



10 con una cantidad modificadora de un compuesto de un me-
alcalino o de un metal alcalinotérreo.

La reacción de olefinas es definida como un pro-
ceso para la conversión catalítica, sobre un catalizador,
de una alimentación que comprende uno o más compuestos eti-
lénicamente sin saturar, para obtener un producto resultan-
15 te que contiene cuando menos un 10% en peso de compuestos
del producto, compuestos que pueden ser considerados como
resultantes de cuando menos una reacción primaria, como se
define más adelante, o la combinación de cuando menos una
20 reacción primaria y cuando menos una reacción de isomeriza-
ción de enlaces sin saturar, y donde la suma de los compues-
tos contenidos en dicho producto resultante, consistente en
hidrógeno, hidrocarburos saturados y compuestos que pueden
ser considerados como formados por isomerización de esquele-
25 to, pero no pueden ser considerados como formados por una o
más de las reacciones mencionadas anteriormente, comprende
menos del 25% en peso del total de dicho producto resultante.
Los componentes de la alimentación y sus isómeros de enlace
no saturado no están incluidos en el producto resultante a
30 los efectos de la determinación de los porcentajes anterior-
mente mencionados.

En la reacción de olefinas, como se ha definido an-
teriormente, la reacción primaria es una reacción que puede
ser considerada como comprendiendo la rotura de dos enlaces
35 sin saturar existentes entre primeros y segundos átomos de
carbono y entre terceros y cuartos átomos de carbono respec-
tivamente, y la formación de dos nuevos enlaces sin saturar
entre dichos primeros y terceros y entre dichos segundos y
cuartos átomos de carbono. Dichos primeros y segundos átomos
40 de carbono y dichos terceros y cuartos átomos de carbono pue-

1779



den encontrarse en la misma molécula o en moléculas distintas.

La reacción de olefinas según la presente invención comprende cuando menos las reacciones siguientes :

45 (1) La dismutación de un mono- o polieno acíclico con cuando menos tres átomos de carbono en otros mono- o polienos de número superior e inferior de átomos de carbono; por ejemplo, la dismutación de propileno produce etileno y butenos; la dismutación de 1,5-hexadieno produce etileno y
50 1,5,9-decatrieno;

(2) La transformación de un mono- o polieno acíclico con tres o más átomos de carbono y un mono- o polieno acíclico distinto con tres o más átomos de carbono para obtener olefinas acíclicas distintas; por ejemplo, la transformación de propileno y de isobutileno produce etileno e isopenteno;
55

(3) La transformación de etileno y de un mono- o polieno acíclico interno con cuatro o más átomos de carbono para obtener otras olefinas con un número de átomos de carbono inferior al del mono- o polienos acíclicos; por ejemplo
60 la transformación de etileno más 4-metilpenteno-2 produce 3-metilbuteno-1 y propileno;

(4) La transformación de etileno o un mono- o polieno acíclico con tres o más átomos de carbono con un mono- o polieno cíclicos para obtener un polieno acíclico con un número de átomos de carbono más elevado que cualquiera de los materiales iniciales; por ejemplo, la transformación de ciclohexeno y 2-buteno produce 2,8-decadieno; la transformación de 1,5-ciclooctadieno y etileno produce 1,5,9-decatrieno;
65

70 (5) La transformación de uno o más mono- o polienos cíclicos para obtener un polieno cíclico de un número de áto-

351779



mos de carbono superior al de cualquiera de los materiales
iniciales; por ejemplo, la transformación de ciclopenteno
produce 1,6-ciclodecadieno;

75 (6) La transformación de un polieno acíclico con
cuando menos 7 átomos de carbono y cuando menos 5 átomos de
carbono entre cada dos dobles enlaces para obtener mono- y
polienos acíclicos y cíclicos de un número de átomos de car-
bono inferior al de la alimentación; por ejemplo, la trans-
80 formación de 1,7-octadieno produce ciclohexeno y etileno; o

(7) La transformación de uno o más polienos acíclici-
cos con cuando menos tres átomos de carbono entre cada dos
dobles enlaces para obtener mono- y polienos acíclicos y cí-
clicos que tienen generalmente un número de átomos de carbo-
no superior e inferior al del material alimentado; por ejem-
85 plo, la transformación de 1,4-pentadieno produce 1,4-ciclohe-
xadieno y etileno.

Según la invención, las reacciones de isomeriza-
ción y/o polimerización que acompañan la reacción de olefi-
nas quedan esencialmente eliminadas, o cuando menos grande-
90 mente reducidas.

