

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 082**

51 Int. Cl.:  
**C07C 5/05** (2006.01)  
**C07C 11/08** (2006.01)  
**C07C 6/04** (2006.01)  
**C07C 11/10** (2006.01)  
**C07C 11/107** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05796208 .6**  
96 Fecha de presentación: **13.10.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1802559**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2007**

54 Título: **Método para la producción de una mezcla de olefinas C<sub>4</sub> mediante hidrogenación selectiva y métodos de metátesis para el empleo de esta corriente**

30 Prioridad:  
**13.10.2004 DE 102004049940**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.10.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE (100.0%)**  
**67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:  
**STEPHAN, JÜRGEN;**  
**BRODHAGEN, ANDREAS;**  
**SCHUBERT, MARKUS;**  
**POPLOW, FRANK;**  
**RÖPER, MICHAEL y**  
**HILL, THOMAS**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 389 082 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

5 Método para la producción de una mezcla de olefinas C<sub>4</sub> mediante hidrogenación selectiva y métodos de metátesis para el empleo de esta corriente

La presente invención se refiere a mezclas de olefinas C<sub>4</sub> y un método para su producción. Además, la presente invención se refiere a un método para la producción de una mezcla de olefinas que contiene 2-penteno y/o 3-hexeno mediante metátesis de la mezcla de olefinas C<sub>4</sub> en un catalizador de metátesis.

10 La metátesis de olefina se ha desarrollado en los últimos años hasta ser una herramienta extremadamente valiosa en la síntesis orgánica. También a nivel industrial se han establecido una serie de aplicaciones, por ejemplo el proceso Phillips para la producción de propeno mediante etenólisis (escisión metatética por medio de eteno) de 2-buteno o hasta el método de Shell AG (SHOP) para la producción de olefinas internas, donde la etapa de metátesis representa un componente importante.

15 Un ejemplo reciente es la producción de  $\alpha,\omega$ -dienos mediante etenólisis de cicloolefinas (proceso FEAST de la compañía Shell AG).

20 La valiosa amplitud de aplicaciones de la reacción de metátesis opone sin embargo un punto esencial, el cual influye fuertemente desde hace tiempo en el desarrollo de los procesos técnicos: en comparación con otros sistemas de catalizadores técnicos empleados, los catalizadores de metátesis se desactivan con relativa rapidez. Debido a los catalizadores frecuentemente empleados normalmente costosos de metales de transición, los cuales son activos frente a la metátesis, es deseable evitar o reducir la desactivación que conduce por ejemplo a contaminaciones en la alimentación.

25 La razón para la desactivación de catalizadores de metátesis ha sido ya discutida intensamente en la literatura. Son ejemplos de esto J. Mol. Cat. 1991, 65, páginas 39 - 50 (Commereuc et al.), Catalysis today 1999, 51, páginas 289 - 299 (J. C. Mol) y J. Mol. Cat. 1991, 65, páginas 219 - 235 (J. C. Mol).

30 En principio en la literatura se postulan dos rutas de desactivación, es decir una ruta intrínseca que está presente siempre, así como mecanismo de desactivación que es causado por determinados contaminantes en la corriente de alimentación. Estos contaminantes en la corriente de alimentación pueden tener un efecto reversible o actuar como venenos permanentes.

35 En particular se mencionan en la literatura isobuteno y 1,3-butadieno, como sustancias que desactivan puesto que ellos tienden a la formación de oligómeros mediante mecanismos catiónicos, los cuales actúan como barrera a la difusión. Además, como una categoría importante de sustancias que desactivan se mencionan componentes polares, básicos. Esta influencia es conocida y es evitada en el estado de la técnica mediante el empleo de lechos protectores-purificaciones por adsorción de la alimentación (por ejemplo tamices moleculares). En J. A. K. du Plissis, J. Mol. Cat. A: Chemical, 1989, 133, páginas 181 - 186 se encuentra una detallada investigación sobre la influencia de compuestos que contienen oxígeno sobre catalizadores de metátesis. Como purificadores por absorción de la alimentación entran en consideración en particular zeolitas u óxidos de aluminio.

45 Así mismo, se describe como esencial la influencia de compuestos acetilénicos y 1,3-dienos, ver EP 742 234 A1. Mediante estos componentes ocurre una desactivación considerable, la cual tiene que ser contrarrestada para garantizar una operación económica de la reacción.

50 Como medida contraria frente a los 1,3-dienos y compuestos acetilénicos presentes en la alimentación de C<sub>4</sub>, se describe una hidrogenación selectiva, la cual sin embargo además genera el cambio de isómero de 1-buteno a 2-buteno. De allí que sin embargo esta medida no ofrece ningún correctivo a la eliminación selectiva de 1,2-dienos con obtención simultánea de un elevado contenido de 1-buteno. Esto es necesario, cuando el objetivo de la reacción de metátesis es producir grandes cantidades de 3-hexeno. En la WO 03/070669 A2 se puntualiza la necesidad de una hidrogenación selectiva del corte de C<sub>4</sub>. En ello se mencionan las denominadas condiciones "*low isom*", las cuales mediante una isomerización tan baja como sea posible de dobles enlaces C-C conduce a contenidos residuales de 0 a 50 ppm de 1,3-butadieno.

60 DE 100 13 253 A1 describe tratamientos previos adecuados para corrientes de C<sub>4</sub>, que son empleados para la metátesis. En ello se alcanza la separación de 1,3-butadieno y compuestos acetilénicos mediante extracción y/o hidrogenación selectiva. En la DE 100 13 253 A1 se define el valor límite para la suma de dienos, como inferior a 10 ppm.

65 Mediante los tratamientos previos descritos en los escritos antes mencionados WO 03/070669 A2 y DE 100 13 253 A1, no se obtienen sin embargo corrientes que al mismo tiempo exhiban una baja proporción de componentes que desactivan y un elevado contenido de 1-buteno.

Con ello, es objetivo de la presente invención poner a disposición una mezcla de olefinas C<sub>4</sub>, la cual exhiba un contenido de 1-buteno y pueda ser empleada en reacciones de metátesis sin fuerte desactivación de catalizadores de metátesis.

5 De acuerdo con la invención, este objetivo es logrado mediante una mezcla de olefinas C<sub>4</sub>, en la cual la mezcla exhiba un contenido residual de 100 a 500 ppm de 1,3-butadieno, donde sin embargo se reduzcan fuertemente a 1 a 10 ppm los 1,2-dienos que desactivan. El contenido de 1-buteno en la mezcla de olefinas C<sub>4</sub>, referido a la mezcla, está en por lo menos 30 % en peso, particularmente preferido por lo menos 40 % en peso, en particular por lo menos 50 % en peso. De acuerdo con la invención se encontró que la influencia de desactivación de 1,2-dienos (por ejemplo propadieno o 1,2-butadieno) sobre catalizadores de metátesis sobrepasa claramente la influencia de los dienos (por ejemplo 1,3-butadieno) conjugados o alquinos (por ejemplo 1-butino) y alquinenos (por ejemplo butenino).

15 Con ello, la presente invención se refiere a una mezcla de olefinas C<sub>4</sub>.

La mezcla acorde con la invención de olefinas C<sub>4</sub> se caracteriza entonces por un contenido de 1,3-butadieno de 100 a 500 ppm, preferiblemente 110 a 400 ppm, particularmente preferido 120 a 300 ppm, y un contenido de dienos acumulados como propadieno, 1,2-butadieno, 1,2-pentadieno o 2,3-pentadieno de 1 a 10 ppm, particularmente preferido de 2 a 10 ppm.

En una forma particular de operar, los dienos acumulados son 1,2-dienos.

25 La relación de 1-buteno a 2-buteno en la mezcla de olefinas C<sub>4</sub> es preferiblemente de 1,2 a 2,0, particularmente preferido de 1,3 a 1,6.

La mezcla acorde con la invención de olefinas C<sub>4</sub> puede contener 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, isobuteno, isobutano y n-butano.

30 La mezcla de olefinas C<sub>4</sub> acorde con la invención puede ser obtenida por medio de condiciones selectivas de una hidrogenación, la cual permite reducir los dienos acumulados por debajo de 10 ppm y simultáneamente sólo isomerizar poco 1-buteno, proveniente de descargas de equipos para craqueo por vapor. Para esto se produce una corriente de salida particularmente ventajosa para la metátesis de corrientes de olefinas C<sub>4</sub> hasta mezclas que contienen 2-penteno y/o 3-hexeno.

35 Las mezclas de olefinas C<sub>4</sub> pueden por consiguiente ser obtenidas mediante hidrogenación selectiva de descargas de equipos para craqueo por vapor.

40 De allí que la presente invención se refiere también a un método para la producción de la mezcla precedente de olefinas C<sub>4</sub>, mediante hidrogenación de una corriente de C<sub>4</sub> que proviene de equipos para craqueo por vapor, donde en la primera etapa de hidrogenación la hidrogenación es realizada en un catalizador que incluye por lo menos un metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos, metal de hidrogenación y adicionalmente un promotor sobre un soporte oxidico, donde por lo menos 80% del metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos está presente distribuido en forma esencialmente homogénea en una capa en la superficie del catalizador y una profundidad que corresponde a máximo 80% del radio del catalizador, calculado desde la superficie del catalizador, y el promotor está presente distribuido en forma esencialmente homogénea sobre la totalidad de la sección transversal del catalizador. En ello, la hidrogenación es ejecutada preferiblemente en por lo menos dos etapas de hidrogenación.

50 En una forma preferida de operar, el método acorde con la invención se caracteriza porque se hidrogena en por lo menos dos etapas una corriente C<sub>4</sub> que proviene de equipos para craqueo por vapor.

55 En una forma preferida de operar, el catalizador exhibe un diámetro de 2,5 a 10 mm, donde por lo menos 80% del metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos está presente distribuido en forma esencialmente homogénea en una capa entre la superficie del catalizador y una profundidad de máximo 1000 µm, calculados de la superficie del catalizador y el promotor está presente distribuido en forma esencialmente homogénea sobre la totalidad de la sección transversal del catalizador.

60 Con ello, de acuerdo con la invención se provee un catalizador en el cual el metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos forma una estructura de capas en el catalizador, mientras que el promotor está impregnado.

La denominación de los grupos del sistema periódico de elementos ocurre según la nomenclatura CAS (*Chemical Abstracts Service*).

El catalizador acorde con la invención exhibe un diámetro de 2,5 a 10 mm. En formas preferidas de operar del catalizador acorde con la invención, el diámetro es de 2,5 a 5 mm, en particular 2,5 a 3,5 mm.

5 En el catalizador acorde con la invención está presente distribuido en forma esencialmente homogénea en por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90%, particularmente preferido por lo menos 95%, en particular por lo menos 98%, especialmente 100%, del metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos, en una capa entre la superficie del catalizador y una profundidad de máximo 1000  $\mu\text{m}$ , calculado desde la superficie del catalizador.

