

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 127574

Int. Cl. C 07 c 3/62 Kl. 12 o-19/01

Patentsøknad nr. 1242/68 . Inngitt 1.4.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 4.10.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 16.7.1973

Prioritet begjært fra: 3.4.1967 USA,
nr. 627618

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY,
4th Street and Keeler Avenue,
Bartlesville, Oklahoma, USA.

Oppfinner: Louis Fred Heckelsberg, 2012 So. Madison Blvd.,
Bartlesville, Okla., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Rolf Dietrichson.

Fremgangsmåte til omdannelse av alkener.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til omdannelse av ett eller flere alkener med 3-30 karbonatomer pr. molekyl til ett eller flere andre alkener med et annet antall karbonatomer pr. molekyl enn utgangsmaterialet ved en reaksjon som er kjennetegnet ved åpning av to alkeniske dobbeltbindinger mellom henholdsvis et første og et annet karbonatom og et tredje og et fjerde karbonatom og dannelse av to nye dobbeltbindinger mellom det første og det tredje karbonatom resp. det annet og det fjerde karbonatom, idet omdannelsen utføres i nærvær av en eller flere av følgende katalysatorer og ved de angitte temperaturer:

127574

- 1) siliciumoksyd eller thoriumoksyd aktivert av wolfram- eller molybdenoksyd, en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, wolfram- eller molybdensulfid, rhenium- eller telluroksyd eller en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, ved en temperatur i området fra 204 til 593°C,
- 2) aluminiumoksyd aktivert med molybden-, wolfram- eller rheniumoksyd, en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, wolfram- eller molybdensulfid eller et alkali-metallsalt, ammoniumsalt, jordalkalimetallsalt eller vismutsalt av molybdatfosforsyre ved en temperatur i området fra 66 til 260°C,
- 3) aluminiumfosfat, zirkoniumfosfat, kalsiumfosfat, magnesiumfosfat eller titanfosfat aktivert med molybdensulfid, wolframsulfid, molybden-, wolfram- eller rheniumoksyd, en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, magnesiumwolframat eller berylliumfosfowolframat ved en temperatur i området fra 316 til 649°C, og
- 4) siliciumoksyd, aluminiumoksyd, aluminiumfosfat, zirkoniumfosfat, kalsiumfosfat, magnesiumfosfat eller titanfosfat aktivert med et heksakarbonyl av molybden eller wolfram ved en temperatur i området fra -18 til +316°C.

Det nevnte første og annet karbonatom og det nevnte tredje og fjerde karbonatom kan foreligge i det samme eller i forskjellige molekyler.

Den nevnte reaksjon som skal utføres i henhold til oppfinnelsen, innbefatter i det minste følgende reaksjoner:

- (1) Disproporsjonering av et acyklisk mono- eller polyen med minst tre karbonatomer i andre acykliske mono- eller polyener med såvel høyere som lavere antall karbonatomer. Disproporsjonering av propen gir f.eks. eten og buten, og disproporsjonering av 1,5-heksadien gir eten og 1,5,9-dekatrien.
- (2) Omdannelse av et acyklisk mono- eller polyen med tre eller flere karbonatomer og et annet acyklisk mono- eller polyen med tre eller flere karbonatomer for å gi forskjellige acykliske alkener. Omdannelse av propen og isobuten gir f.eks. eten og isopenten.

(3) Omdannelse av eten og et indre acyklisk mono- eller polyen med fire eller flere karbonatomer for å gi andre alkener med et lavere antall karbonatomer enn i de acykliske mono- eller polyener. Omdannelse av eten og 4-metylpentan-2 gir f.eks. 3-metylbuten-1 og propen.

(4) Omdannelse av eten eller et acyklisk mono- eller polyen med tre eller flere karbonatomer med et cyclisk monoen eller cyclisk polyen for å gi et acyklisk polyen med et større antall karbonatomer enn i noen av utgangsmaterialene. Omdannelse av cykloheksen og 2-buten gir f.eks. 2,8-dekadien, og omdannelse av 1,5-cyklooktadien og eten gir 1,5,9-dekatrien.

