

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	481858	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		7-6-1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
24845 A/78	22-6-1978	ITALIA
CADUCADO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 1/20, 11/02	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OLEFINAS TERCIARIAS A PARTIR DE LOS CORRESPONDIENTES ETHERS TER-ALQUILICOS"

71 SOLICITANTE (S)
SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16

72 INVENTOR (ES)
Giovanni MANARA, Vittorio FATTORE, Marco TARAMASSO, Bruno NOTARI

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de olefinas terciarias a partir de los correspondientes éteres ter-alquílicos.

Es sabido que, haciendo reaccionar un alcohol de bajo peso molecular con una mezcla de olefinas, reaccionan solamente las olefinas terciarias formando éteres alquil ter-alquílicos por cuanto las otras olefinas reaccionan muy lentamente o son completamente inertes.

Ahora se ha descubierto que es posible preparar las olefinas terciarias puras con alta eficacia a partir de los susodichos éteres ter-alquílicos poniendo en contacto el éter con un particular sistema catalítico, resultando el éter descompuesto en la olefina y en el correspondiente alcohol de bajo peso molecular que puede ser reciclado y de nuevo hecho reaccionar con una mezcla de olefinas.

Las olefinas terciarias son materiales de partida altamente preciados para la preparación de polímeros y de productos químicos, por lo que es muy importante conseguir aislarlas en la forma más pura posible.

Métodos para la obtención de olefinas terciarias son ya conocidos. Así por ejemplo, algunos se basan en el empleo de H_2SO_4 que, sin embargo, además de los problemas de corrosión y contaminación, presenta diversos inconvenientes de entre los cuales destaca la necesidad de concentrar el ácido antes del reciclaje. Otros métodos se basan en la descomposición de los correspondientes metil éteres en presencia de adecuados sistemas catalíticos.

Sin embargo, el empleo de los catalizadores hasta ahora

mencionados para la susodicha reacción provoca, en la mayor parte de los casos, la formación de dialquiléteres como consecuencia de la deshidratación de los alcoholes primarios correspondientes.

5 Esta reacción se verifica tanto más fácilmente cuanto mayor sea la temperatura de trabajo; algunos de los catalizadores conocidos requieren el empleo de temperaturas relativamente elevadas, lo cual se traduce en una pérdida de alcohol con la consiguiente necesidad de alimentar nuevo alcohol a la reacción inicial de eterificación.

10 Además, la formación de dialquiléter requiere una mayor complejidad de instalación por cuanto resulta necesaria una separación dialquiléter-olefina terciaria. Además todavía, la formación de una considerable cantidad de dialquiléter
15 hace necesaria también la deshidratación del alcohol primario antes de su reciclaje, ya que de lo contrario en la reacción de eterificación se produciría un desmezclado de fases y la posibilidad de formación de alcoholes terciarios.

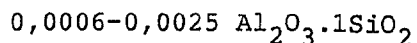
20 Otro inconveniente que surge cuando la reacción se lleva a cabo más allá de ciertos niveles de temperatura consiste en la aparición de dimerización y trimerización de la olefina terciaria recuperada de la descomposición de los éteres.

25 Algunos inconvenientes resultan eliminados cuando la reacción de descomposición de los éteres ter-alquílicos se lleva a cabo en presencia de un sistema catalítico constituido por alúmina activa modificada mediante la parcial sustitución de grupos -OH superficiales por grupos silenólicos según

cuanto queda descrito en la Patente italiana Nº 1.001.614
concedida el 30 de Abril de 1976 a nombre de la misma
entidad solicitante.

5 Sin embargo, la alúmina activa modificada según cuanto
queda descrito en la susodicha patente da lugar, en el caso
de un fuerte incremento de la temperatura de reacción, a
la formación de dialquiléter con la consiguiente reducción
de la recuperación del alcohol primario que deba ser
reciclado.

10 Ahora se ha descubierto que es posible superar los in-
convenientes de la técnica conocida, y ante todo obtener
independientemente de la temperatura de trabajo, incluso
hasta por encima de 400°C, una recuperación del metanol
siempre superior al 90 %, lo cual indica una ausencia prác-
15 ticamente completa de reacciones secundarias. El objeto de
la presente invención consiste en un procedimiento para la
preparación de olefinas terciarias a partir de los corres-
pondientes éteres ter-alquílicos, particularmente de
isobuteno a partir de metil-ter-butyl-éter, caracterizado
20 porque se utiliza un catalizador seleccionado de entre una
sílice cristalina modificada (al menos) con óxidos de cationes
metálicos, de elevada área superficial, correspondiente a la
siguiente fórmula general: $0-1 M_n O_m \cdot 1SiO_2$, particularmente
 $0,0001-1 M_n O_m \cdot 1SiO_2$, donde $M_n O_m$ es el óxido de un catión
25 metálico capaz de entrar en la red de la sílice como sus-
tituyente del silicio o como sal de ácidos polisilícicos,
y/o una sílice modificada con alúmina correspondiente a la
siguiente fórmula general



en que la cantidad de alúmina introducida permite el control de la actividad catalítica.

En el compuesto pueden estar presentes pequeñas cantidades de agua en proporciones dependientes de la temperatura de calcinación.

Estas sílices pueden ser ulteriormente modificadas, en lo que respecta a las características deshidratantes, mediante la adición de sodio o potasio.

Sílices conteniendo mayor cantidad de aluminio presentan propiedades deshidratantes demasiado acentuadas y transforman el alcohol en éter, reduciendo por tanto la recuperación del alcohol a niveles no económicos.

De entre los cationes metálicos (sustituyentes de silicio) resultan preferentes los elementos de carácter incluso parcialmente anfótero, tales como el cromo, berilio, titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, zinc, circonio, rodio, plata, estaño, antimonio, boro. Las sílices cristalinas utilizadas según la invención presentan un área superficial superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente comprendida entre 200 y $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Dos espectros típicos de difracción a los rayos X de las sílices modificadas utilizadas de acuerdo con la presente invención se ilustran en las Figs. 1 y 2. Las sílices modificadas con aluminio utilizadas de acuerdo con la presente invención presentan un área superficial superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, generalmente comprendida entre 200 y $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Un espectro típico de difracción a los rayos X de las sílices modificadas con aluminio utilizadas de acuerdo con la presen-

te invención se ilustra en la Fig. 3. La reacción de descomposición de los éteres ter-alquílicos se verifica con buenos rendimientos ya a presión atmosférica, pero es preferible operar a presiones ligeramente superiores a la atmosférica, a fin de permitir el empleo de agua de enfriamiento sin ninguna otra astucia para efectuar la condensación de los productos obtenidos.

