

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 278**

51 Int. Cl.:

B01J 21/12	(2006.01)	B01J 35/10	(2006.01)
C07C 1/213	(2006.01)		
C07C 11/09	(2006.01)		
B01J 37/10	(2006.01)		
B01J 37/28	(2006.01)		
B01J 23/00	(2006.01)		
B01J 23/04	(2006.01)		
B01J 27/16	(2006.01)		
B01J 27/18	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2012 PCT/EP2012/053835**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2012 WO12123292**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2012 E 12708534 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2686289**

54 Título: **Composiciones de óxidos mixtos y procedimiento para la preparación de isoolefinas**

30 Prioridad:

16.03.2011 DE 102011005608

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.12.2019

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WINTERBERG, MARKUS;
BÖING, CHRISTIAN;
MASCHMEYER, DIETRICH;
NAU, ASLI;
ZANTHOFF, HORST-WERNER;
QUANDT, THOMAS y
SCHULZE ISFORT, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 735 278 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

Composiciones de óxidos mixtos y procedimiento para la preparación de isoolefinas

La presente invención se refiere a composiciones de óxidos mixtos, a su uso como catalizador para la disociación de alquil-terc.-alquiléteres o alcoholes terciarios, así como a un procedimiento para la disociación de alquil-terc.-alquiléteres o alcoholes terciarios en isoolefinas y alcohol o agua.

Isoolefinas, tales como, p. ej., isobuteno, son importantes productos intermedios para la preparación de una pluralidad de compuestos orgánicos. Isobuteno es, por ejemplo, sustancia de partida para la preparación de caucho de butilo, poliisobutileno, oligómeros de isobuteno, aldehídos C_5 ramificados, ácidos carboxílicos C_5 , alcoholes C_5 y olefinas C_5 . Además, se emplea como agente alquilante, en particular para la síntesis de compuestos aromáticos de terc.-butilo y como producto intermedio para la generación de peróxidos. Además de ello, el isobuteno puede utilizarse como precursor para ácido metacrílico y sus ésteres.

En corrientes técnicas, las isoolefinas se presentan la mayoría de las veces junto con otras olefinas e hidrocarburos saturados con un mismo número de átomos de carbono. A partir de estas mezclas, las isoolefinas no se pueden separar de forma rentable solamente con métodos de separación físicos.

Por ejemplo, isobuteno se presenta en corrientes técnicas habituales junto con hidrocarburos C_4 saturados e insaturados. A partir de estas mezclas, isobuteno no se puede separar de forma rentable mediante destilación debido a la escasa diferencia del punto de ebullición o bien del bajo factor de separación entre isobuteno y 1-buteno. Por lo tanto, el isobuteno se obtiene a menudo a partir de hidrocarburos técnicos, de modo que isobuteno se hace reaccionar para formar un derivado que se puede separar fácilmente de la mezcla restante de hidrocarburos y de modo que el derivado aislado se retrodisocia para formar isobuteno y agente de derivatización.

Habitualmente, isobuteno se separa a partir de cortes C_4 , por ejemplo de la fracción C_4 de un vapocraqueador, de la siguiente manera. Después de la separación de la mayor parte de los hidrocarburos varias veces insaturados, principalmente del butadieno, mediante (destilación por) extracción o hidrogenación selectiva para formar butenos lineales, la mezcla remanente (refinado I o craqueo C_4 hidrogenado selectivo) se hace reaccionar con alcohol o agua. En el caso de utilizar metanol, se forma a partir de isobuteno metil-terc.-butiléter (MTBE), en el caso de utilizar etanol se forma etil-terc.-butiléter (ETBE) y en el caso de utilizar agua se forma terc.-butanol (TBA). Después de su separación, estos derivados pueden disociarse, inversamente a su formación, en isobuteno.

La disociación de alquil-terc.-butiléteres (ATBE) para dar las isoolefinas y los alcoholes correspondientes, así como la disociación de alcoholes terciarios para dar las correspondientes isoolefinas y agua puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores de carácter ácido o básico en la fase líquida o bien en la fase mixta gas/líquido o en la fase gaseosa pura.

En la bibliografía se conocen una pluralidad de catalizadores para la separación en fase gaseosa de alquil-terc.-alquiléteres (ATAE) y alcoholes terciarios para dar las correspondientes isoolefinas, así como alcohol o agua. Esto es válido particularmente para catalizadores que se utilizan para la disociación de metil-terc.-butiléter (MTBE).