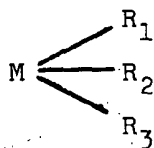
(5) Omdannelse av ett eller flere cycliske monoener eller cycliske polyener for å gi et cyclisk polyen med et større antall karbonatomer enn noen av utgangsmaterialene. Omdannelse av cyklopenten gir f.eks. 1,6-cyklodekadien.

(6) Omdannelse av et acyklisk polyen med minst syv karbonatomer og minst fem karbonatomer mellom hvilke som helst av to dobbeltbindinger for å gi acykliske og cycliske mono- og polyener med et mindre antall karbonatomer enn utgangsmaterialene. Omdannelse av 1,7-oktadien gir f.eks. cykloheksen og eten.

(7) Omdannelse av ett eller flere acykliske polyener med minst tre karbonatomer mellom to vilkårlige dobbeltbindinger for å gi acykliske og cycliske mono- og polyener som vanligvis har både et større og et mindre antall karbonatomer enn utgangsmaterialet. Omdannelse av 1,4-pentadien gir f.eks. 1,4-cykloheksadien og eten.

Ved katalytiske omdannelser, f.eks. ved den ovennevnte alkenreaksjon, hvor alkener omdannes til andre alkener, er renheten av matningsmaterialet en viktig faktor. Ved visse katalytiske reaksjoner gjøres katalysatoren mere effektiv ved at den før bruk behandles med et utvalgt materiale som har en gunstig virkning på katalysatoren. I andre kjemiske reaksjoner blir ofte et hjelpestoff blandet med det materiale som mates inn i prosessen, for å gjøre katalysatoren mere effektiv i reaksjonen.

Det er funnet at alkenreaksjonen forbedres når omdannelsen utføres i nærvær av en liten mengde av en forbindelse med formelen



hvor M er fosfor, arsen, antimon eller vismut og R_1 , R_2 og R_3 er alkyl-, cykloalkyl-, aryl-, alkaryl- eller aralkylradikaler med høyst 15 karbonatomer i hvert. R_1 , R_2 og R_3 kan være det samme radikal eller forskjellige radikaler.

Noen eksempler på de forbindelser som kan anvendes, omfatter tributylfosfin, trifenyfosfin, tricyklopentylfosfin, trimetylfosfin, metyletylbutylfosfin, dixylylfenylfosfin, tritolyfosfin, tri(2,6-di-n-butyl-4-metylfenyl)fosfin, tri-n-dodecylfosfin og lignende samt blandinger av disse stoffer. De tilsvarende arsiner, stibiner og vismutiner, f.eks. tributylarsin, tributylstibin og tributylvismutin, kan anvendes, men fosfinene foretrekkes for øyeblikket.

Forbindelsene tilsettes den tilførte alkenstrøm i mengder som er effektive til oppnåelse av optimal omdannelse av alkenstrømmen til de ønskede alkener. Optimale mengder for et spesielt matningsmateriale kan lett fastlegges ved rutinemessige eksperimenter. Vanligvis tilsettes fosfiner i mengder i området fra 0,01 vektprosent til ca. 1 vektprosent, regnet på den alkenholdige strøm av matningsmateriale.

Det hydrokarbonderivat, f.eks. hydrokarbonfosfin, som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, kan blandes med alkenmatningsmaterialet på en hvilken som helst konvensjonell måte. Det kan rett og slett oppløses i væskeformet alkenmatningsmateriale eller fordampes og blandes med en alkenstrøm i gassform. Materialet kan tilsettes kontinuerlig eller intermittert. Ved drift med et fast skikt kan f.eks. fosfinet innføres i den innmatede strøm etter at omdannelsen er kommet under et på forhånd fastlagt nivå. I tillegg til at en tilsetning av hydrokarbonfosfin kan forbedre omdanningshastigheten i alkenreaksjonen er det også funnet at den reduserer isomerings tilbøyeligheten av visse alkenreaksjonskatalysatorer, som f.eks. siliciumoksydbårne wolframoksydkatalysatorer.