Se actúa generalmente a presiones variables entre 1 y 10 kg/cm², preferiblemente a una presión equivalente al menos a la tensión de vapor de la olefina que deba recuperarse a la temperatura de condensación prevista. La reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores o iguales a 500°C, y preferiblemente comprendidas entre 130 y 350°C.

Dicha reacción se verifica a una velocidad espacial, expresada como volumen de líquido por volumen de catalizador por hora (LHSV) comprendida entre 0,5 y 200, preferiblemente en el intervalo de 1 a 50.

Los alcoholes primarios recuperables al final del proceso de descomposición según la invención contienen preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono.

El procedimiento según la presente invención puede ser empleado para la recuperación de olefinas terciarias de mezclas de olefinas desde C₄ hasta C₇, tales como, por ejemplo, las procedentes del craqueo térmico, del craqueo por vapor o del craqueo catalítico.

De entre las diversas olefinas terciarias obtenidas en estado puro pueden citarse el isobutileno, los isoamilenos tales como el 2-metil-2-buteno y el 2-metil-1-buteno, los

isohexenos tales como el 2-3-dimetil-1-buteno, el 2-3-dimetil-2-buteno, el 2-metil-1-penteno, el 2-metil-2-penteno, el 3-metil-2-penteno (cis y trans), el 2-etil-1-buteno y el 1-metil-ciclopenteno, o finalmente los isoheptenos terciarios.

La transformación del éter ter-alquílico en alcohol primario y olefina terciaria es prácticamente cuantitativa.

No se observa formación alguna de dímeros y trímeros de la olefina terciaria recuperada y menos aún de alcohol terciario.

Las modalidades operativas y las ventajas del procedimiento según la presente invención resultarán más evidentes del examen de los siguientes ejemplos ilustrativos, no debiendo sin embargo considerarse limitada la propia invención a los mismos.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la actividad, en la descomposición del metil-ter-butil-éter, de la sílice cristalina modificada con aluminio TRS 23, lavada a fondo de modo que la concentración protónica por gramo de catalizador resulte de $4,3 \times 10^{-3}$ miliequivalentes, y del mismo catalizador conteniendo sodio en que la concentración protónica por gramo de catalizador resulta de $1,1 \times 10^{-5}$ miliequivalentes.

El catalizador TRS 23 se prepara del siguiente modo: en un recipiente de vidrio pyrex, mantenido constantemente en atmósfera de nitrógeno, se introducen 80 g de tetraetilortosilicato (TEOS) que se calientan bajo agitación hasta la temperatura de 80°C.

Después se adicionan 68 ml de solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de tetraetilamonio y se mantiene bajo agitación, siempre a 80°C, hasta que la mezcla aparezca homogénea y límpida.

5 Después se adicionan 80 mg de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, disueltos en 50 ml de etanol absoluto, y 2 g de NaOH en gotas, disueltos en 10 ml de agua destilada.

Se forma un gel compacto al cual se adiciona agua destilada hasta un volumen total de 200 ml, se intensifica la agitación y se lleva la mezcla a ebullición a fin de completar la hidrólisis y eliminar todo el etanol, es decir tanto el adicionado como el liberado por hidrólisis.

El gel se transforma paulatinamente en un polvo blanco, precursor de la sílice cristalina.

15 Se vuelve a llevar al volumen de 150 ml con agua destilada y después se introduce el recipiente de vidrio pyrex en un autoclave y se mantiene a la temperatura de 155°C durante 18 días.

Después de enfriamiento se centrifuga el sólido formado a una velocidad de 10.000 revoluciones por minuto durante 15 minutos, se vuelve a dispersar el panel en agua destilada y se centrifuga nuevamente; esta operación de lavado es repetida cuatro veces. Se seca en estufa a 120°C y se constata que el producto así obtenido es cristalino a los rayos X.

25 Se calcina durante 16 horas a 550°C en flujo de aire y se determina la concentración de miliequivalentes protónicos por gramo de muestra, que resulta de $1,1 \times 10^{-5}$.

Para eliminar los álcalis presentes puede lavarse repe-

tidamente mediante dispersión en agua destilada hirviente
conteniendo acetato amónico disuelto en la misma.

Se calcina nuevamente a 550°C durante 6 horas.

El análisis químico de la muestra así obtenida suminis-

5 tra la composición:

% en peso SiO ₂	:	96,3
% en peso Al ₂ O ₃	:	0,2
% en peso Na ₂ O	:	0,03

Pérdida por calcinación a 1100°C : 3,47 %.

10 La relación molar SiO₂/Al₂O₃ resulta igual a 817.

El área superficial determinada con el método BET
resulta de 470 m²/g. (BET = Brunauer Emmett Teller).

En un reactor tubular con un diámetro interno de 8 mm,
calentado eléctricamente, se introducen 4 ml = 2,8 g del
15 catalizador, preparado según se ha descrito más arriba,
con una granulometría comprendida entre 30 y 80 mallas ASTM
serie USA.

La carga de éter metil-ter-butílico es introducida
en el reactor mediante una bomba dosificadora y es calentada
20 haciéndola pasar a través de un tubo de precalentamiento.

A la salida del reactor se dispone una válvula de
control de la presión, regulada a 6 bar, y un sistema de
muestreo adecuadamente calentado que, previa reducción de
la presión, permite la introducción en un gascromatógrafo
25 del efluente del reactor.

El catalizador, antes de alimentarse el metil-ter-butil-
éter, es calentado a 550°C durante 2 horas en corriente de
nitrógeno anhidro para eliminar el agua adsorbida.

Se cargan primeramente 2,5 ml de catalizador TRS 23 con una concentración protónica de $4,3 \times 10^{-3}$ meq/g con una granulometría comprendida entre 30 y 80 mallas ASTM serie USA, y se alimenta éter-metilterciario butílico con caudales de 6,66 ml/h, 10 ml/h y 20 ml/h, es decir con LHSV de 2,66, 4 y 8, obteniéndose los resultados indicados en la Tabla 1 en las condiciones experimentales descritas.

