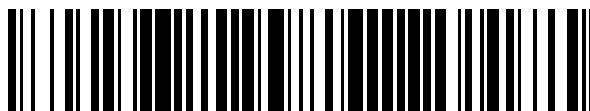


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 047**

51 Int. Cl.:
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 27/22 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 23/36 (2006.01)
B01J 23/28 (2006.01)
C07C 6/04 (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04007058 .3**
 96 Fecha de presentación: **24.03.2004**
 97 Número de publicación de la solicitud: **1473083**
 97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2004**

54 Título: **Método para la producción de catalizadores activados de metátesis**

30 Prioridad:
30.04.2003 DE 10319439

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.06.2012

72 Inventor/es:
Schubert, Markus;
Hesse, Michael;
Stephan, Jürgen;
Böhm, Volker;
Brodhagen, Andreas;
Poplow, Frank;
Sinner-Lang, Martina;
Diehlmann, Uwe;
Cox, Gerhard y
Pfeifer, Jochen

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.06.2012

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 384 047 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de catalizadores activados de metátesis

La presente invención concierne a un método para la producción de catalizadores soportados (catalizador K), que incluye un soporte (soporte T) y un componente activo (activador A), donde

- 5 a) se produce un precursor de catalizador, en lo cual sobre un soporte elegido de entre el grupo consistente en Al_2O_3 , aluminosilicatos, Ga_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 y mezclas de los compuestos previamente mencionados, se coloca un activador común para la catálisis de reacciones de metátesis (precursor de activador), el cual incluye compuestos que contienen elementos de los grupos secundarios V, VI y VII (etapa a)
- 10 b) se pone en contacto el precursor de catalizador producido según la etapa (a) con una olefina C_3 a C_{12} a una temperatura entre -20 y 550°C (etapa b) y
- c) el precursor de catalizador producido según la etapa (b) se atempera en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 410 a 850°C (etapas c).

- 15 La metátesis de compuestos insaturados es un método largamente establecido, para romper uniones C-C y unir las nuevamente (por ejemplo mol, J. C., cap. 4.12.2 "Alkene Metathesis" en "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997; Weissermehl, K., Arpe, H.-J., Cap. 3.4 "Olefin-Metathese" en "Industrielle Organische Chemie", 4a ed.), VCH, Weinheim 1994).

- 20 Para una metátesis por catálisis heterogénea se describieron diferentes tipos de catalizadores. Para el rango de temperatura de hasta aproximadamente 120°C es común el empleo de catalizadores soportados de Re_2O_7 o $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ (Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 "Alkene Metathesis" en "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997). Sin embargo, el renio es un elemento escaso y relativamente costoso, de modo que el empleo de un catalizador así frecuentemente es antieconómico. Para temperaturas concretamente elevadas de hasta 400°C pueden emplearse los catalizadores acordes con la literatura a base de MoO_3 , CoO-MoO_3 , MoS_2 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ o diversos complejos soportados de Mo, para temperaturas aún más altas de
- 25 hasta 540°C también sistemas a base de WO_3 , WS_2 , $\text{W}(\text{CO})_6$ o complejos soportados de W (Mol, J. C., Cap. 4.12.2 "Alkene Metathesis" en "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997; Weissermehl, K., Arpe, H.-J., Cap. 3.4 "Olefin-Metathesis" en "Industrielle Organische Chemie", 4a ed., VCH, Weinheim 1994; Heckelsberg, L. F., Banks, R. L., Bailey, G. C., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 8 (1969), 259 - 261). Estos son concretamente muy costosos, exhiben sin embargo en general una actividad
- 30 claramente baja y muestran además bajas selectividades. Las selectividades reducidas restauran la isomerización del doble enlace en la reacción secundaria, la cual corre paralela a la metátesis en los compuestos fuertemente ácidos de molibdeno y tungsteno a elevadas temperaturas de reacción, lo cual conduce a la formación de productos indeseados.

- 35 Para suprimir la reacción secundaria de isomerización del doble enlace, se describe en la US 3,586,731 la adición de sales alcalinas o alcalinotérricas a óxidos, sulfuros o hexacarbonilos de tungsteno, molibdeno o renio soportados en sílice. No obstante esto puede conducir a un descenso considerable de la actividad del catalizador.

- 40 En la US 4,024,201 se aconseja añadir a la alimentación de un catalizador soportado de WO_3 compuestos que contienen halógenos o aminos. Sin embargo tales compuestos polares son también simultáneamente conocidos como venenos del catalizador en la metátesis, de allí que es de esperar también aquí una actividad fuertemente reducida.

