wel optreedt is zeer geleidelijk en ongevaarlijk.

Het zal duidelijk zijn dat hetgeen hiervoor met betrekking tot alkyl- en alkoxygroepen is gesteld in het algemeen ook geldt voor andere hydrocarbyl- en hydrocarbyloxygroepen, bijv. aryl- en aryloxygroepen, aralkyl- en aralkyloxygroepen, alkenyl- en alkenyloxygroepen enz.

Wanneer het bij de desactivatie wenselijk is zo weinig moge-

lijk organisch materiaal aan de stof achter te laten (bijvoorbeeld wanneer de stof vervolgens aan een warmtebehandeling moet worden onderworpen), geniet de desactivatie met water de voorkeur, voorzover de stof zelf bijvoorbeeld een katalysatordrager niet door water wordt aangetast.

Wanneer de stof of de drager echter van een behandeling met water zouden kunnen lijden, en men toch zo weinig mogelijk organisch materiaal aan de stof wenst achter te houden, gebruikt men bij voorkeur methanol als desactivator.

Dit is men name het geval wanneer de te desactiveren stof op een silicadrager is afgezet, zoals dat meer bepaald voor een aantal katalysatorcomponenten het geval is.

Zo kan de werkwijze volgens de uitvinding met voordeel toepassing vinden voor het behandelen van katalysatorcomponenten die verkregen zijn door complexen van metaalverbindingen met organometaalverbindingen van metalen uit groep II of III van het periodiek systeem, waarin hydrocarbylgroepen met 1-20 koolstofatomen aan dat metaal gebonden zijn, op een inerte anorganische drager aan te brengen.

De uitvinding wordt verder verduidelijkt door de volgende voorbeelden, zonder evenwel daartoe te worden beperkt.

Voorbeeld I

Desactivatie met methanol van een vanadiumacetylacetonaat-triethylaluminium-complex op een chroomoxide-op-drager katalysatorkomponent.

1.6 mol triethylaluminium (TEA) wordt gemengd met 1 mol vanadiumacetylacetonaat (V[ACAC]$_3$) in benzine. De bovenstaande oplossing wordt gebruikt om een chroomoxide katalysator te impregneren tot een vanadiumconcentratie van 0,22 gew.% gebaseerd op het totale katalysatorgewicht. De katalysator bevatte 0,66 gew.% Cr als CrO_3 op een silicadrager. De aldus geimpregneerde katalysator had een molaire V/Cr-verhouding van 0,32. Voordat de katalysator bij verhoogde temperatuur onder lucht wordt geaktiveerd, worden de resterende hydrocarbylgroepen gedesactiveerd door toevoegen van 6,6 g methanol per kg katalysator.

Voorbeeld II

Desactivatie met zuurstof van een met dibutylmagnesium gemodificeerde silicadrager.

Een hoeveelheid silicadrager met een poriënvolume van 1,6 cm^3/gram en een B.E.T. oppervlak van 250 m^2/gram wordt onder doorleiden van droge lucht gedurende 4 uur bij 200°C voorgedroogd. Na vervanging van de lucht door stikstof wordt 100 gram van de gedroogde silicadrager in een 2 literkolf in ca. 500 ml droge benzine gesuspendeerd. Aan deze suspensie wordt bij kamertemperatuur onder roeren een overmaat (500 ml) van een 0,35 molaire oplossing van dibutylmagnesium in benzine toegevoegd. Na 1 uur roeren wordt de benzine afgefiltreerd en door herhaaldelijk wassen met droge benzine de overmaat dibutylmagnesium verwijderd. Vervolgens wordt het verkregen produkt onder gecontroleerde omstandigheden bij kamertemperatuur met lucht in contact gebracht om de overgebleven hydrocarbylgroepen te desactiveren. Het aldus verkregen materiaal kan daarna zonder explosiegevaar aan een activerende verhittingsbewerking in oxyderende atmosfeer onderworpen worden.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het behandelen van een stof die bij verhitting-, of aan lucht labiele hydrocarbylgroepen omvat, met het kenmerk dat bij die behandeling de labiele hydrocarbylgroepen aan die stof onder gecontroleerde omstandigheden gedesactiveerd worden.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men genoemde stof met water laat reageren.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men genoemde stof onder gecontroleerde omstandigheden met zuurstof laat reageren.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men genoemde stof met een alcohol laat reageren.
5. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk dat men genoemde stof met een afgemeten al dan niet met zuurstof of een inert gas aangerijkte luchtstroom wordt behandeld.
6. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat genoemde stof met een alcohol met 1-3 koolstofatomen wordt behandeld.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk dat men methanol gebruikt.
8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met het kenmerk dat genoemde stof een katalysatorcomponent is welke metaalhydrocarbylverbindingen omvat.
9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk dat genoemde stof bestaat uit een inerte anorganische drager waarop metaalhydrocarbyl-verbindingen en of complexen daarvan zijn afgezet.
10. Werkwijze volgens conclusies 1-9, met het kenmerk dat genoemde stof labiele alkylgroepen met 1 tot 20 koolstofatomen omvat.
11. Gestabiliseerde stof of produkt verkregen volgens één der conclusies 1-10.

GL/