

351666



30 ABR

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION


a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACION DE HIDROCARBUROS DE OLEFINAS EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR QUE ACTIVA LA DISMUTACION DE PROPILENO EN ETILENO Y UNO O MAS BUTENO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 627.638 de fecha 3 de abril de 1.967.

=====
=====

5 La presente invención se refiere a la transformación de una olefina por reacción de la olefina y a catalizadores para dicha reacción. En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar un catalizador activo para la dismutación de propileno para la obtención de etileno y de buteno. En otro aspecto, la presente invención se refiere a un catalizador mejorado para la reacción

351666 

de la olefina.

10 La reacción de la olefina es definida como un proceso para la transformación catalítica sobre un catalizador de un producto de alimentación que comprende uno o más com-
puestos etilénicamente no saturados, para obtener un producto
15 to resultante que contiene cuando menos un 10% en peso de los compuestos del producto, los cuales pueden ser conside-
rados como el resultado de cuando menos una reacción prima-
ria, como se define a continuación, o la combinación de cuan-
do menos una reacción primaria y cuando menos una reacción
de isomerización de enlace sin saturar, y donde la suma de
20 los compuestos contenidos en dicho producto resultante con-
sistente en hidrógeno, hidrocarburos saturados y compuestos que pueden ser considerados como formados por isomerización
de esqueleto, pero no como resultantes de una o más de las
reacciones anteriores - comprende cuando menos un 25% en pe-
so del total de dicho producto resultante. Los componentes
25 de alimentación y sus isómeros de enlace sin saturar no es-
tán incluidos en el producto resultante a los efectos de de-
terminar los porcentajes anteriormente indicados.

30 En la reacción de la olefina definida anteriormen-
te, la reacción primaria es una reacción que puede ser consi-
derada como comprendiendo la rotura de dos enlaces sin satu-
rar que existen entre primeros y segundos átomos de carbono
y entre terceros y cuartos átomos de carbono respectivamente,
y la formación de dos nuevos enlaces sin saturar entre dichos
primero y tercero y entre dichos segundo y cuarto átomos de
35 carbono. Dichos primeros y segundos átomos de carbono y di-
chos terceros y cuartos átomos de carbono pueden encontrarse
en la misma molécula o en moléculas distintas.

La reacción de la olefina según la presente inven-



ción comprende cuando menos las reacciones siguientes :

40 (1) La dismutación de un mono- o polieno acíclico que
tiene cuando menos 3 átomos de carbono en otros mono- o po-
lienos de un número de átomos de carbono superior e infe-
rior; por ejemplo, la dismutación de propileno produce eti-
lino y buteno; la dismutación de 1,5-hexadieno produce eti-
45 lino y 1,5,9-decatrino;

(2) La transformación de un mono- o polieno acíclico
con 3 o más átomos de carbono y un distinto mono- o polieno
acíclico con tres o más átomos de carbono, para producir dis-
tintas olefinas acíclicas; por ejemplo, la transformación de
50 propileno e isobutileno produce etileno e isopenteno;

(3) La transformación de etileno y de un mono- o polieno
acíclico interno con cuatro o más átomos de carbono para pro-
ducir otras olefinas de un número de átomos de carbono infe-
rior al de los mono- o polienos acíclicos; por ejemplo, la
55 transformación de etileno más 4-metilpenteno-2 produce
3-metilbuteno-1 y propileno;

(4) La transformación de etileno o de un mono- o polieno
acíclico con tres o más átomos de carbono con un mono- cícli-
co o polieno cíclico, para producir un polieno acíclico que
60 tiene un número de átomos de carbono superior al de cualquie-
ra de las materias primas; por ejemplo, la transformación de
ciclohexeno y 2-buteno produce 2,8-decadieno; la transforma-
ción de 1,5-ciclooctadieno y etileno produce 1,5,9-decatrino;

(5) La transformación de uno o más mono- cíclicos o po-
65 lienos cíclicos para producir un polieno cíclico que tiene un
número de átomos de carbono superior al de cualquiera de las
materias primas; por ejemplo, la transformación de ciclopenteno
produce 1,6-ciclodecadieno;

(6) La transformación de un polieno acíclico con cuando

351666



70 menos 7 átomos de carbono y cuando menos 5 átomos de carbono entre cada dos dobles enlaces para producir mono- y polienos acíclicos y cíclicos de un número de átomos de carbono inferior al de la alimentación; por ejemplo, la transformación de 1,7-octadieno produce ciclohexeno y etileno; o

75 (7) La transformación de uno o más polienos acíclicos con cuando menos tres átomos de carbono entre cada dos dobles enlaces para producir mono- y polienos acíclicos y cíclicos provistos generalmente de un número de átomos de carbono superior e inferior al del material alimentado; por
80 ejemplo, la transformación de 1,4-pentadieno produce 1,4-ciclohexadieno y etileno.

