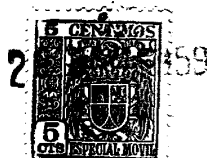




28 MAR 1959



247690

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA DESPLAZAR EL DOBLE ENLACE EN UN HIDROCARBURO OLEFINICO".-

Este invento se refiere a un procedimiento para desplazar el doble enlace en un hidrocarburo olefínico a una posición situada más en el centro, y más en particular se refiere a un procedimiento para desplazar el doble enlace de una 1-olefina que  
5 contenga más de tres átomos de carbono a una posición situada más en el centro en dicha olefina.

La reciente introducción de motores de automóviles con relaciones de compresión elevadas ha llevado a la necesidad de utilización de procesos en la industria de refinado de petróleo  
10 para la producción como carburantes de hidrocarburos con propie-



247690

dades muy antidetonantes. uno de los procesos para la producción de dichos hidrocarburos muy antidetonantes es la alquilación catalítica de hidrocarburos isoparafínicos con olefinas. Para este proceso de alquilación se han propuesto diversos agentes catalíticos que comprenden ácido sulfúrico concentrado y fluoruro de hidrógeno líquido. Con estos agentes catalíticos se ha llevado a la práctica comercialmente en gran escala, por ejemplo, la alquilación de isobutano con fracciones o corrientes de olefinas de cuatro átomos de carbono. En la práctica de estos procesos de alquilación se ha encontrado en general, sin embargo, que la utilización de 2-buteno como hidrocarburo olefínico primario da lugar a la producción de un producto alquilado con un índice de octano superior al que resulta de la utilización de 1-buteno.

Al aumentar la demanda de carburantes de motores con índices de octano cada vez superiores, se ha hecho mayor la necesidad de desarrollo y utilización de un procedimiento para la conversión de 1-buteno en 2-buteno. Se han propuesto anteriormente diversos procedimientos para conseguir este desplazamiento del doble enlace. Sin embargo, la mayoría de estos procesos actúan a temperatura relativamente elevada, a la que el desplazamiento del doble enlace se haya limitado por consideraciones de equilibrio. Uno de los objetos del presente invento es proporcionar un procedimiento que pueda utilizarse a temperaturas relativamente bajas, en fase líquida o de vapor, según se desee, y de un modo continuo, si se desea, para obtener en el equilibrio conversiones de 1-olefinas a olefinas en las que el doble enlace se halle dispuesto más centralmente. De este modo, el grado de ramificación del producto procedente de la alquilación catalítica de isoparafinas con estas olefinas aumenta. Como es bien conocido de la

247690



práctica anterior, este incremento en la ramificación da lugar a un incremento del índice de octano del producto alquilado.

El procedimiento del presente invento utiliza un catalizador de un metal alcalino para el desplazamiento del doble en  
5 lace de un hidrocarburo olefínico a una posición situada más en el centro en el hidrocarburo olefínico, y el procedimiento de acuerdo con el presente invento comprende efectuar la reacción a una temperatura esencialmente en el intervalo de 0° a 100° C en ausencia de promotor añadido y en presencia del metal alcali-  
10 no dispuesto sobre un soporte esencialmente anhidro, que tenga un área superficial por lo menos de 25 m<sup>2</sup> por gramo.

En una forma específica de este invento, la reacción de desplazamiento del doble enlace del 1-buteno produciendo 2-buteno se efectúa en presencia de un catalizador que comprende so-  
15 dio dispuesto sobre una alúmina precalcificada, que tenga un área superficial en el intervalo de 25 a 500 m<sup>2</sup> por gramo, en ausencia de promotor añadido, y en una temperatura en el intervalo de 0° a 100° C.