TABLA 1

10 Catalizador TRS 23

Prueba No	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Temperatura del horno °C	Conversión metil-ter-butílico %	Recuperación metanol %	Recuperación isobutano %	
15	1	2,65	6	180	99,0	99,7	99,6
	2	4	6	185	98,7	99,7	99,6
	3	8	6	180	78,2	100	99,8
	4	8	6	192	91,7	99,9	99,8
	5	8	6	200	92,6	99,9	99,3
20	6	8	6	215	98,4	99,9	99,3

Se utilizan después 4 ml del mismo catalizador TRS 23 conteniendo sodio, con una concentración protónica por gramo de catalizador de $1,1 \times 10^{-5}$.

Se alimentan 8 ml/h de éter metil-ter-butílico, de modo que se obtenga una velocidad espacial (LHSV) de 2.

Los resultados obtenidos a la temperatura del horno de 380 y 420°C se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

Catalizador TRS 23

Prueba Nº	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Temperatura del horno °C	Conversión metil- ter- butil- éter %	Recuperación metanol %	Recuperación isobu- teno %
5	2	6	380	80,5	99,9	99,8
10	2	6	420	98,4	99,1	99,2

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la actividad, en la reacción de descomposición del metil-ter-butil-éter, de la sílice cristalina modificada con cromo TRS 28 conteniendo sodio de modo que la concentración protónica por gramo de catalizador resulte de $1,2 \times 10^{-5}$ miliequivalentes.

El catalizador TRS 28 es preparado del siguiente modo. En un recipiente de vidrio pyrex, mantenido en atmósfera de nitrógeno, se introducen 40 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y se llevan, bajo agitación, a la temperatura de 80°C.

Se adicionan 20 g de una solución acuosa al 20 % de hidróxido de tetrapropilamonio y se mantiene bajo agitación siempre a 80°C, hasta que la mezcla aparezca límpida (tiempo requerido aproximadamente 1 hora).

En este punto se adicionan 4 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 ml de metanol anhidro.

Se forma casi instantáneamente un gel compacto de color verde pálido al cual se adicionan 0,25 g de KOH disueltos en 20 ml de agua y, manteniéndola siempre bajo agitación

se lleva la mezcla a ebullición a fin de completar la hidrólisis y eliminar por evaporación el metanol adicionado y el etanol formado por hidrólisis.

El tiempo requerido para tal operación es de 2 ó 3 horas; el gel se transforma paulatinamente en un polvo de color verde pálido precursor de la sílice cristalina con cromo.

Se opera como en el Ejemplo 1, con la única variante de mantenerla a la temperatura de 155°C durante 13 días.

El producto secado a 120°C resulta cristalino a rayos X. Su espectro de difracción a los rayos X se ilustra en la Fig. 1.

El análisis químico de la muestra calcinada a 550°C proporciona la composición:

% en peso SiO_2 : 90,5

% en peso Cr_2O_3 : 6,0

Pérdida por calcinación a 1100°C : 3,5 %.

La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ en la muestra resulta igual a 38.

El área superficial es de 380 m^2/g .

En el mismo reactor del Ejemplo 1 se cargan 3 ml de catalizador, preparado del modo arriba descrito, con una granulometría comprendida entre 30 y 80 mallas ASTM serie USA.

Operando como en el Ejemplo 1, después de calentamiento durante 2 horas a 550°C en corriente de nitrógeno anhidro para eliminar el agua, se alimenta éter metil-ter-butílico con un caudal de 6,6 ml/h, es decir a una velocidad espacial LHSV de 2,2 a diversas temperaturas, obteniéndose los resultados indicados en la Tabla 3.

TABLA 3

Catalizador TRS 28

Prueba Nº	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Tempe- ratura del horno °C	Conver- sión metil- terbutil- éter %	Recupe- ración metanol %	Recupe- ración isobu- teno %	
5	1	2,2	6	300	43,6	99,9	99,4
	2	2,2	6	350	80,1	99,9	99,4
10	3	2,2	6	400	93,6	99,9	99,3

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la actividad, en la reacción de descomposición del metil-ter-butil-éter, del catalizador TRS 28, lavado a fondo de manera que la concentración protónica por gramo de catalizador resulte de $5,8 \times 10^{-3}$ miliequivalentes. En el reactor del Ejemplo 1 se cargan 1,5 ml (=0,51 g) de catalizador con una granulometría comprendida entre 30 y 80 mallas ASTM serie USA.

Operando como en el Ejemplo 1, después de calentamiento durante 2 horas a 550°C en corriente de nitrógeno anhidro para eliminar el agua, se alimenta el éter metil-ter-butílico, con caudales de 3,3 - 6,6 - 10 - 20 - 30 - 60 - 120 ml/h, es decir con velocidades espaciales (LHSV) de 2,2 - 4,4 - 6,7 - 13,3 - 20 - 40 - 80, a diversas temperaturas del horno, obteniéndose los resultados que se indican en la Tabla 4.

TABLA 4:

TABLA 4

Catalizador TRS 28

Prueba No	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Temperatura del horno °C	Conver- sión metil- ter- butil- éter %	Recupe- ración metanol %	Recupe- ración isobu- teno, %
5	1	2,2	6	200	99,4	99,3
	2	4,4	6	215	98,1	99,3
10	3	6,7	6	215	67,8	99,4
	4	6,7	6	230	96,3	99,3
	5	13,3	6	250	93,4	99,3
	6	13,3	6	260	96,2	99,4
	7	13,3	6	270	97,8	99,5
15	8	20,0	6	270	75,8	99,6
	9	20,0	6	315	95,3	99,5
	10	40,0	6	360	91,9	99,5

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la actividad de la sílice cristalina modificada con berilio TRS 27 con una concentración protónica de $1,5 \times 10^{-3}$ miliequivalentes por gramo de catalizador.

En el reactor del Ejemplo 1 se cargan 2 ml de catalizador TRS 27 con una granulometría comprendida entre 30 y 80 mallas ASTM serie USA.

El catalizador TRS 27 es preparado según las modalidades del Ejemplo 1, haciéndose reaccionar 40 g de tetraetilortosilicato, 100 ml de una solución acuosa al 20 % en peso de tetrapropil amonio hidróxido y 4 g de $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ disueltos

en 80 ml de etanol.