Se ha comprobado ahora que el tratamiento de un catalizador de reacción de olefina provisto de una actividad para la dismutación de una olefina con una base inorgánica
85 o un material convertible en una base inorgánica por calcinación, seguido del tratamiento con una corriente de hidrógeno, monóxido de carbono, un hidrocarburo de olefina gaseoso o un hidrocarburo de parafina gaseoso o con óxido nítrico mejora el catalizador con el resultado de obtenerse una
90 mayor selectividad del producto deseado, un más alto nivel de conversión y también una cantidad reducida de productos secundarios ramificados.

Los catalizadores que son útiles según la presente invención son los que tienen actividad para la dismutación
95 de propileno en etileno y butenos. Algunos ejemplos de tales catalizadores son

(1) sílice o toria activados por un óxido o compuesto convertible en un óxido por calcinación, o sulfuro de tungsteno o molibdeno o mediante un óxido o compuesto convertible
100 en un óxido por calcinación de renio, vanadio, níobio, telu-

351666



lurio o tántalo;

105 (2) alúmina activada con un óxido o compuesto convertible en un óxido por calcinación de molibdeno, tungsteno o renio; un sulfuro de tungsteno o de molibdeno; o una sal de metal alcalino, sal amónica, sal de metal alcalino-térreo, o sal de bismuto de ácido fosfomolíbídico;

110 (3) uno o más componentes del grupo circonia, fosfato de aluminio, fosfato de circonio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio o fosfato de titanio activados por uno o más de un sulfuro de molibdeno o de tungsteno, o un óxido o compuesto convertible en un óxido por calcinación de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo o tungstato de magnesio o fosfotungstato de berilio; y

115 (4) sílice, alúmina, circonia, fosfato de aluminio, fosfato de circonia, fosfato de calcio, fosfato de magnesio o fosfato de titanio, activado por un hexacarbonilo de molibdeno o de tungsteno.

120 El catalizador de (1) puede ser preparado y activado por técnicas clásicas como la combinación de un catalizador del tipo de la sílice con adecuados compuestos de tungsteno, molibdeno, renio, vanadio, niobio, telurio o tántalo por un procedimiento clásico como, por ejemplo, impregnación, mezcla en seco o coprecipitación. Los compuestos adecuados de tungsteno y molibdeno comprenden el óxido de tungsteno y el
125 óxido de molibdeno y los compuestos convertibles en estos óxidos. Los óxidos aplicados son activados por calcinación al aire y los sulfuros aplicados son activados por calentamiento en una atmósfera inerte.

130 El catalizador de (2) puede ser preparado y activado por técnicas clásicas como, por ejemplo, por combinación de catalizador del tipo de alúmina con un óxido o un compuesto



convertible en un óxido por calcinación de molibdeno, tungsteno o renio y calcinación de la mezcla resultante previa eliminación de todo disolvente usado en la impregnación. Los sulfuros de tungsteno o molibdeno o las sales de ácido fosfomolibdico pueden ser utilizados para impregnar un catalizador del tipo de alúmina por solución en un disolvente adecuado, después de lo cual el disolvente es evaporado y la mezcla resultante secada para preparar el catalizador.

Las composiciones de catalizador de (3) pueden ser preparadas y activadas por técnicas clásicas. Por ejemplo, el óxido de molibdeno puede ser coprecipitado con fosfato de aluminio seguido de calcinación al aire para producir un catalizador activado. Alternativamente, el material de soporte, como por ejemplo circonia, puede ser impregnado de un compuesto del promotor convertible en el óxido, tal como por ejemplo tungstato de amonio, seguido de calcinación al aire. En la preparación de un catalizador que contiene sulfuro, un sulfuro del activador puede ser molido en un molino de bolas con un soporte, como por ejemplo fosfato de circonio, seguido de calentamiento en una atmósfera inerte como por ejemplo nitrógeno. El tungstato de magnesio y el fosfotungstato de berilio pueden ser mezclados en seco con fosfato de titanio, por ejemplo, y activados por calcinación al aire a elevadas temperaturas.