10 El catalizador acorde con la invención contiene un metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos (Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt). En una forma preferida de operar de la presente invención, es paladio.

15 Además el catalizador acorde con la invención contiene por lo menos un promotor. Por ejemplo pueden ser otros metales de los grupos VIII, IB y IIB del sistema periódico de elementos (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg). En una forma preferida de operar, los catalizadores acordes con la invención contienen, aparte de los metales del grupo VIII del sistema periódico de elementos, aún por lo menos un metal del grupo IB del sistema periódico de elementos. Para esto es particularmente preferida la plata.

En una forma particularmente preferida de operar, el catalizador acorde con la invención contiene paladio y plata.

20 El catalizador acorde con la invención puede exhibir cualquier forma, por ejemplo cuerdas, cuerdas huecas, tabletas, anillos, partículas esféricas o bolas. Se prefiere cuando el catalizador acorde con la invención tiene forma de cuerda.

25 Los metales pueden estar presentes en forma metálica pura, pero también en forma de compuestos, por ejemplo en forma de óxidos metálicos. Bajo las condiciones de operación de un método de hidrogenación ellos están presentes en general en forma de metales. La transformación de cualquier óxido de metal puede ocurrir de manera conocida antes del empleo del catalizador en un método de hidrogenación en o por fuera de un reactor de hidrogenación, por ejemplo mediante reducción previa y, en caso de ser necesario o ventajoso para manipulaciones con el catalizador previamente reducido, subsiguiente pasivado superficial.

30 El contenido del metal o metales del grupo VIII del sistema periódico de elementos en el catalizador, en particular paladio, es preferiblemente por lo menos 0,01 % en peso, particularmente preferido por lo menos 0,1 % en peso, en particular por lo menos 0,15 % en peso. Preferiblemente este contenido está en como máximo 5 % en peso, particularmente preferido como máximo 1 % en peso, en particular como máximo 0,6 % en peso. Contenidos más bajos y más elevados son concretamente posibles, pero en el caso normal son económicamente insatisfactorios respecto a la actividad más baja o a costos más elevados de materia prima. En una forma particularmente preferida de operar se emplea sólo un metal hidrogenado, en particular paladio.

40 La relación de cantidades del metal hidrogenado del grupo VIII del sistema periódico de elementos y aditivos o sustancias de dotación es un parámetro que debe ser optimizado en casos individuales. Preferiblemente la relación de átomos del metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos, particularmente preferido paladio, a átomos del promotor, particularmente preferido plata, es preferiblemente 0,1 - 10, particularmente preferido 2 - 7, en particular 2,5 - 6.

45 El soporte oxídico del catalizador de hidrogenación acorde con la invención es preferiblemente óxido de aluminio, particularmente preferido en una mezcla de  $\theta$ -,  $\alpha$ - y  $\delta$ -óxido de aluminio. El soporte puede contener, además de contaminantes inevitables, en cierta extensión también otros aditivos. Por ejemplo pueden estar presentes otros óxidos inorgánicos como óxidos de metales de los grupos IIA, IIIB, IVB, IIIA y IVA del sistema periódico de elementos, en particular óxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de sodio y óxido de potasio. El contenido máximo de tales óxidos diferentes de óxido de aluminio en el soporte depende de los óxidos verdaderamente presentes, pero debe determinarse en el caso individual mediante el diagrama de difracción de rayos X del catalizador de hidrogenación, puesto que una modificación en la estructura va acompañada con un cambio significativo en el diagrama de difracción de rayos X. En general, el contenido de tales óxidos diferentes de óxido de aluminio está por debajo de 50 % en peso, preferiblemente por debajo de 30 % en peso, particularmente preferido por debajo de 10 % en peso. El grado de pureza del óxido de aluminio es preferiblemente mayor a 99%.

55 Para la producción del soporte se peptiza una materia prima adecuada que contiene aluminio, preferiblemente bohemita, con un agente peptizante, como agua, ácido diluido o base diluida. Como ácido se emplea por ejemplo ácido mineral como tal vez ácido nítrico, o un ácido orgánico como tal vez ácido fórmico. Como base se emplean preferiblemente una base inorgánica como tal vez amoníaco. El ácido o base es disuelto generalmente en agua. Preferiblemente se emplea como agente peptizante agua o ácido nítrico acuoso diluido. La concentración de la fracción no acuosa en el agente peptizante es en general 0 - 10 % en peso, preferiblemente 0 - 7 % en peso, particularmente preferido 0 - 5 % en peso. A continuación de la peptización se conforma el soporte, se seca y se calcina.

65

La bohemita ( $\gamma$ -AlO(OH)) es un producto ampliamente comercial, pero puede ser producida también de manera conocida inmediatamente antes de la verdadera producción del soporte mediante precipitación de una solución de una sal de aluminio, por ejemplo nitrato de aluminio, con una base, separando, lavando, secando y calcinando la materia sólida precipitada. De modo ventajoso se emplea la bohemita en la forma de un polvo. En polvo de bohemita adecuado común en el comercio es por ejemplo Versal® 250, el cual es obtenible de UOP. La bohemita es tratada con el agente peptizante, en lo cual se humedece el agente peptizante y se mezcla intensamente, por ejemplo en un equipo de amasado, mezclador o un molino de muelas. Se continúa la peptización hasta que la masa puede ser bien conformada. A continuación se conforma la masa por medio de métodos comunes hasta los cuerpos moldeados deseados de soporte, por ejemplo mediante compresión en cuerdas, extrusión, tableado o aglomeración. Para la conformación es adecuado todo método conocido. En caso de ser necesario o ventajoso pueden emplearse aditivos comunes. Son ejemplos de tales aditivos las sustancias auxiliares para extrusión o tableado, como poliglicoles o grafito.

Además es posible mezclar la masa cruda de soporte antes del conformado con adiciones, las cuales influyen de la manera conocida como materiales de autopirogenación en la estructura de poros del soporte después de la calcinación, por ejemplo polímeros, materiales fibrosos, materiales naturales de autopirogenación, como harina de cáscara de nuez u otros aditivos comunes. Se prefiere el empleo de bohemita en una distribución de tamaño de grano y adición de materiales de autopirogenación, lo cual conduce a una distribución de radio de poro del soporte listo en la cual 50 - 90 % en volumen del volumen total de poros está presente en forma de poros con un diámetro promedio en el rango de 0,01 - 0,1  $\mu\text{m}$  y 10 - 50 % en volumen del volumen total de poros está presente en forma de poros con un diámetro en el rango de 0,1 - 1  $\mu\text{m}$ . Las medidas necesarias para esto son por sí conocidas por los expertos.

Luego del conformado, los cuerpos moldeados son secados de la forma conocida, en general a una temperatura por encima de 60°C, preferiblemente por encima de 80 °C, particularmente preferido por encima de 100°C, en particular a una temperatura en el rango de 120 - 300 °C. Se continúa el secado hasta que el agua presente en el cuerpo moldeado ha abandonado de modo esencialmente completo el cuerpo moldeado, lo cual pasa en general después de algunas horas. La duración común del secado está en el rango de 1 a 30 horas y depende de la temperatura ajustada de secado, donde una temperatura más alta acorta el tiempo de secado. El secado puede ser acelerado adicionalmente mediante la aplicación de una presión reducida.

Luego de secado, el cuerpo moldeado es transformado mediante calcinación en el soporte listo. La temperatura de calcinación esta en general en el rango de 900 - 1150 °C, preferiblemente en el rango de 1000 - 1120 °C, particularmente preferido en el rango de 1050 - 1100 °C. La duración de la calcinación está en general entre 0,5 y 5 horas, preferiblemente entre 1 y 4 horas, particularmente preferido entre 1,5 y 3 horas. La calcinación ocurre en un horno común, por ejemplo en un horno rotatorio, en un horno de túnel, en una banda de calcinación o en un horno de cámara. La calcinación puede ser seguida directamente por el secado, sin enfriamiento intermedio del cuerpo moldeado.

Los catalizadores acordes con la invención así obtenidos exhiben una superficie específica (BET, Brunauer - Emmet - Teller, determinado según DIN 66131 mediante adsorción de nitrógeno a 77 K) de 20 - 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente 50 - 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular 60 - 90  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie puede ser modificada mediante métodos conocidos, en particular empleo de materiales de partida finamente divididos o gruesos, la duración de la calcinación y la temperatura de la calcinación. Como la superficie BET, puede variarse también el volumen de poro de la manera conocida, en general está en un rango de 0,3 - 1,0  $\text{ml/g}$ , preferiblemente en un rango de 0,4 - 0,9  $\text{ml/g}$ , particularmente preferido 0,5 - 0,8  $\text{ml/g}$ , determinado por medio de medición de porosidad con mercurio.

Después de la calcinación, se deposita sobre el soporte así producido la masa activa y dado el caso otros aditivos.

El soporte del catalizador acorde con la invención es caracterizado preferiblemente mediante el siguiente diagrama de difracción de rayos X:

	Distancia del plano atómico Angstrom [Å]	Ángulo 2-teta [°]	Intensidad [%]
55	d = 4,552	19,483	5 - 15
	d = 2,857	31,278	35 - 50
	d = 2,730	32,775	65 - 80
	d = 2,449	36,671	45 - 55
60	d = 2,317	38,842	35 - 45
	d = 2,260	39,861	35 - 45
	d = 2,022	44,790	45 - 65
	d = 1,910	47,570	30 - 40
	d = 1,798	50,720	10 - 25
65	d = 1,543	59,915	25 - 35

d = 1,511	61,307	0 - 35
d = 1,489	62,289	20 - 30
d = 1,455	63,926	25 - 35
d = 1,387	67,446	100

5 Este diagrama de difracción de rayos X es determinado como se describe en la EP 0 992 284 A2 en la página 9, filas 6 a 9.

10 Los diagramas de difracción de rayos X son característicos para la estructura específica del material investigado. La estructura del catalizador acorde con la invención es definida suficientemente mediante la aparición de los reflejos arriba mencionados. Adicionalmente a los reflejos característicos arriba indicados, en el diagrama de difracción de rayos X pueden aparecer uno o varios reflejos de cualquier intensidad para las distancias de planos atómicos 3,48; 2,55; 2,38; 2,09; 1,78; 1,74; 1,62; 1,60; 1,57; 1,42; 1,40 y/o 1,37 todos en la unidad [Å].

15 Además, en los diagramas de difracción de rayos X del catalizador acorde con la invención pueden presentarse aún cualesquier otros reflejos.

20 Sobre el así obtenido soporte del catalizador acorde con la invención pueden depositarse la masa activa y dado el caso otros aditivos.