En los últimos años, se ha descrito el empleo en la prác-  
20 tica de metales alcalinos como catalizadores de diversas reacciones, incluyendo algunas reacciones de conversión de hidrocarburo, más específicamente reacciones de isomerización de olefina. Sin embargo, en esta práctica anterior, se describen temperaturas mínimas de operación para estas reacciones de alrededor de unos  
25 150°C. En algunos casos, se ha descrito como necesario el empleo de presiones muy elevadas, por ejemplo superiores a 100 atmósferas. Los intentos para superar la necesidad de dichas presiones elevadas condujeron al descubrimiento de emplear determinados de los llamados promotores para estos metales alcalinos. Sin embar-  
30 go, aunque el empleo de dichos promotores dió lugar al descubri-

247690



miento de que son utilizables presiones más bajas, se ha considerado todavía necesario el empleo de temperaturas del orden de unos 150°C o superiores. Se ha descubierto ahora que estas temperaturas pueden rebajarse considerablemente mediante el sencillo recurso de disponer el catalizador de metal alcalino sobre un soporte determinado y que el catalizador resultante es eficaz para el desplazamiento de dobles enlaces en olefinas a presiones relativamente moderadas en ausencia de promotores del catalizador. Este descubrimiento es de importancia no sólo debido a la economía de la instalación necesaria que puede alcanzarse mediante la utilización del proceso, sino también por consideraciones de equilibrio. Por ejemplo, utilizando como olefina el 1-buteno, a 277°C la conversión máxima es de 84% de 2-buteno. Un descenso de la temperatura de reacción a 27°C puede aumentar esta conversión teórica hasta más del 95% del 2-buteno. Un incremento semejante en el contenido de 2-buteno de una corriente olefínica utilizada para la reacción con una isoparafina produciendo alquilatos de índice de octano elevado, es muy importante desde el punto de vista del índice de octano del alquilato. Por otra parte, los metales alcalinos dispuestos sobre los soportes particulares dan lugar a agentes catalíticos que pueden utilizarse como lechos fijos en zonas de reacción y que se prestan así para su empleo en procesos del tipo llamado de lecho fijo continuo, que son muy convenientes para utilizarlos en procesos en escala comercial.

Los hidrocarburos olefínicos que se utilizan en el proceso de este invento contienen todos más de tres átomos de carbono y pueden proceder de diversos orígenes. El proceso del presente invento es particularmente apropiado para la conversión del 1-buteno en 2-buteno. El 1-buteno puede introducirse en el proceso

247690<sup>2</sup>



de este invento en forma pura o mezclado con otros hidrocarburos, incluyendo uno o todos los siguientes: 2-buteno, isobutileno, butano normal e isobutano. mediante un ajuste apropiado en el contenido de isobutano de dicha mezcla, se encontrará que

5 la mezcla puede ser un material típico de alimentación para la alquilación. Por lo tanto, el procedimiento del presente invento puede utilizarse para la conversión del 1-buteno, contenido en un material de alimentación para la alquilación en 2-buteno antes de utilizar el material de alimentación en la reacción de

10 alquilación. El procedimiento del presente invento puede utilizarse análogamente para el desplazamiento del doble enlace en n-amilenos, produciendo amilenos en los que el doble enlace se halle en una posición situada más en el centro. Análogamente, los hexenos como el 1-hexeno o 2-hexeno pueden convertirse en 2- ó

15 3-hexeno, utilizando el procedimiento de este invento. Esta reacción de desplazamiento del doble enlace en 1-olefinas o alfa-olefinas dando olefinas en las que el doble enlace se halla en una posición situada más centralmente, es adaptable con facilidad a muchos materiales de alimentación, de los descritos en la práctica anterior. Aunque el presente invento se discute con más detalle en relación al desplazamiento del doble enlace del 1-buteno produciendo 2-buteno, esta discusión se lleva a cabo simplemente por conveniencia y sin intentar limitar los hidrocarburos olefinicos que pueden convertirse de acuerdo con este proceso.

25 Los metales alcalinos utilizables como catalizadores en el proceso se eligen del grupo que constan del litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, o mezclas de los mismos. Se prefieren el sodio y el potasio, que son más abundantes y menos costosos. Estos metales alcalinos se disponen sobre el soporte en una

30 cantidad que oscila prácticamente entre el 2% a 30% en peso referi-

247690



do al soporte. No todos los soportes pueden utilizarse satisfactoriamente para disponer sobre los mismos un metal alcalino. Como se sabe, los metales alcalinos reaccionan con relativa violencia con agua y, por tanto, debe tenerse cuidado de utilizar un soporte que se halle relativa o esencialmente libre de agua. En la mayoría de los casos, esta eliminación de agua del soporte se consigue por una calcinación previa del soporte. Esta calcinación previa se realiza ordinariamente a temperatura relativamente elevada, en el intervalo de unos 400° a unos 700° C y durante un tiempo suficiente para efectuar la eliminación esencial del agua adsorbida o combinada en el soporte. Estos períodos de tiempo variarán dependiendo del soporte y además de si el agua está combinada o simplemente adsorbida físicamente.

