

M/1

40 1 6 2 8



## MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION

DURACION: VEINTE AÑOS

Int. Cl.º: <u>Bolj, C07C</u>

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE DISMUTACION CATALITICA DE OLEFINAS".

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.

Serial números : 133.165 y 133.418.

Fecha depósito : 12 de Abril de 1.971.

---

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

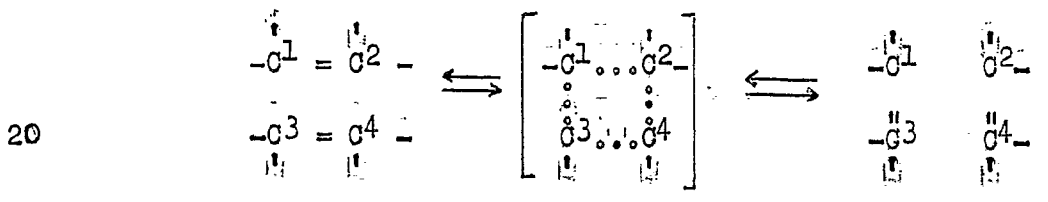
Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.



La presente invención se refiere a un procedimiento me-  
jorado para la reacción catalítica de dismutación de olefinas.

Se han descubierto recientemente numerosos sistemas ca-  
talíticos que ejecutan la reacción de dismutación de olefinas de  
5 hidrocarburos olefínicamente sin saturar. La reacción puede ser  
representada como la rotura de dos dobles enlaces existentes en-  
tre primeros y segundos átomos de carbono y entre terceros y cuar-  
tos átomos de carbono respectivamente, y la formación de dos nue-  
vos dobles enlaces, como entre el primero y tercero átomos de car-  
10 bono y el segundo y cuarto átomos de carbono respectivamente, pu-  
diéndose encontrar los nuevos dobles enlaces en la misma molécula  
o en moléculas distintas. La reacción puede ser representada em-  
pleando un esquema mecánico que comprende un estado de transición  
de 4 núcleos, en el que dos pares de átomos de carbono sin satu-  
15 rar se combinan para formar un intermedio de 4 núcleos que, luego,  
se disocia mediante la rotura de cualquiera de los juegos de en-  
laces opuestos. La reacción puede ser ilustrada por las fórmulas  
siguientes :



Esta reacción ha sido descrita con varios términos dis-  
tintos de "dismutación de olefina". Entre los términos utilizados,  
se encuentran los de "reacción de olefina", "disproporciónación  
de olefina", "disociación mutua", "transalquilidación", y "meta-  
25 tesis de olefina". En toda esta Memoria y reivindicaciones, se ha  
elegido el uso del término "dismutación de olefina", que se consi-  
dera equivalente a los términos anteriormente mencionados. Entre  
los numerosos sistemas catalizadores que se han descrito para la



30 ejecución de esta reacción, se encuentran los de las Patentes USA 3.261.879 (1966) y 3.365.513 (1968).

La Patente USA 3.261.879 dice que el óxido de tungsteno sobre alúmina es un adecuado catalizador de dismutación. En la especialidad anterior, se ha informado también recientemente, que otros materiales sin saturar experimentan la reacción de dismutación en presencia de un conocido catalizador de dismutación de olefina. Están comprendidos entre estos materiales los compuestos olefínicamente sin saturar que contienen grupos funcionales, como los grupos nitrilo y halo. Además, se ha comprobado que los hidrocarburos acetilénicamente sin saturar experimentan una conversión de dismutación. La especialidad anterior ha sugerido también el empleo de catalizadores combinados de óxido de tungsteno y óxido de aluminio para varios otros fines, cuando se aplican a alimentaciones no dismutables.

Se ha descubierto que la actividad del catalizador de dismutación de olefinas  $WO_3/Al_2O_3$  puede ser mejorada notablemente activando el catalizador compuesto a elevada temperatura (por ejemplo 593° C.) y conduciendo la conversión en un campo de temperatura superior a 260° C. De acuerdo con ello, el procedimiento de la presente invención comprende poner en contacto con un catalizador una alimentación dismutable a una temperatura superior a 260° C., habiendo sido activado dicho catalizador a una temperatura superior a 596° C. Se obtienen conversiones óptimas a una temperatura de reacción comprendida entre aproximadamente 288° - 343° C. cuando el catalizador es activado a una temperatura superior a 760° C. aproximadamente. Empleando el método de la presente invención, se han obtenido conversiones de 1-buteno de hasta el 50%, próximas a la conversión de equilibrio.

En un ulterior aspecto de la invención, un catalizador



60 que comprende óxido de tungsteno y alúmina, activado a tempera-  
turas superiores a 871° C., es activado para la conversión de  
una alimentación dismutable a temperaturas comprendidas entre  
aproximadamente 66° - 399° C.

65 En la hoja adjunta de dibujos, se ilustra un gráfico  
que marca los resultados obtenidos usando el catalizador de la  
invención para la conversión de buteno-1 a varias temperaturas  
de activación de catalizador y a varias temperaturas de reacción  
de disporporcionación.

70 En el gráfico, las abscisas indican la temperatura de  
conversión, iniciándose en 50° C. con indicación cada 50° C.  
hasta 400° C. en ordenadas se señala el tanto por ciento de dis-  
mutación de 1-buteno, con escala de 0 a 60% con indicaciones de  
5 en 5 las diferentes curvas corresponden a las temperaturas que  
se indican a continuación :

75	Curva A -	500° C.
	Curva B -	600° C.
	Curva C -	625° C.
	Curvas D y F -	750° C.
	Curva E -	800° C.
	Curva G -	900° C.

80 El catalizador de la presente invención contiene una  
pequeña cantidad de óxido de tungsteno y una importante cantidad  
de alúmina. En general, el catalizador contendrá desde aproxima-  
damente 0,5 hasta aproximadamente 30, y preferiblemente desde  
aproximadamente 1% hasta aproximadamente 15% en peso de óxido de  
85 tungsteno, referido al peso del catalizador total.