Constituye un objeto de la presente invención un
procedimiento para mejorar la selectividad de un catalizador
de sílice activada por molibdeno, tungsteno, renio, vanadio,
95 niobio o tántalo para la transformación de olefinas en olefi-
nas similares de números de átomos de carbono más altos y más
bajos. Otro objeto más es la creación de un procedimiento pa-
ra ahogar la propensión de un tal catalizador de reacción de
olefinas de sílice activada a polimerizar o isomerizar una
100 olefina puesta en contacto con tal catalizador. La creación
de un procedimiento para modificar selectivamente los puntos
ácidos en catalizadores de reacción de olefinas con soporte

51779



de sílice es otro objeto más de la presente invención. Otro
objeto más es la creación de un procedimiento para reducir
105 la acumulación de cok sobre un catalizador de reacción de
olefinas.

Otros aspectos, objetos y ventajas de la presente
invención resultarán evidentes para toda persona experta en
la materia que lea la exposición siguiente que comprende una
110 detallada descripción de la invención.

Según el proceso de la presente invención, las ole-
finas son transformadas por la reacción de olefinas en con-
diciones adecuadas de reacción, incluida las condiciones de
temperatura y de tiempo de permanencia para producir los pro-
115 ductos de la reacción de olefina, con un catalizador consis-
tente esencialmente en sílice activada por un óxido, sulfuro
o hexacarbonilo de tungsteno o molibdeno o por óxido de re-
nio, vanadio, niobio o tántalo y tratado con una cantidad
modificadora de un compuesto de un metal alcalino o de un me-
120 tal alcalinotérreo. El metal alcalino o metal alcalinotérreo
es añadido preferiblemente antes de la calcinación del cata-
lizador, aun cuando, excepto en los casos indicados más ade-
lante, el compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo puede
ser añadido en cualquier momento durante la preparación del
125 catalizador de la invención.

Los compuestos de metal alcalino o de metal alcal-
linotérreo que pueden ser utilizados en el proceso de la in-
vención son los que depositan sobre el catalizador el metal
o un compuesto metálico que son bases inorgánicas o que for-
130 man bases inorgánicas al ser calcinados. Los compuestos metá-
licos adecuados comprenden los óxidos, hidróxidos, carbonatos,
bicarbonatos, sulfatos, haluros, nitratos, acetatos, y simi-
lares, de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, es-
troncio o bario. El hidróxido de sodio, el hidróxido de pota-



135 sio, el cloruro de potasio, el hidróxido de bario y el hidróxido de cesio son ejemplos de los compuestos aplicables en la práctica de la invención.

140 La cantidad de compuestos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo añadida al catalizador activado según la presente invención puede estar comprendida entre un 0,005 aproximadamente y un 5% en peso aproximadamente, referido al peso del catalizador. Por razones de eficiencia o economía, un 0,01 a un 3% en peso aproximadamente será utilizado a menudo, consiguiéndose resultados particularmente satisfactorios con un 0,05 - 1% en peso.

145 El componente de sílice del catalizador modificado según la presente invención puede ser cualquier tipo clásico de sílice para catalizador. Constituyendo algunos ejemplos el gel de sílice precipitado, la sílice microesférica, la sílice hidrolizada con llama y los aerogeles de sílice. Estos materiales poseen apreciables superficies, corrientemente comprendidas entre 50 y 700 m²/g, y pueden ser desde polvos finos hasta gránulos gruesos. Estos materiales contienen a menudo pequeñas cantidades de compuestos de aluminio y de sodio en un orden de pocas décimas por ciento en peso, y menos. Indicios de estos y de otros metales están a menudo presentes y tales pequeñas cantidades de estos materiales son aceptables. El contenido de alúmina debería ser inferior al 1% en peso aproximadamente, y preferiblemente inferior al 1/2% en peso aproximadamente, aun cuando pueden a veces tolerarse mayores concentraciones de alúmina.

150 Como constituye generalmente la mayor parte del catalizador, la sílice es llamada, por razones de conveniencia, el soporte del catalizador. Sin embargo, debe entenderse que el agente catalítico que tiene actividad de dismuta-

165



ción de olefina es el producto de reacción resultante de la mezcla de sílice y de un adecuado material activador en con co condiciones de activación.

170 Los catalizadores de la presente invención pueden contener otros materiales que no activen esencialmente reacciones indeseadas. Por ejemplo, el soporte puede contener importantes cantidades de óxido de magnesio u otros materiales en cantidades que no cambien las características esenciales de la reacción de dismutación.

175 Cuando, en los materiales de soporte, están presentes como impurezas metales alcalinos o alcalinotérreos o compuestos de los mismos, tales materiales se encuentran co rrientemente bien dispersados en el material de soporte, por lo cual la cantidad existente en la superficie es muy pequeña y no surte el efecto modificador de la invención aun cuando la impureza esté presente en cantidad apreciable. Se cree en la actualidad, que el metal alcalino o alcalinotérreo modifica los puntos ácidos del catalizador. Lo anteriormente co dicho vale tanto que en el soporte se encuentre o no presente en origen, en forma de pequeña impureza, un metal o compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo.

