

28 ABR. 1964

P- 26.052

A 75267

Case 12454/12639 JRH (AMS)



295607

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 22 de Enero de 1.964, con el Nº 295.607

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UNA PRIMERA OLEFINA EN UNA OLEFINA MAS PESADA "

-----

Esta invención se refiere al desproporcionamiento catalítico de hidrocarburos olefinicos. Un objeto de la invención es desproporcionar un hidrocarburo olefínico y convertir un producto más ligero del desproporcionamiento en un producto más pesado del desproporcionamiento..

Un objeto más específico de la invención es convertir propileno en buteno. Otro objeto es producir butadieno a partir de propileno. Otro objeto es producir hidrocarburo alcohilado.

10

De acuerdo con la presente invención, se proporcio-



na un procedimiento para convertir una primera olefina en una olefina más pesada, que comprende poner en contacto dicha primera olefina con un catalizador de desproporcionamiento bajo condiciones mediante las cuales se produce un producto desproporcionado que comprende una olefina más ligera y una olefina más pesada, polimerizar dicha olefina más ligera para producir cantidades adicionales de dicha olefina más pesada.

En esta solicitud el desproporcionamiento se utiliza para significar la conversión de un hidrocarburo en hidrocarburos similares de números de átomos de carbono por molécula superiores e inferiores. El desproporcionamiento de olefinas es ya conocido. Debe ser llevado a cabo utilizando un catalizador que comprende óxido de molibdeno y óxido de aluminio y, preferiblemente, también un óxido de cobalto, óxido de tungsteno sobre alúmina, óxido de molibdeno ú óxido de tungsteno sobre sílice o sobre sílice-alúmina, tungsteno carbonilo o molibdeno carbonilo sobre sílice, alúmina o sílice-alúmina, u otras variaciones de estos catalizadores, sulfuro de tungsteno o sulfuro de molibdeno sobre alúmina, o mediante otros catalizadores de desproporcionamiento, para producir un producto desproporcionado que comprende una cantidad muy pequeña de hidrocarburos saturados y una cantidad relativamente pequeña de olefinas de cadena ramificada. Cuando el reaccionante comprende 1- ó 2- olefinas, se obtiene una mezcla de nuevos productos que comprenden olefinas principalmente, teniendo algunas un número mayor y otras un número menor de átomos de carbono que la alimentación, e incluyendo también algunos otros productos des

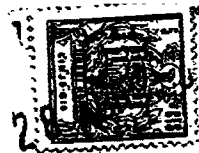


proporcionados. Las condiciones pueden ser reguladas de manera que se obtenga una eficacia muy elevada de conversión en productos de desproporcionamiento deseado. Por ejemplo, el propileno puede ser convertido por con -  
5 siguiente en etileno y butenos, con una eficacia de aproximadamente un 95%. El desproporcionamiento para producir un material de carga para la deshidrogenación catalítica, es también conocido. Se ha descubierto ahora que cuando la olefina deseada es más pesada que el material  
10 de alimentación, un producto más ligero del producto desproporcionado puede ser convertido en un producto más pesado de desproporcionamiento para su tratamiento posterior. Por ejemplo, cuando se convierte propileno por desproporcionamiento en butenos para continuar la deshidrogenación para producir butadieno o para la alcoholación  
15 de otros hidrocarburos, se ha descubierto ahora que es conveniente también convertir el etileno producido por desproporcionamiento en butenos. En esta solicitud, el término "buteno" no está limitado a un solo compuesto,  
20 sino que incluye las diversas olefinas C<sub>4</sub>.

En esta solicitud se utiliza también la palabra "polimerizar" en un sentido general, significando el transformar un compuesto en un compuesto de peso molecular más elevado que tenga los mismos elementos en las mismas  
25 proporciones, pero no está limitada a una simple adición. Es decir, el producto polimerizado no necesita ser un múltiplo justo de átomos del material de partida.