Se mantiene a la temperatura de 155°C durante 17 días.

El producto secado a 120°C es cristalino a los rayos X.

Su espectro de difracción a los rayos X se ilustra en la

5 Fig. 2.

El análisis químico de la muestra calcinada a 550°C proporciona la composición:

SiO₂ : 92,68 % en peso

BeO : 3,2 % en peso

10 Na₂O : 0,02 % en peso

Pérdida por calcinación a 1100°C : 4,1 % en peso.

La relación molar SiO₂/BeO en la muestra resulta igual a 12. Operando como en el Ejemplo 1, después de calentamiento durante 2 horas a 550°C en corriente de nitrógeno anhidro para eliminar el agua del catalizador, se alimenta el éter metil-ter-butílico en las condiciones y con los resultados indicados en la Tabla 5.

15

TABLA 5:

TABLA 5

Catalizador TRS 27

	Prueba Nº	Veloci- dad espacial LHSV	Presión bar	Tempera- tura en el horno °C	Conver- sión metil- ter- butil- éter %	Recupe- ración metanol %	Recupe- ración isobú- teno %
5	1	2	6	180	73,8	99,9	100
	2	2	6	195	94,2	99,9	99,5
10	3	2	6	205	98,7	99,9	99,5
	4	2	6	220	99,7	99,8	99,5
	5	2	6	240	100	99,6	99,2
	6	5	6	230	84,0	99,9	99,6
	7	5	6	255	99,8	99,9	99,5
15	8	5	6	270	99,8	99,9	99,5
	9	5	6	300	99,9	99,5	99,2
	10	7,5	6	300	99,9	99,4	99,2
	11	15	6	300	95,6	99,7	99,1
	12	30	6	300	77,3	99,9	99,1
20	13	30	6	355	98,4	99,8	99,1
	14	75	6	380	93,4	99,8	99,1
	15	75	6	395	96,4	99,8	99,1

EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra la actividad de la sílice cristalina modificada con aluminio TRS 57 con una concentración de 1,5 x 10⁻¹ miliequivalentes H⁺ por gramo de catalizador. El catalizador TRS 57 es preparado operando como en el Ejemplo 1, haciendo reaccionar 240 g de tetraetilortosilicato, 240 mg de

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 150 ml de etanol absoluto, una solución de 81 g de trietanolamina en 150 ml de agua destilada, y 21 g de hidrato sódico.

Se mantiene la temperatura de 194°C durante 7 días.

- 5 El producto secado a 120°C es cristalino a los rayos X. Su espectro de difracción a los rayos X se ilustra en la Fig. 3.

El análisis químico de la muestra así obtenida proporciona la composición:

10	% en peso SiO_2	:	96,2
	% en peso Al_2O_3	:	0,2
	% en peso Na_2O	:	0,05

Pérdida por calcinación a 1100°C : 3,55 %.

La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ resulta igual a 816.

- 15 El área superficial determinada con el método BET resulta ser de $344 \text{ m}^2/\text{g}$ y la concentración de miliequivalentes H^+ por gramo de muestra resulta igual a $1,5 \times 10^{-1}$.

El polvo cristalino así obtenido es extrudido, con adición del 10 % de sílice coloidal como ligante, obteniéndose
20 cilindritos con un diámetro de 3 mm y una altura de 4 mm que, después de una nueva calcinación a 500°C durante 4 horas, son cargados en el reactor.

En un reactor tubular, con un diámetro interno de 20 mm, son cargados 40 ml del catalizador extrudido así obtenido.

- 25 La carga de éter metil-ter-butílico, introducido en el reactor mediante una bomba dosificadora, es precalentada haciéndola pasar a través de un tubo de precalentamiento con un diámetro interno de 4 mm y una longitud de 1 metro. La tempe-

ratura del precalentador y la del reactor son controladas mediante un baño termostático conteniendo aceite de silicona.

A la salida del reactor están dispuestas una válvula de control de la presión, regulada a 6 bar, y un sistema de recogida de los productos, refrigerado con hielo seco.

La alimentación de la carga se efectúa a las velocidades espaciales (LHSV) y a las temperaturas del baño indicadas en la Tabla 6.

TABLA 6

	Prueba No	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Temperatura del baño °C	Conver- sión metil- ter- butil- éter %	Recupe- ración metanol %	Recupe- ración isobu- teno %
10	1	5	6	150	90,9	99,9	99,8
15	2	10	6	160	90,6	99,9	99,8
	3	30	6	290	97,9	99,9	99,8
	4	60	6	340	94,7	99,9	99,8
	5	150	6	390	94,6	99,9	99,8

EJEMPLO 6 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la actividad, en la descomposición del metil-ter-butil-éter, de una sílice comercial por lecho fluido con un área superficial de 419 m²/g y un contenido de óxido de sodio del 0,08 %, de alúmina del 0,03 % y de sulfatos del 0,14 % en peso, con una concentración protónica por gramo de catalizador de $4,8 \times 10^{-3}$ miliequivalentes.

En el reactor del Ejemplo 1 se cargan 4 ml de catalizador

con una granulometría comprendida entre 30 y 100 mallas ASTM serie USA.

Operando como en el Ejemplo 1, después de calentamiento durante 2 horas a 500°C con corriente de nitrógeno anhidro para eliminar el agua contenida en el catalizador se alimenta el éter metil-ter-butílico con un caudal de 8 ml/h, es decir con una velocidad espacial LHSV de 2, a las temperaturas indicadas en la Tabla 7 en la que se recogen también los resultados experimentales.

10

TABLA 7

Catalizador : sílice comercial por lecho fluido

Prueba No	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Temperatura del horno °C	Conversión metil-ter-butil-éter %	Recuperación metanol %	Recuperación isobuteno %
1	2	6	195	47,8	99,7	98,2
2	2	6	215	71,6	99,3	98,4
3	2	6	225	78,5	99,0	98,9
4	2	6	240	83,6	98,5	99,0
5	2	6	255	89,8	98,0	99,0

20

EJEMPLO 7 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la actividad, en la reacción de descomposición del metil-ter-butil-éter, de una sílice comercial en pastillas con un área superficial de 147 m²/g y un contenido de óxido de sodio del 0,36 %, de alúmina del 0,48 % y de sulfatos del 0,4 % en peso, con una concentración protónica por gramo de catalizador de 1 x 10⁻⁴ miliequivalentes.