Los metales, aditivos y/o sustancias de dotación que van a ser depositados sobre el soporte, pueden ser aplicados con todo método conocido sobre el soporte, por ejemplo mediante revestimiento desde la fase gaseosa (deposición química o física en vapor) o impregnado del material de soporte en una solución que contiene las sustancias y/o compuestos que van a ser depositados.

25 El método preferido es el impregnado con una solución de las sustancias y/o compuestos que van a ser depositados, que en el curso de otra producción del catalizador se transforman en las sustancias que van a ser depositadas. Las sustancias que van a ser depositadas pueden ser depositadas individualmente y/o en cantidades parciales en varias etapas del método o conjuntamente completamente en una etapa del método. Se prefiere la deposición conjunta en una etapa de impregnado. A continuación del impregnado o después de las etapas individuales de impregnado se seca el catalizador soportado y mediante calcinación así como dado el caso otros métodos conocidos de post-tratamiento, por ejemplo activación de la intensidad del ángulo del plano de distancia atómico y subsiguiente pasivado superficial, se transforma hasta dar el catalizador listo para uso.

35 El método de impregnado para la deposición de los componentes activos, aditivos y/o sustancias de dotación sobre un soporte son conocidos. En general se impregna el soporte con una solución de sales de los componentes que van a ser depositados, donde el volumen de solución es medido de modo que la solución es absorbida prácticamente en su totalidad por el volumen de poros del soporte (método de "humedad incipiente"). La concentración de las sales en la solución es medida de modo que después del impregnado y transformación del catalizador soportado para dar el catalizador listo, los componentes que van a ser depositados permanecen en la concentración deseada sobre el catalizador. Las sales son elegidas de modo que ellas no dejan ningún residuo interferente para la producción del catalizador o su posterior empleo. Mayormente se emplean nitratos o sales de amonio.

45 Para la producción del catalizador acorde con la invención, básicamente son adecuados todos los métodos de impregnado conocidos por los expertos.

50 Sin embargo la producción del catalizador acorde con la invención ocurre preferiblemente bajo impregnado del soporte en una etapa según el método de humedad incipiente, con una solución en ácido nítrico del nitrato de los metales que van a ser depositados.

En una forma de operar particularmente preferida, se emplea una solución de impregnado que contiene paralelamente nitrato y nitrito de paladio.

55 Además, en la solución de impregnado está presente aún el metal del grupo IB del sistema periódico de elementos, preferiblemente nitrato de plata.

60 En general el valor de pH de la solución de impregnado es como máximo 5, preferiblemente como máximo 2, particularmente preferido como máximo 1, en particular, 0,5. El límite inferior del valor de pH está en general en 0,2, preferiblemente en 0,3, particularmente preferido en 0,5. Un rango de pH particularmente preferido esta en 0,3 a 0,5.

65 Después del impregnado se seca del modo común el soporte impregnado, en general a una temperatura superior a 60°C, preferiblemente por encima de 80 °C, particularmente preferido por encima de 100°C, en particular a una temperatura en el rango de 120 - 300 °C. En ello se continúa el secado hasta que el agua presente en el catalizador impregnado ha dejado éste de modo esencialmente completo, lo cual pasa en general después de algunas horas.

Los tiempos comunes de secado están en el rango de 1 - 30 horas y dependen de la temperatura ajustada de secado, donde una elevada temperatura de secado acorta el tiempo de secado. El secado puede ser acelerado mediante aplicación de una presión reducida.

5 En una forma particularmente preferida de operar del método acorde con la invención, el secado del catalizador impregnado ocurre bajo simultáneo movimiento del material de soporte impregnado, por ejemplo en un horno de tubo rotatorio.

10 En una forma particular de operar de la presente invención se conduce la corriente de aire empleada para el secado en contracorriente a través del tubo rotatorio.

15 A continuación del secado se produce el catalizador de la manera común mediante calcinación. Esencialmente ésta calcinación sirve para la transformación de las sales impregnadas en los componentes que van a ser depositados o precursores de tales componentes y se diferencia en este sentido de la calcinación previamente descrita, que sirve para la producción del material de soporte y la estructura del soporte. En el caso del impregnado de nitratos metálicos, mediante ésta calcinación se descomponen esencialmente los nitratos en los metales y/u óxidos metálicos, que permanecen el catalizador y en gases nitrosos, que escapan.

20 La temperatura de calcinación está en general en 200 - 900 °C, preferiblemente 280 - 800 °C, particularmente preferido 300 - 700 °C. La duración de la calcinación está en general entre 0,5 y 20 horas, preferiblemente entre 0,5 y 10 horas, particularmente preferido entre 0,5 y 5 horas. La calcinación ocurre en un horno común, por ejemplo en un horno rotatorio, en un calcinador en banda o en un horno de cámara. La calcinación puede seguir directamente al secado, sin enfriamiento intermedio del catalizador soportado y seco.

25 En una forma particularmente preferida del método acorde con la invención, el secado y la calcinación del catalizador ocurren de modo combinado en un horno rotatorio de tubos.

30 En principio, después de la calcinación el catalizador está listo para el uso. En caso de ser necesario o desearse, el es activado antes de la introducción en el reactor de hidrogenación del modo conocido, mediante reducción previa y dado el caso también nuevamente pasivado superficialmente.

35 Sin embargo, por regla general la producción del catalizador de hidrogenación ocurre mayormente primero en el mismo reactor de hidrogenación. Esto ocurre según uno de los modos conocidos por los expertos, primero mediante una transformación en inerte que ocurre con nitrógeno u otro gas inerte. La reducción es ejecutada con gas que contiene hidrógeno como fase gaseosa o bajo circuito inerte. La temperatura a la cual es realizada esta reducción previa es en general de 5 - 200 °C, preferiblemente 20 - 150 °C.

40 También es posible una regeneración del catalizador acorde con la invención por fuera o por dentro del reactor de hidrogenación a temperaturas de 15 a 500°C.

45 [0065] la hidrogenación de la salida del equipo para craqueo por vapor en el catalizador previamente descrito ocurre preferiblemente a una presión de  $6 \times 10^5$  a  $51 \times 10^5$  Pa (5 a 50 barg). La temperatura de acceso es preferiblemente de 20 a 100°C, donde la elevación de temperatura es preferiblemente 10 a 60 °C. La carga de alimentación Frisch (*weight hourly space velocity*) es preferiblemente de 0,5 a 15 kg/lh. La relación de corriente en circulación a alimentación Frisch es preferiblemente de 2 a 20 y la velocidad en vacío es preferiblemente de 20 a 400 m/h. La relación de hidrógeno a butadieno es preferiblemente de 1 a 1,5.

50 Mediante esta hidrogenación se obtiene preferiblemente una mezcla de olefinas C<sub>4</sub> con un contenido de 1,3-butadieno de 100 a 500 ppm, preferiblemente 110 a 400 ppm, particularmente preferido 120 a 300 ppm, y un contenido de dienos acumulados como propadieno, 1,2-butadieno, 1,2-pentadieno o 2,3-pentadieno inferior a 10 ppm, preferiblemente de 1 a 10 ppm, particularmente preferido de 2 a 10 ppm.

55 El contenido de 1-buteno en la corriente hidrogenada C<sub>4</sub> es preferiblemente de 30 %, particularmente preferido de 40 %, en particular de 50 % (después de la eliminación de isobuteno, isobuteno residual: preferiblemente 0,5 a 4 %, particularmente preferido 1 a 3 %), mientras que la relación de 1-buteno a 2-buteno es preferiblemente de 1,2 a 2,0, particularmente preferido de 1,3 a 1,6.

60 En una forma particularmente preferida de operar se ejecuta el método acorde con la invención en varias etapas, particularmente preferido en tres etapas.

En esta forma de operar, la primera etapa de hidrogenación tiene lugar en el catalizador acorde con la invención previamente descrito, de modo que la corriente del equipo para craqueo por vapor que va a ser hidrogenada, la cual puede contener también hidrógeno en el marco de su solubilidad, reacciona como fase esencialmente líquida con una fase esencialmente gaseosa de contiene hidrógeno. De modo alternativo, la hidrogenación puede ocurrir

también esencialmente sólo en una fase líquida, de modo que el hidrógeno esté presente disuelto completamente en la fase líquida.

5 En ello, la temperatura de entrada es preferiblemente de 20 a 100°C, particularmente preferido de 30 a 90 °C, en particular de 30 a 80 °C. La hidrogenación ocurre bajo una elevación de temperatura de preferiblemente 10 a 60 °C, particularmente preferido 20 a 50 °C, en particular 25 a 45 °C.

10 La presión durante la primera hidrogenación es preferiblemente de  $6 \times 10^5$  a  $51 \times 10^5$  Pa (5 a 50 barg), particularmente preferido  $6 \times 10^5$  a  $31 \times 10^5$  Pa (5 a 30 barg), en particular  $11 \times 10^5$  a  $31 \times 10^5$  Pa (10 a 30 barg).

La carga de alimentación Frisch (*weight hourly space velocity*) en la primera etapa de hidrogenación es preferiblemente de 0,5 a 15 kg/lh, particularmente preferido 1 a 10 kg/lh, en particular 1,5 a 8 kg/lh.

15 La primera etapa de hidrogenación es ejecutada preferiblemente modo que la velocidad en vacío durante la hidrogenación es preferiblemente de 20 a 400 m/h.

20 En la primera etapa de hidrogenación, la relación de hidrógeno a butadieno es preferiblemente de 0,7 a 1,5, particularmente preferido de 0,8 a 1,2, en particular de 0,9 a 1,0, donde el contenido de butadieno en la descarga es preferiblemente de 0,05 a 10 % en peso, particularmente preferido de 2 a 6 % en peso, en particular de 3 a 5 % en peso.

La relación de corriente de circulación a alimentación Frisch es preferiblemente de 2 a 20, particularmente preferido de 2 a 15, en particular de 5 a 12.

25 En la primera etapa de hidrogenación el contenido de compuestos inertes en el hidrógeno empleado para la hidrogenación puede ser preferiblemente de 0 a 30 % en volumen, particularmente preferido de 0 a 15 % en volumen.

30 La hidrogenación de la segunda etapa del método puede ser ejecutada básicamente en cualquier catalizador adecuado.

35 El catalizador de hidrogenación para la segunda etapa de hidrogenación puede ser por ejemplo un catalizador que incluye por lo menos un elemento del grupo VIII del sistema periódico de elementos, donde uno de estos elementos es preferiblemente paladio. El contenido de este elemento en el catalizador, referido al catalizador, es preferiblemente de 0,05 a 2 % en peso, particularmente preferido de 0,1 a 0,3 % en peso.

40 El catalizador contiene preferiblemente por lo menos un promotor, donde se prefiere cuando es un elemento del grupo IB del sistema periódico de elementos, en particular plata. La cantidad de promotor es preferiblemente de 0,01 a 1 % en peso, particularmente preferido de 0,05 a 0,5 % en peso.