- 45 US-A-3,952,070 manifiesta un método para la metátesis de olefinas, en la cual se emplea un catalizador que es producido, en lo cual se impregna un material de soporte elegido de entre sílice, alúmina, toria, circonia, titania, fosfato de aluminio, fosfato de circonio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio o fosfato de titanio con una solución de un compuesto adecuado de tungsteno. Este material es entonces calcinado con aire u oxígeno a 500 a 750°C , para cambiar la sal de tungsteno en óxido de tungsteno, el catalizador calcinado así obtenido es tratado con eteno o un buteno a una temperatura de 450°C a 750°C y una presión de 0 a aproximadamente 500 psig, de modo que el catalizador obtenido exhibe inmediatamente, sin periodo de inducción, una elevada actividad para la metátesis.

- 50 US-A-3,546,314 manifiesta un método para la transformación de hidrocarburos insaturados en otros hidrocarburos insaturados en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo óxidos de tungsteno sobre sílice. Este catalizador de sílice-óxido de tungsteno es producido en lo cual se impregna sílice con un compuesto correspondiente de tungsteno, y éste es transformado en el correspondiente óxido.

US-A-4,709,115 manifiesta un método para la dismutación de alquinos, en el cual pueden emplearse catalizadores que contienen metales catalíticamente activos como renio, molibdeno o tungsteno y dado el caso promotor. Como materiales de soporte para estos catalizadores son adecuados alúmina o sílice. Los catalizadores son obtenidos aplicando compuestos solubles adecuados sobre el material de soporte, transformando estos compuestos mediante calcinación en los correspondientes óxidos, y activándolos mediante calentamiento en una corriente de gases inertes.

US-A-5,196,389 manifiesta un sistema catalíticamente activo para el empleo en sistemas de escape, para la descomposición catalítica de gases de escape. Para ello se emplea como catalizador un carburo metálico, el cual es obtenido mediante revestimiento de un correspondiente material de soporte con una suspensión del compuesto del metal que puede ser reducido, en una solución de un compuesto orgánico, y subsiguiente carbonización de este compuesto, reducción del compuesto metálico y formación del carburo. Para ello se reviste un material poroso de soporte con una suspensión del compuesto precursor del metal catalíticamente activo y un compuesto orgánico, se elimina el solvente mediante calentamiento en horno, de modo que se obtiene el precursor del catalizador, en el cual está presente el óxido metálico en una matriz orgánica. Mediante la carbonización de la matriz orgánica se obtiene un catalizador en el cual están presentes óxidos metálicos en la matriz de carbono. Finalmente se reducen los óxidos metálicos hasta los metales y se producen los carburos, de modo que sobre una estructura básica de carburo de silicio está presente una capa de carburo metálico.

Por ello fue objetivo acorde con la invención la producción de un catalizador con elevada actividad de metátesis y selectividad.

De acuerdo con ello, se encontraron los métodos y catalizadores definidos al principio.

Los precursores de catalizador que son producidos según la etapa a) y a continuación transformados nuevamente según las etapas b) y c) hasta dar los catalizadores K acordes con la invención, son los catalizadores soportados empleados comúnmente en reacciones de metátesis. Tales catalizadores son descritos por ejemplo en "Handbook of Heterogeneous Catalysis", publicados por G. Ertl, H. Knözinger y J. Weitkamp, volumen 5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, capítulo 4.12.2, Alkene Metathesis, páginas 2387 a 2399.

Como soporte (soporte T) para la producción de los precursores de catalizador se emplean aquellos elegidos de entre el grupo consistente en Al_2O_3 , aluminosilicatos, Ga_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 y mezclas de los compuestos previamente mencionados. Los soportes adecuados exhiben típicamente una superficie específica de 10 - 500 m^2/g , preferiblemente 100 - 400 m^2/g . Los volúmenes de poro (determinados por medio de medición de porosidad con mercurio) están entre 0.3 y 1,3 ml/g . La absorción preferida de agua está en 0,5 a 1,5 ml/g . Los soportes son comúnmente cuerpos moldeados como esferas, gravilla triturada, cuerdas o tabletas. Dado el caso, el soporte puede ser tratado con ácidos.

Los componentes activos aplicados en la capa a) sobre el soporte (T) (precursores del activador) incluyen los compuestos comúnmente empleados así como mezclas de ellos. En ello, son compuestos de los metales de los grupos secundarios V, VI o VII, En particular compuestos de renio, tungsteno o molibdeno. Entran en consideración en ello los sulfuros, óxidos, nitruros, carburos, oxcarburos, carbonilos, complejos orgánicos, halogenuros, ácidos, poliácidos, heteropoliácidos y sales de los ácidos, poliácidos, heteropoliácidos. Tales sales son preferiblemente sales de metales alcalinos o de amonio. Se entienden como complejos orgánicos en esta relación por ejemplo complejos de dialquilo, compuestos de acilo, acetilacetatos, o complejos de alilo. Se prefieren particularmente el óxido de molibdeno y óxido de tungsteno. La definición de sales incluye también bronces estequiométricos. La definición de óxidos se extiende con esto no sólo a los compuestos estequiométricos como MoO_3 , WO_3 , MoO_2 y WO_2 , sino que incluye también fases sub-estequiométricas del tipo MO_{3-2} . Como soporte para los compuestos de tungsteno o molibdeno entra en consideración de modo muy particularmente preferido SiO_2 .