Bortsett fra innføringen av hydrokarbonfosfinet til strømmen av alkenmatningsmaterialet blir alkenreaksjonsprosessen utført i overensstemmelse med vanlige teknikker under anvendelse av kjente driftsbetingelser og kjente katalysatorer for alkenreaksjonen.

De katalysatorer som er anvendelige i forbindelse med den foreliggende oppfinnelse, er slike som er virksomme med hensyn til disproporsjonering av propen til eten og butener, og som er angitt foran under 1), 2), 3) og 4).

De under (1) angitte katalysatorer kan fremstilles og aktiveres ved vanlige fremgangsmåter, f.eks. ved at et siliciumoksyd av katalysatorkvalitet forenes med egnede wolfram-, molybden-, rhenium- eller tellurforbindelser ved en vanlig fremgangsmåte, f.eks. ved impregnering,

tørrblanding eller samutfelling (coprecipitation). Egnede wolfram- og molybdenforbindelser omfatter wolframoksyd og molybdenoksyd og forbindelser som kan omdannes til disse oksyder. De bårde oksyder aktiveres ved kalsinering i luft, og de bårde sulfider aktiveres ved oppvarmning i en inert atmosfære.

De under (2) angitte katalysatorer kan fremstilles og aktiveres ved vanlige fremgangsmåter, f.eks. ved at aluminiumoksyd av katalysatorkvalitet kombineres med molybden-, wolfram- eller rheniumoksyd eller en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, og at den resulterende blanding kalsineres etter at et eventuelt oppløsningsmiddel som er anvendt ved impregneringen, er fjernet. Sulfidene av wolfram eller molybden eller saltene av molybdatfosforsyre kan anvendes til impregnering av aluminiumoksyd av katalysator-kvalitet ved oppløsning i et egnet oppløsningsmiddel, hvorefter oppløsningsmiddelet fordampes og den resulterende blanding tørkes for fremstilling av katalysatoren.

De under (3) angitte katalysatorforbindelser kan fremstilles og aktiveres ved vanlige fremgangsmåter. F.eks. kan molybdenoksyd samutfelles med aluminiumfosfat fulgt av kalsinering i luft for å skaffe en aktivert katalysator. Alternativt kan bærematerialet impregneres med en forbindelse av aktivatoren som kan omdannes til oksydet, f.eks. ammoniumwolframmat, fulgt av kalsinering i luft. Ved fremstilling av en sulfidholdig katalysator kan et sulfid av aktivatoren males i en kule-mølle sammen med et bæremateriale som f.eks. zirkoniumfosfat, fulgt av oppvarmning i en inert atmosfære som f.eks. nitrogen. Magnesiumwolframmat og berylliumfosfowolframmat kan f.eks. tørrblandes med titanfosfat og aktiveres ved kalsinering i luft ved forhøyet temperatur.

De under (4) angitte katalysatorforbindelser kan fremstilles og aktiveres ved impregnering av et på forhånd kalsinert bæremateriale som f.eks. kalsiumfosfat, med en oppløsning av heksakarbonylet av aktivatoren i et organisk oppløsningsmiddel som f.eks. benzen, fulgt av tørking i vakuum eller i en inert atmosfære ved ca. 10-370°C.

Katalysatoren anses å være reaksjonsproduktet av den blanding av bæremateriale og aktivatormateriale som underkastes aktiveringsbehandling.

Som katalysator foretrekkes wolframoksyd båret av siliciumoksyd.

Arbeidstemperaturen for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen under anvendelse av katalysatorer som nevnt under (1), ligger i området fra ca. 204°C til 593°C. Når der anvendes katalysatorer som angitt under (2), vil fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres ved en temperatur i området fra 66°C til 260°C. Ved anvendelse av de under (3) nevnte

127574

katalysatorer blir fremgangsmåten utført ved en temperatur på 316-649°C. Ved anvendelse av de under (4) nevnte katalysatorer blir fremgangsmåten utført ved en temperatur på 18°C - +316°C. Trykket er ikke viktig ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, men det ligger i området fra ca. 1 til 137 atm.