Como catalizadores se utilizan en este caso la mayoría de las veces óxidos de metales con una fórmula aditiva M_aO_x composiciones de óxidos mixtos de metales con fórmulas aditivas $M_aM_bM_nO_y$, en donde los índices a, b, n, x, y pueden ser números enteros o cifras racionales, en particular aquellas que contienen $M = Si$ o $M = Al$, ácidos sobre soportes de óxidos de metales o sales de metales.

En el documento US 4.254.290 se describen como catalizadores de disociación, por ejemplo, SiO_2/Al_2O_3 o WO_3/Al_2O_3 . En el documento US 4.320.232 y el documento US 4.521.638 se reivindican para la disociación de éteres terciarios catalizadores consistentes en ácido fosfórico sobre soportes. El óxido de aluminio sobre gel de sílice se utiliza en el documento US 4.398.051 como catalizador de disociación. Para el mismo fin, en los dos documentos de patente US 4.357.147 y US 5.254.785 se utilizan zeolitas.

En el documento JP 59010528 se utiliza como catalizador de disociación dióxido de titanio o dióxido de zirconio sulfatado. En el documento US 5.607.992 se emplea para la disociación de éteres un catalizador de óxido de zirconio/óxido de cerio, en el documento US 6.124.232 se emplea óxido de zirconio/óxido de wolframio y en el documento US 6.162.757 se emplea un óxido mixto de zirconio y tierras raras.

En el documento WO 2005-066101 se reivindica un catalizador con la fórmula aditiva general $X_mY_nZ_pO_q$, en donde X es al menos un elemento del cuarto grupo del Sistema Periódico de los Elementos, Y es al menos un metal del tercer y/o sexto grupo y Z es al menos un elemento del séptimo, octavo o décimo grupo.

En el documento JP 1993-229965 se reivindica un catalizador con la fórmula aditiva $Si_aX_bY_cZ_dO_e$ (en este caso, Si y O representan en cada caso silicio y oxígeno; X es al menos un elemento que se elige del grupo consistente en titanio y zirconio, Y es un elemento que se elige del grupo consistente en magnesio y calcio; Z es al menos un elemento que se elige del grupo consistente en sodio, potasio, cloro y azufre; a, b, c, d y e indican la relación atómica de los distintos elementos. Cuando $a = 1$, entonces $b = 0,001$ a 10 , $c = 0,0001$ a 5 , $d = 0$ a 1 ; e es el número de átomos de oxígeno necesario con el fin de cumplir el valor atómico de los componentes individuales precedentemente mencionados).

En el documento US 5.227.564 se describe un proceso en fase gaseosa para la preparación de isoolefina mediante disociación de los correspondientes alquil-terc.-alquiléteres con ayuda de un catalizador que se compone de una mezcla de un material zeolítico que presenta una relación silicio a aluminio mayor que 5, con un óxido amorfo por rayos X de los elementos silicio, aluminio o un óxido mixto de ambos elementos.

En el documento US 5.171.920 se describe, entre otros, un óxido mixto de los elementos silicio, aluminio y magnesio como catalizador para la disociación del éter. La preparación tiene lugar de modo que primeramente dióxido de silicio se empapa/impregna con una solución acuosa de nitrato de magnesio, tras un secado intermedio tiene lugar un empapamiento/una impregnación adicional con una solución acuosa de nitrato de aluminio. A continuación, después del secado previo se calcina. El contenido en óxido de aluminio asciende a 0,37 % en masa (calculado como Al_2O_3) y el contenido en óxido de magnesio asciende a 7,7 % en masa (calculado como MgO).

En el documento EP 0 045 159 se describe, entre otros, un óxido mixto de los elementos silicio y aluminio con un contenido en óxido de aluminio de 13 % en masa (calculado como Al_2O_3) como catalizador para la disociación de alquil-terc.-alquiléteres. La preparación tiene lugar de modo que un óxido mixto de silicio-aluminio precipitado comercial se muele con la correspondiente relación de los elementos y, a continuación, se calcina.

En el documento EP 1 266 864 A1 se da a conocer un dióxido de silicio dotado de óxido de aluminio y preparado de modo pirógeno, que se prepara mediante granulación por pulverización. Los dióxidos de silicio dotados con óxido de aluminio, así preparados, pueden emplearse como catalizadores o soportes de catalizadores para diferentes reacciones, por ejemplo hidrogenaciones, deshidrogenaciones, hidrataciones, deshidrataciones o isomerizaciones.

El documento EP 1 186 628 A2 da a conocer una dispersión de materias primas para la preparación de poliésteres, comprendiendo las dispersiones un polvo de sílice en un glicol. Las dispersiones de materia prima pueden utilizarse para la formación de capas de poliésteres que contienen partículas de sílice.