Las composiciones de catalizador de (4) pueden ser preparadas y activadas por impregnación de un material de soporte previamente calcinado, como por ejemplo fosfato de calcio, con una solución de hexacarbonilo del activador en un disolvente orgánico como benceno, seguido de secado en vacío o en una atmósfera inerte a una temperatura de aproximadamente 10° a 371° C.

351666



165 El agente catalítico es considerado como el producto de reacción resultante de la mezcla del material de soporte y el material activador sometido al tratamiento de activación.

170 La temperatura de trabajo para el procedimiento de la presente invención cuando se usan catalizadores de (1) está comprendida entre 204° y 593° C. aproximadamente. El procedimiento de la invención, cuando se usan los catalizadores de (2) es ejecutado a una temperatura comprendida entre aproximadamente 66° y 260° C. El procedimiento que usa los catalizadores (3) es ejecutado a una temperatura de aproximadamente 316° - 649° C. El procedimiento que usa los catalizadores de 175 (4) es ejecutado a una temperatura comprendida entre aproximadamente -18° y +316° C. En el procedimiento de la invención, las presiones no son importante, sino que están comprendidas entre aproximadamente 1 y 137 atmósferas absolutas.

180 Los catalizadores de alta temperatura, es decir los catalizadores de (1) y (3), son preferidos, y los catalizadores de (1) son preferidos particularmente para las transformaciones de la presente invención debido a la mayor conversión y selectividad de dichos catalizadores.

185 Los compuestos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos que pueden ser utilizados en el procedimiento de la presente invención son los que depositan sobre el catalizador el metal o un compuesto metálico que es una base inorgánica o que forma una base inorgánica al ser calcinado. Los 190 compuestos metálicos adecuados comprenden los óxidos, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, haluros, nitratos, acetatos y similares de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, estroncio o bario. El hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el cloruro de potasio, el hidróxido de bario, el



195 hidróxido de cesio y el carbonato de sodio son ejemplos de los compuestos aplicables en la puesta en práctica de la invención. La cantidad de compuestos de metal alcalino o de compuesto de metal alcalino-térreo añadido al catalizador activado según la presente invención puede estar comprendida entre aproximadamente 0,005 y 5% en peso referido al peso del catalizador. Por razones de eficiencia o de economía, se utilizará a menudo un 0,01 a 3% aproximadamente en peso y se obtienen resultados particularmente satisfactorios con un 0,05 - 1% en peso.

205 Cuando en los materiales de soportes están presentes compuestos de metales alcalinos o compuestos de metales alcalinotérreos en forma de impurezas, tales materiales son corrientemente dispersados bien en el material de soporte y, por tanto, la cantidad obtenible en la superficie es muy pequeña y no ejerce efecto modificador alguno de la invención aunque la impureza se encuentre presente en cantidad apreciable. Se cree actualmente que la adición del metal alcalino o metal alcalinotérreo a la superficie del catalizador modifica los puntos ácidos del catalizador. Esto rige tanto en el caso que un compuesto metálico o de metal alcalino o alcalinotérreo se encuentre presente o no en origen en el soporte como pequeña impureza.

210 Los compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo pueden ser incorporados a la composición de catalizador por distintos métodos según los compuestos activadores específicos utilizados en el catalizador. Cuando se usan óxidos o compuestos convertibles en óxidos de molibdeno, tungsteno, renio, vanadio, niobio, tantalio o telurio como compuestos activadores, se añaden los compuestos alcalinos o alcalino-térreos al material de soporte antes o después de la incorporación del compuesto activador usando procedimientos clásicos, como mezcla en se-

215

220

351666



co o impregnación. Frecuentemente, es muy conveniente ejecutar ambas operaciones simultáneamente, como por ejemplo impregnando un adecuado material de soporte con una solución acuosa que contenga cantidades adecuadas de molibdato de amonio y de hidróxido de sodio. Una vez que el compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo es añadido al material de soporte en presencia o en ausencia del material activador, se trata el compuesto térmicamente por un procedimiento idéntico al tratamiento de activación del catalizador acabado activado por óxido. Así, si el material activador está presente, un solo tratamiento térmico bastará tanto para modificar el catalizador como para la activación final del mismo.