Aparte de la necesidad de liberarlo de agua, el soporte se caracteriza además por la necesidad de que posea un área superficial elevada. Mediante el término área superficial elevada se entiende un área superficial medida por técnicas de adsorción en el intervalo de 25 a 500 o más m<sup>2</sup> por gramo. Por ejemplo, se ha encontrado que determinados soportes de área superficial baja, como la alfa-alúmina que se halla evidentemente libre de agua combinada y que se haya liberado del agua adsorbida, no es un soporte satisfactorio para los metales alcalinos en la preparación de catalizadores para su empleo en el proceso de este invento. La alfa-alúmina se caracteriza normalmente por un área superficial de unos 10 a unos 25 m<sup>2</sup> por gramo. Por el contrario, la gamma-alúmina, que tiene un área superficial que oscila de unos 100 a unos 300 m<sup>2</sup> por gramo, y que se haya liberado del agua adsorbida, y no contiene agua combinada, es un soporte satisfactorio. La celita, un mineral que existe en la naturaleza, después de precalcinada, no es un soporte satisfactorio. La ce-



28 MAR

247690

lita tiene un área superficial de unos dos a unos 10 m<sup>2</sup> por gramo. Análogamente, las dispersiones de metales alcalinos sobre arena u otras sílices de área superficial baja, no son catalizadores satisfactorios en este proceso. Además, las alúminas que contengan agua combinada, pero que tengan áreas superficiales relativamente elevadas, tampoco son soportes satisfactorios. Estas alúminas comprenden monohidratos de alúmina seca que no se hayan calcinado suficientemente para eliminar el agua combinada formando la gamma-alúmina. Estos hidratos de alúmina pueden tener áreas superficiales que oscilan de unos 50 a unos 200 m<sup>2</sup> por gramo, pero como contienen agua combinada no son soportes satisfactorios. Entre los soportes particularmente preferidos para su empleo en la preparación de catalizadores que hayan de utilizarse en el proceso de este invento se incluyen modificaciones de alúminas cristalinas de área superficial elevada, como por ejemplo la gamma- y la teta-alúmina, sílice-alúmina-óxido magnésico, y similares. Sin embargo, como es evidente a partir de la discusión anterior, la limitación en el empleo de cualquier soporte en particular es la de liberarlo del agua combinada o adsorbida, en combinación con el área superficial elevada del soporte elegido.

El metal alcalino puede disponerse sobre el soporte de cualquier modo. Uno de los métodos que se ha encontrado apropiado es la vaporización del metal alcalino y el paso de los vapores sobre el soporte. En este método de preparación, debe tenerse cuidado de utilizar temperaturas relativamente bajas, puesto que al poner en contacto el metal alcalino con el soporte se desprende calor y porque las temperaturas elevadas tienden a destruir la superficie del soporte, y pueden asimismo provocar determinadas reacciones químicas del soporte con el metal alcalino que

247690



son perjudiciales para la actividad del catalizador. El sodio funde aproximadamente a 972°C y al impregnar un soporte seleccionado con sodio es preferible llevar a cabo el depósito del sodio en el mismo a temperaturas del orden de unos 100 a unos 150°C.

5 Esto puede conseguirse, por ejemplo, fundiendo el sodio y haciéndolo gotear sobre el soporte, o mediante el paso de una corriente de gas inerte como el nitrógeno o el argón a través de sodio fundido y sobre un lecho del soporte elegido, dispuesto en una zona separada mantenida a la temperatura deseada con sistemas de

10 enfriamiento o calefacción unidos a ella. El potasio funde aproximadamente a 622°C, y por lo tanto, la impregnación de un soporte elegido con potasio puede realizarse incluso a temperaturas inferiores a las necesarias para el sodio. El potasio dispuesto sobre uno de los soportes elegidos, anteriormente mencionados,

15 parece ser un catalizador más activo, para las reacciones aquí descritas, que el sodio y esta diferencia de actividad puede deberse a las temperaturas inferiores que pueden utilizarse para disponer el potasio sobre el soporte. Los catalizadores de litio sobre soporte parecen ser menos activos y esto puede ser resultado del punto de fusión superior del litio, 1862°C, y de las

20 temperaturas superiores que debe haber al poner en contacto el litio con el soporte.