185 Los catalizadores para modificar por el proceso de la presente invención pueden ser preparados incorporando a un soporte que contiene sílice adecuados compuestos de tungsteno, molibdeno, renio, vanadio, niobio o tántalo por procedimientos clásicos, como por ejemplo impregnación, mezcla en co seco, coprecipitación. Los compuestos de tungsteno y molibdeno adecuados comprenden el óxido de tungsteno y el óxido de molibdeno y los compuestos convertibles en estos óxidos. El co soporte de catalizador acabado puede encontrarse en forma de polvos, gránulos, aglomerados, bolitas, esferas, productos extruídos y similares, según el tipo de la técnica de contac



to empleada en la reacción. Excepto por la inclusión de los
compuestos alcalino o alcalinotérreos, las composiciones de
200 catalizador son preparadas por procedimientos empleados co-
rrientemente en la especialidad.

Para obtener la actividad deseada, se emplea una
cantidad suficiente de activador. Como los compuestos acti-
vadores son corrientemente más caros que el material de so-
205 porte, no se emplean corrientemente cantidades innecesaria-
mente grandes. Generalmente, el soporte acabado de cataliza-
dor contiene de un 0,1% a un 30% en peso del activador ele-
gido. Sin embargo, pueden usarse mayores cantidades. En la
mayoría de los casos, una cantidad preferida del activador
210 es la de un 1% al 20%.

Los compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo
pueden ser incorporados a la composición de catalizador por
varios métodos, según los compuestos activadores específicos
215 utilizados en el catalizador. Al usarse como compuestos ac-
tivadores óxidos, o compuestos transformables en los óxidos
de molibdeno, tungsteno, renio, vanadio, niobio o tántalo,
se añaden al soporte de sílice los compuestos alcalinos o
alcalinotérreos antes o después de la incorporación del com-
puesto activador, empleando métodos clásicos como los de mez-
220 cla en seco o de impregnación. Frecuentemente, es convenien-
te ejecutar simultáneamente ambas operaciones, por ejemplo,
impregnando un conveniente gel de sílice con una solución
acuosa que contenga cantidades adecuadas de molibdeno de amo-
nio y de hidróxido de sodio. Una vez que el compuesto de me-
225 tal alcalino o alcalinotérreo ha sido incorporado al soporte
de sílice, en presencia o en ausencia del material activador,
el compuesto de sílice es tratado térmicamente por un proce-
dimiento idéntico al tratamiento térmico de activación del



230 catalizador acabado. Así, si el material activador está pre-
sente, un solo tratamiento térmico bastará tanto para la mo-
dificación del catalizador como para su activación final.
Los catalizadores modificados activados por óxido de la pre-
sente invención son activados por tratamiento térmico a tem-
peraturas comprendidas entre 316° y 816° C. durante un perio-
do de 1 segundo a 25 horas o más, usándose tiempos más cor-
tos con las temperaturas más altas y tiempos más largos con
las temperaturas más bajas. Se obtienen excelentes resulta-
dos tratando térmicamente el catalizador fresco., antes de
la introducción de la alimentación, para convertir el metal
alcalino, el metal alcalinotérreo o el compuesto activador
en el óxido, para secar el catalizador o para activarlo de
otro modo. Se consigue un tratamiento económico y convenien-
te sometiendo el catalizador al contacto de una corriente de
aire a una temperatura comprendida entre 482° y 649° C. duran-
te un espacio de tiempo comprendido entre 15 minutos y 5 ho-
ras. A veces pueden también usarse otros gases que no enve-
nenen al catalizador, por ejemplo nitrógeno, como sustituti-
vo del tratamiento con aire o como lavado sucesivo. Corrien-
temente se prefiere aire para la activación, por ser el mis-
mo fácilmente obtenible.

240 Cuando, como materiales activadores, se emplean
hexacarbonilos o sulfuros de tungsteno o de molibdeno, los
compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo son añadidos
al soporte antes de la incorporación de los materiales acti-
vadores. Así, la sílice es mezclada en seco o impregnada con
el compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo. Luego se so-
mete al tratamiento térmico anteriormente descrito. La pre-
sencia del catalizador continúa luego mediante la incorpora-
ción de compuestos activadores de hexacarbonilo o de sulfuro,
como, por ejemplo, moliendo en molino de bolas el compuesto



de sílice con sulfuro de tungsteno, o impregnando el compues-
to de sílice con una solución no acuosa, como por ejemplo una
solución en benceno de hexacarbonilo de molibdeno. La prepara-
ción del catalizador es concluída luego tratando térmica-
mente estas mezclas en ausencia de aire. Los catalizadores
265 activados con hexacarbonilo pueden ser calentados durante
varios segundos hasta 10 horas a 10° - 371° C. en vacío. Los
catalizadores activados por sulfuro pueden ser calentados
durante 0,5 - 20 horas a 427° - 760° C., en presencia de ni-
trógeno, de gases nobles o de mezclas de los mismos.
270