El óxido de tungsteno puede ser asociado con la alúmina  
usando cualquier método adecuado, como el de coprecipitación,  
mezcla en seco e impregnación. Para preparar el catalizador, puede



90 emplearse óxido de tungsteno o cualquier compuesto convertible en óxido de tungsteno al ser calcinado, como metatungstato de amonio y similares.

95 Cuando los catalizadores son preparados por mezcla en seco o impregnación, puede usarse cualquier tipo catalítico de alúmina. Son preferidas particularmente las alúminas de transición, y precisamente la gama-alúmina y la eta-alúmina. Los métodos para incorporar el óxido de tungsteno a materiales de soporte como la alúmina son bien conocidos en la especialidad. Cualquier método adecuado puede ser usado.

100 Además del óxido de tungsteno y de la alúmina, el catalizador puede contener pequeñas cantidades de otros materiales como sílice, magnesia, titania, circonia, toria, óxidos de los metales alcalinos o alcalinotérreos, haluros de aluminio, compuestos de trialkilaluminio y otros agentes reductores organometálicos, en el grado en que no influyan adversamente en la capacidad de dismutación de olefina del catalizador.

110 Antes de la activación, el catalizador compuesto puede recibir cualquier forma conveniente, como la de bolitas, cuerpos extruídos, gránulos, polvo y similares. En alternativa, el material de soporte de alúmina puede ser preparado en cualquiera de las formas finamente divididas anteriormente mencionadas e impregnado luego con el compuesto de tungsteno, secándose y activándose a continuación.

115 Una vez que el óxido de tungsteno ha sido convenientemente asociado con la alúmina, el compuesto es generalmente secado y luego activado, a temperaturas superiores a 593° C., en contacto con un gas que contiene oxígeno, como por ejemplo una corriente de aire seco. Se prefieren temperaturas de activación superiores a 760° C. - hasta la temperatura inmediatamente anterior a aquella



120 a la cual se produce una excesiva sinterización - porque se com-  
prueban notables aumentos de la actividad del catalizador. Por  
ejemplo, usando un catalizador activado a 880° C., con una tempe-  
ratura de reacción de ponderal, digo, de aproximadamente 300° C.,  
la conversión de buteno-1, a 1 atmósfera y 5 WHSV, (velocidad  
espacial horaria ponderal), es de aproximadamente el 12%. Sin  
125 embargo, usando una temperatura de activación de 750° C. y las  
mismas condiciones de temperatura de reacción, presión y veloci-  
dad de paso, la conversión de buteno-1 es del orden del 34%, es  
decir un aumento aproximadamente triple. Sorprendentemente, el  
uso del catalizador de la invención a las temperaturas superiores  
130 a 260° C. no se traduce en la formación de cantidades excesivas  
de productos secundarios ni en la pérdida de reactivos por reac-  
ciones secundarias. A temperaturas comprendidas entre 260° -  
329° C., las selectividades a la dismutación de olefina son de  
cerca del 100% al convertirse buteno-1.

135 Se han obtenido excelentes resultados usando cataliza-  
dores activados a temperaturas superiores a 871° C., pudiéndose  
usar temperaturas de hasta 982° C. siempre que el tiempo de acti-  
vación sea limitado convenientemente para impedir una excesiva  
sinterización y pérdida de superficie, como las que acompañan la  
140 conversión en alfa-alúmina. Así, según la bien conocida relación  
entre el tiempo y la temperatura, el tiempo de activación puede  
ser relativamente largo a más bajas temperaturas de activación,  
mientras que a una temperatura de activación más alta tiene nece-  
sariamente que ser algo más corto. En general, el tiempo de acti-  
145 vación puede ir de aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente  
24 horas, y preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 4 horas  
aproximadamente. Usando temperaturas de activación comprendidas  
entre 760° - 871° C., es frecuentemente satisfactorio un tiempo



150 de activación de 30 - 60 minutos, según la eficiencia del aparato y del sistema de activación. La regeneración del catalizador es ejecutada por procedimientos similares.

155 Aun cuando se prefiere la activación de catalizador en presencia de una corriente de aire seco, pueden también usarse otros gases inertes o de otro modo convenientes. Por ejemplo, el catalizador puede ser activado en nitrógeno o helio, o en una mezcla de gases adecuados. Alternativamente, puede usarse en sucesión, durante la activación, más de un gas de activación. Además, la activación puede ser ejecutada en una cámara de vacío. En todo caso, la composición sometida a tratamiento de activación  
160 a alta temperatura y el ambiente de activación deberán ser tales que se obtenga una composición catalítica que contenga tanto óxido de tungsteno como alúmina.

Después del tratamiento de activación, puede lavarse o ponerse en contacto el catalizador activado con otros gases, como  
165 por ejemplo nitrógeno, que no perjudique la actividad del catalizador. Naturalmente, una vez activado, el catalizador deberá ser protegido de todo contacto con humedad u otros materiales que pudieran tender a envenenar el catalizador.