Los catalizadores activados por óxido de la presente invención son activados por tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 316° y 816° C. durante un período de aproximadamente 1 segundo a 25 horas o más, usándose tiempos más cortos con las temperaturas más elevadas y tiempos más largos con las temperaturas más bajas. Se obtiene un tratamiento conveniente y económico sometiendo el catalizador a contacto con una corriente de aire a una temperatura comprendida entre aproximadamente 482° y 649° C. durante un tiempo comprendido entre aproximadamente 15 minutos y 5 horas. Otros gases que no envenenan el catalizador, por ejemplo nitrógeno, pueden también ser usados a veces como sustitutivo para el tratamiento con aire o como un lavado subsiguiente. Corrientemente, se prefiere para la activación aire porque se dispone fácilmente de él.

Una vez que el catalizador ha sido tratado con el compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo y ha sido calcinado a elevada temperatura, es sometido a la acción de una corriente de hidrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburo ga-

351666



seoso de parafina, u óxido nítrico cuando se encuentra a una temperatura comprendida entre 427° y 760° C., y preferiblemente entre aproximadamente 482° y 649° C. y a cualquier presión conveniente, comprendida preferiblemente entre 1 y 7,8 atmósferas absolutas. El tiempo del tratamiento puede variar dentro de amplios límites entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 30 horas. El gas de tratamiento puede ser diluído, si se desea, con otro gas que no sea deletéreo para el catalizador, como por ejemplo nitrógeno. El tratamiento puede ser ejecutado en el mismo aparato donde se ha llevado a cabo la activación o la regeneración del catalizador. Por ejemplo, el catalizador en estado de lecho fijo o fluidizado puede ser sometido a una corriente en movimiento del gas de tratamiento a la temperatura especificada por el tiempo deseado.

Los hidrocarburos aplicables para tratar el catalizador según la invención son los hidrocarburos de olefinas o hidrocarburos de parafina que son gaseosos en las condiciones de la operación de tratamiento. Son ejemplos de tales hidrocarburos el metano, etano, etileno, propano, propileno, butanos, butenos, pentanos, pentenos, hexanos, hexenos, heptanos, heptenos, octanos, octenos y similares, siempre que el hidrocarburo sea un vapor en las condiciones de tratamiento. Actualmente, las parafinas y olefinas inferiores y sus mezclas son los agentes preferidos de tratamiento hidrocarbonados.

Cuando el gas de tratamiento es un hidrocarburo, como por ejemplo una olefina o parafina gaseosas, éstas pueden ser iguales o distintas de los gases usados como alimentación o diluyentes para el proceso mismo de reacción de olefina. Con estos gases hidrocarbonados, la temperatura de tratamiento estará comprendida generalmente entre aproximadamente



295 496° y 649° C. y se emplearán presiones relativamente bajas,
por ejemplo comprendidas entre 1 y 7,8 atmósferas absolutas.
La velocidad en el espacio del gas de tratamiento con respec
to al catalizador estará comprendida entre aproximadamente
100 y aproximadamente 10.000 volúmenes de gas por volumen de
300 catalizador por hora. Los gases de tratamiento pueden ser di-
luídos, si se desea, con otros gases como deletéreos para el
catalizador en las condiciones de tratamiento. Cuando, como
gas de tratamiento, se emplean olefinas, las condiciones de
tratamiento del catalizador serán generalmente algo más ele-
305 vadas en temperatura, algo inferiores en presión y algo infe-
riores en velocidad en el espacio que las correspondientes
condiciones óptimas para el proceso de reacción de olefinas.

Los catalizadores tratados por el procedimiento de
la invención pueden ser usados en la reacción de olefinas in-
310 cluída la reacción de dismutación de olefina para la cual se
sabe que los catalizadores son activos. Los catalizadores de
la invención son particularmente valiosos para la dismutación
de olefinas para producir otras olefinas lineales de más ele-
vado peso molecular destinadas a ser usadas en la producción
315 de alquilato detergente. En tal proceso, constituyen valiosas
características los elevados niveles de transformación y la
relativa ausencia de todo producto secundario ramificado.