En el documento US 5.227.564 A se da a conocer un procedimiento para la preparación de olefinas terciarias a partir de correspondientes alquiléteres terciarios. Como catalizador se utiliza una composición que comprende aluminosilicato-zeolita y un aglutinante.

El documento DE 292 486 9 describe un catalizador para la disociación de alquil-terc.-alquiléteres a base de ácido silícico cristalino, que es modificado eventualmente con óxidos de metales. Entre otros, se describe una modificación con 0,2 % en masa de óxido de aluminio (calculado como Al_2O_3). La preparación tiene lugar de modo que ortosilicato de tetraetilo se precipita en presencia de nitrato de aluminio, se separa por cristalización y se calcina.

En el documento EP 0 589 557 se describe, entre otros, un óxido mixto de los elementos silicio, aluminio y magnesio como catalizador para la disociación del éter. En su preparación, en una primera etapa, un óxido mixto de silicio-aluminio, preparado mediante precipitación y adquirible en el comercio, se impregna con una solución acuosa de sal de magnesio de modo que durante la impregnación el valor del pH de la solución de impregnación se puede ajustar mediante la adición de una base a un valor del pH de 7 a 11. Con el fin de obtener catalizadores particularmente activos y selectivos, se requieren, en parte, tiempos de impregnación superiores a 200 h.

El documento EP 1 894 621 A1 describe un procedimiento en fase gaseosa para la preparación de isoolefinas con un óxido mixto de silicio-aluminio dotado de metal alcalino y/o alcalinotérreo como catalizador, que se prepara mediante tratamiento del óxido mixto de silicio-aluminio preparado mediante precipitación y comercialmente obtenible con una solución acuosa de metal alcalino o alcalinotérreo bajo condiciones ácidas y subsiguiente calcinación. Con el catalizador descrito se alcanzan, en el caso de una conversión de aprox. 85%, elevadas selectividades de isobuteno de > 99% y, asimismo, elevadas selectividades de metanol de > 99%. Con un tiempo de ensayo creciente, la conversión se reduce, sin embargo, en condiciones de ensayo por lo demás estables (temperatura, presión, VWZ, cantidad de catalizador, composición de alimentación). Con el fin de poder garantizar, además, una elevada conversión, se ha de elevar continuamente la temperatura. Con ello aumenta, sin embargo, la masa de los componentes secundarios y disminuye la selectividad por los componentes principales. En particular, en este caso aumenta la formación de dimetiléter.