Se prefiere particularmente cuando en el catalizador la relación integral de átomos de paladio/plata es 0,1 a 10, particularmente preferido 0,5 a 5.

45 El catalizador incluye preferiblemente un soporte oxídico, donde se prefiere como material de soporte óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ). La superficie BET del material de soporte es preferiblemente 1 a 250  $m^2/g$ , particularmente preferido 30 a 150  $m^2/g$ , en particular 60 a 90  $m^2/g$ .

La hidrogenación en la segunda etapa del método es ejecutada preferiblemente como sigue:

50 La hidrogenación en la segunda etapa del método puede ser ejecutada con una fase mixta esencialmente líquida de olefinas  $C_4$ , la cual puede contener también hidrógeno en el marco de su solubilidad, con una fase esencialmente gaseosa que contiene hidrógeno. De modo alternativo, la hidrogenación puede ocurrir también esencialmente sólo en una fase líquida, de modo que el hidrógeno esté presente disuelto completamente en la fase líquida.

55 La presión en la segunda etapa del método es preferiblemente de  $6 \times 10^5$  a  $51 \times 10^5$  Pa (5 a 50 barg), particularmente preferido  $6 \times 10^5$  a  $31 \times 10^5$  Pa (5 a 30 barg), en particular  $11 \times 10^5$  a  $31 \times 10^5$  Pa (10 a 30 barg).

60 La temperatura de entrada en la segunda etapa de hidrogenación es preferiblemente de 20 a 100 °C, particularmente preferido de 30 a 90 °C, en particular de 40 a 90°C. En ello, se ejecuta la hidrogenación bajo una elevación de temperatura de preferiblemente 10 a 60 °C, particularmente preferido 5 a 20 °C, en particular 5 a 15°C.

La carga de alimentación Frisch (*weight hourly space velocity*) es preferiblemente de 0,5 a 15 kg/lh, particularmente preferido de 1 a 12 kg/lh, en particular 2 a 10 kg/lh.

La hidrogenación puede ser conducida en el circuito o el paso recto. La relación de corriente de circulación a alimentación Frisch es en ello preferiblemente de 0 a 20, particularmente preferido 0 a 10, en particular 0 a 7.

- 5 La velocidad en vacío en la segunda etapa de hidrogenación es preferiblemente de 20 a 400 m/h.
- La relación de hidrógeno a butadieno en la segunda etapa de hidrogenación es preferiblemente de 1 a 3, particularmente preferido 1 a 2, en particular 1 a 1,3.
- 10 Cuando el método acorde con la invención es ejecutado en por lo menos tres etapas, entonces resulta un contenido de salida en 1,3-butadieno después de la segunda etapa de hidrogenación de preferiblemente 0,005 a 0,05 % en peso, particularmente preferido 0,01 a 0,5 % en peso, en particular 0,1 a 0,2 % en peso. La suma total de dienos acumulados es entonces preferiblemente 0 a 100 ppm en peso, particularmente preferido 0 a 10 ppm en peso.
- 15 Cuando el método acorde con la invención es ejecutado en dos etapas, entonces resulta una mezcla de olefinas C<sub>4</sub> con un contenido de 1,3-butadieno de 100 a 500 ppm, preferiblemente 110 a 400 ppm, particularmente preferido 120 a 300 ppm, y el contenido de dienos acumulados, propadieno, 1,2-butadieno, 1,2-pentadieno o 2,3-pentadieno inferior a 10 ppm, es preferiblemente de 1 a 10 ppm, particularmente preferido de 2 a 10 ppm.
- 20 La ejecución de la reacción es la segunda etapa de hidrogenación ocurre - de modo análogo a la primera etapa de hidrogenación - de modos de por sí conocidos por el experto, por ejemplo por vía adiabática o con enfriamiento por evaporación.
- El contenido de compuestos inertes en el hidrógeno, que es empleado en la segunda etapa de hidrogenación, es preferiblemente de 0 a 30 % en volumen, particularmente preferido 0 a 15 % en volumen.
- 25 El contenido de 1-buteno en la mezcla hidrogenada C<sub>4</sub> es, después de la eliminación de i-buteno, preferiblemente de 30 %, particularmente preferido de 40 %, en particular de 50 %, donde la relación de 1-buteno a 2-buteno es preferiblemente de 1,2 a 2,0, particularmente preferido de 1,3 a 1,6.
- 30 Además el método acorde con la invención puede incluir otras etapas de hidrogenación o métodos para la determinación del contenido de 1,2-dienos.
- En caso de que el método acorde con la invención incluya una tercera etapa de hidrogenación (hidrogenación fina), entonces esta etapa de hidrogenación es ejecutada preferiblemente con las siguientes condiciones:
- 35 Cuando en el método acorde con la invención se ejecuta otra tercera etapa de hidrogenación, entonces ésta puede ser ejecutada con cualquier catalizador adecuado, donde también puede emplearse el catalizador empleado en la primera etapa de hidrogenación.
- 40 El catalizador de hidrogenación para esta tercera etapa opcional de hidrogenación puede ser por ejemplo un catalizador que incluye por lo menos un elemento del grupo VIII del sistema periódico de elementos, donde uno de estos elementos es preferiblemente paladio. El contenido de este elemento en el catalizador, referido al catalizador, es preferiblemente 0,05 a 2 % en peso, particularmente preferido 0,1 a 0,3 % en peso.
- 45 El catalizador contiene preferiblemente por lo menos un promotor donde se prefiere cuando es con ello un elemento del grupo IB del sistema periódico de elementos, en particular plata. La cantidad de promotor es preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, particularmente preferido 0,05 a 0,5 % en peso.
- Se prefiere particularmente cuando en el catalizador la relación integral de átomos paladio/plata es 0,1 a 10, particularmente preferido 0,5 a 5.
- 50 El catalizador incluye preferiblemente un soporte oxídico, donde como material de soporte se prefiere óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La superficie BET del material de soporte es preferiblemente 1 a 250 m<sup>2</sup>/g, particularmente preferido 30 a 150 m<sup>2</sup>/g, en particular 60 a 90 m<sup>2</sup>/g.
- 55 La hidrogenación en la tercera etapa del método puede ser ejecutada con una fase de mezcla esencialmente líquida de olefinas C<sub>4</sub>, la cual puede contener también hidrógeno en el marco de su solubilidad, con una fase en forma esencialmente gaseosa que contiene hidrógeno. De modo alternativo, la hidrogenación puede ocurrir también esencialmente en sólo una fase líquida, de modo que el hidrógeno está presente completamente disuelto en la fase líquida.
- 60 En ello, la presión es preferiblemente de 6 x 10<sup>5</sup> a 31 x 10<sup>5</sup> Pa (5 a 30 barg), particularmente preferido 11 x 10<sup>5</sup> a 31 x 10<sup>5</sup> Pa (10 a 30 barg). La temperatura de acceso en la hidrogenación de la tercera etapa del método es preferiblemente de 30 a 90 °C, particularmente preferido de 40 a 85 °C. En ello, se ajusta una elevación de temperatura de preferiblemente 0 a 20 °C, particularmente preferido 0 a 10 °C.
- 65

La carga de alimentación Frisch (*weight hourly space velocity*) es preferiblemente de 1 a 12 kg/lh, particularmente preferido 3 a 10 kg/lh.

5 La relación de hidrógeno a butadieno es preferiblemente 1 a 10, particularmente preferido 1 a 8.

El contenido de compuestos inertes en el hidrógeno empleado para la hidrogenación puede ser de 0 a 30 % en volumen, en particular 0 a 15 % en volumen.

10 El contenido de 1-buteno en la corriente hidrogenada C<sub>4</sub> es preferiblemente de 30 %, particularmente preferido de 40 %, en particular de 50 % (después de la eliminación de isobuteno, isobuteno residual: preferiblemente 0,5 a 4 %, particularmente preferido 1 a 3 %), mientras que la relación de 1-buteno a 2-buteno es preferiblemente de 1,2 a 2,0, particularmente preferido de 1,3 a 1,6.

15 La conducción de la reacción puede ser realizada por modos y tipos comunes que son conocidos por los expertos, por ejemplo por vía adiabática o con enfriamiento por evaporación.

El contenido de salida de butadieno después de esta tercera etapa de hidrogenación es preferiblemente de 0,07 a 0,05 % en peso, particularmente preferido 0,01 a 0,02 % en peso.

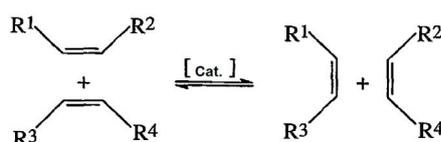
20 La suma total de dienos, que permanecen en la corriente después de la tercera etapa de hidrogenación es preferiblemente de 0 a 10 ppm en peso.

25 En una forma preferida de operar de la presente invención, es adecuado el método acorde con la invención para la producción de la corriente acorde con la invención de olefinas C<sub>4</sub> con un contenido de 1,3-butadieno de 100 a 500 ppm, preferiblemente 110 a 400 ppm, particularmente preferido 120 a 300 ppm, y un contenido de 1,2-dienos acumulados como propadieno, 1,2-butadieno, 1,2-pentadieno o 2,3-pentadieno inferior a 10 ppm, preferiblemente a 1 a 10 ppm, particularmente preferido de 2 a 10 ppm. Otro objetivo de la presente invención son las mezclas de olefina C<sub>4</sub> obtenibles mediante el anteriormente descrito método de hidrogenación selectiva.

30 Otro objetivo de la presente invención es un método para la producción de una mezcla de olefina que contiene 2-penteno y/o 3-hexeno mediante la reacción de la mezcla de olefinas C<sub>4</sub> previamente descrita, sobre un catalizador de metátesis. En ese sentido de la presente invención, bajo el concepto "mezcla de olefina que contiene 2-penteno y/o 3-hexeno" se entienden mezclas que contienen 2-penteno y/o 3-hexeno, así como 2-penteno puro y 3-hexeno puro.

35 La metátesis puede ser ejecutada por ejemplo como se describe en WO 00/39058 o DE-A-100 13 253.

40 La metátesis de olefina (dismutación) describe en su forma más simple la transalquilidación reversible de olefinas catalizada por metales mediante ruptura o nueva formación de dobles enlaces C=C- según la siguiente igualdad:



45 En el caso especial de la metátesis de olefinas acíclicas se diferencia entre la autometátesis, en la cual una olefina en la mezcla de dos olefinas de diferentes masas molares migra (por ejemplo: propeno → eteno + 2-buteno), y metátesis cruzada o co-metátesis, que describe una reacción de dos olefinas diferentes (propeno + 1-buteno → eteno + 2-penteno). Si un asociado de reacción es eteno, entonces se habla en general de una etenólisis.