Por otra parte, la disposición del metal alcalino elegido sobre el soporte debe realizarse de manera que la elevada superficie del soporte en combinación con el metal alcalino no se destruya por la incorporación de cantidades excesivas de metal

25 alcalino. En otras palabras, los poros e intersticios del soporte pueden llenarse o bloquearse por adición de cantidades excesivas de metal alcalino. Esto no es conveniente y los metales alcalinos sobre un soporte que contenga exceso de metal alcalino

30



247690

son asimismo inactivos en este proceso.

Los catalizadores del tipo de los metales alcalinos dis-  
puestos sobre el soporte particular y preparados del modo aquí  
descrito hacen posible la realización del presente proceso en  
5 las condiciones de operación denominadas suaves y se adaptan par-  
ticulamente para su empleo en las llamadas operaciones con le-  
cho fijo. La reacción de desplazamiento del doble enlace del  
presente invento pueden realizarse, por tanto, en presencia de  
estos catalizadores a temperaturas en el intervalo de 0<sup>o</sup> a unos  
10 100<sup>o</sup>C y a presiones que oscilan desde la presión atmosférica has-  
ta 70 atmósferas o más. La presión no parece que sea una varia-  
ble crítica en el proceso, puesto que la reacción de conversión  
puede realizarse en fase líquida o en fase de vapor. Por tanto,  
la presión utilizada puede elegirse para que sea la presión más  
15 conveniente basándose en consideraciones económicas y en la es-  
tabilidad del hidrocarburo olefínico particular que se introduz-  
ca en el proceso. Para la realización del proceso de este inven-  
to de un modo continuo, las velocidades espaciales del líquido  
por hora (definida como volúmenes de hidrocarburo olefínico in-  
20 troducido, medido como líquido, por volumen de catalizador por  
hora) pueden variar dentro de un margen relativamente amplio des-  
de 0,1 a unos 20 o más, alcanzándose conversiones de equilibrio  
en el intervalo de 0,1 a 10 aproximadamente. Si no es necesaria  
la conversión en el equilibrio del hidrocarburo olefínico al isó-  
25 mero en el doble enlace del mismo, pueden utilizarse velocidades  
espaciales mayores para obtener la aproximación a la conversión  
de equilibrio elegida previamente.

El desplazamiento deseado del doble enlace en un hidro-  
carburo olefínico a una posición situada más centralmente, se  
30 consigue mediante el proceso del presente invento en ausencia

247690



de los llamados promotores del catalizador de metal alcalino, tal como enseñaba la práctica antigua. Estos promotores comprenden compuestos orgánicos capaces de reaccionar con una parte del metal alcalino, formando compuestos organometálicos in situ durante el tiempo de permanencia de los reactivos en la zona de reacción en presencia del metal alcalino. Hasta ahora se ha considerado necesaria la utilización de tales promotores para efectuar el desplazamiento del doble enlace a temperaturas y presiones de las llamadas moderadas. Se ha descubierto ahora que dichos promotores no son necesarios incluso a temperaturas y presiones relativamente bajas utilizando el metal alcalino dispuesto sobre el soporte preseleccionado. Esta característica del invento se aclarará más en los siguientes ejemplos que se indican aquí con objeto de aclarar las formas específicas de realización de este invento.

#### EJEMPLO I

Este ejemplo se presenta en dos partes, A y B, con objeto de comparar una operación sin tener en cuenta el invento (parte A) y una operación de acuerdo con el invento (parte B).

#### Parte A

En esta parte del ejemplo se utilizó sodio sin un soporte en un intento de catalizar la conversión de 1-buteno en 2-buteno. El experimento se realizó a una presión de 23,8 atms., a una temperatura de 110°C. y durante un tiempo de permanencia de 120 minutos. El experimento se realizó en un autoclave turbomezclador de un litro de capacidad provisto de un sistema de agitación de gran eficacia para el contacto, y que durante el contacto dispersa el sodio en los reaccionantes en una forma finamente dividida.