Las olefinas aplicables al procedimiento de la in-
vención son mono- y polienos acíclicos que tienen cuando menos
320 3 átomos de carbono por molécula, incluídos los derivados ci-
cloalquílicos y arílicos de los mismos; los mono- y polienos
cíclicos con cuando menos 4 átomos de carbono por molécula,
incluídos los derivados alquílicos y arílicos de los mismos;
las mezclas de las olefinas anteriores y las mezclas de etil-
325 leno y de las olefinas anteriores, Muchas reacciones útiles
son ejecutadas con olefinas acíclicas que tienen 3-30 átomos

351666



de carbono por molécula y olefinas cíclicas con 4-30 átomos de carbono por molécula.

Algunos ejemplos específicos de olefinas acíclicas convenientes para reacciones de la presente invención comprenden el propileno, 1-buteno, isobuteno, 2-buteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, 2-penteno, isopreno, 1-hexeno, 1,4-hexadieno, 2-hepteno, 1-octeno, 2,5-octadieno, 2,4,6-octatrieno, 2-noneno, 1-dodeceno, 2-tetradeceno, 1-hexadeceno, 5,6-dimetil-2,4-octadieno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 1,3-dodecadieno, 1,3,6-dodecatrieno, 3-metil-1-buteno, 1-fenilbuteno, 2,7,7-dietil-1,3,5-decatrieno, 1,3,5,7,9-octadecapentaeno, 1,3-eicosadieno, 4-octeno, 3-eicoseno y 3-hepteno y similares, y mezclas de los mismos.

Son algunos ejemplos específicos de olefinas cíclicas adecuadas para las reacciones de la presente invención el ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohexeno, 3-metilciclopenteno, 4-etilciclohexeno, 4-bencilciclohexeno, cicloocteno, 5-n-propilcicloocteno, ciclodeceno, ciclododeceno, 3,3,5,5-tetrametilciclodeceno, 3,4,5,6,7-pentaetilciclododeceno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, 1,4,7,10-ciclododecatetraeno, 2-metil-6-etilciclooctadieno-1,4, y similares, y mezclas de los mismos.

Las condiciones de trabajo del procedimiento de transformación de olefinas cuando se emplean los catalizadores modificados de la presente invención son las mismas en las cuales los catalizadores sin modificar son usados en la reacción de olefinas. Por ejemplo, los catalizadores con soporte de sílice son usados corrientemente a una temperatura comprendida entre 204° y 599° C. Los activadores asociados con soportes como circonia, toria y los fosfatos de metal son empleados corrientemente a una temperatura de aproximadamente 316° a 649° C. y los activadores aplicados a soportes

351666



360 de alúmina son empleados corrientemente en un campo de temperatura comprendido entre aproximadamente 66° y 260°. La presión puede ir de 1 a 103 atmósferas absolutas. El tiempo de contacto será el requerido para obtener los productos deseados y es corrientemente de 0,1 a 60 segundos aproximadamente.

365 El procedimiento de reacción de olefinas de la presente invención puede ser ejecutado en presencia o en ausencia de un diluyente. Pueden emplearse diluyentes que comprendan hidrocarburos parafínicos y cicloparafínicos. Son diluyentes adecuados, por ejemplo, el propano, ciclohexano, metilciclohexano, pentano normal, hexano normal, isooctano, 370 dodecano y similares, o mezclas de los mismos, incluidas en primer lugar las parafinas y cicloparafinas que tienen hasta 12 átomos de carbono por molécula. El diluyente no debería reaccionar en las condiciones de reacción de la olefina.

375 Las realizaciones específicas siguientes de la invención ayudarán a comprender la invención misma, aunque no deberán ser interpretadas como indebidas limitaciones de la invención, y sí como simples ejemplos. Con un reactor de lecho fijo y una operación en flujo continuo, las velocidades 380 por peso y espacio en el campo de 0,5 a 1000 partes en peso de hidrocarburo alimentado por parte en peso de catalizador por hora son adecuadas, habiéndose obtenido excelentes resultados con velocidades en el espacio comprendidas entre 1 y 200.

385

E J E M P L O I

Se cargó un reactor tubular de acero de lecho fijo con un catalizador de óxido de tungsteno aplicado sobre sílice (que contenía un 6,8% en peso de WO_3 , con un diámetro de poros de 114 Angstrom, un volumen de poros de 0,98 cm³/g



390 y una superficie de 345 m²/g). El catalizador había sido tratado con aproximadamente un 2% en peso de KOH y secado antes de su carga en el reactor. El lecho de catalizador fue activado con aire calentándolo a 538° C. en corriente de aire seco durante 3 horas. El reactor y el lecho de catalizador fueron lavados entonces con nitrógeno y tratados después con una corriente de hidrógeno, durante 30 minutos, también a 538° C. El reactor volvió a ser lavado con nitrógeno.