Los catalizadores de la presente invención pueden
ser considerados como un soporte de sílice activado con un
compuesto de tungsteno, molibdeno, renio, vanadio, niobio o
tántalo y un compuesto de un metal alcalino o de un metal
alcalinotérreo.
275

En la práctica del proceso de transformación de
hidrocarburos de la presente invención, el catalizador mo-
dificado puede ser usado sin regeneración para tandas de
hasta 50 horas o más, y puede ser regenerado reiteradamente
280 sin daño apreciable. La regeneración puede ser ejecutada por
procedimientos similares al de la activación original. Por
ejemplo, los catalizadores activados por óxido pueden ser
regenerados por contacto con aire diluído, para eliminar el
cok acumulado. Las condiciones son controladas mediante un
adecuado lavado con gas inerte antes y después de la fase de
285 combustión de cok, y controlando el contenido de oxígeno del
gas de regeneración, para evitar un calentamiento demasiado
rápido o incontrolado. La temperatura de regeneración debe-
ría ser mantenida por debajo de los 649° C. para evitarle da-
ños al catalizador. Gas procedente por un regenerador de gas
290 inerte, nitrógeno, vapor u otros gases inertes al cataliza-



3
dor en las condiciones de regeneración pueden ser usadas para controlar la temperatura de regeneración.

295 Las olefinas aplicables al procedimiento de la invención son mono- y polienos acíclicos con cuando menos 3 átomos de carbono por molécula, incluidos los derivados cicloalquílicos y arílicos de los mismos; los mono- y polienos cíclicos con cuando menos 4 átomos de carbono por molécula, incluidos los derivados alquílicos y arílicos de
300 los mismos; las mezclas de las olefinas anteriores; y las mezclas de etileno y de las olefinas anteriores. Se ejecutan muchas útiles reacciones con olefinas acíclicas que tienen 3-30 átomos de carbono por molécula y con las olefinas cíclicas que tienen 4-30 átomos de carbono por molécula.

305 Algunos ejemplos específicos de olefinas acíclicas adecuadas para las 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, 1,5-octadieno, 2,4,6-oxtatrieno, 2-noneno, 1-dodeceno, 2-tetradeceno, 1-hexadeceno, 5,6-dime
310 til-2,4-octadieno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 1,3-dodecađieno, 1,3,6-dodecatrieno, 3-metil-1-buteno, 1-fenilbuteno-2, 7,7-dietil-1,3,5-decatrieno, 1,3,5,7,9-octadecapenteno, 1,3-eicosadieno, 4-octeno, 3-eicoseno y 3-hepteno, y similares,
315 y mezclas de los mismos.

Algunos ejemplos específicos de olefinas cíclicas convenientes para las reacciones de la presente invención son el ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohexeno, 3-metilciclopenteno, 4-etilciclohexeno, 4-bencilciclohexeno, cicloocteno, 5-n-pro
320 pilcicloocteno, ciclodeceno, ciclododeceno, 3,3,5,5-tetrametil ciclounoneno, 3,4,5,6,7-pentaetilciclodeceno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, 1,4,7,10-ciclododecatetraeno, 2-metil-6-etilciclooctadieno-1,4, y similares, y mezclas de

351779



Los mismos.

325

La temperatura de trabajo del proceso de la presente invención para dismutar propileno usando catalizadores con soporte de sílice está comprendida entre 204° y 593° C. Cuando se usa un catalizador activado por óxido de tungsteno, pueden evitarse las reacciones competidoras indeseadas manteniendo la temperatura de trabajo por debajo de 538° C.

330

Se obtienen excelentes resultados con catalizadores de óxido de tungsteno a una temperatura comprendida entre 316 y 482° C. y con catalizadores de óxido de molibdeno a una temperatura comprendida entre 427° y 538° C. La elección de una tem-

335

peratura de trabajo en las partes más altas de estos campos hace el lecho de catalizador menos susceptible de envenenamiento y realiza más rápidamente la activación desde una reducción transitoria de actividad debida a una exposición transitoria a impurezas contenidas en la alimentación y re-

340

ductoras de la actividad. En muchos casos, puede elegirse una temperatura de trabajo igual o próxima a la temperatura de regeneración, reduciendo o eliminando así ciclos de enfriamiento y de calentamiento caros y largos. Para las olefinas superiores, los límites preferidos de temperatura son algo inferiores.