170 Como se ha dicho anteriormente, el catalizador de óxido de tungsteno sobre alúmina previamente activado puede ser mejorado ulteriormente, en su actividad de dismutación, por contacto con hidrógeno o monóxido de carbono a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 149° y 982° C. Cuando el gas de tratamiento de post-activación es monóxido de carbono, se emplean generalmente  
175 temperaturas de tratamiento de 149° - 816° C.; mientras que, con hidrógeno, se usan generalmente temperaturas de 427° - 982° C. Cualquiera que sea el gas de tratamiento de post-activación usado, la temperatura preferida de tratamiento es de 482° - 760° C.



180 El tiempo del tratamiento de post-activación dependerá de la temperatura, requiriéndose tiempos más cortos con más elevadas temperaturas de tratamiento de post-activación, e inversamente. Así, el tiempo de tratamiento de post-activación puede estar ampliamente comprendido entre aproximadamente 1 minuto y 5 horas, y preferiblemente entre aproximadamente 5 minutos y 60 minutos. El contacto del catalizador con el gas de tratamiento de post-activación puede producirse en cualquier equipo adecuado de contacto, incluido el reactor mismo de disporporcionación de olefina. Durante el contacto, el catalizador puede estar fijo, como por ejemplo en una capa fija, o puede estar fluidizado. El hidrógeno y el monóxido de carbono empleados pueden ser diluidos con un gas inerte como nitrógeno, de desearse así. Pueden emplearse gases de desprendimiento que contengan materiales distintos del hidrógeno y/o del monóxido de carbono hallado en las operaciones de refino, siempre que no contengan materiales que afecten adversamente la actividad del catalizador. Después del tratamiento de post-activación, el catalizador puede ser regulado sobre la temperatura requerida para la conversión de disproporcionación y puesto en servicio, o bien puede ser enfriado y almacenado. Es frecuentemente beneficioso lavar el catalizador tratado de post-activación con un gas inerte como el nitrógeno, antes del uso o del almacenamiento.

185

190

195

200

La conversión de dismutación de olefina es ejecutada poniendo en contacto el material alimentado con los catalizadores activados anteriormente descritos en condiciones de reacción, por tandas o de manera continua, usando cualquier modo conveniente de contacto en un reactor adecuado cualquiera. Con la mayoría de las materias alimentadas, se prefiere actualmente una operación continua y pueden usarse velocidades de espacio horario y peso com-

205



210 prendidas aproximadamente entre 0,5 y 1000 WHSV, según la natu-  
 raleza de la alimentación y el grado de conversión deseado. En  
 las reacciones por tandas, pueden usarse tiempos de reacción de  
 1 minuto a 24 horas, y preferiblemente de 0,1 - 4 horas. La con-  
 versión puede ser ejecutada a cualquier presión conveniente, pu-  
 diéndose usar presiones de reacción comprendidas entre aproxima-  
 215 damente 1 y 136 atmósferas absolutas.

La temperatura de reacción del procedimiento de conver-  
 sión es generalmente superior a 260° C. Un campo adecuado de tem-  
 peratura está comprendido entre más de 260° C. y 399° C., y pre-  
 feriblemente entre 288° y 343° C.

220 Este último campo de temperatura es preferido porque  
 estudios realizados han demostrado que, dentro de este campo de  
 temperatura, se obtiene una conversión máxima de la olefina ali-  
 mentada, independientemente de la temperatura de activación. Por  
 ejemplo, en la Tabla siguiente se indica la conversión de buteno-1  
 225 a 1 atmósfera y 5 WHSV sobre un catalizador de óxido de tungsteno  
 y alúmina activado aproximadamente a 800° C.

	<u>Temperatura de reacción</u>	<u>Conversión</u>
	199° C.	14%
	240° C.	24%
230	271° C.	36%
	302° C.	42%
	329° C.	37%
	360° C.	30%

235 Así, se obtienen conversiones de más del 30% a tempe-  
 raturas comprendidas entre más de 260° C. y 357° C. usando el ca-  
 talizador activado a 802° C. aproximadamente. Se obtienen conver-  
 siones máximas en el campo de temperatura comprendido entre 288°  
 y 343° C.

Cuando las temperaturas de activación de catalizador son



240 superiores a 871° C., la actividad del catalizador a temperatu-  
ras inferiores a 260° C. resulta ampliamente mejorada. Así, cuan-  
do el catalizador es activado a más de 861° C., temperatura de  
conversión puede estar comprendida entre 66° y 399° C., aun cuan-  
do el campo de temperatura comprendido entre 288° y 343° C. es  
245 preferido para la obtención de resultados óptimos. Con un catali-  
zador activado a 900° C., se han obtenido conversiones de buteno-1  
de hasta el 55% a 1 atmósfera y a 5 WHSV, y a una temperatura de  
reacción de 330° C. Los catalizadores activados en la parte supe-  
rior del campo de temperatura de activación muestran con frecuen-  
250 cia una importante actividad en las partes inferiores del campo  
de temperatura de reacción.

Las materias alimentadas que pueden ser convertidas  
por este catalizador son cualesquiera de aquellas que son conver-  
tibles con los catalizadores llamados de "reacción de olefina".  
255 Así, el catalizador de la invención convertirá las mismas alimen-  
taciones de la misma manera y conducirá a la obtención de los mis-  
mos productos que el catalizador de  $WO_3/SiO_2$  mas bien conocido.  
Tales alimentaciones, por consiguiente, comprenden monocolefinas  
disproporcionables y polienos tanto cíclicos como acíclicos, ra-  
260 mificados y sin ramificar, y mezclas de los mismos con etileno.  
También están incluidos aquellos materiales olefínicos disporpor-  
cionables que contienen grupos funcionales como los grupos nitrilo  
o los grupos fluoro. También son aplicables los hidrocarburos  
acetilénicamente sin saturar disporporcionables con tales catali-  
265 zadores de "reacción de olefina".