50 Como catalizadores de metátesis son adecuados en principio compuestos homogéneos y heterogéneos de metales de transición, en particular los que contienen los grupos auxiliares secundarios VI a VIII del sistema periódico de elementos así como sistemas de catalizadores homogéneos y heterogéneos, en los cuales están presentes estos compuestos.

55 En el marco de la presente invención son utilizables en general todos los métodos de metátesis, que parten de corrientes C<sub>4</sub>.

60 De este modo, la DE 199 32 060 A1 describe un método para la producción de olefinas C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> mediante reacción de una corriente de salida que contiene 1-buteno, 2-buteno e isobuteno, hasta dar una mezcla de olefinas C<sub>2-6</sub>. En ello se obtienen a partir de butenos en particular propeno. Además, salen como productos hexeno y metilpenteno. En la metátesis no se dosifica eteno. Dado el caso, el eteno formado en la metátesis es recirculado al reactor.

Sin embargo en el marco de la presente invención, el método preferido de metátesis es la producción de corrientes que contienen 2-penteno y/o 3-hexeno a partir de la corriente de salida de refinado II que contiene hidrocarburos  $C_4$  olefínicos previamente descrita, tratada de acuerdo con la invención. En una primera forma de operar, este método está caracterizado porque

- 5 a) se lleva a cabo una reacción de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis el cual contiene por lo menos un compuesto de un metal de los grupos secundarios VIb, VIIb o VIII del sistema periódico de elementos, en el marco de la cual los butenos presentes en la corriente de salida son transformados con eteno en una mezcla que contiene eteno, propeno, butenos, 2-penteno, 3-hexeno y butanos, donde pueden emplearse, referido a los butenos hasta 0,6 equivalentes molares de eteno,
- 10 b) la corriente de salida así obtenida es separada primero que todo por medio de destilación en dado el caso una fracción A de fácil ebullición que contiene olefinas  $C_2-C_3$  así como en una fracción de difícil ebullición que contiene olefinas  $C_4-C_6$  y butanos,
- 15 c) la fracción A de fácil ebullición obtenida de b) es a continuación dado el caso separada mediante destilación en una fracción que contiene eteno y una fracción que contiene propeno, donde la fracción que contiene eteno es recirculada a la etapa a) del método y la fracción que contiene propeno es retirada como producto,
- 20 d) la fracción de difícil ebullición obtenida de b) es separada a continuación por medio de destilación en una fracción B de fácil ebullición que contiene butenos y butanos, una fracción C de ebullición media que contiene 2-penteno y en una fracción D de difícil ebullición que contiene 3-hexeno,
- e) donde las fracciones B y dado el caso C son recirculadas completamente o parcialmente a la etapa a) del método y la fracción D y dado el caso C son retiradas como productos.

En una segunda forma de operar se proveen las siguientes etapas del método:

- 25 a) en presencia de un catalizador de metátesis que contiene por lo menos un compuesto de un metal de los grupos secundarios VIb, VIIb o VIII del sistema periódico de elementos, se lleva a cabo una reacción de metátesis, en el marco de la cual los butenos presentes en la corriente de salida son transformados con eteno hasta una mezcla que contiene eteno, propeno, butenos, 2-pentano, 3-hexeno y butanos, donde pueden emplearse, referido a los butenos hasta 0,6 equivalentes molares de eteno,
- 30 b) se separa mediante destilación la corriente de salida así obtenida en una fracción de fácil ebullición  $C_2$ , la cual es eliminada en la cabeza de una columna de destilación, una fracción de fácil ebullición  $C_3$ , la cual a continuación así mismo es eliminada en la cabeza de la columna de destilación, para obtener una fracción de difícil ebullición que contiene olefinas  $C_4-C_6$  y butanos;
- 35 c) se recircula la fracción de fácil ebullición  $C_2$  obtenida en la etapa del método (2) a la etapa del método (1) y se retira como producto la fracción de fácil ebullición  $C_3$ ;
- d) a continuación la fracción de difícil ebullición obtenida en b) mediante destilación es separada en una fracción de fácil ebullición B que contiene butenos y butanos, una fracción C de ebullición media que contiene 2-penteno y en una fracción D de difícil ebullición que contiene 3-hexeno,
- 40 e) donde las fracciones B y dado el caso C son recirculadas completa o parcialmente a la etapa a) del método y la fracción D y dado el caso C son retiradas como producto.

Con ello, en la segunda forma de operar se prevé, a diferencia de la primera forma de operar, que en lugar de las etapas b) y c) del método, de la corriente de salida obtenida en la etapa a) del método se separa primero en la cabeza de una columna de destilación una fracción  $C_2$  (fracción A1 de fácil ebullición) y a continuación se separa en la cabeza de la columna de destilación una fracción  $C_3$  (fracción A2 de fácil ebullición) para obtener una fracción de difícil ebullición que contiene olefinas  $C_4-C_6$  y butanos, la cual es entonces procesada nuevamente en la etapa d) del método.

Las corrientes y fracciones individuales pueden contener los compuestos mencionados o consistir en ellos. En el caso en que ellos consistan en las corrientes o compuestos, la presencia de pequeñas cantidades de otros hidrocarburos no es eliminada.

En ello en una reacción de metátesis, en la ejecución de la reacción en una etapa, la fracción acorde con la invención consistente en olefinas  $C_4$ , preferiblemente n-butenos y butanos reacciona dado el caso con cantidades variables de eteno sobre un catalizador de metátesis homogéneo o preferiblemente heterogéneo hasta dar una mezcla de productos de butanos (inertes), 1-buteno, 2-buteno que no reaccionaron así como los productos de metátesis eteno, propeno, 2-penteno y 3-hexeno. Los productos deseados 2-penteno y/o 3-hexeno son retirados y los productos remanentes y compuestos que no reaccionaron son recirculados total o parcialmente a la metátesis. Preferiblemente ellos son recirculados tan completamente como sea posible, donde se retiran sólo pequeñas cantidades, para evitar una acumulación. Idealmente, no ocurre ninguna acumulación y todos los compuestos excepto el 3-hexeno son recirculados a la metátesis.

De acuerdo con la invención se emplean, referido a los butenos en la corriente de alimentación  $C_4$  acorde con la invención, hasta 0,6, preferiblemente a 0,5 equivalentes molares de eteno. Con ello se emplean en comparación con el estado de la técnica, sólo pequeñas cantidades de eteno.

65

Quando se obvia la adición de eteno adicional, en el método se forma solo un máximo de hasta aproximadamente 1,5 % de eteno, referido a los productos de reacción, el cual es recirculado, ver DE 199 32 060 A1. Pueden emplearse también cantidades mayores de eteno acorde con la invención, donde las cantidades empleadas son esencialmente inferiores comparadas con las de los métodos conocidos para la producción de propeno.

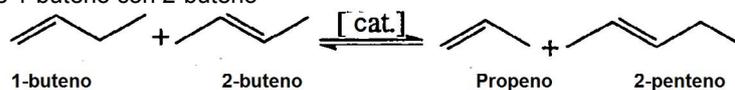
5 Además, de acuerdo con la invención se recirculan cantidades máximas posibles de productos C<sub>4</sub> y dado el caso productos C<sub>5</sub> presentes en la descarga del reactor. Eso se refiere en particular a la recirculación de 1-buteno y 2-buteno que no reaccionaron así como dado el caso 2-penteno formado.

10 En tanto en la corriente de alimentación C<sub>4</sub> aún estén presentes pequeñas cantidades de isobuteno, pueden formarse también pequeñas cantidades de hidrocarburos ramificados.

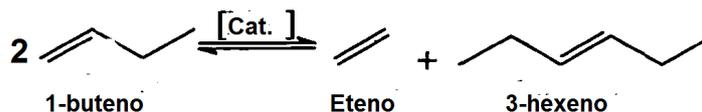
15 Las cantidades posiblemente formadas de hidrocarburos C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> ramificados adicionalmente en la descarga de metátesis, dependen del contenido de isobuteno en la alimentación C<sub>4</sub> y preferiblemente son mantenidas tan baja como sea posible (< 3 %).

Para ilustrar en detalle el método acorde con la invención en diferentes variaciones, se divide la reacción que tiene lugar en el reactor de metátesis en tres reacciones individuales importantes:

20 1. Metátesis cruzada de 1-buteno con 2-buteno

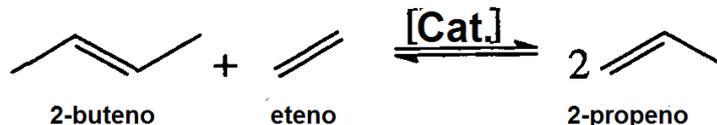


2. Autometátesis de 1-buteno



25

3. Dado el caso etenólisis de 2-buteno



30

Dependiendo de las respectivas necesidades sobre los productos objetivo propeno y 3-hexeno (en el marco de la presente invención, la denominación 3-hexeno incluye entre otros, dado el caso isómeros formados) o bien 2-penteno, puede influirse de modo focalizado en el balance exterior de masas mediante el empleo variable de eteno y mediante el desplazamiento del equilibrio por recirculación de determinadas corrientes parciales. De este modo por ejemplo se eleva el rendimiento en 3-hexeno suprimiendo la metátesis cruzada de 1-buteno con 2-buteno por recirculación de 2-penteno en la etapa de metátesis, de modo que aquí no se consuma o se consuma de modo tan bajo como sea posible 1-buteno. En la autometátesis que transcurre entonces preferiblemente de 1-buteno para dar 3-hexeno se forma adicionalmente eteno, el cual reacciona en una reacción subsiguiente con 2-buteno hasta dar el producto valioso propeno.

40

El contenido de buteno de la fracción C<sub>4</sub> empleada de acuerdo con la invención en el método es de 1 a 100 % en peso, preferiblemente 60 a 90 % en peso. El contenido de buteno se refiere en ello a 1-buteno, 2-buteno e isobuteno.

45 La mezcla de olefinas C<sub>4</sub> descrita previamente empleada de acuerdo con la invención, puede entonces dado el caso antes de la reacción de metátesis ser tratada en un tratamiento correspondiente, sobre lechos protectores de adsorción, preferiblemente sobre óxidos de aluminio o tamices moleculares, para liberarlos de impurezas interferentes.

50 La fracción de fácil ebullición A obtenida dado el caso de la etapa b), que contiene olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, es separada mediante destilación en una fracción que contiene eteno y una fracción que contiene propeno. La fracción que contiene eteno es entonces recirculada a la etapa a) del método, es decir la metátesis, y la fracción que contiene propeno es retirada como producto.