400 Se hizo pasar hepteno-3 por la zona catalítica preparada como se ha indicado a una velocidad en el espacio de peso por hora de 18,2 partes en peso de alimentación por parte en peso de catalizador, a una temperatura de 399° C. y a 1 atmósfera absoluta.

405 Se analizó el efluente del reactor por cromatografía de gas-líquido y los resultados de las tandas están indicados en la Tabla siguiente. Con fines de comparación, se ejecutaron varias otras tandas en las cuales se omitieron uno o ambos tratamientos del catalizador.

T A B L A I

410 Tanda nº	Tratamiento del catalizador	Transformación %	Selectividad % molar C ₆ = + C ₈ =
	1 2% KOH + H ₂	10,4	69,4
	2 2% KOH solamente	4,5	45,5
	3 H ₂ solamente	51	43,2
415 4	ninguno	25	40,8

420 Los datos de la Tabla I indican que la tanda de dismutación ejecutada con el catalizador que había sido tratado con KOH e hidrógeno se tradujo en una selectividad a los productos primarios de dismutación de olefina, como indican los rendimientos finales de hexenos y octenos, mucho más



elevada que la que se hubiera esperado del rendimiento de catalizadores tratados solamente con hidrógeno o solamente con KOH.

E J E M P L O I I

425 Usando la misma técnica general del Ejemplo I, se trató una muestra del catalizador de óxido de tungsteno sobre soporte de sílice del Ejemplo I con una suficiente cantidad de carbonato de sodio en solución acuosa tal que aproximadamente un 0,10% en peso de compuesto sódico (calculado como Na) se depositó sobre el catalizador después de la cal-
430 cinación.

 El catalizador fué activado con aire como en el Ejemplo I y tratado luego con monóxido de carbono durante 30 minutos de 538° C. Después del tratamiento del cataliza-
435 dor, se hizo pasar hepteno-2 (isómeros cis y trans mixtos, 95+ por ciento de pureza molar, purificado por percolación por gel de sílice y MgO) fué hecho pasar por la zona de reac-
 ción a 399° C. y a 1 atmósfera absoluta. Los resultados de la dismutación de hepteno-2 están indicados en la Tabla si-
440 guiente en términos del análisis del efluente del reactor. Con fines de comparación, se ejecutaron tandas similares ex-
 cepto en que se omitieron uno o ambos tratamientos del cata-
 lizador.

=.=.=.=.=



445	Tanda n.º	Tratamiento de catalizador	VEPH (2)	Transformación %	Selectividad % molar C ₄ = + C ₁₀ =	% de producto ramificado
	5	0,1% Na ₂ CO ₃ + CO	19,7	59,2	55,8	0,07
450	6	0,1% Na ₂ CO ₃ solamente	15,4	27,4	52,9	0,46
	7	CO solamente	17,2	48,1	35,0	1,58
	8	ninguno (1)	17,7	23,8	42,3	0,85

(1) Ejecutado a 371^o C.

455 (2) Partes en peso de alimentación por parte en peso de catalizador.

VEPH = Velocidad en el espacio por peso/hora.

Los datos de la Tabla anterior muestran los beneficios del procedimiento de dismutación de olefinas usando el tratamiento de catalizador de la invención. Los tratamientos de catalizador combinados se tradujeron en una tanda de dismutación que estaba mejorada en su transformación selectividad y porcentaje de los materiales secundarios ramificados. Estas mejoras no estaban previstas en consideración de los efectos del tratamiento con monóxido de carbono o del tratamiento del soporte aplicados individualmente.

460 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

351666

N O T A :



475 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

480 1). Procedimiento para transformar uno o más hidrocarburos de olefinas que contienen de 3 a 30 átomos de carbono por molécula en otros hidrocarburos de olefinas, en presencia de un catalizador que activa la dismutación de propileno en etileno y uno o más buteno, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de efectuarse la transformación en presencia de un catalizador del tipo descrito al cual ha sido incorporada una pequeña cantidad de una base inorgánica o un compuesto calcinable en una base inorgánica y que ha sido sucesivamente puesto en contacto con hidrógeno, monóxido de carbono, un hidrocarburo gaseoso de olefina, un hidrocarburo gaseoso de parafina u óxido nítrico a una elevada temperatura, con el consiguiente aumento de selectividad en la transformación.