345

La temperatura de trabajo del proceso de la presente invención para la reacción de olefinas cíclicas, las mezclas de olefinas cíclicas y acíclicas y las mezclas de etileno con otras olefinas está comprendida entre aproximadamente -18° y +649° C., según el catalizador específico utilizado. Por ejemplo, un catalizador activado con hexacarbonylo de molibdeno puede ser utilizado a una temperatura de -18° a +316° C.; el óxido de molibdeno o el óxido de tungsteno sobre sílice son utilizados generalmente a 204°-593° C. y el

350

351779



tiempos de contacto. Por consiguiente, el tiempo de contacto debería ser el más corto posible compatible con la transformación deseada por dismutación. De este modo, la transformación debida a reacciones indeseables puede ser mantenida al bajo nivel deseado y pueden conseguirse elevadas eficiencias. Las condiciones y los tiempos de contacto pueden ser elegidos de modo que se consiga una eficiencia de transformación de propileno en etileno y butenos notablemente superior al 95%. En general, las velocidades en el espacio inferiores van asociadas con temperaturas inferiores.

En general, con un reactor de lecho fijo y un funcionamiento en flujo continuo, son adecuadas velocidades espaciales ponderales por hora comprendidas entre 0,5 y 1000 partes en peso de la alimentación de hidrocarburo por parte en peso de catalizador por hora, habiéndose obtenido excelentes resultados en el campo comprendido entre 1 y 500 y la más alta transformación en el campo comprendido entre 1 y 200. Estas velocidades quedan constantes con los cambios de densidad de la alimentación debidos a los cambios de presión o de temperatura, pero tienen que ser reguladas según la actividad del catalizador y la temperatura de reacción. A una determinada temperatura, la velocidad espacial puede ser variada apreciablemente, dentro de los límites indicados, sin pérdida esencial alguna de eficiencia. Las velocidades espaciales indicadas en los Ejemplos de la presente solicitud se traducen en velocidades en espaciales ponderales por hora comprendidas entre 0,5 y 1000 partes en peso de la alimentación por partes en peso de catalizador por hora.

La reacción de la olefina puede ser ejecutada en presencia o en ausencia de un diluyente. Pueden elegirse diluyentes en el grupo constituido por hidrocarburos parafíni-



420 cos y cicloparafínicos. Son diluyentes adecuados, por ejemplo, el propano, ciclohexano, metilciclohexano, pentano normal, hexano normal, isooctano, dodecano y similares, mezclas de los mismos, incluyendo en primer lugar las parafinas y cicloparafinas con hasta 12 átomos de carbono por molécula. El diluyente debería ser no reactivo en las condiciones de la reacción de la olefina.

425

E J E M P L O I

430 Se preparó un catalizador que contenía aproximadamente un 89% en peso de sílice, un 10% de óxido de molibdeno y un 1% en peso de hidróxido de sodio. Se redujo a barro una cantidad de 20,27 gramos de sílice no porosa, hidrolizada a la llama (Cab-O-Sil) con una solución que contenía 2,78 gramos de molibdato de amonio y 0,23 gramos de hidróxido de sodio en aproximadamente 400 ml de agua desionizada. Se secó el barro sobre un baño de vapor, se rompieron los aglomerados, se cribaron las partículas y se retuvo para uso ulterior la fracción de 20-40 mallas.

435

440 Se cargó una cantidad de 5 ml del catalizador preparados de la manera anterior en un tubo de reacción de vidrio de lecho fijo y se activó mediante tratamiento con una corriente en movimiento de aire seco, durante 0,5 horas, a 538° C. Después de la activación, se lavó el lecho de catalizador con gas nitrógeno durante 5 minutos, también a 538° C.

445

445 Se dismutó propileno por contacto con este lecho catalítico fijo a presión atmosférica, a una velocidad en el espacio gaseoso de 5 v/v/min. (volumen de gas por volumen de catalizador por minuto), y a 538° C., en una tanda que duró 8 horas. Se observó la eficacia del lecho catalítico tomando muestras de la corriente de efluente del reactor y sometién-

391779



450 dola a análisis cromatográfico. En la Tabla siguiente se indican, en porcentaje de peso, los resultados de dichos análisis.

