

351875



30 ABH

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 TRATAMIENTO DE CATALIZADORES PARA TRANSFORMACION DE OLEFINAS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 627.630 de fecha 3 de abril de 1.967.

=====
=====

5

La presente invención se refiere a la transformación de hidrocarburos de olefinas y a un catalizador para dicha transformación. En un aspecto, la invención se refiere a la reacción de olefinas. En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para tratar preliminarmente un catalizador de reacción de olefinas para mejorar la actividad del catalizador para la reacción de las olefinas mismas.

La reacción de olefinas es definida como un proceso

351875



10 so para la transformación catalítica, sobre un catalizador,
de una corriente de alimentación que comprende uno o más
compuestos etilénicamente no saturados para obtener un pro-
ducto resultante que contiene cuando menos el 10% en peso
15 de los 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 reacción primaria y cuando menos una reac-
ción de isomerización de enlaces sin saturar, y donde la su-
ma de los compuestos contenidos en dicho producto resultan-
20 te - consistente en hidrógeno, hidrocarburos saturados y
compuestos que pueden ser considerados como formados por
isomerización primaria, pero que no pueden ser considerados
como formados por una o más de las anteriores reacciones -
comprende menos de un 25% en peso del total de dicho producto
25 resultante. Los componentes alimentados y los isómeros de
enlaces sin saturar de los mismos no están incluidos en el
producto resultante a los efectos de la determinación de los
porcentajes anteriormente indicados.

30 En la reacción de olefinas definida anteriormente,
la reacción primaria es una reacción que puede ser conside-
rada como comprendiendo la rotura de dos enlaces no satura-
dos existentes entre primeros y segundos átomos de carbono
y entre terceros y cuartos átomos de carbono respectivamen-
te, y la formación de dos nuevos enlaces no saturados entre
35 dichos primeros y terceros y entre dichos segundos y cuartos
átomos de carbono. Dichos primeros y segundos átomos de car-
bono y dichos terceros y cuartos átomos de carbono pueden
pertenecer a la misma molécula o a moléculas distintas.

40 La reacción de olefinas según la presente invención
está ilustrada por las reacciones siguientes :

351875



(1) La dismutación de un mono- o polieno acíclico con cuando menos tres átomos de carbono en otros mono- o polienos acíclicos de números de átomos de carbono más altos o más bajos; por ejemplo, la dismutación de propileno produce etileno y butenos; la dismutación de 1,5-hexadieno produce etileno y 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;

(3) La transformación de etileno y de un mono- o polieno acíclico interno con cuatro o más átomos de carbono para obtener otras olefinas de un número de átomos de carbono inferior al de los mono- o polienos acíclicos; por ejemplo, la transformación de etileno y de 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 y un mono- o polieno cíclico para obtener un polieno acíclico con un número de átomo de carbono más elevado que el de 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;

(5) La transformación de uno o más mono- o polienos cíclicos para obtener un polieno cíclico con un número de átomos de carbono más elevado que el de cualquiera de los materiales iniciales; por ejemplo, la transformación de ciclo-penteno produce 1,6-ciclododecadieno;

(6) La transformación de un polieno acíclico con

351875



75 cuando menos siete átomos de carbono y con cuando menos cinco átomos de carbono entre cada dos dobles enlaces, para obtener 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

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

85 El concepto inventivo de la presente invención reside en el descubrimiento de que la actividad de los catalizadores de reacción de olefinas puede ser mejorada por contacto con cloruro hidrogenado o cloruros hidrocarbonados descomponibles en cloruro hidrogenado antes de su uso en la
90 reacción de olefinas. Se ha descubierto así que pueden ahora realizarse transformaciones de equilibrio en condiciones de trabajo algo menos duras. Además, puede aumentarse grandemente el nivel de la transformación a temperaturas relativamente
95 bajas.