25

En el reactor del Ejemplo 1 se introducen 4 ml de catalizador convenientemente molido a fin de recoger la fracción comprendida entre 30 y 80 mallas ASTM serie USA.

Operando como en el Ejemplo 1, después de calentamiento durante 2 horas a 500°C en corriente de nitrógeno anhidro para eliminar el agua contenida en el catalizador, se alimenta el éter metil-ter-butílico con un caudal de 8 ml/h, es decir con una velocidad espacial LHSV de 2, a temperaturas del horno de 210 y 300°C, según se indica en la Tabla 8 donde también se recogen los resultados experimentales.

TABLA 8

Catalizador : sílice comercial en pastillas

Prueba No	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Temperatura del horno °C	Conversión metil-ter-butil-éter %	Recuperación metanol %	Recuperación isobuteno %
15	2	6	210	2,6	99,9	90,6
20	2	6	300	43,1	99,9	96,4

EJEMPLO 8 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la actividad, en la reacción de descomposición de metil-ter-butil-éter, de una sílice comercial extrudida con un área superficial de 111 m²/g y un contenido de óxido de sodio del 0,45 %, de alúmina del 0,52 % y de sulfatos del 0,4 % en peso, con una concentración protónica por gramo de catalizador de 1,1 x 10⁻⁵ miliequivalentes.

En el reactor del Ejemplo 1 se introducen 4 ml de catalizador convenientemente molido a fin de recoger la fracción

comprendida entre 30 y 80 mallas ASTM serie USA.

Operando como en el Ejemplo 1, después de calentamiento durante 2 horas a 600°C en corriente de nitrógeno anhídrido a fin de eliminar el agua contenida en el catalizador, se alimenta el éter metil-ter-butílico con un caudal de 8 ml/h, es decir con una velocidad espacial LHSV de 2, a temperaturas del horno de 210 y 315°C, según se indica en la Tabla 9.

TABLA 9

10 Catalizador : sílice comercial extrudida

Prueba Nº	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Temperatura del horno °C	Conversión metil- ter- butil- éter %	Recuperación metanol %	Recuperación isobuteno %	
15	1	2	6	210	1,5	99,9	97,0
	2	2	6	315	18,5	99,9	98,2

EJEMPLO 9 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la actividad, en la reacción de descomposición del metil-ter-butil-éter, de un gel de sílice comercial granular con un área superficial de 400 m²/g y un contenido de óxido de sodio del 0,06 %, de alúmina del 0,10 % y de óxido de calcio del 0,03 %, con una concentración protónica por gramo de catalizador de 1 x 10⁻³ miliequivalentes.

25 En el reactor del Ejemplo 1 se introducen 4 ml de catalizador preventivamente deshidratado durante una noche a 500°C, convenientemente molido a fin de recoger la fracción

comprendida entre 30 y 80 mallas ASTM serie USA.

Operando como en el Ejemplo 1, después de un ulterior calentamiento durante 2 horas a 500°C en corriente de nitrógeno anhidro para eliminar el agua residual en el catalizador, se alimenta el éter metil-ter-butílico con un caudal de 8 ml/h, es decir con una velocidad espacial LHSV de 2, con temperaturas del horno según se indica en la Tabla 10 junto con los resultados.

TABLA 10

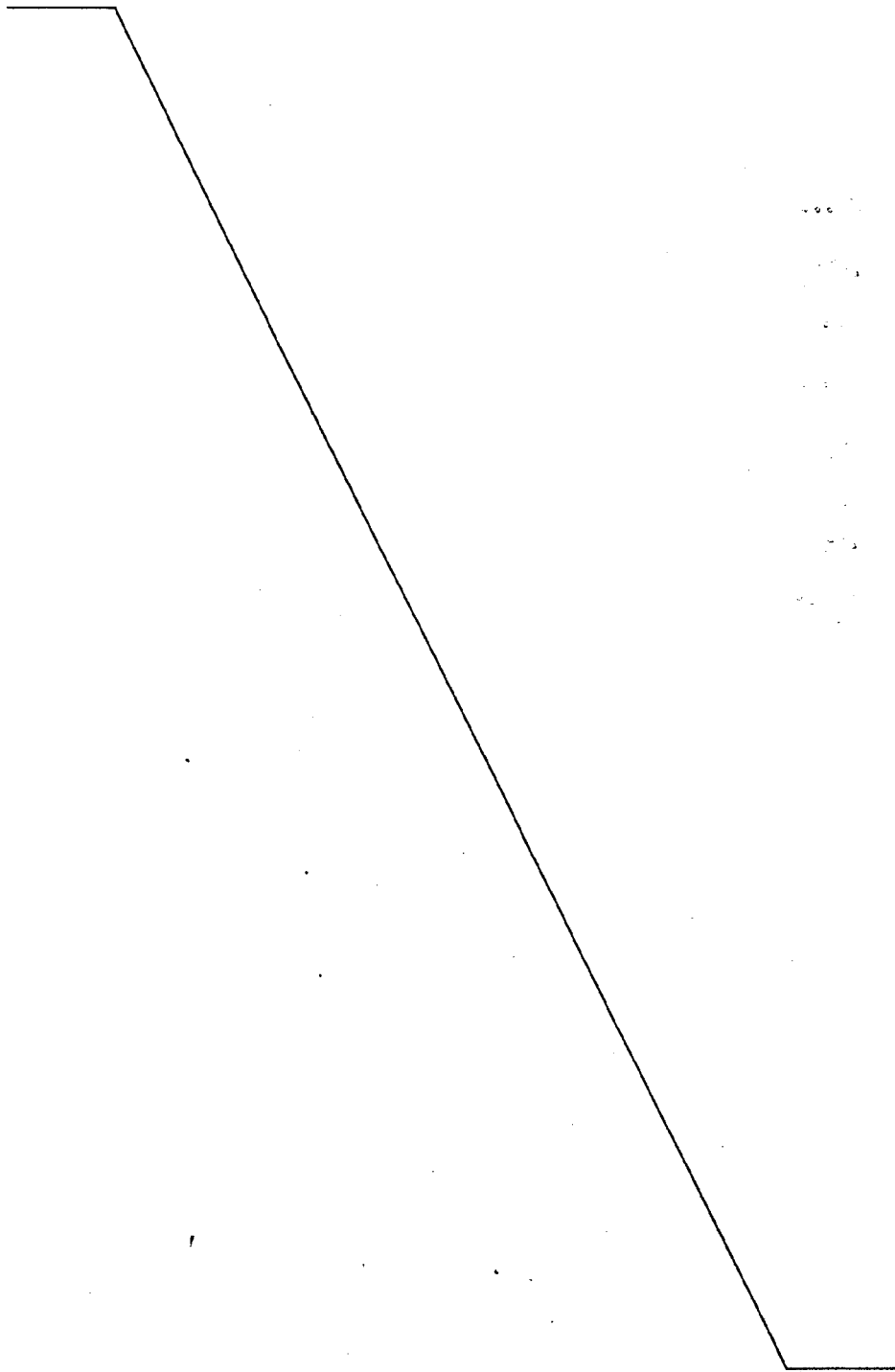
10 Catalizador : sílice comercial granular