El hidrocarburo introducido en este autoclave turbomezcla-



247690

dor estaba formado por 300 cc. de una fracción en  $C_4$  que tenía el siguiente análisis en moles por ciento: propano, 0,3%; isobutano, 0,2%; butano normal, 0,1%; 1-buteno, 98,6%; y 2-buteno, 0,8%. Esta mezcla se introdujo en el autoclave junto con 10 gramos de sodio. Después de un tiempo de contacto de dos horas los hidrocarburos se sacaron del autoclave, se condensaron y se analizaron de nuevo. El análisis del hidrocarburo saliente en moles por ciento es el siguiente: propano, 0,3%; propileno, 0,2%; butano normal, 0,1%; 1-buteno, 96,9%; y 2-buteno, 2,5%.

Estos resultados indican que el sodio finamente dividido no es un catalizador eficaz, en ausencia de promotor añadido, a una temperatura de 110°C, para la conversión de 1-buteno en 2-buteno. Aunque el sodio solo es un catalizador de esta conversión a temperaturas superiores, presiones superiores, y en presencia de promotores agregados, es evidente que no es un catalizador eficaz en el intervalo de temperatura en el que las consideraciones de equilibrio indicarían rendimientos elevados de 2-buteno.

#### Parte B

El catalizador utilizado en esta parte del ejemplo se preparó añadiendo sodio a una masa agitada de gamma-alúmina recientemente calcinada en atmósfera de nitrógeno. La gamma-alúmina se liberó de agua adsorbida y combinada por calcinación a 650°C y tenía un área superficial de unos 180m<sup>2</sup> por gramo. Se hizo gotear suficiente sodio fundido sobre la masa de alúmina de forma que el catalizador sodio-alúmina resultante contuviera un 16% de sodio referido a la alúmina. Durante este tratamiento de impregnación la temperatura se mantuvo entre unos 150°C y 170°C.

100 ml del agregado anterior de sodio disperso en gamma-alúmina se colocaron como lecho fijo en un tubo de reacción rodeado de sistema de calefacción. A continuación se hizo pasar

247690



por este lecho fijo de catalizador a una temperatura de 412 C el mismo hidrocarburo olefínico en  $C_4$  descrito en la parte A de este ejemplo a una velocidad espacial del líquido por hora de 1,0. Después de un período previo de operación de tres horas, durante cuyo tiempo la instalación en escala de laboratorio parecía que se mantuvo en condiciones constantes, se llevó a cabo un período de ensayo se condensó y se analizó. Este análisis en moles por ciento es el siguiente: propano, 0,5%; propileno, 0,2%; butano normal, 0,2%; 1-buteno, 2,9%; y 2-buteno, 96,4%. Este 96,4% de 2-buteno contiene 26,5% de cis-2-buteno y 69,9% de trans-2-buteno.

Después de cambiar la velocidad espacial del líquido por hora a 2,0 y de un nuevo período previo de operación, se llevó a cabo un período de ensayo a 70°C. El análisis del producto hidrocarbonado de este ensayo indicó que contenía 96,0 moles % de 2-buteno, lo que indica que la variación de la velocidad espacial y el aumento de la temperatura tienen poco efecto sobre el producto. Los rendimientos en ambos períodos de ensayo indicaron que no hay esencialmente pérdidas dando otros productos, siendo estos rendimientos del orden de más del 99%.

#### EJEMPLO II.

Se realizaron diversos ensayos de un modo esencialmente igual al descrito en la parte B del ejemplo I, utilizando nuevamente otra muestra que comprende 100 ml del mismo agregado de sodio sobre gamma-alúmina. Estos experimentos se realizaron a una presión superior a la atmosférica de 20,4 atmósferas, a 302°C, variando las velocidades espaciales del líquido por hora de 2 a 16.

El material de alimentación formado por hidrocarburos olefínicos en  $C_4$  utilizado fué una nueva cantidad del que se describió en el ejemplo I que contenía 98,6% de 1-buteno. A una veloci-

247690



dad espacial del líquido por hora de 2,0, el producto contenía 96,6% de 2-buteno; a una velocidad espacial del líquido por hora de 4,0, el producto contenía 95,6% de 2-buteno; a una velocidad espacial del líquido por hora de 8,0, el producto contenía 94,3% de 2-buteno; y a una velocidad espacial de líquido por hora de 16, el producto contenía 78,6% de 2-buteno. Estos resultados indican nuevamente la elevada actividad que se alcanza mediante el empleo de un catalizador compuesto por sído sobre una gamma-alúmina precalcificada de área superficial elevada en condiciones de presión y temperatura bajas y en ausencia del iniciador.