55 En la etapa d) puede realizarse la separación en fracción B de fácil ebullición, fracción C de ebullición intermedia y fracción D de difícil ebullición, por ejemplo en una columna mural de separación. Con esto, se obtiene la fracción de

fácil ebullición B en la cabeza, la fracción C de ebullición intermedia en una descarga media y la fracción D de difícil ebullición como fondo.

5 Para poder manipular mejor las grandes cantidades de productos que surgen de manera diferencial en el método controlado de modo flexible, sin embargo es ventajoso ejecutar una separación en dos etapas de las fracciones de difícil ebullición obtenidas a partir de b). Preferiblemente se separa primero mediante destilación la fracción de difícil ebullición obtenida de b) en una fracción B de fácil ebullición que contiene butenos y butanos y una fracción de alto punto de ebullición que contiene 2-penteno y 3-hexeno. La fracción de alto punto de ebullición es entonces separada mediante destilación en las fracciones C y D.

10 En ello, la reacción de metátesis es ejecutada preferiblemente en presencia de catalizadores de metátesis heterogéneos, que no son activos en la isomerización o lo son sólo en baja medida, que son elegidos de entre la categoría de los compuestos de metales de transición aplicados sobre soportes inorgánicos, de metales de los grupos VIb, VIIb o VIII del sistema periódico de elementos.

15 Preferiblemente se emplean como catalizadores de metátesis óxido de renio sobre un soporte, preferiblemente sobre  $\gamma$ -óxido de aluminio o sobre soportes mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

20 En particular se emplea como catalizador  $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un contenido de óxido de renio de 1 a 20 % en peso, preferiblemente 3 a 15 % en peso, particularmente preferido 6 a 12 % en peso.

25 En la forma de operar en líquido, la metátesis es ejecutada preferiblemente a una temperatura de 0 a 150°C, particularmente preferido 20 a 80°C así como una presión de  $2 \times 10^5$  a  $200 \times 10^5$  Pa (2 a 200 bar), particularmente preferido  $5 \times 10^5$  a  $30 \times 10^5$  Pa (5 a 30 bar).

30 Cuando la metátesis es ejecutada en fase gaseosa, la temperatura asciende preferiblemente a 20 a 300°C, particularmente preferido 50 a 200°C. La presión es en este caso de preferiblemente  $1 \times 10^5$  a  $20 \times 10^5$  Pa (1 a 20 bar), particularmente preferido  $1 \times 10^5$  a  $5 \times 10^5$  Pa (1 a 5 bar).

35 Otro objetivo de la presente invención es la producción de olefinas  $\text{C}_5/\text{C}_6$  empleando las etapas parciales (1) a (4):  
 (1) separación de butadieno y compuestos acetilénicos mediante dado el caso extracción de butadieno con un solvente selectivo al butadieno y subsiguiente hidrogenación selectiva acorde con la invención de los otros butadienos e impurezas acetilénicas presentes para obtener una descarga de reacción, que contiene n-butenos e isobuteno y esencialmente no contiene butadienos y compuestos acetilénicos,  
 (2) separación de isobuteno mediante reacción de la descarga de reacción obtenida en la etapa precedente con un alcohol en presencia de un catalizador ácido hasta dar un éter, separación del éter y el alcohol, la cual puede ocurrir simultáneamente o después de la eterificación, para obtener una descarga de reacción que contiene n-butenos y dado el caso impurezas oxigenadas, donde los éteres formados pueden ser descargados o ser escindidos de nuevo para la obtención de isobuteno puro y a la etapa de eterificación puede seguir una etapa de destilación para la purificación de isobuteno, donde en el marco de la elaboración del éter dado el caso pueden separarse mediante destilación también hidrocarburos infiltrados  $\text{C}_3$ , i- $\text{C}_4$  así como  $\text{C}_5$ , u oligomerización o polimerización de isobuteno a partir de la descarga de reacción obtenida en la etapa precedente en presencia de un catalizador ácido, cuya fuerza ácida es adecuada para la separación selectiva de isobuteno como oligo- o poliisobuteno, para obtener una corriente que exhibe un residual de 0 a 15 % de isobuteno,  
 (3) separación de las impurezas oxigenadas de la descarga de la etapa precedente, sobre materiales adsorbentes correspondientes elegidos,  
 (4) reacción de metátesis de la corriente II de refinado así obtenida, como se describió.

50 La hidrogenación selectiva ocurre en ello como se describió anteriormente.

La ejecución exacta de la etapa de metátesis ocurre preferiblemente como sigue:

55 La corriente II de refinado obtenida después de la eterificación/polimerización (o bien destilación) es purificada preferiblemente en por lo menos un lecho protector (lecho de guardia), que consiste en óxidos de aluminio, geles de sílice, silicato de aluminio con elevada actividad superficial o tamices moleculares. Con esto el lecho protector sirve para secar la corriente  $\text{C}_4$  así como para la eliminación de sustancias que pueden actuar como venenos del catalizador en la subsiguiente etapa de metátesis. Los materiales adsorbentes preferidos son Selexsorb CD y CDO así como tamices moleculares de 3Å y NaX (13X). La purificación ocurre en torres de secado a temperaturas y presiones que son elegidas de modo que todos los componentes están presentes en la fase líquida. Dado el caso se emplea la etapa de purificación para el calentamiento previo de alimentación para la subsiguiente etapa de metátesis.

60 La corriente de refinado II remanente es aproximadamente libre de agua, oxigenados, cloruros orgánicos y compuestos de azufre. La forma de operar es aplicable en general para corrientes de salida  $\text{C}_4$ .

65

En la ejecución de la etapa del método de eterificación con metanol para la producción de MTBE puede ser necesario, debido a la formación de dimetiléter como producto secundario, combinar o bien conectar consecutivamente varias etapas de purificación.

- 5 Como catalizadores de metátesis se prefieren los catalizadores heterogéneos de renio conocidos a partir de la literatura, como  $\text{Re}_2\text{O}_7$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o sobre soportes mixtos, como por ejemplo  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferentes contenidos de metal. El contenido de óxido de renio está, independientemente del soporte elegido, entre 1 y 20 %, preferiblemente entre 3 y 10 %.
- 10 Los catalizadores son empleados en general recientemente calcinados y no requieren otra activación adicional (por ejemplo mediante agentes de adición de grupos alquilo). Los catalizadores desactivados pueden ser regenerados varias veces mediante quemado de residuos de coque a temperaturas por encima de  $400^\circ\text{C}$  en la corriente de aire y enfriamiento bajo atmósfera de gas inerte.
- 15 Una comparación de los contactos heterogéneos entre ellos muestra que  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  es activo ya bajo condiciones muy suaves de reacción ( $T = 20$  a  $80^\circ\text{C}$ ), mientras que  $\text{MO}_3/\text{SiO}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) desarrolla actividad a temperaturas por encima de  $100$  a  $150^\circ\text{C}$  y por consiguiente puede ocurrir como reacción secundaria de isomerización de dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$ .
- 20 Además, son de mencionar:
- $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ , preparado a partir de  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}$  y  $\text{SiO}_2$  en J. Mol. Catal. 1995, 95, 75-83;
  - sistema de 3 componentes consistente en  $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{OR})_2]_n$ ,  $\text{SnEt}_4$  y  $\text{AlCl}_3$  en J. Mol. Catal. 1991, 64, 171-178 y J. Mol. Catal. 1989, 57, 207-220;
  - complejo de nitruromolibdeno (VI) a partir de precatalizadores altamente activos en J. Organomet. Chem. 1982, 229, C19-C23;
- 25
- catalizadores heterogéneos de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  soportados en J. Chem. Soc., Faraday Trans. / 1982, 78, 2583-2592;
  - catalizadores de Mo soportados en J. Chem. Soc., Faraday Trans. / 1981, 77, 1763-1777;
  - precursores de catalizadores de wolframio activo en J. Am. Chem. Soc. 1980, 102(21), 6572-6574;
  - acetónitril(pentacarbonil)wolframio en J. Catal. 1975, 38, 482-484;
- 30
- tricloro(nitrosil)molibdeno (II) como precursor de catalizador en Z. Chem. 1974, 14, 284-285;
  - $\text{W}(\text{CO})_5\text{PPH}_3\text{EtAlCl}_2$  en J. Catal. 1974, 34, 196-202;
  - $\text{WCl}_6/n\text{-BuLi}$  en J. Catal. 1973, 28, 300-303;
  - $\text{WCl}_6/n\text{-BuLi}$  en J. Catal. 1972, 26, 455-458;
- 35 FR 2 726 563:  $\text{O}_3\text{ReO}[\text{Al}(\text{OR})(\text{L})_x\text{O}]_n\text{ReO}_3$  con R = hidrocarburos  $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ ,  $n = 1\text{-}10$ ,  $x = 0$  o  $1$  y L = solvente, EP-A-191 0 675, EP-A-129 0 474, BE 899897: sistemas de catalizadores de wolframio, 2 radicales sustituidos de fenolato y 4 otros ligandos, entre otros un grupo halógeno, alquilo o bien carbeno.  
FR 2 499 083: sistema de catalizador de un oxo-complejo de metales de transición de wolframio, molibdeno o renio con un ácido Lewis.
- 40 US 4,060,468: sistema de catalizador de una sal de wolframio de un compuesto aromático que contiene oxígeno, por ejemplo 2,6-diclorofenol y opcionalmente oxígeno molecular.  
BE 776,564: sistema de catalizador de una sal de metal de transición de un compuesto organometálico y una amina. Para el mejoramiento de la duración del ciclo de los catalizadores empleados, sobre todo de los catalizadores soportados, se aconseja el empleo de una purificación de la alimentación sobre lechos de adsorción (lechos de
- 45 guardia). Con esto, el lecho protector sirve para el secado de la corriente  $\text{C}_4$  así como para la eliminación de sustancias que pueden actuar como venenos del catalizador en la subsiguiente etapa de metátesis. Los materiales adsorbentes preferidos son Selexsorb CD y CDO así como tamices moleculares de  $3\text{\AA}$  y NaX (13X). La purificación ocurre en torres de secado a temperaturas y presiones que son elegidas preferiblemente modo que la totalidad de los componentes están presentes en la fase líquida. Dado el caso, se emplea la etapa de purificación para el calentamiento previo de la alimentación para la subsiguiente etapa de metátesis. Puede ser ventajoso combinar
- 50 varias etapas de purificación una con otra o bien conectarlas de modo consecutivo.

La presión y la temperatura en la etapa de metátesis son elegidas de modo que la totalidad de los asociados de reacción están presentes en la fase líquida (comúnmente =  $0$  a  $150^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $20$  a  $80^\circ\text{C}$ ;  $p = 2 \times 10^5$  a  $200 \times 10^5$  Pa ( $2$  a  $200$  bar)). De modo alternativo, puede ser ventajoso también, en particular para corrientes de alimentación con elevado contenido de isobuteno, ejecutar la transformación en la fase gaseosa y/o emplear un catalizador, que tenga una baja acidez.