Prueba Nº	Velocidad espacial LHSV	Presión bar	Temperatura del horno °C	Conversión metil- ter- butil- éter %	Recuperación metanol %	Recuperación isobutano %
1	2	6	210	49,4	99,8	98,9
2	2	6	225	64,4	99,6	98,4
3	2	6	250	79,2	98,8	97,9
4	2	6	260	84,8	98,1	98,9

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 24845 A/78, depositada en Italia en 22 de Junio de 1978, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención,

25

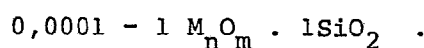
por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la preparación de olefinas terciarias a partir de los correspondientes éteres ter-alquílicos, caracterizado porque los éteres ter-alquílicos se hacen reaccionar en presencia de un catalizador seleccionado de entre una sílice cristalina con elevada área superficial, correspondiente a la fórmula general $0-1 M_n O_m \cdot 1 SiO_2$, donde $M_n O_m$ es el óxido de un catión metálico capaz de entrar en la red de la sílice como sustituyente del silicio o como sal de ácidos polisilícicos, y/o una sílice modificada con alúmina, correspondiente a la fórmula general $0,0006 - 0,0025 Al_2O_3 \cdot 1SiO_2$.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la sílice cristalina con elevada área superficial se elige de la fórmula general



3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque como cationes metálicos sustituyentes del silicio se eligen elementos de carácter incluso parcialmente anfótero, seleccionados de entre cromo, berilio, titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, zinc, circonio, rodio, plata, estaño, antimonio, boro.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la sílice cristalina se elige con un área superficial superior a $150 m^2/g$, preferiblemente comprendida entre 200 y $500 m^2/g$.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los éteres ter-alquílicos se hacen

reaccionar a una presión comprendida entre 1 y 10 kg/cm² y a una temperatura inferior o igual a 500°C, preferiblemente comprendida entre 130 y 350°C.

5 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una velocidad espacial (LHSV) comprendida entre 0,5 y 200, preferiblemente entre 1 y 50.

10 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como éter ter-alquilico se elige el metil-ter-butyl-éter.

15 8^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OLEFINAS TERCIARIAS A PARTIR DE LOS CORRESPONDIENTES ETERES TER-ALQUILICOS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veinticuatro hojas mecanografiadas por una sola cara y de tres láminas de dibujos.

BARCELONA, 7 de Junio de 1979.

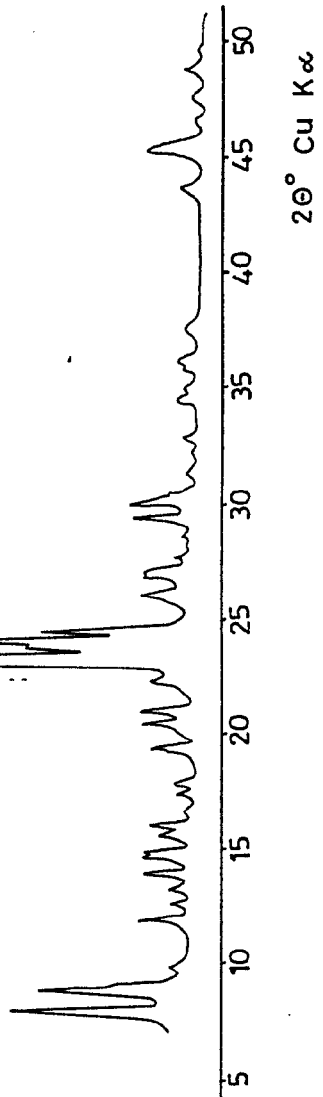
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO
p. p. fdo. J. M. Valentín-Fernández



DIAGRAMA

Fig.1

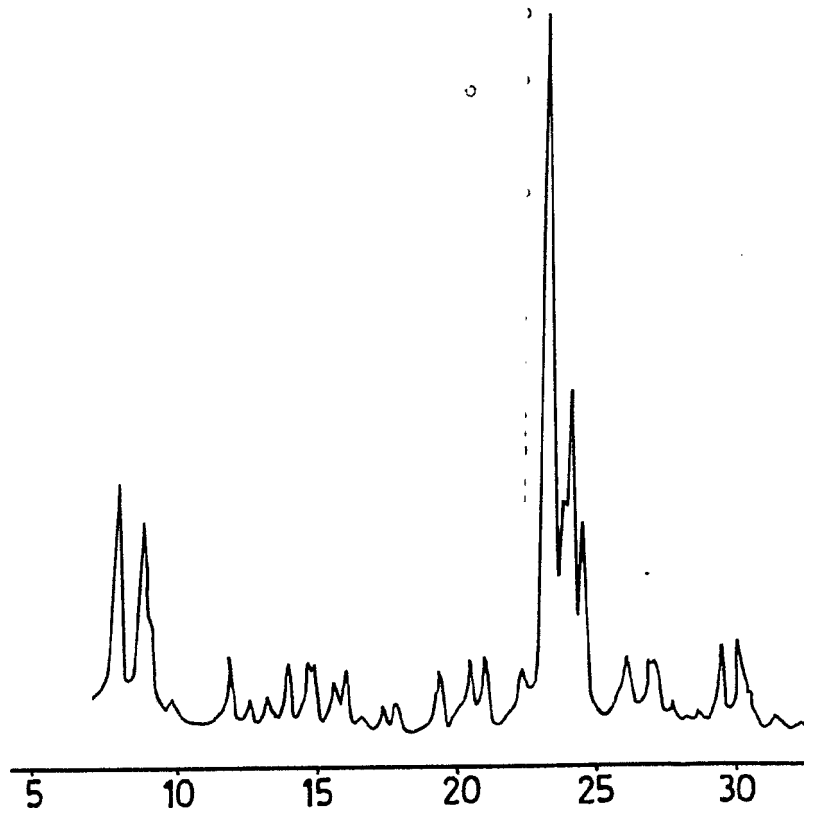


BARCELONA, 7 de Junio de 1979
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

Valentín

...