Las mejoras anteriormente mencionadas pueden conseguirse sometiendo el catalizador, que ha experimentado la activación o regeneración clásica, a la acción de una corriente de cloruro hidrogenado a una temperatura comprendida
100 entre aproximadamente 302° y 802° C. y a una presión de aproximadamente 1 a 35 atmósferas absolutas, y preferiblemente de aproximadamente 1 a 7,8 atmósferas absolutas. Los cloruros hidrocarbonados pueden también ser usados como agentes de tratamiento y, para este fin, pueden ser usados derivados

351875



105 clorados de parafinas, olefinas, aromáticos y similares.
Algunos ejemplos de éstos son el cloruro de vinilo, cloruro
de alilo, dicloroetileno, cloropropano, clorobenceno y simi-
lares. Según el agente de tratamiento elegido, puede variar
algo la temperatura de tratamiento. Por ejemplo, el cloruro
110 de vinilo puede requerir temperaturas algo superiores a
302° C. para experimentar una descomposición satisfactoria
en cloruro hidrogenado.

El tiempo del tratamiento preliminar varía entre
aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 10 horas, pero es
115 en general inferior a 2 horas aproximadamente. Como resulta-
do del tratamiento, se experimenta a veces cierta reducción
del contenido de molibdeno o de tungsteno del catalizador.
Por consiguiente, el tiempo de tratamiento no debería ser
excesivo. La velocidad espacial del agente gaseoso de trata-
120 miento con respecto al lecho catalizador estará comprendida
corrientemente entre aproximadamente 100 y 10.000 v/v/h. El
gas de tratamiento puede ser diluído, si así se desea, con
un gas inerte, como nitrógeno. En algunos casos, el gas de
tratamiento puede ser diluído con la olefina alimentada. El
125 tratamiento puede ser ejecutado en el mismo aparato donde se
ejecute la activación o regeneración del catalizador. Por
ejemplo, el catalizador, en estado de lecho fijo o fluidiza-
do, puede ser sometido al paso de una corriente de agente de
tratamiento a la temperatura y por el tiempo que se han es-
130 pecificado. Después del tratamiento, el catalizador debería
ser lavado para eliminar el agente de tratamiento. Esto pue-
de hacerse con un gas inerte como nitrógeno o más preferible-
mente, mediante la olefina misma alimentada a una velocidad
transitoriamente superior a la normal.

135 La naturaleza imprevista de los resultados obteni-

35187



dos con la técnica de tratamiento anteriormente descrita queda puesta de relieve por el hecho de que otros haluros de hidrógeno no proporcionan resultados beneficiosos. Cuando, como agente de tratamiento, se usó yoduro de alilo, no se obtuvo mejora alguna. El fluoruro hidrogenado, cuando se usó, envenenó esencialmente el catalizador.

Los catalizadores que son útiles para la presente invención son los que tienen actividad para la dismutación de propileno en etileno y butenos, llamados corrientemente catalizadores de alta temperatura. Constituyen algunos ejemplos de tales catalizadores :

(1) Sílice o toria activadas por un óxido o compuesto convertible en un óxido mediante calcinación, o sulfuro de tungsteno o molibdeno o mediante un óxido o compuesto convertible en un óxido por calcinación de renio, vanadio, niobio, telurio o tántalo; y

(2) Uno o más del grupo circonia, fosfato de alumina, fosfato de circonio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio o fosfato de titanio, activados por uno o más sulfuros de molibdeno o tungsteno, o un óxido o compuesto convertible en un óxido por calcinación de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo o renio, o tungsteno de magnesio o fosfotungstato de berilio.

Los catalizadores de (1) pueden ser preparados y activados por técnicas clásicas, como por ejemplo combinando un catalizador del tipo de la sílice con adecuados compuestos de tungsteno, molibdeno, renio, vanadio, niobio, telurio o tántalo por un método clásico, como por ejemplo impregnación, mezcla en seco o coprecipitación. Los compuestos de tungsteno y de molibdeno adecuados comprenden el óxido de tungsteno y el óxido de molibdeno así como los compuestos transformables en estos óxidos. Los óxidos aplicados son ac-

351875



tivados por calcinación al aire y los sulfuros aplicados son
activados por calentamiento en una atmósfera inerte.