La alimentación puede ser diluída, de desearse así, con  
diluyentes inertes como hidrocarburos saturados o aromáticos ade-  
cuados. Después de dejar la zona de reacción, los productos de  
reacción pueden ser separados por todo medio adecuado, aislándose



270 para su uso ulterior los productos deseados. Las materias ali-  
mentadas sin convertir o incompletamente convertidas pueden ser  
recicladas.

Los catalizadores mejorados de la presente invención  
pueden ser combinados con otros catalizadores compatibles, gene-  
275 ralmente del tipo de óxido metálico refractario, para obtener  
más de una función catalítica. Por ejemplo, el catalizador de la  
presente invención puede ser mezclado con un catalizador de iso-  
merización de doble enlace, como MgO, o con un catalizador de  
oligomerización de olefina, como por ejemplo NiO/SiO<sub>2</sub>, o con un  
280 catalizador de isomerización por transposición molecular, como  
por ejemplo eta-alúmina, o con un catalizador de deshidrogena-  
ción, como por ejemplo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y similares.

La invención está ilustrada por los Ejemplos siguien-  
tes. Los datos de los Ejemplos tienen el solo fin de ilustrar la  
285 invención y no deberían ser interpretados como una limitación de  
la invención descrita anteriormente.

E J E M P L O 1

Se preparó un catalizador de WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se usó en  
cierto número de tandas de dismutación de olefina. El catalizador  
290 fué preparado impregnando 10,00 g. de una gama-alúmina catalítica  
de -20+40 mallas, de una superficie de 178 m<sup>2</sup>/g., con 11,0 ml.  
de una solución de metatungstato amónico equivalente a 0,0480 g.  
de WO<sub>3</sub>/ml. Luego se secó la composición impregnada y se calcinó  
en aire a 500° C. durante 16 horas.

295 El catalizador anterior, que contenía aproximadamente  
un 5% en peso de WO<sub>3</sub>, fué usado para promover la dismutación de  
l-buteno en productos como, por ejemplo, etileno, propileno,  
pentenos, hexenos y heptenos a 1 atmósfera y a 5 WHSV y a tempe-



300 raturas variables de reacción. Se cambió la temperatura de reacción a intervalos de 30-45 minutos durante la tanda y se tomaron muestras a cada temperatura, muestras que se analizaron por cromatografía de gas-líquido. Los resultados de esta serie de ensayos están indicados en la Tabla I y marcados también gráficamente en el dibujo.

305 Después de la serie anterior de tandas, se reactivó en aire el catalizador, pero a 625° C. durante 30 minutos. Se hizo entonces otra serie de tandas a 1 atmósfera, a 5 WHSV y a distintas temperaturas. Entonces, estos resultados, están también indicados en la Tabla I y en el dibujo.

310 La reactivación y la secuencia de conversión de 1-buteno fué repetida varias veces más, esencialmente del mismo modo, excepto en que la temperatura de activación del catalizador fué elevada a 750° C. y luego a 800° C. Estos resultados están también indicados en la Tabla I y en el dibujo.

315

E J E M P L O 2

320 Se preparó otro catalizador de  $WO_3/Al_2O_3$  impregnando 50 g. de una eta-alúmina comercial (productos extruídos de 1,6 mm) con 35 ml. de una solución de metatungstato de amonio que contenía el equivalente de 2,5 g. de  $WO_3$ . Se secó el barro sobre una placa caliente para obtener un catalizador sólido, 10 g. del cual fueron cargados a una reacción de capa fija.

325 Este catalizador fué activado "in situ" calentando en aire corriente a 900° C. durante 30 minutos. Luego se hizo pasar sobre este catalizador buteno-1 a temperaturas variables pero, por lo demás, en las mismas condiciones de las tandas del Ejemplo 1. También los resultados de estas tandas están indicados en la Tabla I y en el dibujo.



T A B L A I

Dismutación de 1-buteno

330	Activación a 300° C.								
	Temperatura de reacción, °C	208	260	307	357	404			
	Dismutación, %	0.1	0.8	1.3	1.2	0.4			
	Activación a 500° C.								
335	Temperatura de reacción, °C	209	260	307	453				
	Dismutación, %	0.4	2.9	3.8	1.2				
	Activación a 625° C.								
	Temperatura de reacción, °C	228	260	305	337	374			
	Dismutación, %	5.2	8.2	12.3	8.2	0.4			
	Activación a 750° C.								
340	Temperatura de reacción, °C	180	227	264	303	354	401		
	Dismutación, %	2.6	16.7	24.7	33.9	30.4	0.7		
	Activación a 750° C.								
	Temperatura de reacción, °C	243	252	300	337	383	430		
	Dismutación, %	18.8	23.4	35.7	37.0	14.1	0.86		
345	Activación a 800° C.								
	Temperatura de reacción, °C	201	241	272	297	360	356		
	Dismutación, %	13.9	23.9	36.0	42.2	38.5	29.0		
	Activación a 900° C.								
350	Temperatura de reacción, °C	61	102	112	134	161	193	230	210
	Dismutación, %	0.16	3.1	6.8	14.7	25.1	26.2	33.0	33.7
	Temperatura de reacción, °C	244	270	300	332	370	409		
	Dismutación	43.2	47.0	50.8	55.5	54.4	52.0		

355 (1) La secuencia de activación consistió en calentar en aire a 400° C. durante 30 minutos, calentar en una mezcla de nitrógeno e hidrógeno a 400° C. durante 40 minutos y luego calentar en nitrógeno solamente a 750° C. durante 30 minutos.