En un aspecto de la invención, una olefina es convertida en una olefina más pesada por contacto de la  
30 olefina de alimentación con un catalizador de despropor-

205607



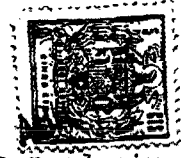
cionamiento y polimerización de por lo menos una parte del producto más ligero del desproporcionamiento para producir cantidades adicionales de olefina más pesada. El contacto con un catalizador de polimerización puede ser realizado en un reactor único con contacto simultáneo o consecutivo con los catalizadores de desproporcionamiento y de polimerización, o bien puede ser realizada en reactores separados de desproporcionamiento y polimerización con o sin separación intermedia. Cuando se emplea el contacto simultáneo, el catalizador puede ser una mezcla de catalizadores de desproporcionamiento y polimerización, o bien puede ser una sola base favorecida con favorecedores del desproporcionamiento y polimerización.

El propileno puede ser convertido en butenos, mediante la invención, por desproporcionamiento del propileno, separación del etileno producido y dimerización a butenos. Si se desea, el buteno puede ser deshidrogenado seguidamente, para producir butadieno.

De acuerdo con la invención, el butadieno puede ser producido por desproporcionamiento de butileno para producir etileno y buteno, separación del etileno desde el buteno, dimerización del etileno para producir cantidades adicionales de buteno, y deshidrogenación de por lo menos una parte del buteno para producir butadieno. Si se desea, las dos corrientes de buteno pueden ser reunidas, deshidrogenando por lo menos una parte de la corriente combinada para producir butadieno.

Un hidrocarburo alcoholado puede ser producido por tratamiento de propileno con una combinación de pro-

205607



ceso de desproporcionamiento y dimerización <sup>28</sup> para producir buteno y poniendo en contacto el buteno con un hidrocarburo para producir un hidrocarburo alcoholado deseado.

El hidrocarburo alcoholado se produce por desproporcionamiento de propileno para producir etileno y buteno, separando el etileno del buteno, dimerizando el etileno para producir cantidades adicionales de buteno, combinando las dos corrientes de buteno y poniendo en contacto con un hidrocarburo por lo menos una parte de la corriente combinada, para producir el hidrocarburo alcoholado deseado. Si se desea, se puede deshidrogenar una parte del buteno para producir butadieno, pudiéndose poner en contacto otra parte del buteno con un hidrocarburo para producir el hidrocarburo alcoholado deseado.

Ejemplos de olefinas que son sometidas a desproporcionamiento de acuerdo con el procedimiento de esta invención, incluyen 1- y 2- alquenos acíclicos de 3 a 16 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos de tales olefinas son propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno y 3-metil-1-buteno. Con las 1-olefinas se obtiene una conversión de desproporcionamiento más elevada y una distribución del producto más amplia que con las 2-olefinas. En la práctica de la invención se puede utilizar cualquier catalizador adecuado para desproporcionar olefinas. Un catalizador utilizado en la invención comprende un óxido de aluminio favorecido por un óxido de molibdeno y, preferiblemente, favorecido adicionalmente por medio de un óxido de cobalto. Los soportes adecuados incluyen alúmina del 100 por cien, sílice-alúmina, en el

205607



4  
cual la cantidad de sílice es de hasta el 25<sup>28</sup> por ciento aproximadamente del soporte total; óxido de magnesio-alúmina, en el cual la cantidad de óxido magnésico es de hasta un 20% aproximadamente del soporte total; y óxido de titanio-alúmina, en el cual la cantidad de óxido de titanio es de hasta un 85 por ciento aproximadamente del soporte total.

La cantidad de óxido de molibdeno o de óxido de tungsteno está en el margen de 0,5 a 30 por ciento en peso de la composición catalizadora total, preferiblemente del 1 al 15 por ciento. El óxido de cobalto puede estar presente en el catalizador favorecido con molibdeno en el margen de 0 a 20 por ciento en peso del catalizador total, preferiblemente del 1 al 5 por ciento. Se han obtenido excelentes resultados con una gran conversión, con óxido de molibdeno en la gama de 4 a 13 por ciento en peso del catalizador total.