Una observación de la actividad de estos catalizadores se ha realizado de un estudio de las proporciones de cis- y trans-2-buteno obtenidos en las operaciones con velocidades espaciales variables. Estos resultados se presentan en la siguiente tabla:

TABLA I

ISOMERIZACION DE 1-BUTENO A VELOCIDADES ESPACIALES VARIABLES EN PRESENCIA DE SODIO DISPUESTO SOBRE GAMMA-ALUMINA

VELH	cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	cis/trans
2	26,2	70,4	0,372
4	29,6	66,0	0,449
8	33,4	60,9	0,550
16	45,6	33,0	1,38

La realización de equilibrio cis/trans a 272C es aproximadamente 0,33. Aunque la relación se halla dentro del error experimental, a una velocidad espacial del líquido por hora de 2 cuando se compara con el valor de equilibrio se observa un marcado incremento de la relación cis/trans a medida que aumenta la velocidad

247690



espacial del líquido por hora a valores superiores.

EJEMPLO III

5 El catalizador para este experimento se preparó secando primeramente 46 g de carbón activo de 1,1 a 3,3 mm. de tamaño durante 4 horas a 1502 C en una atmósfera de nitrógeno. Este carbón tenía un área superficial superior a 500 m<sup>2</sup> por gramo.. Se añadieron 7,5 g de sodio a continuación, resultando un agregado catalizador que contenía 14% de sodio dispuesto sobre carbón.

10 El catalizador anterior se colocó en forma de lecho fijo de 100 ml en una zona de reacción y se ensayó para la conversión de 1-buteno en 2-buteno a temperatura ambiente, y a una presión superior a la atmosférica de 20,4 atmósferas. El material de alimentación del hidrocarburo olefínico en C<sub>4</sub> fué el mismo que se describió anteriormente en el ejemplo I. El análisis del gas condensable indicó que el producto contenía 22,8 moles % de 1-buteno, 34,6 moles % de trans-2-buteno, 42,2 moles % de cis-2-buteno y 0,4 moles % de otros materiales. Así, el sodio dispuesto sobre carbón da lugar a una composición catalizadora activa.

20 Sin embargo, si la cantidad de sodio se aumenta hasta 25,2% en peso referido al carbón, y este agregado se ensaya por otra parte en las mismas condiciones, no hay conversión aparente de 1-buteno en 2-buteno. Por lo tanto, es evidente que cantidades excesivas de sodio dan lugar a una escasa actividad catalítica. Aparentemente en un catalizador de este último tipo, el sodio actúa como sodio metálico y la capa exterior no está influenciada por el soporte.

EJEMPLO IV

30 Se preparó otro catalizador calcinando primeramente 46 g

28 M



247690

de gamma-alúmina a 650°C. Esta alúmina tenía un área superficial de unos 200 m<sup>2</sup> por gramo. A continuación, se añadieron 11,7 g de potasio en porciones de 3 g a 60-70°C. El agregado de potasio dispuesto sobre alúmina contenía 20,5% en peso de potasio.

5           En este ejemplo, se dispusieron nuevamente 100 ml del agregado catalizador en forma de lecho fijo en una zona de reacción. Otra muestra del hidrocarburo olefínico de C<sub>4</sub> descrita en el ejemplo I se hizo pasar sobre este catalizador a temperatura ambiente, a una presión de 20,4 atmósferas y a velocidades espaciales  
10 del líquido por hora de 1,6 y 16,8. A la velocidad espacial del líquido por hora de 1,6 el producto contenía 9,0 moles % de 1-buteno, 53,7 moles % de trans-2-buteno, 30,0 moles % de cis-2-buteno y 7,3 moles % de otros componentes. De estos resultados se deduce que el potasio dispuesto sobre gamma-alúmina es más activo  
15 que el sodio para la isomerización. El potasio sobre alúmina produce una proporción muy baja cis/trans debido a su actividad elevada. A una velocidad espacial del líquido por hora de 16, esta relación es de 0,56 en comparación con una relación de 1,59 que se obtiene con el catalizador de sodio sobre alúmina a la misma  
20 velocidad espacial.