(2) WO<sub>3</sub> sobre eta-alúmina.

360 Las curvas de la figura muestran que la elección de la temperatura de activación (o regeneración) del catalizador puede decidir si el catalizador será de actividad sólo mediocre o inicial, o si será un activador extremadamente activo, capaz de convertir eficientemente las alimentaciones olefinicas a niveles próximos al límite de equilibrio a una determinada temperatura.



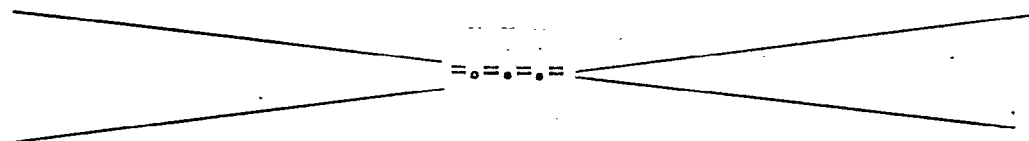
365 La figura muestra también que la punta de actividad de dismutación del catalizador se encuentra en proximidad de 288° - 343° C.

Además de las altas conversiones obtenidas con estos catalizadores activados a alta temperatura, la selectividad era muy elevada. En todas las tandas a menos de 329° C. aproximadamente, la selectividad era virtualmente del 100% para productos de dismutación de olefina. No se observó o sólo se observó poca conversión en otros productos tales como productos polímeros o hidrogenados. A temperaturas superiores a 329° C. aproximadamente, empezaron a aparecer pequeñas cantidades de productos secundarios.

E J E M P L O 3

Se preparó un catalizador como en el Ejemplo 2, excepto en el tratamiento de activación. Una porción de 5 g. del catalizador fué cargada en un reactor de capa fija entre dos porciones de bolitas de alfa-alúmina inerte de -8+20 mallas. Luego, esta capa de catalizador fué activada "in situ" por calentamiento en aire corriente, durante 16 horas, a 500° C., seguido de calentamiento a 800° C. durante 30 minutos. Luego, se enfrió el catalizador, que contenía aproximadamente un 5% en peso de WO<sub>3</sub> a temperatura de trabajo, y se usó para disproporcionar una corriente de buteno-1, en una tanda de 4 horas, a 295° C. aproximadamente a 11,2 atmósferas absolutas y 10 WHSV.

Se comprobó que, en estas condiciones, la conversión media de buteno-1 era del 59% y la selectividad para varios productos de olefina fué la siguiente :





T A B L A II

	<u>Selectividad a</u>	<u>Por ciento</u>
395	Etileno	2,6
	Propileno	35,2
	Penteno	37,1
	Hexenos	16,0
	Heptenos	6,2
	Octenos	2,9

400 Los resultados de esta tanda muestran que el catalizador activado en estas condiciones era extremadamente activo para la dismutación del buteno-1.

E J E M P L O 4

405 Un catalizador de  $WO_3/Al_2O_3$ , que contenía aproximadamente un 5% en peso de óxido de tungsteno, fué preparado impregnando convenientemente con metatungstato de amonio un gel de alúmina de tipo catalítico. Este catalizador fué activado en aire seco corriente a 749° C. Después de dicha activación en aire, se sometieron porciones del catalizador a un tratamiento de post-activación a 749° C. con monóxido de carbono o hidrógeno. Enton-