El catalizador compuesto puede ser preparado mediante cualquier método usual, tal como por mezclado en seco, por coprecipitación o por impregnación. Por ejemplo, una alúmina de 2000 a 149 micras (con un área superficial de  $178 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro de poro de  $107 \text{ \AA}$ ) es impregnada con una solución acuosa de un compuesto de molibdeno, tal como molibdato amónico, el cual puede ser convertido en el óxido por calcinación. Un catalizador comercialmente asequible, que comprende  $\text{MoO}_3\text{-CoO-Al}_2\text{O}_3$  en proporción de 12,8:3,8:83,4, con un área superficial de  $208 \text{ m}^2/\text{g}$  y un diámetro de poro de  $96 \text{ \AA}$  es también satisfactorio, siendo las proporciones en peso.

30 Como se ha indicado arriba, el procedimiento de

205607



la invención puede ser realizado con desproporcionamiento y polimerización simultáneos en un solo lecho, utilizando para ambas reacciones, una mezcla de catalizador o un catalizador único favorecido. Cuando se utiliza un solo catalizador, el catalizador tiene las siguientes gamas de composición, en porcentaje en peso:

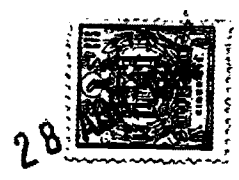
	<u>Componente</u>	<u>General</u>	<u>Preferido</u>
	Favorecedor del desproporcionamiento	1-30	3-15
10	Favorecedor de la polimerización	0,01-10	0,1-5
	Soporte	60-99	88-97

Los favorecedores del desproporcionamiento están seleccionados del grupo que consiste en óxido de molibdeno, sulfuro de molibdeno, hexacarbonilo de molibdeno, óxido de tungsteno, sulfuro de tungsteno y hexacarbonilo de tungsteno. El óxido de molibdeno es el favorecedor preferido. Aunque no es un favorecedor del desproporcionamiento en un sentido estricto, se ha descubierto que el óxido de cobalto en cantidades menores es frecuentemente utilizable en el compuesto de catalizador.

Los favorecedores de la polimerización están seleccionados del grupo que consiste en óxido de níquel, sulfato de níquel y cloruro de níquel.

El soporte está seleccionado del grupo que consiste en alúmina, sílice, sílice-alúmina, óxido de titanio-alúmina (conteniendo de 1 a 85% en peso de óxido de titanio), óxido de magnesio-alúmina (conteniendo de 0,1 a 20% en peso de óxido magnésico), óxido magnésico-sílice (conteniendo de 10 a 80% en peso de óxido magnésico) y otros materiales

295007



adecuados.

Estos catalizadores pueden ser preparados mediante cualquier técnica usual, tal como por mezclado en seco, por impregnación, por coprecipitación y similares. Los diferentes favorecedores pueden ser distribuidos sobre el soporte de manera simultánea o consecutiva. Una técnica preferida es coimpregnar un soporte adecuado simultáneamente con ambos favorecedores. Después de preparado el compuesto, es activado por calentamiento a temperaturas de hasta 870°C en aire, durante periodos de 0,1 a 25 horas, dependiendo del componente catalítico elegido. Para un catalizador a base de óxido de níquel, óxido de molibdeno y alúmina, es satisfactorio un calentamiento durante aproximadamente 5 horas en aire en circulación a 538°C.

El componente de soporte del catalizador puede ser cualquier material de calidad catalítica de tipo usual, y puede ser preparado mediante técnicas tales como gelificación, coprecipitación, hidrólisis a la llama, formación de aerogel y similares. Estos materiales pueden estar comprendidos en una gama que va desde polvos finos hasta gránulos gruesos. Los catalizadores acabados preparados a partir de tales materiales, pueden estar también en forma de polvos o gránulos, así como en otras formas tales como aglomerados, píldoras, esferas, extruídos y similares, dependiendo de la técnica de contacto.

Cuando se utilizan un catalizador combinado y una reacción de desproporcionamiento y polimerización en una sola etapa, se seleccionan las condiciones de manera que se obtengan cantidades apreciables de ambas reacciones. El procedimiento puede ser realizado en fase líquida

205607



o de vapor, a temperaturas de aproximadamente 38°C hasta  
aproximadamente 370°C, preferiblemente de 93 a 260°C, a  
presiones de 0 a 105 kg/cm<sup>2</sup> manométrico. En operaciones  
continuas, se utilizan velocidades espaciales gaseosas  
5 en el margen de 6 a 3000 volúmenes/volúmenes/hora, o ve-  
locidades espaciales horarias en peso de 0,1 a 400 peso/  
peso/hora. En las reacciones discontinuas, el catalizador  
comprende desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamen-  
te 40 por ciento en peso de la mezcla de reacción, utili-  
10 zándose tiempos de reacción de aproximadamente 1 minuto  
hasta aproximadamente 20 horas.