En general, en la producción de los catalizadores comunes con óxidos como precursores del activador, que sirven como precursores del catalizador, se procede de modo que se impregna el soporte T con una solución de los compuestos previamente mencionados. En el caso del óxido de tungsteno sirve para esto por ejemplo una solución de metatungstenato de amonio, ácido tungstico o pentacloruro de tungsteno. Los soportes impregnados son a continuación en su mayoría secados al aire por varias horas a temperaturas de 100 a 200°C. Después de ello sigue comúnmente una etapa de calcinación. Para esto se calientan los soportes impregnados y secos comúnmente en una atmósfera de gas que contiene oxígeno, por ejemplo al aire, a temperaturas de 400 a 850°C por un periodo de tiempo de aproximadamente una media hora a 5 horas. Los precursores de catalizador producidos de este modo pueden ser aún tratados previamente con etapas de temperado en gas inerte, por ejemplo N_2 , CO_2 o gases nobles, o reducidos parcialmente en mezclas de gases reductores, que contienen por ejemplo hidrógeno, CO, amoníaco o hidracina.

Para la producción de los catalizadores soportados, con carburos u oxcarburos como precursores de activadores que se cuentan comúnmente entre los precursores de catalizador, se parte comúnmente de los precursores de

5 catalizadores producidos según métodos mencionados arriba, que portan óxidos como componentes activos. Para la producción de los carburos se calientan los correspondientes precursores de catalizadores que portan óxidos metálicos en una corriente que contiene hidrocarburos como por ejemplo la corriente de metano, en presencia de hidrógeno en general por varias horas a temperaturas de 550 a 800°C. Para la producción del carburo de tungsteno se requiere típicamente de aproximadamente temperaturas 50 - 200°C más altas que las requeridas para la producción de carburo de molibdeno. Se influye también en las propiedades del carburo mediante la relación H_2/CH_4 , un valor típico está aquí en 80/20. Los correspondientes métodos de producción de los carburos son conocidos y descritos por ejemplo en Oyama, S. T., Catal. Today, 15 (1992), 179.

10 Después de la producción del carburo, debido a su sensibilidad frente al aire, los precursores de catalizadores tienen que ser almacenados bajo atmósfera de gas inerte, o pasivados con oxígeno diluido y después reactivados en el reactor de síntesis. Otra posibilidad consiste en la colocación del carburo recientemente producido bajo un líquido, el cual protege ampliamente la superficie del carburo del oxígeno del aire.

Además son adecuados los siguientes métodos para la producción de precursores de catalizador, que portan carburos como precursores de activador:

15 Lee et al. describen en J. Catal. 128, 126 (1991) la producción de carburos de molibdeno soportados en Al_2O_3 mediante (i) reducción seguida de la producción del carburo, (ii) producción directa del carburo en CH_4/H_2 o (iii) producción del nitruro con NH_3 seguida de la producción del carburo.

En Volpe, Boudart, J. Solid State Chem. 59, 332 (1985) y Volpe, Boudart, J. Solid State Chem. 59, 348 (1985) se describe en detalle la formación de nitruros/carburos de MoO_3 y WO_3 .

20 La reducción de MoO_3 sobre un soporte de carbón mediante hidrógeno, que está acoplada con una formación de carburo a través de soportes de carbono a temperaturas de 530°C, es descrita en Liang et al., Chem. Mater. 2002, 14, 3148.

25 En cuanto se refiere a los oxcarburos que entran en consideración como oxcarburos precursores de activadores, éstos son descritos por ejemplo en Pham-Huu et al., Appl. Catal. A 132 (1995), 77. La producción puede ocurrir bien sea a partir de los óxidos mediante formación sólo parcial de carburo. Los oxcarburos se forman bajo condiciones adecuadas también durante la reacción, cuando se parte del óxido y entonces se conduce una mezcla de hidrocarburos/ H_2 sobre el catalizador a temperaturas elevadas (aproximadamente: H_2/n -hexano= 150, T = 350°C).

30 Los oxcarburos pueden ser producidos también mediante tratamiento del carburo con oxígeno. En Ledoux et al., New Frontiers in Catalysis, 1993, S. 955, Guzzi, L. et al (Editors), Elsevier Science Publishers B.V., se trata el carburo a 350°C primero con aire y después a la misma temperatura con hidrógeno.

Según la etapa b) los precursores de catalizador así producidos son puestos en contacto con una olefina C_3 a C_{12} , muy particularmente con butenos y octenos, como por ejemplo 1-buteno y n-1-octeno.