T A B L A I

Tanda I				
	Tiempo	0,5	3,5 horas	6,5 horas
	Etileno	2,1	3,0	2,2
455	Propileno	94,0	91,3	93,7
	1-buteno	0,5	0,9	0,5
	trans-2-buteno	1,9	2,6	1,9
	cis-2-buteno	1,5	2,2	1,7
	Transformación, %	6,0	8,7	6,3

460 Al concluir la tanda anterior de 8 horas, se paró el flujo de propileno y se midió la cantidad de cok sobre el catalizador. Se midió el cok lavando primero el lecho de catalizador con nitrógeno durante 0,5 horas. Luego, se hizo quemar el carbono fuera del catalizador manteniendo durante

465 la noche el catalizador a 538° C. con una corriente de aire pasando a través de él. El dióxido de carbono resultante fué captado en ascarita. El contenido de cok del catalizador fué calculado en el 8% en peso, referido al peso del catalizador.

470 Como tanda de control, se empleó, en una tanda de dismutación de propileno esencialmente idéntica, un catalizador que contenía un 90% de sílice y un 10% de óxido de molibdeno, pero que no contenía hidróxido alguno de sodio. Los análisis periódicos tomados con intermitencia durante esta tanda están indicados en la Tabla siguiente.

==.==.==.==.==

351779



475

T A B L A II

	Tanda 2			
	Tiempo	2,5 horas	4,5 horas	7,5 horas
	Etileno	4,2	2,3	1,5
	Propileno	88,2	93,4	95,9
480	1-buteno	1,7	0,8	0,4
	trans-2-buteno	3,3	1,9	1,2
	cis-2-buteno	2,6	1,6	1,0
	Transformación, %	11,8	6,6	4,1

485 Al concluir esta tanda de 8 horas, se comprobó que la cantidad de cok sobre el catalizador era del 16%, referido al peso del catalizador.

490 Excepto en lo que concierne a la actividad inicial, la actividad del catalizador alcalizado fué mantenida sobre un nivel satisfactorio y era incluso superior a la del catalizador no alcalizado.

E J E M P L O II

495 Se empleó un catalizador, preparado según el proceso del Ejemplo I, pero empleando tungstato de amonio en lugar de molibdeno de amonio, y que contenía aproximadamente un 2% de sílice, un 8% de óxido de tungsteno y un 0,01 de óxido de sodio para dismutar propileno a 482° C. y a 7,8 atmósferas absolutas, y una velocidad en el espacio de 10 volúmenes de gas por volumen de catalizador por minuto (calculados a presión atmosférica) durante 5 horas. La transformación del propileno está indicada en la Tanda 4 siguiente. El catalizador

500 de la Tanda 3 no contenía adición alguna de sodio y fué activado por calcinación al aire.

==.==.==.==

351779

T A B L A III

Transformación del propileno



505	<u>Tiempo en corriente, horas</u>	<u>Tanda 3 de control</u>	<u>Tanda 4 modificada con Na</u>
	1	15%	43%
	2	23	49
	3	31	51
510	5	43	53

Los datos anteriores muestran que la modificación del catalizador mejora el nivel de transformación del propileno, particularmente en las horas inmediatamente siguientes a la activación.

515 E J E M P L O III

Se usó un catalizador preparado según el proceso del Ejemplo II y que contenía un 0,14% de óxido de sodio para dismutar isobuteno a 566° C., a 2,9 - 3,0 atmósferas absolutas y a una velocidad espacial de 25 volúmenes de gas/volumen de catalizador/minuto. Los resultados obtenidos después de 3 horas en corriente están comparados en la Tabla siguiente con los resultados obtenidos en condiciones similares con el mismo catalizador no modificado con sodio.

T A B L A IV

525	Tanda nº	6	7
	Na sobre el catalizador	0	0,14 %
	Transformación de isobuteno	14 %	11 %
	Eficiencia para el etileno y el dimetilbuteno	57 %	88 %

==.==.==.==



530

E J E M P L O IV

El catalizador modificado del Ejemplo III fué usado para transformar una mezcla esencialmente equimolar de propileno y de isobuteno a 538^o C., 2,9 - 3 atmósferas absolutas y a una velocidad espacial de 25 volúmenes de gas/volumen de catalizador/minuto. El análisis del efluente después de 4 horas en corriente dió los resultados indicados en la Tabla V siguiente.

535

T A B L A V

Tanda n^o 6

540	Etileno	2,9%
	Propileno	9,5%
	Isobuteno	69,7%
	trans-2-buteno	0,9%
	cis-2-buteno	0,4%
545	3-metil-1-buteno	0,2%
	2-metil-1-buteno	5,2%
	2-metil-2-buteno	9,8%
	Pesados	1,7%

550

Los resultados anteriores muestran que la alimentación de propileno e isobuteno es transformada principalmente en 2-metilbuteno y etileno sobre el catalizador modificado.