170

Las composiciones de catalizador de (2) pueden
ser preparadas y activadas por técnicas convencionales. Por
ejemplo, el óxido de molibdeno puede ser coprecipitado con
fosfato de aluminio seguido de calcinación al aire para ob-
tener un catalizador activado. Alternativamente, el material

175

de soporte, como la circonia, puede ser impregnado con un
compuesto del activador transformable en el óxido, como por
ejemplo tungstato de amonio, seguido de calcinación al aire.
En la preparación de un catalizador que contiene sulfuro,
puede molerse en molino de bolas un sulfuro del activador

180

con un soporte, como por ejemplo fosfato de circonio, segui-
do 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.

185

El agente catalítico es considerado como el pro-
ducto de la reacción resultante de la mezcla del material de
soporte y del material activador sometido a tratamiento de
activación.

190

La temperatura de trabajo del proceso de la inven-
ción cuando se usan catalizadores de (1) está comprendida
entre aproximadamente 204° y 593° C. El proceso que usa los
catalizadores de (2) será ejecutado a temperaturas compren-
didas entre aproximadamente 316° y 649° C. En el proceso de
la invención, las presiones no son importantes, pero estarán
comprendidas entre aproximadamente 1 y 137 atmósferas absolu-
tas.

195

Las olefinas aplicables al proceso de la invención

35187



200 son mono- y polienos acíclicos con cuando menos 3 átomos de
carbono por molécula, incluidos los derivados cicloalifáti-
cos y arílicos de los mismos; mono- y polienos cíclicos con
205 cuando menos 4 átomos de carbono por molécula, incluidos
los derivados alquílicos y arílicos de los mismos; las mez-
clas de las olefinas anteriores; y las mezclas de etileno y
de las olefinas anteriores. Se ejecutan muchas reacciones
útiles con las olefinas acíclicas que tienen de 3 a 30 áto-
mos de carbono por molécula y con las olefinas cíclicas que
tienen de 4 a 30 átomos de carbono por molécula.

210 Algunos ejemplos 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, 2,5-octadieno, 2,4,6-octatrieno, 2-noneno,
1-dodeceno, 2-tetradeceno, 1-hexadeceno, 5,6-dimetil-2,4-octa-
215 dieno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 1,3-dodecadieno,
1,3,6-dodecatrieno, 3-metil-1-buteno, 1-fenilbuteno-2,
7,7-diethyl-1,3,5-decatrieno, 1,3,5,7,9-octadecapentaeno,
1,3-eicosadieno, 4-octeno, 3-eicoseno y 3-hepteno, y simi-
lares, y mezclas de los mismos.

220 Son ejemplos específicos de olefinas cíclicas ade-
cuadas para la reacción de la invención el ciclobuteno, ciclo-
penteno, ciclohexeno, 3-metilciclopenteno, 4-etilciclohexeno,
4-bencilciclohexeno, cicloocteno, 5-n-propilcicloocteno,
ciclodeceno, ciclododeceno, 3,3,5,5-tetrametilciclodeceno,
225 3,4,5,6,7-pentaetilciclodeceno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-ci-
clododecatrieno, 1,4,7,10-ciclododecatetraeno, 2-metil-6-etil-
ciclooctadieno-1,4, y similares, y mezclas de los mismos.

230 En el proceso en el que se emplea el catalizador de
la presente invención, las olefinas o mezclas de olefinas son
puestas en contacto con el catalizador previamente tratado de



reacción de olefinas a una temperatura comprendida entre
aproximadamente 204 y 649° C. a una presión de aproximada-
mente 1 a 137 atmósferas absolutas y por un tiempo de reac-
ción comprendido entre aproximadamente 0,1 segundos y 80
235 horas. Con un reactor de lecho fijo y de funcionamiento
continuo, se han utilizado velocidades espaciales pondera-
les horarias comprendidas entre 0,5 y 1000 partes en peso
de hidrocarburo por parte en peso de catalizador por hora,
habiéndose conseguido excelentes resultados en el campo com-
240 prendido entre 1 y 200.