35 En el tratamiento del precursor de catalizador con una olefina C_3 a C_{12} , ésta puede estar presente tanto en forma líquida como también gaseosa. La duración del tratamiento no es crítica y está comúnmente en 1 min a 24 h, preferiblemente 5 min a 4 h. La temperatura durante el tratamiento es de -20 a 550°C, sin embargo ella no es crítica. Esto último aplica en general también para la presión, en general ella está en 0,5 a 40 bar.

40 El precursor de catalizador tratado previamente con hidrocarburos es a continuación calentado según la etapa c) en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 410 a 850, preferiblemente 500 a 850°C. Son gases inertes adecuados sobre todo el nitrógeno, CO_2 así como los gases nobles. El tratamiento según la etapa c) ocurre comúnmente en un periodo de tiempo de 5 min a 100 h, preferiblemente 30 min a 24 h, donde nuevamente la presión aquí asimismo no es crítica y están comúnmente en 0,5 a 40 bar.

45 Los catalizadores (K) acordes con la invención pueden contener adicionalmente también promotores. Para ello son en general compuestos de cobalto, metales alcalinos o alcalinotérreos. Ellos son aplicados en general sobre el catalizador, en lo cual se incluyen en las soluciones de empapamiento para la producción de los precursores de catalizador con las correspondientes sales, por ejemplo nitratos o hidróxidos o se dotan subsecuentemente los catalizadores con una solución correspondiente de empapamiento y se calcina una vez más para la fijación.

La proporción del activador (A) al catalizador (K) está comúnmente en 0,1 a 30 % en peso.

De modo particularmente preferido el catalizador (K) consiste en WO_3 de forma tetragonal como activador (A) y SiO_2 como soporte (T).

- Los catalizadores acordes con la invención son adecuados en particular para la metátesis de compuestos insaturados, como alquenos o alquinos. Tales métodos son conocidos en general y son descritos por ejemplo en "Industrielle Organische Chemie", Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Erpel, 5ª edición, editorial Wiley, VCH, 1998, capítulo 3.4 y "Handbook of Heterogeneous Catalysis", publicado por G. Ertl, H. Knözinger y J. Weitkamp, volumen 5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, capítulo 4.12.2, Alkene Metathesis, páginas 2387 a 2399. Ellos pueden ser empleados también para la metátesis de ésteres, nitrilos, cetonas, aldehídos, ácidos o éteres insaturados, como se describe por ejemplo en Xiaoding, X., Imhoff, P., de la Aardweg, C. N., and Mol, J. C., J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1985), p. 273. Frecuentemente, para elevar adicionalmente la actividad se emplea para la reacción de olefinas sustituidas, un así denominado co-catalizador, por ejemplo estaño-, plomo- o aluminioalquilo.
- 5
- 10 Para esto pueden emplearse los catalizadores (K) acordes con la invención en la misma forma de los catalizadores conocidos de metátesis, que son producidos según la etapa a) del método acorde con la invención y sirven como precursores de catalizador de los catalizadores K acordes con la invención.
- De modo particularmente conveniente pueden emplearse los catalizadores acordes con la invención en métodos de metátesis para la producción de propeno, mediante metátesis de una mezcla que contiene 2-buteno y etileno o 1-buteno y 2-buteno, así como de 3-hexeno y etileno mediante metátesis de 1-buteno. Los métodos correspondientes son descritos en detalle en DE-A-19813720, EP-A-1134271, WO 02/083609, DE-A-10143160.
- 15
- Los previamente mencionados compuestos de partida C₄ están disponibles comúnmente en forma de un denominado rafinato II. El rafinato II es un corte C₄, que exhibe en general un contenido de butenos de 30 a 100, preferiblemente 40 a 98 % en peso. Aparte de los butenos pueden estar presentes sobre todo aún alcanos C₄ saturados. La obtención de tales rafinatos II es conocida en general y es descrita por ejemplo en la EP-A-1134271.
- 20
- En particular puede emplearse 1-buteno, el cual es obtenido mediante separación por destilación de una fracción de rafinato rica en 1-buteno. Puede obtenerse asimismo 1-buteno a partir de la fracción remanente rica en 2-butenos, en lo cual la fracción rica en 2-butenos es sometida a una reacción de isomerización y a continuación separada en una fracción de 1-buteno y una fracción rica en 2-buteno. Este método es descrito en la DE-A-10311139.
- 25
- Los catalizadores acordes con la invención que contienen renio son adecuados en particular para reacciones en fase líquida, a temperaturas de 10 a 150°C a una presión de 5 a 100 bar.
- Los catalizadores acordes con la invención que contienen tungsteno o molibdeno son empleados en general en reacciones en fase gaseosa. La temperatura esta en general en 150 a 500°C. La presión esta en general en 5 - 50 bar.
- 30
- La presente invención se refiere preferiblemente al método acorde con la invención, donde los compuestos de los grupos secundarios V, VI y VII son elegidos de entre el grupo consistente en sulfuros, óxidos, nitruros, carburos, oxcarburos, carbonilos, complejos orgánicos, halogenuros, ácidos, poliácidos, heteropoliácidos y sales de los ácidos, poliácidos, heteropoliácidos.
- 35
- La presente invención se refiere además preferiblemente al método acorde con la invención donde el precursor de activador incluye compuestos que son elegidos de entre el grupo consistente en compuestos de renio, tungsteno y molibdeno.
- La presente invención se refiere además preferiblemente al método acorde con la invención, donde el precursor de activador incluye compuestos que son elegidos de entre el grupo consistente en óxidos de molibdeno, carburos de tungsteno y óxidos de tungsteno.
- 40
- La presente invención se refiere además preferiblemente al método acorde con la invención, donde el precursor de activador incluye compuestos que son elegidos de entre el grupo consistente en compuestos metálicos de los grupos secundarios V, VI, y VII, y un promotor que es elegido de entre el grupo consistente en compuestos de cobalto, metales alcalinos y alcalinotérreos.
- 45
- La presente invención se refiere además preferiblemente al método acorde con la invención, donde se ejecuta la etapa (a), en lo cual se impregna el soporte (T) con una solución del precursor de activador y a continuación se seca y dado el caso después se calcina.
- La presente invención se refiere además preferiblemente al método acorde con la invención, donde en la etapa (c) se emplea un gas inerte elegido de entre el grupo consistente en nitrógeno, bióxido de carbono y gas noble o mezclas de ellos.
- 50
- Parte experimental