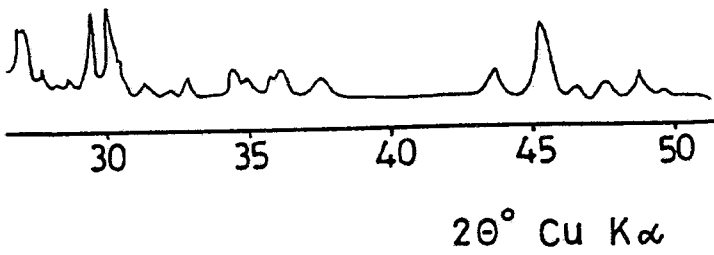
SNAMPROGETTI S.p.A.



[Handwritten signature]

DIAGRAMA

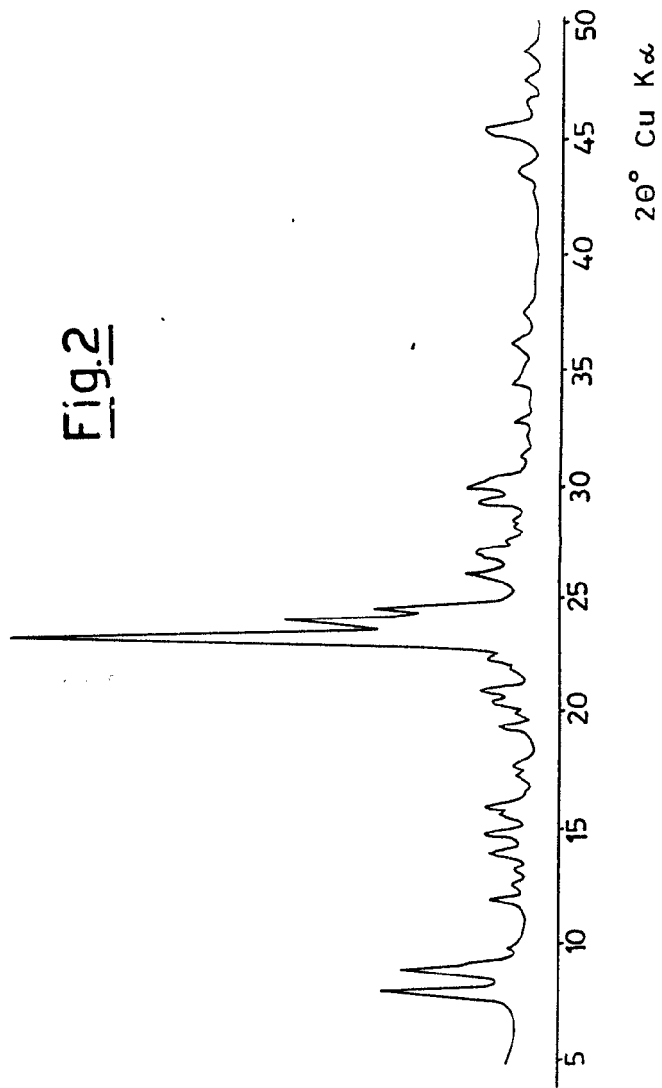
Fig.1



BARCELONA, 7 de Junio de 1979
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

Valentini

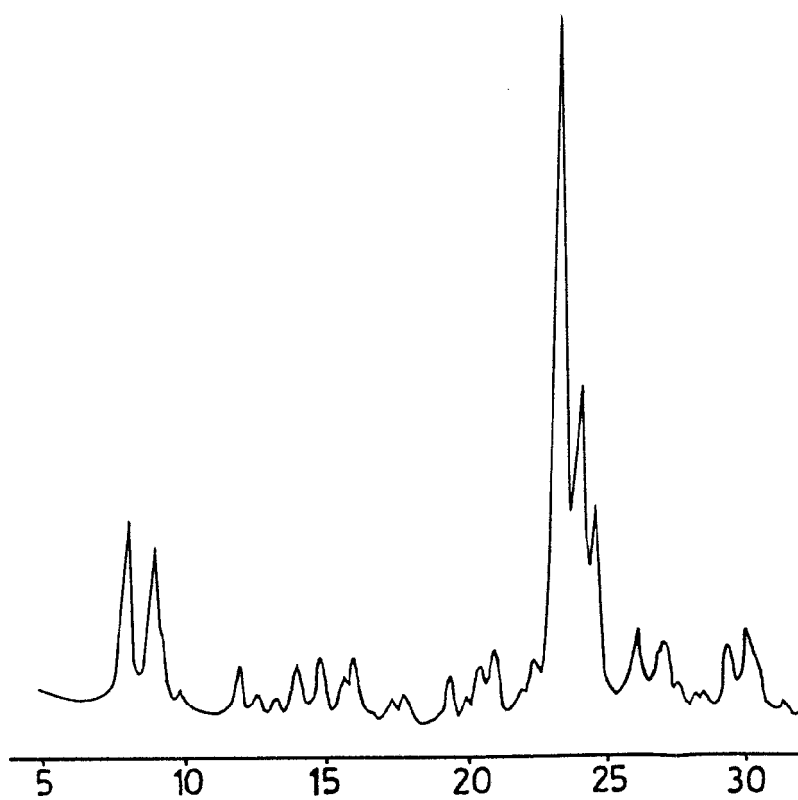
DIAGRAMA



BARCELONA, 7 de Junio de 1979
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

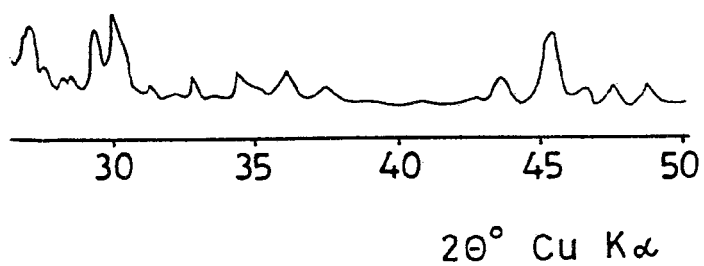
Valentín

SNAMPROGETTI S.p.A.