- 60 Por regla general, la reacción termina después de  $1$  s a  $1$  h, preferiblemente después de  $30$  s a  $30$  min. Ella puede ser ejecutada de modo continuo o discontinuo en reactores, como recipientes con gas a presión, tubos para corrientes o dispositivos de destilación reactiva, donde se prefieren tubos para corrientes.

Otro objetivo de la presente invención es el empleo de mezclas de olefinas  $\text{C}_4$  para la producción de 2-penteno y/o 3-hexeno.

Mediante los siguientes ejemplos se ilustra en detalle la presente invención.

65

**Ejemplos  
Ejecución:**

5 Se somete una corriente C<sub>4</sub> de un equipo para craqueo por vapor a una hidrogenación en tres etapas, donde en la primera etapa de hidrogenación se ejecuta una hidrogenación en el catalizador previsto acuerdo con la invención. La composición de la corriente de salida así como las composiciones que se obtienen de las respectivas etapas, se toman de la tabla 1 se cita abajo. El ejemplo aclara que mediante la hidrogenación sobre el catalizador acorde con la invención así como mediante el método acorde con la invención es posible minimizar la proporción de 1,2-dienos en la descarga del equipo para craqueo por vapor, así como maximizar el contenido de 1-buteno, aquí a 50, 70 % en peso.

10 Así mismo, en la tabla 1 se toman las respectivas condiciones del método.

15		Reactante	1ª etapa	2ª etapa	Ref. 2	3ª etapa	
	1,3-butadieno	[% en peso]	37,8	3,5	0,15	0,1992	0,0100
	1-buteno	[% en peso]	17,9	39,4	38,82	51,56	50,53
20	2-buteno-trans	[% en peso]	6,9	15,7	18,0	23,96	24,44
	2-buteno-cis	[% en peso]	4,0	8,4	9,5	12,60	12,84
	i-buteno	[% en peso]	26,7	26,7	26,7	2	2
25	i-butano	[% en peso]	1,1	1,1	1,1	1,46	1,46
	n-butano	[% en peso]	5,0	5	5,5	7,30	7,80
	Buteno	[% en peso]	0,3	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
30	Butino	[% en peso]	0,1	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
	1,2-butadieno	[ppm en peso]	1900	70	<2	<2	<2
	Propadieno	[ppm en peso]	50	<2	<2	<2	<2
35							
	<b>Suma 1,2-dienos</b>	<b>[ppm en peso]</b>	1950	70	<4		<4
	<b>1,3-butadieno</b>	<b>[ppm en peso]</b>					100
40	Buteno total -Sel.	[%]		100,0			
	1-buteno-Sel.	[%]		62,0			
	Rendimiento	[%]		90,74	95,71		94,98
45	1-B/2-B		1,64	1,64	1,41	1,41	1,36
	1-buteno obtención	[%]			98,5		98
	n-butano formación	[%]		0	0,5		0,5
50	Suma de butenos	[%]				88,11	87,80
	Catalizador			Ac. con inv.	STdT		StdT
55	Presión	(Barg) 10 <sup>5</sup> Pa		(20)21	(15) 16		(15) 16
	Temperatura de acceso	° C		50	40		45
	Alimentación Frisch ( <i>weight hourly space velocity</i> )	kg/lh		3	4,4		6
60	Cantidad de circulación / cantidad de alimentación Frisch			10	4		0
65	Ejecución de la reacción			adiabático	adiabático		adiabático
	Contenido de hidrógeno inerte	% vol		10	10		0

Ejecución de una metátesis:

Se emplean corrientes de olefina que fueron producidas según el método mencionado en la descripción, por ejemplo un corte crudo de C<sub>4</sub> es tratado mediante una hidrogenación selectiva acorde con la invención y después el isobuteno presente es eliminado mediante eterificación por medio de métodos conocidos en la literatura, hasta un contenido residual de < 3 %.

La corriente de olefinas C<sub>4</sub> con la respectiva composición indicada es conducida primero a un tamiz molecular 13X, para eliminar las sustancias oxigenadas, se comprime a la presión de reacción de 40 x 10<sup>5</sup> Pa (40 bar), se mezcla en la relación indicada con eteno fresco añadido (medición por diferencia de pesada) así como se ajusta la correspondiente corriente de reciclado C<sub>4</sub>. En ello, la corriente de reciclado C<sub>4</sub> es elegida de modo que se alcanza un rendimiento total sobre buteno de 60 %. Además, se eliminan del sistema las cantidades formadas de C<sub>4</sub>, para no permitir ninguna acumulación de los butanos (denominada purga de C<sub>4</sub>). La corriente de reciclado C<sub>5</sub> separada en las 3 columnas es retornada completamente al reactor, para suprimir la metátesis cruzada entre 1-buteno y 2-buteno. Se provoca la metátesis en la mezcla de reacción en un reactor de tubos de 500 ml por medio de un catalizador de Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> al 10% producido según datos de la literatura (sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En cada caso se indica la temperatura de reacción.

La descarga es separada por medio de tres columnas en una corriente C<sub>2/3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> así como C<sub>6</sub>, se analizan las corrientes individuales por medio de cromatografía de gases.

Los balances fueron construidos en cada caso para 24 h a temperatura de reacción constante.

**Ejemplo 1 (ejemplo de comparación no acorde con la invención)**

Empleo de un refinado II, 93 ppm de 1,3-butadieno y 25 ppm de propadieno

Ajustes de las instalaciones:

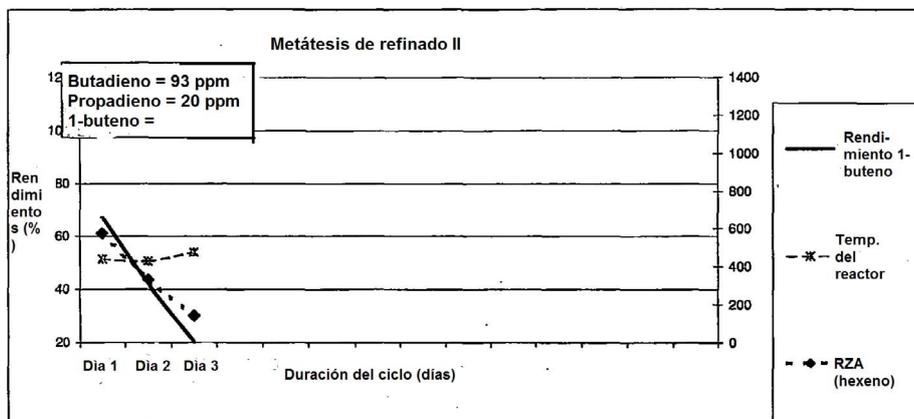
30	Carga de catalizador (corriente total por reactor):	5,0 kg/kg cat/h
	Refinado II:	870 g/h
	Reciclado C <sub>4</sub> :	630 g/h
	Alimentación de eteno:	65 g/h

35 Composición de la alimentación

40	1-buteno:	52,8 %
	2-buteno:	34,1 %
	n-butano:	9,4 %
	i-butano:	1,9 %
	i-buteno:	1,8%

(el resto consiste en hidrocarburos inertes C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>).

45 Representación del resultado:



50 Tiene lugar una rápida desactivación, la producción de los productos valiosos 3-hexeno y propeno ya después de tres días desciende a casi cero.

**Ejemplo 2 (ejemplo de comparación no acorde con la invención)**

Empleo de un refinado II con 93 ppm de 1,3-butadieno y 25 ppm de propadieno

5 Ajuste de las instalaciones:

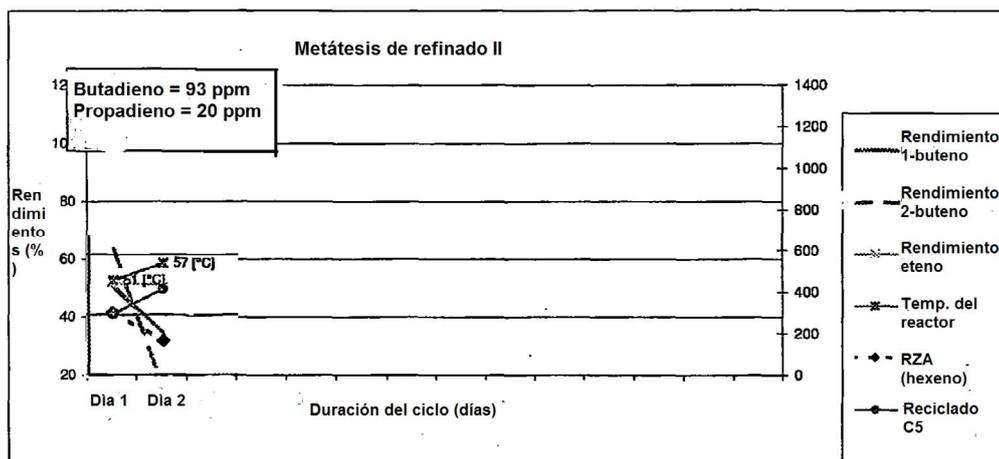
	Carga de catalizador (corriente total por reactor):	3,0 kg/kg cat/h
	Refinado II:	500 g/h
	Reciclado C <sub>4</sub> :	400 g/h
10	Alimentación de eteno:	40 g/h

Composición de la alimentación:

15	1-buteno:	53,3%
	2-buteno:	32,8 %
	n-butano:	9,1 %
	i-butano:	1,9%
	i-buteno:	1,8%

20 (El resto consiste en hidrocarburos inertes C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>).

Representación del resultado:



25 [0174] Tiene lugar rápida desactivación, la producción de producto valioso 3-hexeno y propeno desciende ya después de dos días a casi cero.