#### EJEMPLO V

En este ejemplo se realizó un ensayo de disponer sodio sobre celita, un mineral que existe en la naturaleza, con un área superficial de unos 6 m<sup>2</sup> por gramo. La celita se secó primeramente a 500°C y 36,6 g de la misma se colocaron en un recipiente de  
25 impregnación junto con 2,8 g de sodio. El sodio fundió a 100°C y se absorbió sobre la celita. La celita contenía 7,1% de sodio en peso.

100 ml de este agregado de sodio sobre celita se colocaron  
30 en forma de lecho fijo en una zona de reacción. El material de

247690

28



alimentación formado por hidrocarburos olefínicos en  $C_4$  descritos en el ejemplo I se hizo pasar sobre este lecho a 20,4 atmósferas, a temperatura ambiente y a una velocidad espacial del líquido por hora de 2,2. El análisis del producto condensado indicó que contenía 94,1 moles % de 1-buteno lo que indica muy poca o ninguna conversión.

#### EJEMPLO VI.

Este ejemplo aclara la preparación de un catalizador compuesto por litio sobre gamma-alúmina. La alúmina utilizada era esencialmente la misma que se describió en el ejemplo IV. Se colocaron en un matraz 46 g de esta alúmina y se añadieron a la misma 4,1 g de litio. Debido a la elevada temperatura necesaria para fundir el litio, la temperatura del matraz ascendió hasta 265°C. La alúmina contenía 3,2 % en peso de litio.

Este catalizador se colocó a continuación, en una cantidad de 100 ml., en forma de lecho fijo en un tubo de reacción y se utilizó del mismo modo que se describió en el ejemplo V a una presión de 20,4 atmósferas, a temperatura ambiente, y a una velocidad espacial del líquido por hora de 2,2. Utilizando el mismo material de alimentación, el análisis del producto condensado indicó que contenía 85,0 moles % de 1-buteno, 1,9 moles % de trans-2-buteno, 7,0 moles % de cis-2-buteno y, aproximadamente, 1,7 moles % de otros componentes. Este catalizador de litio es considerablemente menos activo que el sodio. Las temperaturas muy localizadas en el matraz durante la preparación del catalizador destruyen probablemente parte de su actividad.

#### EJEMPLO VII.

Se preparó otro catalizador que contenía una mezcla de metales alcalinos, esto es sodio y potasio. Este catalizador comprendió 46 g de gamma-alúmina precalcificada a 650°C, que tenía un



247690

5 área superficial de unos  $200 \text{ m}^2$  por gramo. En primer lugar se añadieron 3,5 g de sodio a la alúmina en atmósfera de nitrógeno a  $97-100^\circ\text{C}$ . Después de enfriamiento a  $67^\circ\text{C}$ , se añadieron al agregado 3,5 g de potasio. La alúmina contenía 6,6% de sodio y 6,6% de potasio referido al peso de alúmina.

10 100 ml del catalizador anterior de sodio-potasio-alúmina se colocaron en forma de lecho fijo en una zona de reacción y se ensayó su actividad catalítica para la conversión de la misma mezcla de hidrocarburos olefínicos en  $\text{C}_4$  descrita en el ejemplo I. El ensayo se realizó a 20,4 atmósferas, a temperatura ambiente, y a una velocidad espacial del líquido por hora de, aproximadamente, 17. El análisis del condensado procedente de la conversión indicó que contenía 11,3 moles % de 1-buteno, 47,0 moles % de trans-2-buteno, 40,8 moles % de cis-2-buteno y 0,9 moles % de otros componentes. A esta velocidad espacial elevada, la conversión es muy elevada, lo que indica que la mezcla de metales alcalinos dispuesta sobre alúmina puede ser más activa que cualquiera de los componentes de la misma.