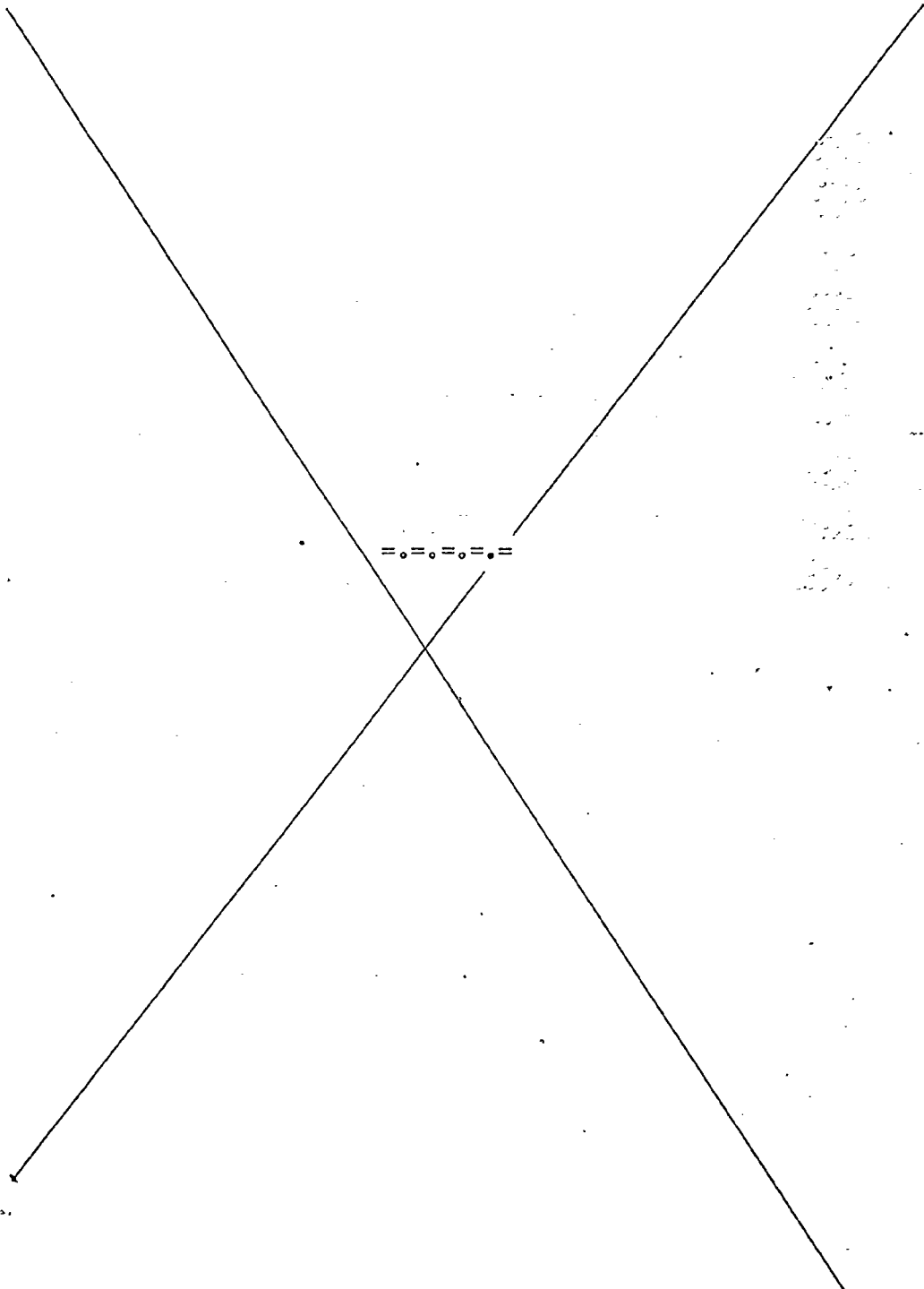
410 ces, se ensayó el catalizador para la dismutación de propileno. Con fines de comparación, se ejecutaron algunos ensayos con una parte del catalizador que no había sido sometida al tratamiento de post-activación. Para comparaciones ulteriores, se ejecutaron algunas tandas de dismutación de propileno con el catalizador de

415 dismutación de olefina afín  $MoO_3/Al_2O_3$ , que contenía un 7% aproximadamente de trióxido de molibdeno. Este catalizador fué preparado de manera similar en ese mismo tipo de gel de alúmina catalítica, impregnado con molibdato de amonio y activado en aire a 749° C.

420 Los catalizadores anteriormente descritos fueron ensaya-



dos para la dismutación de propileno a 288° C., 21,4 atmósferas absolutas y tanto a 10 WHSV como a 40 WHSV. Las condiciones esenciales de estos ensayos y los resultados obtenidos están indicados en las Tablas III y IV.



425

## T A B L A III

Dismutación de propileno a 288° C., 2l,4 atm. abs. y 10 WHSV

Tanda n°	Catalizador	Gas de post-tratamiento	Temperatura de post-tratamiento	Tiempo en corriente	Conversion, %	Sel. a C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> , %
430	1 5% WO <sub>3</sub> sobre alúmina	ninguno	ninguno	3 h. 5 h.	32	79
				12	89	
435	2 5% WO <sub>3</sub> sobre alúmina	CO (15 min)	749° C	4 h.	43,9	92
				4 h.	42,2	
440	3 5% WO <sub>3</sub> sobre alúmina	H <sub>2</sub>	(15 min)	4 h.	749° C	42,2
				4 h.	42,2	
445	4 7% MoO <sub>3</sub> sobre alúmina	CO (15 min)	749° C	3 h.	~	5
				3 h.	~	5

Tanda n°	Catalizador	Gas de post-tratamiento	Temperatura de post-tratamiento	Tiempo en corriente	Conversion, %	Sel. a C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> , %
440	5 5% WO <sub>3</sub> sobre alúmina	ninguno	ninguno	2 h. 4 h.	5,7	-
				4 h.	25	-
445	6 5% WO <sub>3</sub> sobre alúmina	H <sub>2</sub> (15 min.)	749° C	2 h. 4 h.	33,5	35,3
				4 h.	97	96
435	7 5% WO <sub>3</sub> sobre alúmina	CO (15 min.)	749° C	2 h. 4 h.	32,7	26,2
				4 h.	96	100
440	8 5% WO <sub>3</sub> sobre alúmina	CO (15 min.)	749° C	2 h. 4 h.	6,5	1,7
				4 h.	100	100
445	9 5% WO <sub>3</sub> /alúmina + MgO(l)	CO (15 min.)	749° C	2 h. 4 h.	37,3	35,7
				4 h.	95	95

(1) Mezcla de partes iguales en peso del catalizador de WC<sub>2</sub>/alúmina y un catalizador de isomerización de doble enlace de MgO catalítico.



401628 10

17



450

Los datos de las Tablas anteriores muestran que el tratamiento por el procedimiento de la presente invención de post-activación del catalizador de  $WO_3/Al_2O_3$  aumenta notablemente la actividad del catalizador tanto que resultan grandemente mejoradas las conversiones de propileno con tiempos, temperaturas y velocidades espaciales comparables. Se ve que tanto el hidrógeno como el monóxido de carbono son adecuados para obtener estos resultados mejorados. En las condiciones de los ensayos, el catalizador que contiene molibdeno, aun cuando ha sido sometido al tratamiento de post-activación de la invención, es mucho menos activo para la dismutación de propileno que el catalizador que contiene tungsteno.