Antes de utilizarlos en la reacción de despro-  
porcionamiento, los catalizadores compuestos arriba des-  
critos se activan mediante un tratamiento térmico. El  
15 tratamiento térmico se selecciona para que sea adecuado  
para el catalizador particular seleccionado.

El procedimiento de esta invención puede ser  
realizado tanto de manera discontinua como continua, uti-  
lizando un lecho de catalizador fijo o un reactor equipar-  
20 do con agitador u otro procedimiento de puesta en contac-  
to del catalizador móvil, así como cualquier otra técnica  
de contacto conocida. Las condiciones de reacción prefe-  
ridas, por ejemplo temperatura, presión, velocidades de  
circulación, etc, varían algo dependiendo de la composi-  
25 ción catalítica específica, de la olefina alimentada par-  
ticular, de los productos deseados, etc.,

La reacción de desproporcionamiento puede ser  
realizada tanto en presencia como en ausencia de un di-  
luyente. Se pueden emplear diluyentes seleccionados del  
30 grupo que consiste en hidrocarburos parafínicos y ciclo-

295607



parafínicos. Diluyentes adecuados son, por ejemplo, propa-  
no, ciclohexano, metilciclohexano, pentano normal, hexano  
normal, isooctano, dodecano y similares, o mezclas de los  
mismos, que incluyen principalmente las parafinas y ciclo-  
5 parafinas que tienen hasta 12 átomos de carbono por molé -  
cula.

La dimerización deseada puede ser realizada me -  
diante cualquier procedimiento de dimerización adecuado,  
como por ejemplo el que se describe en la patente de Esta-  
10 dos Unidos número 2.581.228 o en la Patente de Estados  
Unidos número 2.381.198.

Al final del período de reacción, se separa la  
fase de hidrocarburo del catalizador sólido mediante mé-  
todos conocidos, y se somete a recuperación del producto.  
15 Se pueden emplear para la separación de los productos téc-  
nicas tales como fraccionamiento, extracción con disolven-  
te y similares. Los materiales de alimentación no conver-  
tidos o los productos que no están en el margen deseado,  
pueden ser reciclados.

20 La invención está destinada, particularmente,  
a una conversión en la cual la dimerización de un produc-  
to ligero da como resultado cantidades adicionales de produc-  
to más pesado. En la conversión de propileno, los pro-  
ductos de desproporcionamiento principales son etileno y  
25 butileno, y la dimerización del etileno da como resulta-  
do cantidades adicionales de butileno. Los catalizadores,  
las condiciones, etc. para producir diolefinas a partir  
de materiales de alimentación olefínicos por deshidroge-  
nación, son bien conocidos y no necesitan ser descritos  
30 con detalle en este momento. Por ejemplo, un procedimien-

295607



to de deshidrogenación adecuado se describe en la patente de Estados Unidos número 2.866.790.

De manera similar, es conocida la operación de alcoholación, describiéndose un procedimiento adecuado en la patente de Estados Unidos 2.984.693.

Con el fin de que la invención pueda ser más completamente entendida, se describirá a continuación a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos que se acompañan, en los cuales:

La Figura 1 es una representación diagramática de un procedimiento que implica desproporcionamiento, separación de los productos más ligeros de los más pesados, seguidas por la dimerización del material más ligero;

La Figura 2 es la representación diagramática de un procedimiento en el cual el desproporcionamiento va seguido por la dimerización sin una separación intermedia;

La Figura 3 ilustra un procedimiento en el cual se realiza un desproporcionamiento y dimerización simultáneos en un solo reactor.