DIAGRAMA

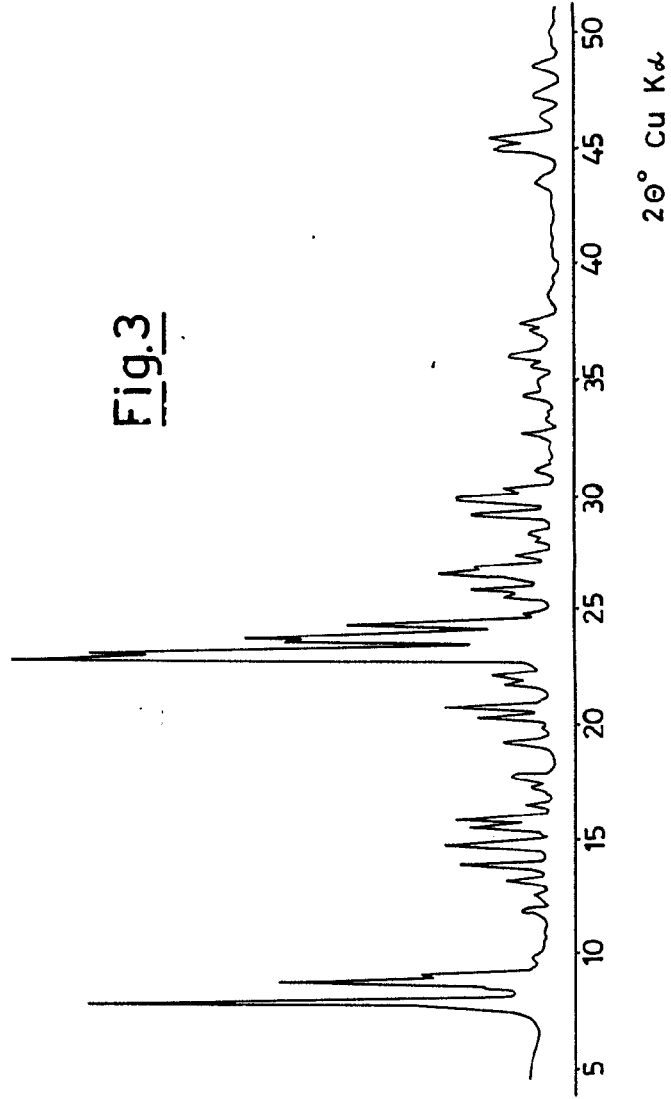
Fig.2



BARCELONA, 7 de Junio de 1979
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

Valentini

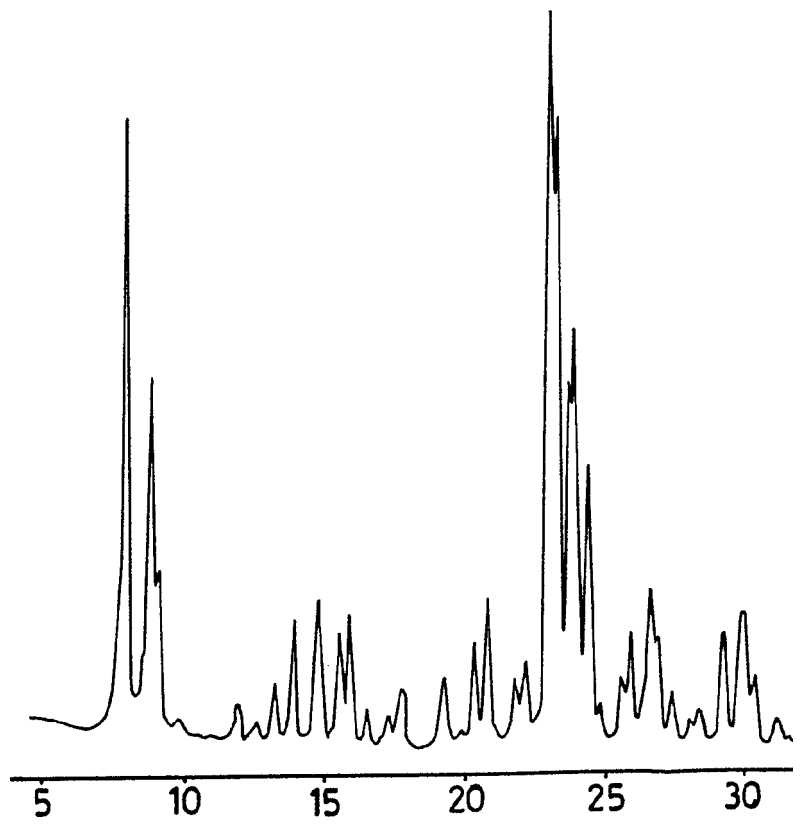
DIAGRAMA



BARCELONA, 7 de Junio de 1979
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

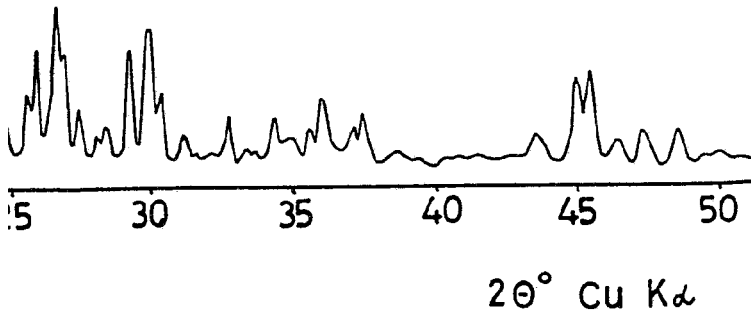
Valentín

SNAMPROGETTI S.p.A.



DIAGRAMA

Fig.3



BARCELONA, 7 de Junio de 1979
SNAMPROGETTI S.p.A
P.P.

Halverson