455

460

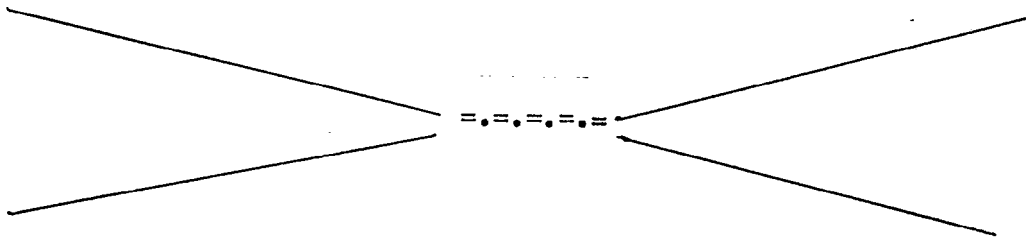
En la tanda 9, el catalizador mejorado de la presente invención formó una mezcla compatible con el catalizador de isomerización de doble enlace de olefina de óxido de magnesio. Tal combinación aumenta ulteriormente la conversión del propileno.

465

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.

470

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.





NOTA:

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, sobre las cuales ha de recaer  
la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se so-  
480            licita:

1). Procedimiento de dismutación catalítica de olefi-  
nas, usando un catalizador, que comprende óxido de tungsteno y  
alúmina, activado calentando a elevada temperatura, c a r a c-  
t e r i z a d o por aumentarse la conversión de los compuestos  
485            sin saturar activando dicho catalizador a una temperatura supe-  
rior a 593° C.

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracte-  
rizado por ser de más de 760° C. la temperatura de activación.

3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2),  
490            caracterizado por efectuarse la dismutación a una temperatura su-  
perior a 260° C.

4). Procedimiento según la reivindicación 3), caracte-  
rizado por ser de 288° a 343° C. la temperatura.

5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores  
495            reivindicaciones, caracterizado por comprender el catalizador de  
0,5 a 30% en peso de óxido de tungsteno, siendo el resto alúmina  
de un tipo catalítico.

6). Procedimiento según cualquiera de las anteriores  
reivindicaciones, caracterizado por ser el compuesto sin saturar  
500            dismutado una monoolefina o un polieno, eventualmente en mezcla  
con etileno.



7). Procedimiento según la reivindicación 6), caracterizado por dismutarse buteno-1.

505 8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2) a 7), caracterizado por ser de 871° a 982° C. la temperatura de activación.

9). Procedimiento según la reivindicación 8), caracterizado por efectuarse la dismutación a una temperatura comprendida entre 66° y 399° C.

510 10). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por tratarse el catalizador con hidrógeno o monóxido de carbono, después de la activación anteriormente mencionada, a una temperatura comprendida entre 149° C. y 982° C.

515 11). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por ponerse en contacto el catalizador con monóxido de carbono a una temperatura comprendida entre 149° y 815° C.

520 12). Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por tratarse el catalizador con hidrógeno a una temperatura comprendida entre 427° y 982° C.

13). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10) a 12), caracterizado por ponerse en contacto con el catalizador el hidrógeno o monóxido de carbono a una temperatura comprendida entre 482° y 760° C.

525 14). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por ser propileno el compuesto sin saturar.

15). "PROCEDIMIENTO DE DISMUTACIÓN CATALÍTICA DE OLEFINAS".

=.=.=.=.