En la Figura 1, una corriente de propano es sometida a craqueado en el reactor de craqueado 10, los productos craqueados son separados en el separador 11, y una corriente de propileno es alimentada al reactor de zona de desproporcionamiento 12. En el separador de etileno 13 y en el separador de propileno 14, se separa la corriente de producto procedente del reactor de desproporcionamiento 12, para producir etileno, buteno y propileno sin reaccionar. El propileno puede ser devuelto como reciclo a los medios de desproporcionamiento. El buteno pasa a unos medios de tratamiento posterior, tales como al reactor de despropor-

295607



genación 15 y al reactor de alcoholación 16. El etileno se hace pasar al reactor de dimerización 17, donde se produce buteno adicional y se combina con el buteno recuperado del fraccionador 14. Para obtener la flexibilidad deseada de operación, la conducción de etileno 18 procedente del fraccionador 13 está conectada con una conducción 19 de etileno producido mediante la válvula 20, y con una conducción de etileno de alimentación 21 por medio de la válvula 22. Cuando mediante la operación de desproporcionamiento, se produce más etileno del que es necesario en la operación de dimerización, se puede separar el etileno adicional como producto de etileno a través de la conducción 19, mientras que cuando se requiere más etileno del que se produce, se puede alimentar etileno adicional a través de la conducción 21.

El separador 15 está dispuesto para el efluente procedente del reactor de dimerización 17. El separador 15 es una representación esquemática de los medios necesarios para ejecutar las separaciones necesarias. En el sistema de propileno-etileno-buteno descrito, éste incluye medios para separar productos más pesados que el buteno, medios para separar etileno y propileno, y medios para separar cualquier producto diferente tal como, por ejemplo, benceno.

Cuando es deseable y conveniente, los fraccionadores 13 y 14 pueden ser utilizados devolviendo a este punto el efluente del reactor de dimerización menos los productos más pesados que el buteno. En este caso, solamente se produce una única corriente efluente de buteno final.

295607



28

Cuando la producción de butadieno es un objeto de la operación, el buteno se alimenta a través de la válvula 26 o de la válvula 33 al reactor de deshidrogenación 15, y la corriente deshidrogenada se hace pasar al 5 separador 27 para recuperar butadieno a través de la conducción 28 y buteno sin reaccionar a través de la conducción 29. La válvula 31 permite el reciclo del buteno sin reaccionar.

Cuando se desea alcoholizar un hidrocarburo, se 10 alimenta buteno a través de la válvula 32 o de la válvula 34 al reactor de alcoholización 16, mientras que en el reactor 16 entra también un hidrocarburo de alimentación como se representa, y el alcoholato se produce a través de la conducción 36. Mediante una manipulación apropiada 15 de las válvulas 26, 32, 33 y 34, se puede alimentar el buteno desde una o ambas fuentes hasta uno o ambos reactores de deshidrogenación 15 y al reactor de alcoholización 16.

En la Figura 2, el propileno entra en el reactor 20 de desproporcionamiento 42 a través de la conducción 41. La corriente efluente procedente del reactor 42 se introduce en el reactor de dimerización 44, a través de la conducción 46. El efluente procedente del reactor 44 se hace pasar a través de la conducción 46 a los medios 25 separadores 47. El etileno y el propileno se reciclan a la conducción 41 a través de la conducción 48, mientras que la corriente de producto más pesada es recuperada a través de la conducción 49.

En la Figura 3, una corriente de propileno en - 30 tra a través de la conducción 51 en un reactor combinado



de desproporcionamiento y dimerización 52. El efluente pro-  
cedente del reactor 52 se introduce a través de la conduc-  
ción 53 en los medios separadores 54. La corriente de pro-  
ducto más pesada es separada de los medios separadores 54  
5 a través de la conducción 56, mientras que la corriente  
más ligera es devuelta a través de la conducción 57 hasta  
la conducción 51, para ser reciclada al reactor 52.

En la descripción del aparato del dibujo, han si-  
do eliminadas muchas unidades incluidas de costumbre en las  
10 instalaciones de tratamiento químico, tales como bombas,  
válvulas, controles, etc, para simplificar la descripción  
del invento.

La invención puede ser practicada también con  
más de una operación de desproporcionamiento y con más de  
15 una operación de polimerización. Por ejemplo, cuando se  
desea un producto más pesado, se puede someter un produc-  
to más pesado procedente de la primera operación de des-  
proporcionamiento a un desproporcionamiento subsiguiente  
para producir el producto deseado, pudiéndose obtener can-  
20 tidades adicionales del producto por polimerización de uno  
o más de los productos ligeros procedentes del primer des-  
proporcionamiento o de un desproporcionamiento subsiquien-  
te.