**Ejemplo 3 (acorde con la invención)**

30 Empleo de un refinado II con 150 ppm de 1,3-butadieno, 2 ppm de propadieno

Ajustes de las instalaciones

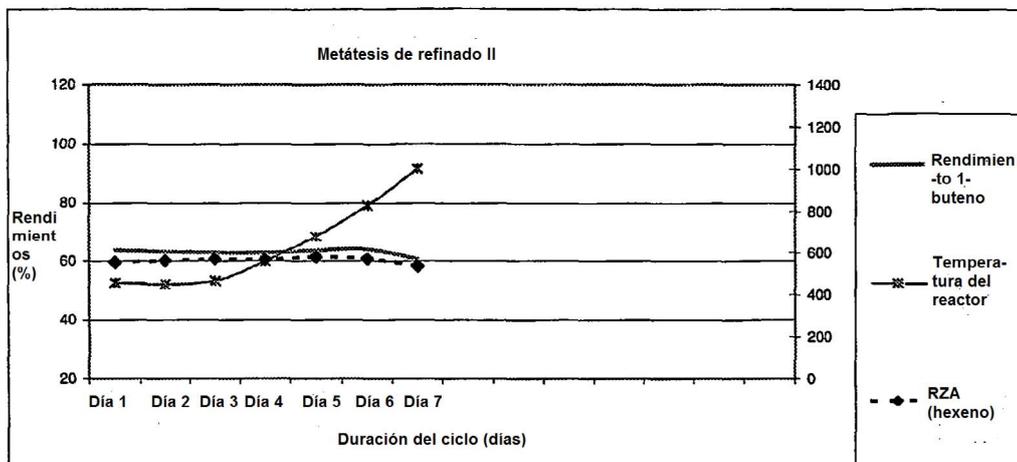
35	Carga de catalizador:	5 kg/kg Cat/h
	Refinado II:	930 g/h
	Reciclado C <sub>4</sub> :	560 g/h
	Alimentación de eteno:	70 g/h

40 Composición de la alimentación

45	1-buteno:	51,3%
	2-buteno:	33,3 %
	n-butano:	10,6 %
	i-butano:	2,1 %
	i-buteno:	2,2 %

(El resto consiste en hidrocarburos inertes C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>).

Representación del resultado:



5

La actividad del catalizador puede ser mantenida constante mediante adecuada elevación de la temperatura de la temperatura de reacción. Con ello, el rendimiento de productos valiosos es claramente mayor que en los casos 1+2.

10 **Ejemplo 4 (acorde con la invención)**

Empleo de un refinado II con 62 ppm de 1,3-butadieno, 2 ppm de propadieno y 8 ppm de 1,2-butadieno

Ajustes de las instalaciones

15

Carga de catalizador:	6 kg/(kg Cat/h)
Refinado II:	1120 g/h
Reciclado C <sub>4</sub> :	650 g/h
Alimentación de eteno:	98 g/h

20

Composición de la alimentación

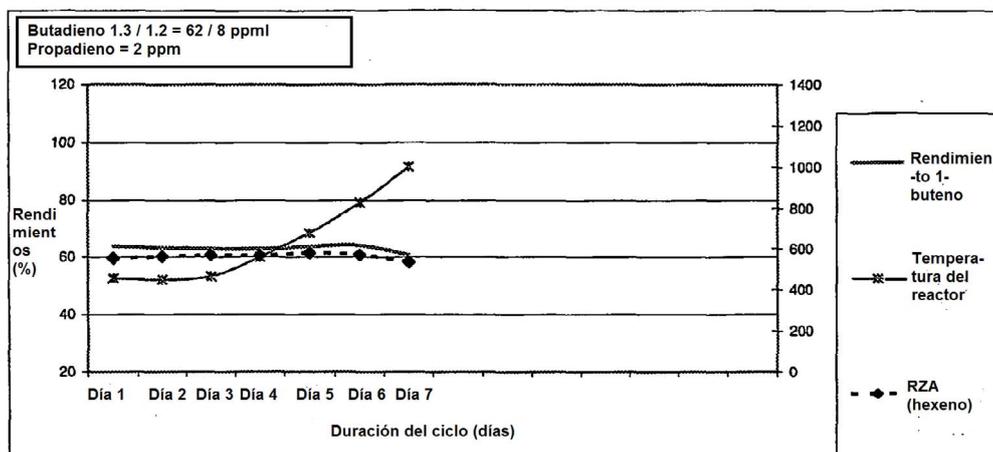
25

1-buteno:	51,5%
2-buteno:	32,4 %
n-butano:	11,6 %
i-butano:	2,2 %
i-buteno:	1,8%

(El resto consiste en hidrocarburos inertes C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y C<sub>5</sub>).

30

Representación del resultado:



La actividad del catalizador puede ser mantenida constante mediante adecuada elevación de temperatura de la temperatura de reacción. Con ello, el rendimiento de productos valiosos es claramente mayor que en los casos 1 + 2.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla de olefinas C<sub>4</sub> con un contenido de 1,3-butadieno de 100 a 500 ppm y un contenido de dienos acumulados de 1 a 10 ppm, **caracterizada porque** el contenido de 1-buteno en la mezcla es de por lo menos 30 % en peso, referido a la mezcla.
- 10 2. Mezcla de olefinas C<sub>4</sub> según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el contenido de 1,2-dienos acumulados es inferior a 10 ppm.
3. Mezcla de olefinas C<sub>4</sub> según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** la relación de 1-buteno a 2-butenos en la mezcla es de 1,2 a 2,0.
- 15 4. Mezcla de olefinas C<sub>4</sub> según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la mezcla contiene 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, isobuteno, isobutano y n-butano.
- 20 5. Método para la producción de una mezcla de olefinas C<sub>4</sub> con un contenido de 1,3-butadieno de 100 a 500 ppm y un contenido de dienos acumulados inferior a 10 ppm, mediante hidrogenación de una corriente C<sub>4</sub> que proviene de equipos para craqueo por vapor, **caracterizada por** un contenido de dienos acumulados inferior a 10 ppm, **caracterizada porque** en la primera etapa de hidrogenación la hidrogenación es ejecutada sobre un catalizador, el cual incluye por lo menos un metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos como metal de hidrogenación y adicionalmente un promotor sobre un soporte oxidico, donde por lo menos 80 % del metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos está presente distribuido en forma esencialmente homogénea en una capa entre la superficie del catalizador y una profundidad de penetración que corresponde a máximo 80 % del radio del catalizador, calculado desde la superficie del catalizador, y el promotor está presente en forma esencialmente homogénea sobre la totalidad del corte transversal del catalizador.
- 25 6. Método según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la hidrogenación es ejecutada en por lo menos dos etapas de hidrogenación.
- 30 7. Método según una de las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado porque** el catalizador exhibe un diámetro de 2,5 a 10 mm, donde por lo menos 80 % del metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos está presente distribuido en forma esencialmente homogénea entre la capa en la superficie del catalizador cubierto y una profundidad de penetración de máximo 1000 µm, calculado desde la superficie el catalizador, y el promotor está presente distribuido de manera esencialmente homogénea sobre la totalidad del corte transversal.
- 35 8. Método según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado porque** el soporte oxidico es una mezcla de δ, θ y α-óxido de aluminio.
- 40 9. Método según una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado po rque** el metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos es paladio.
- 45 10. Método según una de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado porque** el promotor es un metal del grupo IB del sistema periódico de elementos.
11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el metal del grupo IB del sistema periódico de elementos es plata.
- 50 12. Método según una de las reivindicaciones 5 a 11, **caracterizado porque** la relación de átomos entre el metal del grupo VIII del sistema periódico de elementos al metal del grupo IB del sistema periódico de elementos es de 0,1 a 10.
- 55 13. Método según una de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizado porque** la temperatura de entrada en la segunda etapa de hidrogenación es de 20 a 100°C.
14. Método según una de las reivindicaciones 6 a 13, **caracterizado porque** la relación de hidrógeno a butadieno es de 1 a 3.
- 60 15. Método según una de las reivindicaciones 6 a 14, **caracterizado porque** la presión en la segunda etapa del método es de 5 a 50 barg.
- 65 16. Método para la producción de una mezcla de olefinas que contiene 2-penteno y/o 3-hexeno, mediante transformación de la mezcla de olefinas C<sub>4</sub> según una de las reivindicaciones 1 a 4, sobre un catalizador de metátesis.

17. Método según la reivindicación 16, **caracterizado porque**

5 a. en presencia de un catalizador de metátesis que contiene por lo menos un compuesto de un metal de los grupos secundarios VIb, VIIb o VIII del sistema periódico de elementos, se somete la mezcla de olefinas C<sub>4</sub> según una de las reivindicaciones 1 a 4 a una reacción de metátesis, en el marco de la cual los butenos presentes en la mezcla de olefinas C<sub>4</sub> reaccionan con eteno hasta dar una mezcla que contiene eteno, propeno, butenos, 2-pentano, 3-hexeno y butanos, donde pueden emplearse, referido a los butenos, hasta 0,6 equivalentes molares de eteno,

10 b. La corriente de salida así obtenida es separada primero mediante destilación, en dado el caso una fracción A de fácil ebullición que contiene olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> así como en una fracción de difícil ebullición que contiene olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> y butanos;

15 c. La fracción A de fácil ebullición obtenida dado el caso de (2) es separada a continuación mediante destilación en una fracción que contiene eteno y una fracción que contiene propeno, donde la fracción que contiene eteno es recirculada a la etapa (1) del método y la fracción que contiene propeno es retirada como producto;

20 d. La fracción de difícil ebullición obtenida de (2) es a continuación separada mediante destilación en una fracción B de fácil ebullición que contiene butenos y butanos, una fracción C de ebullición media que contiene 2-penteno y en una fracción D de difícil ebullición que contiene 3-hexeno;

25 e. Donde las fracciones B y dado el caso C son recirculadas total o parcialmente a la etapa (1) del método y las fracciones D y dado el caso C son retiradas como producto.

18. Método según la reivindicación 16, **caracterizado porque**

30 (1) en presencia de un catalizador de metátesis, el cual contiene por lo menos un compuesto de un metal de los grupos secundarios VIb, VIIb o VIII del sistema periódico de elementos, la mezcla de olefinas C<sub>4</sub> según una de las reivindicaciones 1 a 4 es sometida a una reacción de metátesis, en el marco de la cual los butenos presentes en la mezcla de olefinas C<sub>4</sub> son transformados con eteno en una mezcla que contiene eteno, propeno, butenos, 2-penteno, 3-hexeno y butanos donde, referido a los butenos, pueden emplearse hasta 0,6 equivalentes molares de eteno;

35 (2) la corriente de salida así obtenida es separada primero mediante destilación en una fracción C<sub>2</sub> de fácil ebullición la cual es eliminada en la cabeza de una columna de destilación, una fracción C<sub>3</sub> de fácil ebullición la cual a continuación así mismo es eliminada en la cabeza de la columna de destilación para obtener una fracción de difícil ebullición que contiene olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> y butanos;

40 (3) recirculación de la fracción C<sub>2</sub> de fácil ebullición obtenida en la etapa (2) del método a la etapa (1) del método y retiro de la fracción C<sub>3</sub> de fácil ebullición como producto;

45 (4) la fracción de difícil ebullición obtenida de (2) es a continuación separada mediante destilación en una fracción B de fácil ebullición que contiene butenos y butanos, una fracción C de ebullición media que contiene 2-penteno y en una fracción D de difícil ebullición que contiene 3-hexeno;

50 (5) donde las fracciones B y dado el caso C son recirculadas total o parcialmente en la etapa (1) del método y las fracciones D y dado el caso C son retiradas como producto.

55 19. Empleo de mezclas de olefinas C<sub>4</sub> según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la producción de mezclas de olefinas que contienen 2-penteno y/o 3-hexeno.