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria,

401628

10

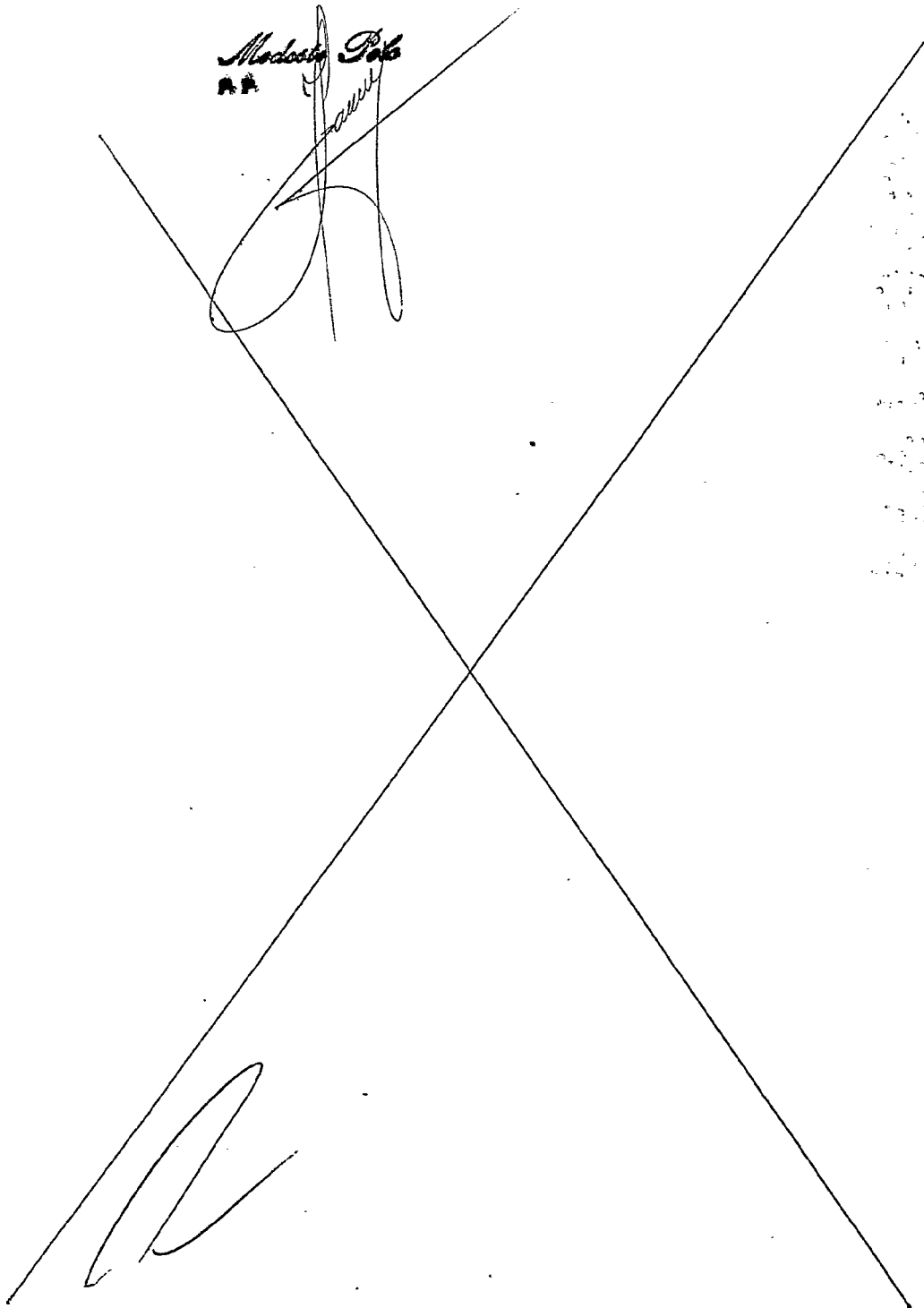


que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y una hoja que con la misma se acompaña, de dibujos.

MADRID, 10 de Abril de 1.972.

P. A.

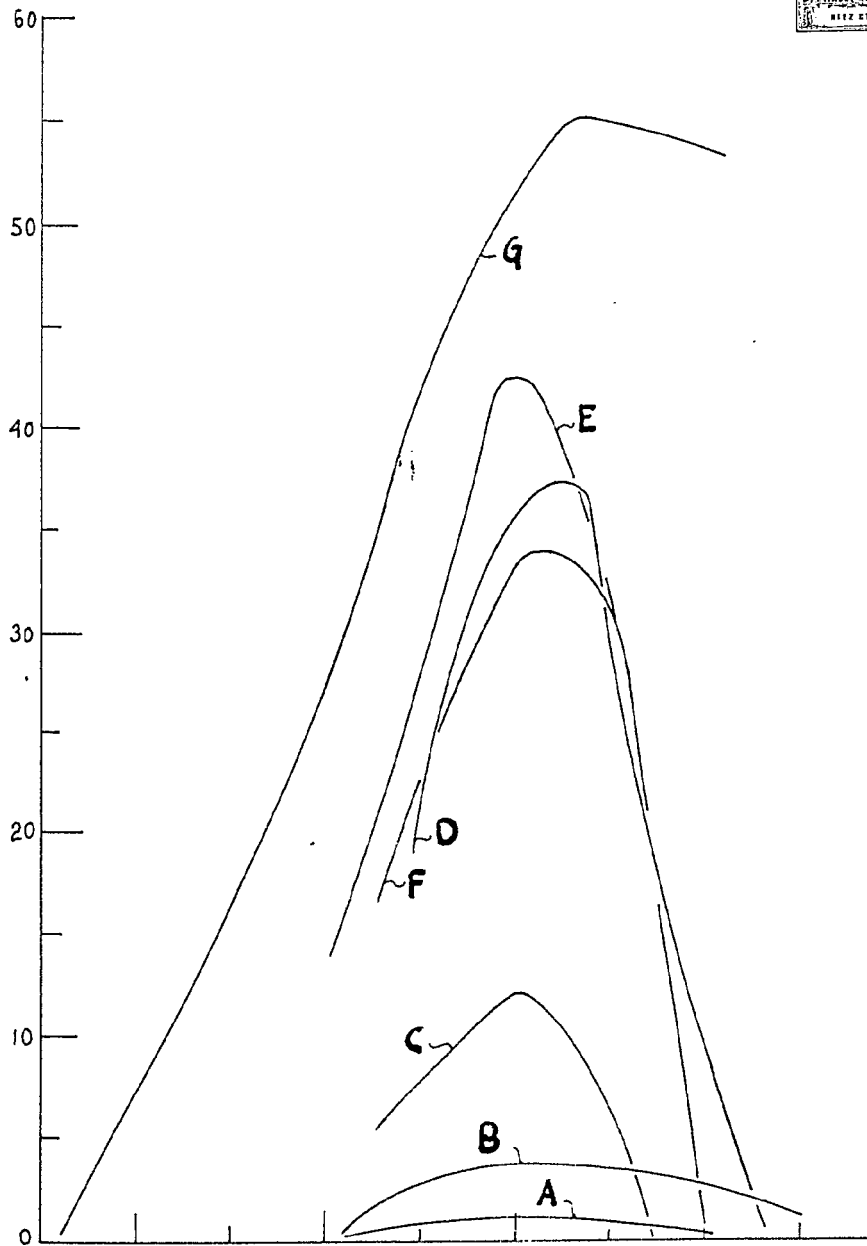
*Modesta Polo*  
\*\*  
*Modesta Polo*



*Modesta Polo*

401628

10



Madrid. 10 ABR. 1972

*Modesta Gale*  
F.P.

ESCALA VARIABLE.