#### EJEMPLO I

25

En un ejemplo de acuerdo con la invención, una  
corriente que comprende propileno substancialmente puro  
es alimentada al reactor de desproporcionamiento 12, don-  
de es puesta en contacto con un catalizador que comprende  
30 12,8 por ciento en peso de  $\text{MoO}_3$ , 3,8 por ciento en peso

9 2 3 0 7



de  $\text{CoO}$  y 83,4 por ciento en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a una temperatura de  $162^\circ\text{C}$ , a una presión de  $31,5 \text{ kg/cm}^2$  absolutos, y a una velocidad espacial horaria en peso de 8. La corriente de efluente procedente del reactor 13, que comprende etileno, propileno, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y un pequeño residuo de hidrocarburos de 5 átomos de carbono y más pesados, se hace pasar al separador 13 y al separador 14. El fraccionador de etileno 13 funciona a  $28 \text{ kg/cm}^2$  absolutos, separándose el etileno como cabeza. La fracción de cola procedente del fraccionador de etileno se hace pasar al fraccionador de propileno 14, el cual funciona a  $24,5 \text{ kg/cm}^2$  absolutos, separándose propileno como cabeza, condensándolo y bombeándolo para devolverlo a la alimentación del reactor 13. El etileno procedente del fraccionador de etileno del separador 14 es alimentado al reactor de dimerización 17, donde es puesto en contacto con un catalizador que comprende óxido de níquel sobre sílice-alúmina, preparado por aplicación de una solución de nitrato de níquel a una base de sílice-alúmina y tratamiento a  $538^\circ\text{C}$  en aire. El reactor 17 funciona a  $27,3 \text{ kg/cm}^2$  absolutos, a  $93^\circ\text{C}$  y a una velocidad espacial horaria en peso de 500. La composición de las diversas corrientes se da en la Tabla I, refiriéndose los encabezamientos de las columnas a los números de las corrientes correspondientes enmarcadas en un círculo en el dibujo, con la excepción de la corriente 10, la cual es una corriente preparada por combinación del total de las corrientes 8 y 9. Estas corrientes se identifican más en la parte interior de la tabla. Este ejemplo demuestra la práctica de la invención de acuerdo con la realización de la figura 1.

TABLE I

Peso: 16.2 kg de alimento - cámb nueva	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		
	WGT	% en	WGT	% en	WGT	% en	WGT	% en	WGT	% en	WGT	% en	WGT	% en	WGT	% en	WGT	% en	WGT	% en	
Etileno	40	100	60	100	100	100	60	60	13.6	13.6	13.6	100	13.6	100	13.6	100	13.6	100	13.6	100	
Propileno																					
1-buteno																					
Cis-2-buteno																					
Trans-2-buteno																					
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>																					
Totales	40	100	60	100	100	100	100	100	13.6	13.6	100	13.6	100	13.6	100	13.6	100	13.6	100	13.6	100

(-) Puede ser más o menos según que el etileno sea retirado como producto o que se alimente etileno nuevo.

280007

EJEMPLO II



En otro ejemplo de acuerdo con la invención, una corriente que comprende propileno substancialmente puro es alimentada al reactor de desproporcionamiento 42, donde es puesta en contacto con un catalizador que comprende 12,8 por ciento en peso de  $\text{MoO}_3$ , 3,8 por ciento en peso de  $\text{CoO}$  y 83,4 por ciento en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a una temperatura de 121°C, a una presión de 31,5  $\text{kg/cm}^2$  manométricos, y a una velocidad espacial horaria en peso de 8. La corriente de efluente procedente del reactor 42, que comprende etileno, propileno, buteno y una pequeña cantidad de hidrocarburos de 5 átomos de carbono y más pesados, se introduce en el reactor 44 a través de la conducción 43. En el reactor 44 la corriente es puesta en contacto con un catalizador que comprende óxido de níquel sobre sílice-alúmina, preparado por aplicación de una solución de nitrato de níquel a una base de sílice y alúmina y tratamiento a 538°C en aire. El reactor 44 funciona a 27,3  $\text{kg/cm}^2$  absolutos, a 93°C y a 600 volúmen/volúmen (STP). La composición de las diversas corrientes se da en la Tabla II, refiriéndose los encabezamientos de columna a los números de las conducciones correspondientes en el dibujo. Este ejemplo demuestra la práctica de la invención de acuerdo con la realización de la figura 2.