La invención está ilustrada ulteriormente por las
formas de realización específicas siguientes, que deberían
ser consideradas como ejemplos y no interpretadas como cons-
tituyendo una indebida limitación de la invención.

245

E J E M P L O I

Un catalizador comercial de óxido de tungsteno y
sílice (que contenía un 7% en peso de tungsteno y que tenía
una superficie de 291 m²/g, un volumen de poros de 1,13 cm³/g
y un diámetro de poros de 157 Angstroms) fué reducido a par-
250 tículas de un tamaño de 20-40 mallas y cargado en un reactor
de tubo de cuarzo de un DI de 7 mm. para obtener un lecho de
catalizador de 1 cm³. Después de una activación clásica en
corriente de aire, se comprobó rápidamente la actividad del
lecho de catalizador a 500° C. y a presión atmosférica, pa-
255 sando una corriente de propileno a una velocidad gaseosa de
15 v/v/minuto. Después de establecer en estas condiciones el
nivel de transformación, se mezcló con la corriente de ole-
fina, durante un periodo de 35 minutos, una corriente de clo-
ruro de vinilo que pasaba a una velocidad de 5 v/v/minuto.
260 La transformación del propileno en etileno y butenos, después
de interrumpirse el paso del cloruro de vinilo, fué hallada

35187



30 ABR.

muy aumentada. Las condiciones y los resultados del ensayo están indicados en la Tabla siguiente.

Tiempo en corriente	Propileno	Velocidad espacial (Vg/Vc/min.)		Temperatura ° C.	Transformación de propileno
		vinilo			
265	15 min.	15	0	500	2 %
	50 min.	15	0	550	9,3%
	1 h. 15 min.	15	0	600	42 %
	1 h. 45 min.	15	0	550	9,5%
	2 h. 10 min.	15	5	500	Indicios
275	2 h. 45 min.	15	5	500	Indicios
	3 h. 0 min.	15	0	500	42 %
	3 h. 30 min.	30	0	500	41 %
	3 h. 40 min.	60	0	500	51 %

Se ve por la Tabla que la transformación a 500° C. y a presión atmosférica fué relativamente baja cuando se usó el catalizador no tratado. En este periodo anterior al tratamiento del catalizador, se aumentó momentáneamente la temperatura del lecho y se devolvió luego al nivel de 500° C. para demostrar que no había efecto alguno de inducción por el cual la actividad del catalizador aumentara por mero envejecimiento. Así, se ve que la actividad del catalizador fué elevada desde una transformación de aproximadamente el 2% hasta aproximadamente el 42% por el tratamiento con cloruro de vinilo descrito anteriormente.

E J E M P L O II

Utilizando el mismo procedimiento y el mismo catalizador descritos en el Ejemplo I, se ejecutó una tanda en la cual el cloruro de hidrógeno era el agente de tratamiento del catalizador. A 500° C., el catalizador activado, pero por lo demás sin tratar, convertía el propileno a razón de una transformación del 10,4%. El propileno era admitido a una velocidad de 15 cm³/minutos. Luego se interrumpió la co-

351875



300 rriente de propileno y se hizo pasar cloruro de hidrógeno, a una velocidad de aproximadamente 15 cm³/minuto, por el lecho de catalizador durante 20 minutos, manteniéndose la temperatura a 500° C. Luego se lavó el lecho con nitrógeno y se volvió a admitir propileno a 15 cm³/minuto. La transformación de propileno comprobada ahora a 500° C. era de 44,8%, contra el 10,4% de antes del tratamiento.