A. Producción de los catalizadores

A.1. Producción de los precursores de catalizador

Ejemplo 1: producción de catalizadores WO_3/SiO_2 – Cat. A - E

- 5 Se empaparon por absorción de agua los soportes de SiO_2 en cada caso con solución acuosa, diluida de metatungstenato de amonio. Después se secaron las cuerdas por 16 h en el armario de secado a $120^\circ C$. Para terminar, se trató el catalizador en el horno rotatorio de tubos bajo las condiciones indicadas y se enfrió bajo nitrógeno seco (20 L/h). Después se empapó el catalizador C_1 adicionalmente con una solución de NaOH 0,5 M y se secó una vez más a las condiciones indicadas y se calcinó, mediante lo cual aumentó el contenido de Na en el catalizador listo de 1100 a 4500 ppm (= muestra C_2). De la tabla 1 se toman otros detalles sobre las condiciones de producción y los precursores de catalizador en sí mismos
- 10

Tabla 1

Cat	Contenido de WO_3 - [%] en peso	Soporte	Condiciones dentro del tubo rotatorio
A	12,1	BASFD11-10, cuerda de 1.5 mm (171 m^2/g)	1 h aire (20 L/h), $593^\circ C$
B	13,9	BASFD11-10, 1.5 mm cuerda de (171 m^2/g)	1 h aire (20 L/h), $593^\circ C$
C1	12,5	BASFD11-10, 1.5 mm cuerda de (171 m^2/g)	1 h aire (20 L/h), $593^\circ C$
D	11,2	Shell X970 CY, 3 mm cuerda de (326 m^2/g)	1 h aire (20 L/h), $593^\circ C$
E1	15,0	Solvay Siligel BR 5155/1, esferas de 0.8 - 2 mm (350 m^2/g)	1 h aire (20 L/h), $593^\circ C$
E2	15,0	Solvay Siligel BR 5155/1, esferas 0.8 - 2 mm (350 m^2/g)	1 h aire (20 L/h), $593^\circ C$ + 2.5 h N_2 (20 L/h), $850^\circ C$
F	12,2	BASF D11-10, gravilla de 0.5-0.8 mm (171 m^2/g)	1 h aire (20 L/h), $593^\circ C$

Ejemplo 2 Producción del catalizador de carburo de tungsteno - cat G

- 15 Para la producción del catalizador G se colocaron en un reactor alimentado de arriba hacia abajo 70 ml del catalizador A de WO_3/SiO_2 . Se calentó el reactor de vidrio desde afuera mediante un horno eléctrico, la carga de catalizador se encontraba aproximadamente en la mitad de la zona de calentamiento sobre una frita de vidrio. Después de haber incorporado el catalizador y haber cerrado el reactor se efectuó un barrido de la instalación primero con nitrógeno (30 min, 20 L/h). A continuación se condujo sobre el catalizador una corriente de gas consistente en 3,9 L/h de metano y 15 L/h de hidrógeno. Se calentó entonces el reactor en un período de 180 min hasta $750^\circ C$ y se mantuvo por 6 h a $750^\circ C$. Después se enfrió en un periodo de 1 h hasta $500^\circ C$ y se mantuvo esta temperatura por 2 h. Después se enfrió y se reemplazó la corriente de metano/hidrógeno por una corriente de nitrógeno. Después de ocurrido el barrido del reactor se cerró la entrada y salida del reactor y se retiró el reactor de la instalación, de modo que el catalizador pudo ser transferido sin contacto con el aire a una caja de guantes. En el tratamiento restante del catalizador, como acaso la introducción del catalizador en el reactor o bien en el equipo de análisis, se evitó así mismo un contacto con el aire.
- 20
- 25

Una XRD (difracción de rayos X) de la estructura del catalizador después de la reacción de metátesis muestra los compuestos WC y W_2C , aparte de trazas de tungsteno metálico. No se reconocen compuestos WO_x .