28 ABR 1957




TABLA II

	41		43		46		49		48	
	Mol	% en peso	Mol	% en peso	Mol	% en peso	Mol	% en peso	Mol	% en peso
5 Etileno	---	----	.194	12.93	----	----	----	----	----	----
Propileno	1	100	.580	57.90	.392	39.21	----	----	.392	100
Butenos	---	----	.192(a)	25.59	.249	33.20	.249	54.61	---	----
Pentenos	---	----	.015(b)	2.50	.056	9.39	.056	15.45	---	----
10 Hexenos	---	----	.005(b)	1.00	.072	14.40	.072	23.69	---	----
Heptanos	---	----	-----		.016	3.80	.016	6.25	---	----
y más pesados										

(a) En su mayor parte buteno-2

15 (b) Predominantemente 2-olefinas lineales. Las cantidades en moles son mol/mol alimentados al reactor.

EJEMPLO III

20 En otro ejemplo de acuerdo con la invención, una corriente que comprende propileno substancialmente puro es alimentada al reactor 52, donde entra en contacto con lechos separados consecutivos de un catalizador que comprende 12,8 por ciento en peso de  $MoO_3$ , 3,8 por ciento en peso de  $CoO$ ,  
 25 y 83,4 por ciento en peso de  $Al_2O_3$ , y un catalizador que comprende óxido de níquel sobre sílice-alúmina, preparado como se ha descrito en el Ejemplo II. Las condiciones son 28 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, 1079C y una velocidad espacial horaria (alimentación) de 8. La corriente de efluente comprende aproximadamente un 40 por ciento en peso de propileno, un 33 por

205637



ciento en peso de buteno, un 9 por ciento en <sup>2.8</sup> lecho de pen -  
 teno, un 14 por ciento en peso de hexeno y un 4 por cien -  
 to en peso de hepteno y más pesados. Este ejemplo demues -  
 tra la práctica de la invención de acuerdo con la relación  
 5 de la Figura 3, utilizando lechos catalíticos consecutivos  
 de desproporcionamiento y dimerización.

EJEMPLO IV

En otro Ejemplo de acuerdo con la invención, una  
 10 corriente de propileno substancialmente puro fue alimenta-  
 da al reactor 52, donde entró en contacto con un lecho com  
 binado de 50 por ciento en peso del catalizador a base de  
 molibdato de cobalto sobre alúmina y 50 por ciento en pe-  
 so del catalizador a base de óxido de níquel sobre sílice  
 15 y alúmina del Ejemplo III. Los ensayos fueron realizados  
 a la presión atmosférica, a una velocidad espacial horaria  
 de 10 vol/vol (STP), y a diversas temperaturas. Los resul-  
 tados se dan en la Tabla III

TABLA III

20

Temperatura	149°C	177°C	204°C
Producto (% en peso)			
Etileno	0.91	1.10	0.66
Propileno	97.16	96.45	97.65
25 1-buteno	0.25	0.42	0.46
ter-2-buteno	1.04	1.28	0.75
cis-2-buteno	0.64	0.75	0.48
De 1 a 2% de líquido más pesado			
30 Disminución de etileno(%) 4			

<sup>9</sup>  
 295607<sup>18</sup>



Esto ilustra la práctica de la invención de acuerdo con la realización de la figura 3, utilizando un solo lecha mixto de catalizador.

Se ha observado que funcionando bajo las mismas condiciones, utilizando un catalizador que comprende solamente el catalizador de desproporcionamiento, la relación en peso de butenos a etileno es muy próxima a 2:1. Por lo tanto, la disminución de etileno se calcula como la desviación desde una base teórica de 2 a 1.