- La disociación en la fase líquida o bien la fase gaseosa/líquida tiene el inconveniente de que los productos resultantes, disueltos en la fase líquida, pueden pasar a formar más fácilmente reacciones secundarias. Por ejemplo, el isobuteno resultante en la disociación de MTBE puede formar, mediante dimerización u oligomerización catalizada en condiciones ácidas, componentes C₈ y C₁₂ indeseados. En el caso de los componentes C₈ indeseados se trata principalmente de 2,4,4-trimetil-1-penteno y de 2,4,4-trimetil-2-penteno. Además de ello, particularmente en catalizadores de carácter básico, una parte del metanol que resulta durante la disociación se convierte bajo disociación del agua en dimetiléter. Si la reacción no se lleva a cabo a presiones por encima de la presión del vapor de saturación de la mezcla de reacción, con el fin de poder contrarrestar estos problemas, es necesario un disolvente adicional.
- En la fase gaseosa, la formación de reacciones secundarias se puede reprimir mediante reacción de los productos de disociación consigo mismos en virtud de sus bajas concentraciones en comparación con la disociación en la fase líquida. No obstante, debido a las elevadas temperaturas de disociación pueden manifestarse otras reacciones secundarias. En el caso de la separación en fase gaseosa se requieren, por lo tanto, catalizadores que catalizan con una selectividad muy elevada la disociación de alquiléteres terciarios o alcoholes terciarios en isoolefina, así como alcohol o agua, pero que no favorecen reacciones secundarias, tales como, por ejemplo, la disociación C-C o la deshidrogenación, así como reacciones de acoplamiento C-C o la formación de éteres de los correspondientes alcoholes. Además, estos catalizadores deben posibilitar elevados rendimientos espacio-tiempo y deben presentar una elevada vida útil. Además de ello, es deseable una disociación del educto con una selectividad lo más elevada posible para la isoolefina resultante en el caso de una presión mayor que 0,3 MPa (abs).
- Los catalizadores conocidos presentan en la disociación de alquil-terc.-alquiléteres o alcoholes terciarios en isoolefina, así como alcohol o bien agua, una o varias desventajas:
- formación demasiado intensa de productos secundarios indeseados, tales como, p. ej., dimetiléter u oligómeros de las olefinas producto.
 - baja vida útil del catalizador.
 - formación potenciada de productos secundarios en el caso de elevar la temperatura de reacción para la compensación de la pérdida de actividad.
 - preparación compleja y, con ello, costosa del catalizador.
- Existía, por lo tanto, la misión de proporcionar un catalizador de disociación que no presente una o varias de estas desventajas.
- Sorprendentemente, se encontró entonces que determinados polvos de óxidos mixtos que presentan silicio y aluminio, en cuya preparación se utilizó un óxido mixto de silicio-aluminio, preparado por hidrólisis a la llama o por vía pirógena, presentan una elevada actividad catalítica para la disociación de alquil-terc.-alquiléteres o alcoholes terciarios en isoolefina, así como alcohol o bien agua con una formación al mismo tiempo muy baja de productos secundarios indeseados. Eventualmente, puede ser conveniente dotar a estos óxidos mixtos de óxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos.
- Los óxidos mixtos se preparan a modo de hidrólisis a la llama, descrito, entre otros, en los documentos DE 198 47 161 A1, DE 196 50 500 A1, EP-A 0850 876 y en Koth et al., Chem.-Ing.-Tech. 1980, 52, 628 y siguientes.
- En este caso, en el denominado "procedimiento de combustión conjunta" se inyectan compuestos volátiles de silicio y aluminio, la mayoría de las veces tetracloruro de silicio y tricloruro de aluminio, en una llama de gas detonante a base de hidrógeno y oxígeno o bien aire. Los compuestos volátiles de silicio y aluminio son hidrolizados mediante el agua que resulta en la llama de gas detonante y se forma el óxido mixto, así como el ácido del contraíón de los compuestos de silicio y aluminio.
- En el caso del procedimiento de dotación empleado de forma alternativa, en una llama de gas detonante en la que se genera un óxido, p. ej., óxido de silicio, a partir de un compuesto volátil, p. ej., tetracloruro de silicio, mediante hidrólisis a la llama, se alimenta un aerosol, encontrándose en este aerosol una sal del elemento a dotar, p. ej., aluminio y forma así el correspondiente óxido mixto.
- Los productos de acoplamiento resultantes se separan a continuación en ambos procedimientos en diferentes etapas, tal como se describe, entre otros, en los documentos DE 198 47 161 A1, DE 196 50 500 A1, EP-A 0850 876 y en Koth et al., Chem.-Ing.-Tech. 1980, 52, 628 y siguientes. Los óxidos o bien óxidos mixtos producidos por hidrólisis a la llama se distinguen por las siguientes particularidades:
- elevada pureza química,
 - partículas primarias esféricas definidas,
 - prácticamente ninguna superficie interna.

Además, los polvos de óxidos mixtos de silicio-aluminio de acuerdo con la invención se distinguen porque se presentan de manera predominante o enteramente en forma de partículas primarias agregadas, y en los que

- a. la relación ponderal de $(Al_2O_3/SiO_2)_{\text{ttl}}$ en la partícula primaria global es 0,002 a 0,05, preferiblemente 0,003 a 0,015, de manera particularmente preferida 0,005 a 0,01,
- 5 b. la relación ponderal $(Al_2O_3/SiO_2)_{\text{superficie}}$ de las partículas primarias en una capa próxima a la superficie con un grosor de 5 nm es menor que en la partícula primaria global y
- c. la superficie según BET es de 50 a 250 m²/g, preferiblemente de 100 a 200 m²/g.

10 Los polvos de óxidos mixtos de silicio-aluminio de acuerdo con la invención se distinguen, entre otros, porque la proporción del óxido de aluminio es muy baja con respecto al dióxido de silicio, y la relación ponderal $(Al_2O_3/SiO_2)_{\text{superficie}}$ de las partículas primarias en la capa próxima a la superficie es menor que en la partícula primaria global. Esto significa que la concentración de óxido de aluminio en la superficie está adicionalmente reducida. La partícula primaria global incluye la porción de dióxido de silicio y óxido de aluminio en la capa próxima a la superficie. Preferiblemente, puede ser un óxido mixto de silicio-aluminio de acuerdo con la invención en el que $(Al_2O_3/SiO_2)_{\text{ttl}} / (Al_2O_3/SiO_2)_{\text{superficie}}$ es 1,3 a 20, preferiblemente 1,4 a 10 y de manera particularmente preferida 1,6 a 5, representando "ttl" la partícula primaria global.