Ejemplo 3: Ejemplo de un catalizador de MoO_3/SiO_2 - Cat H

Se empapó SiO₂ (BASF D11-10, cuerda de 1.5 mm) por absorción de agua con una solución acuosa diluida de (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O. Después se secaron las cuerdas por 16 h en el armario de secado a 120°C. Para terminar se calcinó el catalizador en el horno rotatorio de tubos a 593°C en aire (20 l/h) por 1 h y se enfrió bajo nitrógeno seco. El contenido de MoO₃ fue de 11,1 % en peso.

5 **Ejemplo 4: Producción de un catalizador de WO₃/SiO₂ - Cat J**

10 Se secaron previamente 508,2 g de SiO₂ (Shell X970 CY, cuerda de 3 mm) a 500°C (aire, 50 L/h). Las cuerdas frías fueron empapadas en una atmósfera de nitrógeno con una solución de 70 g de WCl₆ en 1200 ml de etanol. A continuación se secó al catalizador en corriente de aire (300 L/h, aproximadamente 30 min) y se calcinó por 2 h a 550°C en aire (50 L/h). Para terminar se atemperó el catalizador por otras 2 h bajo N₂ (50 L/h) a 850°C. El contenido de WO₃ era de 7,3%.

A.2 Activación de los precursores de catalizador según las etapas b) y c)

Ejemplo 5: Activación de los catalizadores (métodos 0 - VII)

15 Los catalizadores fueron, aparte de los métodos de comparación 0 y VII, puestos en contacto en cada caso primero con un hidrocarburo -bien sea directamente en el reactor o mediante un humedecimiento con un líquido antes de la introducción del catalizador. Los catalizadores humedecidos con hidrocarburos fueron, aparte de los métodos de comparación 0 y VI, calentados a continuación bajo flujo de nitrógeno (30 l/h) hasta la temperatura indicada por un intervalo de tiempo indicado y a continuación fueron enfriados bajo nitrógeno hasta la temperatura de reacción. En la tabla 2 se indican las condiciones en detalle.

Tabla 2

Método	Hidrocarburo	T (humedecimiento) [°C]	Tiempo de acción	T (atemperado) ¹⁾ [°C]	Duración del atemperado [h]
0 (Comp.)	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica
I (Comp.)	1-buteno	190 ¹⁾	3 h	300	18
II (Comp.)	1-buteno	190 ¹⁾	3 h	400	17
III	1-buteno	190 ¹⁾	3 - 5 h	510	16-20
IV	n-1-octeno	Temp. ambiente	10 min	510	15
V ²⁾	n-octano	Temp. ambiente	10 min	510	15
VI (Comp.)	n-1-octeno	Temp. ambiente	10 min	No aplica	No aplica
VII (Comp.)	No aplica	No aplica	No aplica	510	17

¹⁾ Se indica la temperatura en el acceso de la carga. Por una distribución no homogénea de temperatura de calentamiento aumentó la temperatura al final de la carga y fue aproximadamente 10 - 15% más alta.

²⁾ No es parte de la invención

20 Catalizador F/0 representa un catalizador del estado de la técnica y fue producido como se describe bajo el punto A.1, ejemplo 1 (método 0 según la tabla 2). El catalizador F/0 fue pulverizado. La muestra fue aplicada sobre un plato de corindón caliente (profundidad 0.8 mm) en la cámara de medición XRD. El aparato de medición es uno modelo D8 Advance (compañía Bruker/AXS), equipado con una cámara de calentamiento HTK 1200 de la compañía Paar. Fue medido con una radiación Cu-K_α en geometría θ/ θ con espejo de Göbel en el lado primario y secundario en el rango 2θ= 15°- 52° con 6s/paso a las temperaturas elegidas .

25 A temperatura ambiente en la muestra estaba presente en cada caso WO₃ monoclin y SiO₂ amorfo (cuadro 1). La muestra fue calentada bajo aire. A 400, 500 y 600°C no se detectó ninguna modificación. Ya a 850°C se formó WO₃ tetragonal. Después se enfrió hasta 200°C, donde el WO₃ se restableció nuevamente en la fase monoclin.