Ved anvendelse av en fastskiktreaktor som drives med en kontinuerlig strøm, er strømningsmengder i området fra 0,5 til 1000 vektdeler innmatet hydrokarbonmateriale pr. time pr. vektdel katalysator egnet, og fremragende resultater er oppnådd med mengder i området fra 1 til 200 vektdeler. De strømningsmengder som er angitt i eksemplene, ligger i det ovenfor angitte område.

Alkener som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er acykliske mono- og polyener med minst tre karbonatomer pr. molekyl, herunder cykloalkyl- og arylderivater av disse materialer, cykliske mono- og polyener med minst fire karbonatomer pr. molekyl, herunder alkyl- og arylderivatene av disse stoffer, blandinger av de ovennevnte alkener og blandinger av eten og de ovennevnte alkener. Mange nyttige reaksjoner oppnås med slike acykliske alkener som har tre til tredivet karbonatomer pr. molekyl, og med slike cykloalkener som har fire til tredivet karbonatomer pr. molekyl.

Noen spesielle eksempler på acykliske alkener som egner seg for omdannelse ifølge oppfinnelsen, omfatter propen, 1-buten, isobuten, 2-buten, 1,3-butadien, 1-penten, 2-penten, isopren, 1-heksen, 1,4-heksadien, 2-hepten, 1-okten, 2,5-oktadien, 2,4,6-oktatrien, 2-nonen, 1-dodecen, 2-tetradecen, 1-heksadecen, 5,6-dimetyl-2,4-oktadien, 2-metyl-1-buten, 2-metyl-2-buten, 1,3-oktadekadien, 1,3,6-dodekatrien, 3-metyl-1-buten, 1-fenylbuten-2, 7,7-dietyl-1,3,5-dekatrien, 1,3,5,7,9-oktadekapentaen, 1,3-eikosadien, 4-okten, allylbenzen, 3-eikosen og 3-hepten og lignende samt blandinger av disse stoffer.

Noen spesielle eksempler på cykloalkener som egner seg for omdannelse ifølge oppfinnelsen, er cyklobuten, cyklopenten, cykloheksen, 3-metylcyklopenten, 4-etylcykloheksen, cyklookten, 5-n-propylcyklookten, cyklodecen, cyklododecen, 3,3,5,5-tetrametylcyklononen, 3,4,5,6,7-pentaetylcyklodecen, 1,5-cyklooktadien, 1,5,9-cyklododekatrien, 1,4,7,10-cyklododekatetraen, 2-metyl-6-etylcyklooktadien-1,4, 4-benzylcykloheksen og lignende samt blandinger av disse stoffer.

Eksempler.

En sylinder med 2-penten av teknisk kvalitet ble blandet med tributylfosfin for å skaffe en 1 vektprosent oppløsning av dette materiale. Det således behandlede alkenmatningsmateriale ble omdannet i en fastskiktoperasjon over en siliciumoksyd/wolframoksyd-katalysator

som inneholdt ca. 8 vektprosent wolframoksyd. 2-penten ble ført gjennom det katalytiske skikt med en hastighet på ca. 10 g matningsmateriale pr. time pr. g katalysator ved en temperatur av 427°C og et trykk på 1,7 atm.

Fra de utgående stoffer fra reaktoren ble der tatt prøver som ble analysert, og resultatene er vist i den nedenstående tabell.