495 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la base o compuesto calcinable en la base es un óxido, un hidróxido, un carbonato, un bicarbonato, un sulfato, un haluro, un nitrato o un acetato de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo.

500 3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que la base o compuesto calcinable en la base es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, cloruro de potasio, hidróxido de bario, hidróxido de cesio o

351666



carbonato de sodio.

505 4). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que después de incorporarse la base o compuesto calcinable en la base, se calienta el catalizador resultante en aire o nitrógeno a una temperatura comprendida entre 316° y 815° C. antes de su sucesiva puesta en contacto a elevada temperatura.

510

5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por efectuarse la sucesiva puesta en contacto a una temperatura comprendida entre 427° y 760° C. durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 30 horas.

515

6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por transformarse una monocolefina acíclica o un polieno acíclico con cuando menos 3 átomos de carbono por molécula en una monocolefina o polieno acíclicos con menos átomos de carbono por molécula y una monocolefina o polieno acíclicos con más átomos de carbono por molécula.

520

7). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por hacerse reaccionar una monocolefina o polieno acíclicos con otra monocolefina o polieno acíclicos para obtener otra olefina acíclica.

525

8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de hacerse reaccionar etileno con una olefina acíclica interna para producir otras olefinas con menos átomos de carbono por molécula que dicha olefina acíclica interna.

530

9). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de hacerse reaccionar una olefina acíclica con una olefina cíclica para

351666



001110

535 obtener un polieno acíclico con más átomos de carbono por molécula que cualquiera de los reactivos.

10). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que se transforman una o más olefinas cíclicas en un polieno cíclico con más átomos de carbono por molécula que cualquiera de los materiales iniciales.

11). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de convertirse un polieno acíclico con cuando menos 7 átomos de carbono por molécula y cuando menos 5 átomos de carbono entre cada dos dobles enlaces en olefinas cíclica y acíclicas, cada una de las cuales tiene menos de 7 átomos de carbono por molécula.

12). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por transformarse un polieno acíclico con cuando menos 3 átomos de carbono entre cada dos dobles enlaces en monoolefinas y polienos cíclicos y acíclicos con más y menos átomos de carbono que los materiales iniciales.

13). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el catalizador es sílice o toria activada con un sulfuro de tungsteno o molibdeno; o con un óxido, o compuesto calcinable en óxido, de tungsteno, molibdeno, renio, vanadio, niobio, telurio o tántalo; y de efectuarse la transformación de la olefina a una temperatura comprendida entre 204° y 593° C.

14). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 12), caracterizado por el hecho de que el catalizador es alumina activada con un sulfuro de tungsteno o molibdeno; o con un óxido o compuesto calcinable en óxido, de molibdeno, tungsteno o renio; o con una sal de metal alcalino,



570 una sal de amonio, una sal de metal alcalinotérreo o una sal de bismuto de ácido fosfomolibdico; y de que la transformación es realizada a una temperatura comprendida entre 66° y 260° C.

575 15). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 12), caracterizado por el hecho de que el catalizador es circonia, fosfato de alumina, fosfato de circonio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio o fosfato de titanio activado con un sulfuro de tungsteno o molibdeno; con un óxido, o compuesto calcinable en óxido, de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo o renio; o con tungstato de magnesio o fosfotungstato de berilio; y de transformarse la olefina a una temperatura comprendida entre 316° y 649° C.

580 16). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 12), caracterizado por ser el catalizador sílice, alumina o circonia, o un fosfato de aluminio, circonio, calcio, magnesio o titanio, activado con un hexacarbonylo de molibdeno o de tungsteno, y efectuarse la transformación de la olefina a una temperatura comprendida entre -18 y +316° C.

590 17). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la cantidad de base inorgánica o compuesto calcinable en la misma incorporada al catalizador está comprendida entre el 0,005 y el 5% en peso del catalizador.

595 18). "PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACIÓN DE HIDROCARBUROS DE OLEFINAS EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR QUE ACTIVA LA DISMUTACIÓN DE PROPILENO EN ETILENO Y UNO O MAS BUTENO". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 627.638 de fecha 3 de abril de 1.967.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,

351666



que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas
por una sola cara.

30 ABR 1968

MADRID, 15 de Marzo de 1.968.

P. A.

Maria Pita

P. F.