30 Medición en el catalizador F/IV

Se pulverizó el catalizador F/0 y se humedeció con 1-octeno. Se colocó la muestra ahora en el aparato de medición arriba descrito y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno. Ya a 400°C se formó WO₃ tetragonal g (cuadro 2). Esta fase permaneció estable a 500 y 600°C. Contrario al catalizador F/0 no ocurrió tampoco después del enfriamiento a 200°C ningún retorno a la fase monoclin. De aquí que es de deducir que el catalizador F/0 fue modificado de modo irreversible por el método acorde con la invención.

5

B. Reacciones de metátesis

Ejemplos 6 - 25:

Se cargaron aproximadamente 35 g de catalizador en un reactor de tubos calentado con electricidad. En la entrada del lecho de catalizador se ajustó la temperatura mencionada. Una distribución no homogénea de temperatura de calentamiento condujo a un incremento en la temperatura hacia el final del lecho de catalizador (indicado en cada caso en paréntesis). Como alimentación se añadió 1-buteno puro. La presión de reacción era 9,7 bar. El análisis de la descarga del reactor ocurrió en línea con un CG: antes de la verdadera medición habían sido activados los catalizadores según el procedimiento 0 - VI indicado en cada caso. En la tabla 3 se indican los resultados.

10

Ejemplo	Cat / Met.	T [°C]	WHSV h ⁻¹	Conversión de 1-Buteno [%]	Isomerización 1) [%]	Hexenos [mol%]	Propeno [mol%]	Selectividad C ₆ [mol%] ²
5 (Comp.)	B / 0	190 (256)	7,9	66,6	66,4	0	0	0
6 (Comp.)	C2 / 0	190 (249)	7,9	24,7	24,5	0	0	0
7 (Comp.)	D/0	190 (268)	7,6	43,6	43,4	0	0,1	0
8 (Comp.)	E1 / 0	190 (263)	8,0	60,3	59,9	0,1	0,2	0,2
9 (Comp.)	G/0	190 (303)	8,7	52,6	51,5	0,2	0,8	0,8
10 (Comp.)	H/0	190 (269)	7,8	9,9	79,6	0,1	0,3	0,1
11 (Comp.)	J/0	189 (242)	15,1	14,0	13,0	0,3	0,2	7,9
12 (Comp.)	A/VII	189 (274)	8,0	65,7	49,3	6,3	7,7	19,3
13 (Comp.)	C1 / VI	190 (247)	9,3	53,4	53,4	0	0	0
14 (Comp.)	B/I	190 (280)	8,1	77,4	76,0	0,4	1,4	0,9
15 (Comp.)	B/II	190 (270)	8,1	75,0	60,1	5,0	6,9	13,3

ES 2 384 047 T3

(continuación)

Ejemplo	Cat / Met.	T [°C]	WHSV h ⁻¹	Conversión de 1-Buteno [%]	Isomerización 1) [%]	Hexenos [mol%]	Propeno [mol%]	Selectividad C ₆ [mol%] ²
16	B/III	190 (256)	8,1	62,4	43,1	7,8	9,6	24,9
17	A/III	189 (274)	8,0	63,0	32,7	11,5	16,1	36,4
18a	C2/III	189 (208)	4,0	37,0	6,9	15,6	2,8	84,1
18b	C2/III	190 (231)	6,0	32,5	5,7	12,8	2,1	78,5
18c	C2/III	190 (240)	8,0	29,9	4,3	13,1	1,5	87,9
19	D/III	200 (244)	7,6	47,8	11,5	16,8	7,8	70,3
20	E1/III	190 (251)	7,4	46,5	13,5	14,6	7,3	62,8
21 (Comp.)	E2/0	190 (228)	7,7	43,5	23,0	8,7	7,4	40,0
22	E2/III	190 (228)	7,2	47,0	12,8	16,6	6,5	70,5
23a	G/III	155 (238)	4,3	44,1	13,9	13,5	6,9	61,1
23b	G/III	190 (293)	8,8	52,8	22,5	13,4	10,2	50,8
24	H/III	190 (263)	7,6	64,0	57,0	2,4	3,4	7,6
25a	J/III	189 (212)	4,0	41,2	8,2	17,9	4,3	86,0
25b	J/III	190 (237)	10,0	33,9	6,1	15,1	2,8	86,7
25c	J/III	190 (240)	14,9	38,7	4,8	16,7	2,6	86,3
25d	J/III	170 (217)	14,9	26,9	2,5	13,3	1,1	98,9

ES 2 384 047 T3

(continuación)