E J E M P L O V

555

Se comprobó que una mezcla esencialmente equimolar de isobuteno y de 2-buteno era transformada con buenos rendimientos y eficiencias en pentenos ramificados (los precursores de isopreno) sobre un catalizador con un 8% de Wb_3 + 0,14% de Na sobre SiO_2 . Por ejemplo, después de tres horas en corriente a 538^o C., 2,9 - 3,0 atmósferas absolutas de presión y una velocidad espacial de 25 volúmenes de gas/volumen de catalizador/minuto, un análisis del efluente dió los resultados siguientes.

560

351779

T A B L A VI

Tanda nº 9

565	Etileno	0,1%
	Propileno	8,7%
	Isobuteno	57,4%
	trans-2-buteno	11,3%
	cis-2-buteno	7,7%
	3-metil-1-buteno	-
570	2-metil-1-buteno	4,8%
	2-metil-2-buteno	9,6%
	Pesados	0,4%



50 Litros

Estos resultados indican que el isobuteno y el 2-buteno alimentados son transformados principalmente en 2-metilbuteno y propileno sobre este catalizador.

E J E M P L O VI

Se ha comprobado que el 1-buteno es dismutado en 3-hexeno y etileno sobre el catalizador de un 8% de WO_3 + 0,14% Na sobre SiO_2 . Por ejemplo, a presión atmosférica y a una velocidad espacial de aproximadamente 110 volúmenes de gas/volumen de catalizador/minuto, se obtuvieron los resultados siguientes usando 1-buteno como alimentación.

T A B L A VII

Análisis del efluente

585		<u>Tanda nº 10</u>	<u>Tanda nº 11</u>
	Temperatura	510º C.	538º C.
	Tiempo en corriente	5 1/2 horas	6 1/2 horas
	Etileno	2,7%	4,6%
	Propileno	0,3%	2,1%
590	1-buteno	87,9%	69,3%
	trans-2-buteno	-	-
	cis-2-buteno	-	-
	1-penteno	-	0,3%
	trans-2-penteno	0,5%	1,5%
595	cis-2-penteno	0,1%	0,9%
	3-hexeno	8,5%	21,3%
	Pesados	t	t
	Transformación	12%	31%
	Eficiencia en etileno y 3-hexeno	92%	84%



600 Estos datos indican que el 1-buteno puede ser transformado con buenos rendimientos y eficiencias en 3-hexeno y etileno. El reducir la actividad de isomerización reduce las reacciones secundarias.

E J E M P L O VII

605 Se ha comprobado que se obtiene 2-penteno de 2-buteno sobre un catalizador de WO_3 sobre SiO_2 coactivado con sodio. Por ejemplo :

Catalizador : 8% de WO_3 + 0,18% de Na sobre sílice tratada previamente con aire a 593° C. durante 1 hora.

610 Velocidad espacial : 10 gf/gc/hora.

Temperatura : 538° C.

Presión : 3,0 atmósferas absolutas.

T A B L A VIII

	<u>Tanda nº 12</u>	<u>Tanda nº 13</u>
	<u>Tiempo en corriente (horas) .</u>	
615 Análisis de productos	1 1/2	1 1/2
Etileno	t	0,3%
Propileno	9,7%	13,5%
1-buteno	1,9%	2,6%
620 <u>trans-2-buteno</u>	40,6%	34,8%
<u>cis-2-buteno</u>	31,0%	26,5%
1-penteno	0,1%	0,3%
<u>trans-2-penteno</u>	10,0%	12,0%
<u>cis-2-penteno</u>	6,7%	10,0%
625 Otros	0	0
Transformación de 2-buteno	27%	36%
Eficiencia en propileno y 2-penteno	99%	98%

630 Estos resultados indican que el 2-buteno puede ser dismutado sobre este catalizador para producir propileno y 2-penteno con buenos rendimientos y altas eficiencias.

351779



E J E M P L O VIII

635 Se empleó un catalizador preparado por el proceso del Ejemplo III y que contenía la cantidad indicada de compuesto de metal alcalino o de compuesto de metal alcalinotérreo para dismutar propileno a 427° C. y a una velocidad espacial de 50 gramos de propileno por gramo de catalizador y por hora. Los resultados están indicados en la Tabla IX siguiente :

640

T A B L A IX

Tanda <u>nº</u>	Modificador <u>% en peso</u>	Transformación de propileno, % en <u>peso</u>	eficiencia <u>%</u>
14	ninguno	49,8	85
645 15	2-BaO	47,2	89
16	2-BaO (1)	47,0	89
17	0,4-Cs ₂ O	47,3	91
18	0,4-K ₂ O	38,5	95

(1) BaO añadido después de WO₃.

650

Estos datos muestran que los compuestos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo distintos del sodio son eficaces para mejorar la eficiencia de la transformación en productos de dismutación.

655

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.

660

==.==.==.==.==.

351779



665 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.

N O T A :

670 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.