E J E M P L O III

305 Se empleó cloropropano como agente de tratamiento con el mismo catalizador que en el Ejemplo I. El condiciones esencialmente idénticas a las descritas en el anterior Ejemplo I, se aumentó la transformación de propileno del 13,4% al 42,5%, cuando se ensayó a 500° C. y a una velocidad de paso de propileno de 13 cm³/minuto. El aumento de transformación se debió a 1 hora y 20 minutos de tratamiento durante el cual se introdujo cloropropano en el reactor, simultáneamente al propileno, a una velocidad de flujo de líquido de 3 cm³/hora.

315

E J E M P L O IV

320 Utilizando el mismo procedimiento y catalizador del Ejemplo II, se comprobó que también el clorobenceno era eficaz como agente de tratamiento del catalizador. La transformación de propileno en productos dismutados aumentó del 12% al 21% cuando se ensayó con una velocidad de paso de propileno de 10 cm³/minuto y a 500° C. La mejora fue conseguida haciendo pasar clorobenceno por el lecho catalítico a una velocidad de gas de 10 cm³/minuto durante 1 hora.

325 Otros ensayos revelaron que se obtenían resultados beneficiosos similares en cuanto a la actividad del catalizador también tratando el catalizador con cis-1,2-dicloroetileno

351875



y trans-,12-dicloroetileno.

330 Es corrientemente ventajoso volver a tratar el catalizador después de la regeneración porque una cantidad considerable del efecto de tratamiento puede perderse en el proceso de regeneración.

335 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.

NOTA :

340 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.

345 1). Procedimiento de tratamiento de catalizadores para transformación de olefinas, que comprende el aumento de la actividad de un catalizador que contiene

350 (a) sílice o toria activadas con un óxido (o con un compuesto calcinable en óxido) de tungsteno, molibdeno, renio, vanadio, niobio, telurio o tántalo o un sulfuro de molibdeno o tungsteno, o

(b) Uno o más de los compuestos circonia, fosfato de alu-

351875



355 minio, fosfato de circonio, fosfato de calcio, fosfa-
to de magnesio o fosfato de titanio, activados con
uno o más sulfuros de molibdeno o tungsteno o con un
óxido (o un compuesto calcinable en óxido) de molib-
deno, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo o renio o
con tungstato de magnesio o fosfotungstato de beri-
lio,

360 para activar la reacción de olefina aquí definida, caracteri-
zado por ponerse dicho catalizador en contacto con cloruro
de hidrógeno o con un cloruro hidrocarbonado descomponible
en el mismo.

365 2). Procedimiento según la reivindicación 1), ca-
racterizado por el hecho de ponerse en contacto con ácido
clorhídrico un catalizador que comprende óxido de tungsteno
sobre un soporte de sílice.

370 3). Procedimiento según la reivindicación 1) o 2),
caracterizado por el hecho de que dicho contacto es realiza-
do a una temperatura comprendida entre 302° y 802° C.

4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o
3), caracterizado por el hecho de que el tiempo de dicho con-
tacto está comprendido entre 1 minuto y 10 horas.

375 5). Procesamiento según cualquiera de las anterio-
res reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que di-
cho catalizador es puesto en contacto con cloruro de vinilo,
cloruro de alilo, dicloroetileno, cloropropano y cloroben-
ceno.

380 6). Procedimiento para la ejecución de la reacción
de olefina aquí definida, caracterizado por conducirse dicha
reacción en presencia de un catalizador obtenido de la mane-
ra descrita en cualquiera de las anteriores reivindicaciones.

7). Procedimiento según la reivindicación 6), ca-
racterizado por el hecho de conducirse la temperatura compren

351875



385

dida entre 204º y 649º C.

8). Procedimiento según las reivindicaciones 6) o 7), caracterizado por comprender dicha reacción la transformación de propileno en etileno y butenos.

390

9). "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE CATALIZADORES PARA TRANSFORMACIÓN DE OLEFINAS". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 627.630 de fecha 3 de abril de 1.967.

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

MADRID, 22 de Marzo de 1.968.

P. A.

Modesta Polo
P. A.