15 20 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 7 de Marzo de 1958, bajo el número 719.761, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

## N O T A

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 12. - Un procedimiento para desplazar el doble enlace en un hidrocarburo olefínico a una posición situada más en el



# 247690

centro del hidrocarburo, en presencia de un catalizador de metal alcalino, que comprende efectuar la reacción a una temperatura en el intervalo de 0<sup>o</sup> a 100<sup>o</sup>C en ausencia de promotor añadido y en presencia de un metal alcalino dispuesto sobre un soporte esencialmente anhidro que tenga un área superficial por lo menos de 25 m<sup>2</sup> por gramo.

2<sup>a</sup>. - Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que la reacción de desplazamiento del doble enlace en una 1-olefina a una posición localizada más en el centro de la olefina se efectúa en presencia del metal alcalino dispuesto sobre el soporte en una cantidad del 2% a 30% en peso del soporte.

3<sup>a</sup>. - Procedimiento como el reivindicado en las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la reacción de desplazamiento del enlace olefínico en el hidrocarburo se efectúa en presencia por lo menos de uno de los metales alcalinos sodio y potasio dispuesto sobre un soporte del grupo de carbón, sílice precalcificada y alúmina precalcificada.

4<sup>a</sup>. - Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 3, en el que la reacción se efectúa en presencia de sodio o potasio sobre un soporte de gamma-alúmina precalcificada que tenga un área superficial entre 25 y 500 m<sup>2</sup> por gramo.

5<sup>a</sup>. - Procedimiento como el reivindicado en la reivindicación 3, en el que la reacción se efectúa en presencia de sodio y potasio sobre un soporte de gamma-alúmina precalcificada con un contenido total de metal alcalino entre 2% y 30% en peso de dicha gamma-alúmina.

6<sup>a</sup>. - Procedimiento como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se produce 2-buteno sometiendo 1-buteno a la reacción a una temperatura por encima de 0<sup>o</sup> y por debajo de 100<sup>o</sup>C a una velocidad espacial de 0,1 a 20 volúme-

2 47690

28



nes de carga de hidrocarburo, medidos como líquido, por volumen de catalizador, por hora.

7<sup>o</sup>. - Un procedimiento para desplazar el doble enlace en un hidrocarburo olefínico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

28 MAR 1931

P. A.

SECRETARÍA DE ESTADO  
F. DE S. J.



- 4 M

247890

## N O T A

1º.- Un procedimiento para desplazar el doble enlace en un hidrocarburo olefínico a una posición situada más al centro en el hidrocarburo en presencia de un catalizador de metal alcalino, que comprende efectuar la reacción a una temperatura en la gama de 0 a 100º C en ausencia de promotor añadido y en presencia del metal alcalino dispuesto sobre un soporte sustancialmente anhidro, que tiene un área superficial de por lo menos 25 m<sup>2</sup>/gramo.

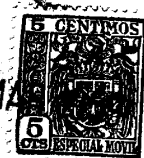
2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual la relación de desplazamiento del doble enlace en una olefina a una posición situada más al centro en la olefina, se efectúa en presencia del metal alcalino dispuesto sobre el soporte en una cantidad de 2% a 30% en peso del soporte.

3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, en el cual la reacción de desplazamiento del doble enlace en el hidrocarburo olefínico se efectúa en presencia de por lo menos uno de los metales alcalinos sodio y potasio dispuestos sobre un soporte del grupo del carbón vegetal, la sílice precalcificada y la alúmina precalcificada.

4º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º, en el cual la reacción se efectúa en presencia de sodio o potasio soportado sobre alúmina gamma precalcificada con un área superficial entre 25 y 500 m<sup>2</sup>/gramo.

5º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º, en el cual la reacción se efectúa en presencia de sodio y potasio soportados sobre alúmina gamma precalcificada en un total de metal alcalino entre 2% y 30% en peso de dicha gamma alúmina.

6º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 5º, en el cual se produce 2-n-buteno sometiendo 1-



- 4 MAR

buteno a la reacción a una temperatura superior a 0° C e inferior a 100° C a una velocidad espacial de 0,1 a 20 volúmenes de la carga de hidrocarburo, medido como líquido, por volumen de catalizador por hora.

7º.- El procedimiento para desplazar el doble enlace en un hidrocarburo olefínico a una posición situada más al centro del hidrocarburo en presencia de un metal alcalino dispuesto sobre un soporte sustancialmente anhidro de gran área superficial en esencia como se describe en la Memoria.

Madrid, - 4 MAR. 1959  
*[Handwritten signature]*

EV/BU