10

EJEMPLO V


Se preparó un catalizador de alúmina conteniendo aproximadamente un 1 por ciento en peso de níquel (calculado como metal pero presente como óxido) y aproximadamente un 4 por ciento en peso de molibdeno (calculado y presente como el óxido). Una cantidad de alúmina de calidad catalítica, con un tamaño de 841 a 420 micras, fue impregnada con una solución que contenía 1,0 gramos de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y 4,5 cc. de una solución de reserva conteniendo molibdeno (48,5 gramos de molibdato amónico/200 cc) en la proporción de 20 partes en peso de catalizador por 13,5 partes en peso de la solución. Este compuesto fue secado y, seguidamente, fue activado durante cinco horas a 538°C en aire en circulación.

25

Una cantidad del catalizador arriba preparado fue cargada en un reactor de acero inoxidable, para formar un lecho catalítico. El reactor fue calentado por medio de un horno eléctrico. Se admitió propileno en el reactor a una velocidad espacial de aproximadamente 2 vol/vol/minuto, continuándose la reacción durante 105 minutos a 149-150°C

30

205607

28 ABG 

y 0,7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos. El análisis cromatográfico de una muestra del efluente del reactor tomada a los 36 minutos, demostró que la conversión de propileno era de un 20,4 por ciento y que la distribución de producto era de 26,6 por ciento en peso de etileno, 61,6 por ciento de butenos y 11,8 por ciento de C<sub>5</sub>+, lo que indica que tuvieron lugar ambas reacciones de desproporcionamiento y polimerización.

En comparación, cuando se utilizó un catalizador similar con la excepción de que no había presente óxido de níquel, para convertir propileno bajo condiciones similares, dió una distribución de producto tal como la siguiente: etileno 33,0 a 35,0 por ciento en peso; butenos 63,0 a 65,0 por ciento en peso; y C<sub>5</sub>+ de 0 a 2,0 por ciento en peso. De este modo, se ve que aunque la conversión en butenos (el producto principal del desproporcionamiento) se mantiene esencialmente constante, el procedimiento produce también una cantidad substancial de olefinas más pesadas (productos de polimerización) principalmente a expensas del etileno (también un producto del desproporcionamiento).

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 24 de Enero de 1963, bajo el Nº 253.574 y 9 de Diciembre de 1963, bajo el Nº 331.334, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

295607



- N O T A -

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

1.- Un procedimiento para convertir una primera  
10 olefina en una olefina más pesada que comprende poner en contacto la referida primera olefina con un catalizador de desproporcionamiento en condiciones tales que se obtiene un producto desproporcionado que comprende una olefina más ligera y una más pesada, caracterizado por polimerizar la  
15 referida olefina más ligera para producir cantidades adicionales de la referida olefina más pesada.

2.- Un procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la referida olefina más ligera es separada de la referida olefina más pesada antes de su polimerización.  
20

3.- Un procedimiento según reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque al menos una parte de la referida olefina más pesada es deshidrogenada.

4.- Un procedimiento según reivindicaciones 1, 2  
25 ó 3 caracterizado porque al menos una parte de la referida olefina más pesada se pone en contacto con un hidrocarburo para producir un hidrocarburo alcoholado.

5.- Un procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque la referida primera olefina se pone en  
30 contacto con una mezcla de un catalizador de desproporcio-

295607

28 ABR 1964

namiento y un catalizador de dimerización con lo que se  
obtiene un producto desproporcionado que comprende una  
olefina más ligera y una olefina más pesada y porque la  
referida olefina más ligera es polimerizada para produ -  
5 cir cantidades adicionales de la referida olefina más pe  
sada.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las pre  
cedentes reivindicaciones, caracterizado porque la prime-  
ra olefina referida es propileno, la referida olefina más  
10 ligera es etileno y la referida olefina más pesada es bu-  
teno.

7.- Un procedimiento según reivindicación 3 y  
cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado -  
porque la referida olefina más pesada comprende buteno que  
15 es deshidrogenado a butadieno.

8.- Un procedimiento para convertir una prime-  
ra olefina en una olefina más pesada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, representado en el dibujo que se acompaña y para  
20 los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de veintitres hojas,  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 ABR 1964

Alberto de Elzaburu  
Por Prop.

295607