675 1). Procedimiento de transformación de olefinas en presencia de catalizadores modificados, c a r a c t e - r i z a d o por estar constituido dicho catalizador por sílice activada con un óxido, un sulfuro o un hexacarbonilo de tungsteno o molibdeno o con un óxido de renio, vanadio, niobio, telurio o tántalo y estar esencialmente exento de
680 alúmina y contener una pequeña cantidad de compuesto básico de un metal alcalino o de un compuesto básico de un metal alcalinotérreo y tener una selectividad mejorada para dicha reacción.

685 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por estar comprendida la cantidad de dicho compuesto básico entre un 0,005 y un 5% en peso de la composición total del catalizador.

351779



690 3). Procedimiento según la reivindicación 2), ca-
racterizado por estar comprendida dicha cantidad entre un
0,01 y un 3% en peso.

695 4). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1) a 3), caracterizado por obtenerse dicho com-
puesto básico incorporando un óxido, hidróxido, carbonato,
bicarbonato, sulfato, haluro, nitrato o acetato de un metal
alcalino o de un metal alcalinotérreo al catalizador, y pro-
cederse a calcinación.

700 5). Procedimiento según la reivindicación 4), ca-
racterizado por obtenerse dicho compuesto básico incorporan-
do a la composición del catalizador hidróxido de sodio, hi-
dróxido de potasio, cloruro de potasio, hidróxido de bario,
hidróxido de cesio, óxido de sodio, óxido de bario, óxido de
cesio u óxido de potasio.

705 6). Procedimiento de transformación de olefinas en
presencia de catalizadores modificados, según cualquiera de
las anteriores reivindicaciones, caracterizado por las fases
de impregnación de un soporte de sílice con cuando menos uno
de los óxidos mencionados o una mezcla calcinable con obten-
ción del mismo y cuando menos un compuesto básico de un me-
tal alcalino o alcalinotérreo, o compuesto calcinable con ob-
710 tención del mismo y de activación de la mezcla resultante
calentando a temperaturas comprendidas entre 316° y 816° C.

715 7). Procedimiento según la reivindicación 5), ca-
racterizado por efectuarse la activación a una temperatura
comprendida entre 482° y 649° en presencia de aire o nitró-
geno.

8). Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1) a 5), caracterizado por las fases de impregna-
ción de un soporte de sílice con cuando menos un compuesto



720 básico de un metal alcalino o alcalinotérreo (o compuesto
calcinable con obtención del mismo), de calentamiento de la
mezcla resultante a una temperatura comprendida entre 315°
y 815° C., de depósito de cuando menos uno de los sulfuros
o carbonilos mencionados sobre la mezcla resultante y de ac-
tivación por calentamiento de la mezcla resultante.

725 9). Procedimiento según la reivindicación 8), ca-
racterizado por el hecho de que el activador es un hexacar-
bonilo y de que la activación final es ejecutada calentando
en vacío, a una temperatura comprendida entre 10° y 371° C.

730 10). Procedimiento según la reivindicación 8), ca-
racterizado por el hecho de que el activador es un sulfuro y
de que la activación final es ejecutada calentando a una tem-
peratura comprendida entre 427° y 760° C. en presencia de un
gas inerte.

735 11). Procedimiento que comprende la transformación
de cuando menos una olefina con 3 a 30 átomos de carbono por
molécula en cuando menos otra olefina con un distinto número
de átomos de carbono por molécula, caracterizado por efec-
tuarse la reacción en presencia de un catalizador según cual-
quiera de las reivindicaciones 1) a 10).

740 12). Procedimiento según la reivindicación 11), ca-
racterizado por conducirse la reacción a una temperatura com-
prendida entre 204° y 593° C.

745 13). Procedimiento según las reivindicaciones 11)
o 12), caracterizado por convertirse propileno en etileno y
butenos.

14). Procedimiento según las reivindicaciones 11)
o 12), caracterizado por convertirse isobuteno en etileno y
dimetilbuteno.

750 15). Procedimiento, según las reivindicaciones 11)
o 12), caracterizado por hacerse reaccionar juntos propileno

351779



e isobuteno para obtener 2-metilbutenos y etileno.

16). Procedimiento según las reivindicaciones 11) o 12), caracterizado por transformarse 1-buteno en 3-hexeno y etileno.

755

17). Procedimiento según las reivindicaciones 11) o 12), caracterizado por transformarse 2-buteno en propileno y 2-penteno.

760

18). "PROCEDIMIENTO DE TRANSFORMACIÓN DE OLEFINAS EN PRESENCIA DE CATALIZADORES MODIFICADOS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 627.636 de fecha 3 de abril de 1.967.

Todo según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veintiseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 20 de Marzo de 1.968.

P. A.
Nicolás Polo
P. P.