Tabell I

<u>Strømningstid:</u>	<u>½ h</u>	<u>1½ h</u>
Produktsammensetning, vektprosent:		
Propen	0,1	0,1
1-buten	0,3	0,2
trans-2-buten	8,4	8,1
cis-2-buten	5,5	5,3
pentener	65,0	66,8
heksener	20,7	19,5
Omdannelse, %	35	33

Til sammenligning ble en annen sylinder inneholdende det samme 2-penten av teknisk kvalitet, men uten tilsetning av et hydrokarbonfosfin anvendt som matningsmateriale i det samme apparat under anvendelse av den samme katalysator og de samme betingelser. Analysen av de utstrømmende stoffer var som følger:

Tabell II

<u>Strømningstid:</u>	<u>½ h</u>	<u>1½ h</u> *	<u>2½ h</u>	<u>3½ h</u>
Produktsammensetning, vektprosent:				
Propen	spor		spor	spor
1-buten	0,1	-	0,1	0,1
trans-2-buten	0,6	0,3	4,9	5,7
cis-2-buten	0,4	0,2	30,3	3,8
pentener	98,0	99	80,2	77,5
heksener	0,9	?	11,5	12,9
Omdannelse, %	2	1	20	23

* Etter prøveuttagningen etter 1½ h ble tributylfosfin tilsatt matningssylindren i en mengde av ca. 1 vektprosent regnet på mengden av innmatet materiale.

De ovennevnte data viser at 2-penten uten fosfinbehandlingen underkastes meget liten omdannelse. Når tributylfosfin ble tilsatt matningssylindren etter en driftstid på 1½ time, tok den katalytiske reaksjon seg opp, og 2-penten ble omdannet i betydelig grad. Tributylarsin, tributylstibin og tributylvismutin påvirker omdannelsen av 2-penten på lignende måte.

127574

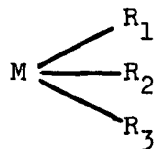
P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til omdannelse av ett eller flere alkener med 3 - 30 karbonatomer pr. molekyl til ett eller flere andre alkener med et annet antall karbonatomer pr. molekyl enn utgangsmaterialet ved en reaksjon som er kjennetegnet ved åpning av to alkeniske dobbeltbindinger mellom henholdsvis et første og et annet karbonatom og et tredje og et fjerde karbonatom og dannelselse av to nye dobbeltbindinger mellom det første og det tredje karbonatom resp. det annet og det fjerde karbonatom, idet omdannelsen utføres i nærvær av en eller flere av følgende katalysatorer og ved de angitte temperaturer:

- 1) siliciumoksyd eller thoriumoksyd aktivert av wolfram- eller molybdenoksyd, en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, wolfram- eller molybdensulfid, rhenium- eller telluroksyd eller en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, ved en temperatur i området fra 204 til 593°C,
- 2) aluminiumoksyd aktivert med molybden-, wolfram- eller rheniumoksyd, en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, wolfram- eller molybdensulfid eller et alkali-metallsalt, ammoniumsalt, jordalkalimetallsalt eller vismutsalt av molybdatfosforsyre ved en temperatur i området fra 66 til 260°C,
- 3) aluminiumfosfat, zirkoniumfosfat, kalsiumfosfat, magnesiumfosfat eller titanfosfat aktivert med molybdensulfid, wolframsulfid, molybden-, wolfram- eller rheniumoksyd, en forbindelse som kan omdannes til et slikt oksyd ved kalsinering, magnesiumwolframat eller berylliumfosfowolframat ved en temperatur i området fra 316 til 649°C, og
- 4) siliciumoksyd, aluminiumoksyd, aluminiumfosfat, zirkoniumfosfat, kalsiumfosfat, magnesiumfosfat eller titanfosfat aktivert med et heksakarbonyl av molybden eller wolfram ved en temperatur i området fra -18 til +316°C,

127574

k a r a k t e r i s e r t ved at omdannelsen utføres i nærvær av en liten mengde av en forbindelse med formelen



hvor M er fosfor, arsen, antimon eller vismut og R_1 , R_2 og R_3 er alkyl-, cykloalkyl-, aryl-, alkaryl- eller aralkylradikaler med høyst 15 karbonatomer i hvert.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at omdannelsen utføres i nærvær av fosfin og en katalysator omfattende wolframoksyd båret på siliciumoksyd.

Anførte publikasjoner: -