Ejemplo	Cat / Met.	T [°C]	WHSV h ⁻¹	Conversión de 1-Buteno [%]	Isomerización 1) [%]	Hexenos [mol%]	Propeno [mol%]	Selectividad C ₆ [mol%] ²
26	E1/IV	190 (247)	7,7	43,2	14,8	12,2	6,9	56,7
27	B/V 3)	190 (250)	7,7	64,5	38,4	10,1	13,5	31,2
<p>1) Suma de los fragmentos de alilo formados = [Propeno]/2 + 2-Butenos + Pentenos</p> <p>2) Selectividad C₆ = 2* rendimiento de C₆ / conversión (1-buteno)</p> <p>3) No es parte de la invención</p>								

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de catalizadores soportados (catalizador K), que incluyen un soporte (soporte T) y un componente activo (activador A), donde
- 5 a) se produce un precursor de catalizador, en lo cual sobre un soporte elegido de entre el grupo consistente en Al_2O_3 , aluminosilicatos, Ga_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 y mezclas de los compuestos previamente mencionados, se coloca un activador común para la catálisis de reacciones de metátesis (precursor de activador), el cual incluye compuestos que contienen elementos de los grupos secundarios V, VI y VII (etapa a)
- 10 b) se pone en contacto el precursor de catalizador producido según la etapa (a) con una olefina C_3 a C_{12} a una temperatura entre -20 y 550°C (etapa b) y
- c) el precursor de catalizador producido según la etapa (b) es atemperado en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 410 a 850°C (etapa c).
2. Método según la reivindicación 1, donde los compuestos de los grupos secundarios V, VI y VII son elegidos de entre el grupo consistente en sulfuros, óxidos, nitruros, carburos, oxcarburos, carbonilos, complejos orgánicos, halogenuros, ácidos, poliácidos, heteropoliácidos y sales de los ácidos, poliácidos y heteropoliácidos.
- 15 3. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el precursor de activador incluye compuestos que son elegidos de entre el grupo consistente de compuestos de renio, tungsteno y molibdeno.
4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el precursor de activador incluye compuestos que son elegidos de entre el grupo de óxidos de molibdeno, carburos de tungsteno y óxidos de tungsteno.
- 20 5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el precursor de activador incluye compuestos que son elegidos de entre el grupo consistente en compuestos metálicos de los grupos secundarios V, VI y VII y un promotor, el cual es elegido de entre el grupo que consiste en compuestos de cobalto, metales alcalinos y alcalinotérreos.
- 25 6. Método según las reivindicaciones precedentes, donde se ejecuta la etapa (a), en lo cual se impregna el soporte (T) con una solución del precursor de activador y a continuación se seca y después dado el caso se calcina.
7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde en la etapa (c) se emplea gases inertes elegidos de entre el grupo consistente en nitrógeno, dióxido de carbono y gas noble o mezclas de ellos.

FIG.1

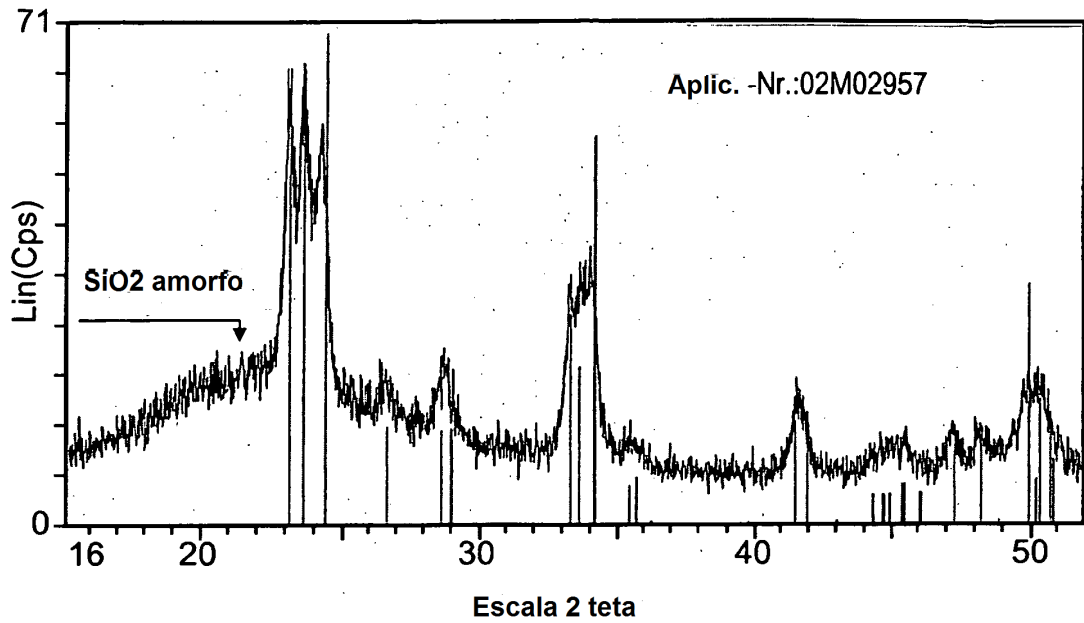


FIG.2