En una forma de realización preferida de la invención, el polvo de óxido mixto de silicio-aluminio presenta una relación ponderal de $(Al_2O_3/SiO_2)_{\text{ttl}}$ de 0,005 a 0,015, una relación $(Al_2O_3/SiO_2)_{\text{ttl}} / (Al_2O_3/SiO_2)_{\text{superficie}}$ de 1,3 a 20 y una superficie según BET de 100 a 200 m²/g.

20 Por polvo de óxido mixto se ha de entender una mezcla íntima de los componentes de óxido mixto, óxido de aluminio y dióxido de silicio en un plano atómico, en el que las partículas primarias presentan también enlaces Si-O-Al. Las superficies de estas partículas primarias están amplia o completamente exentas de poros.

Preferiblemente, polvos de óxidos mixtos de silicio-aluminio de acuerdo con la invención de este tipo pueden ser aquellos que se obtienen por hidrólisis a la llama y/u oxidación a la llama de compuestos de silicio y aluminio en una llama, generados por la reacción de hidrógeno y oxígeno. Estos polvos se denominan "pirógenos" o "ahumados". En el caso de la reacción se forman primeramente partículas primarias muy dispersas que se desarrollan en el transcurso ulterior de la reacción para formar agregados y estos se pueden asociar adicionalmente para formar aglomerados.

La relación ponderal sobre la superficie puede determinarse, por ejemplo, por espectroscopía de fotoelectrones inducida por rayos X (análisis XPS) del polvo. Una información adicional sobre la composición de la superficie puede determinarse mediante radiación de rayos X por energía dispersiva (análisis TEM-EDX) de partículas primarias individuales.

La relación ponderal en la partícula primaria global se determina mediante métodos químicos o físico-químicos, p. ej., análisis de fluorescencia por rayos X del polvo.

35 Además, se encontró que puede ser ventajoso que el polvo de óxido mixto de silicio-aluminio presente un índice de ftalato de dibutilo, en g de ftalato de dibutilo (DBP)/100 g de óxido mixto, de 300 a 350. El índice DBP representa una medida para la estructura de los agregados. Números bajos corresponden a una baja estructura, números altos a una estructura elevada. El intervalo preferido de 300 a 350 corresponde a una estructura elevada. En el caso de la absorción de DBP se mide la absorción de la fuerza, o bien el momento de giro (en Nm) de las paletas rotatorias del aparato medidor de DBP en el caso de la adición de cantidades definidas de DBP, equiparable a una titulación. En este caso, para el polvo de acuerdo con la invención resulta un máximo nítidamente acusado con una caída subsiguiente en el caso de una adición determinada de DBP. La absorción de ftalato de dibutilo puede medirse, por ejemplo, con un aparato RHEOCORD 90 de la razón social Haake, Karlsruhe. Para ello, se introducen una cámara de amasado 12 g del polvo de óxido mixto de silicio-aluminio a una precisión de 0,001 g, ésta se cierra con una tapa y se aporta dosificadamente ftalato de dibutilo a través de un agujero en la tapa con una tasa de dosificación predeterminada de 0,0667 ml/s. La amasadora se hace funcionar con un número de revoluciones del motor de 125 revoluciones por minuto. Después de alcanzarse el máximo del momento de giro, se desconectan automáticamente la amasadora y la dosificación de DBP. A partir de la cantidad consumida de DBP y de la cantidad pesada de las partículas se calcula la absorción de DBP según: índice de DBP (g/100 g) = (consumo de DBP en g/peso neto de polvo en g) x 100.

50 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación del polvo de óxido mixto de silicio-aluminio de acuerdo con la invención, en el que

- a) un vapor, que contiene uno o varios compuestos de silicio elegidos del grupo consistente en CH_3SiCl_3 , $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$ y $(n-C_3H_7)SiCl_3$ y el vapor de un compuesto de aluminio hidrolizable y oxidable se

transfieren, por separado o conjuntamente, mediante un gas portador, a una cámara mezcladora, siendo la relación ponderal de compuesto de aluminio, calculada como Al_2O_3 , a compuesto de silicio, calculado como SiO_2 , de 0,003 a 0,05,

- 5 b) separado de lo anterior, al menos un gas de combustión y aire se transfieren a esta cámara mezcladora, siendo la cantidad total de oxígeno en el aire al menos suficiente para la combustión completa del gas de combustión y de los compuestos de silicio y compuestos de aluminio,
- c) se enciende la mezcla a base del vapor de los compuestos de silicio y de los compuestos de aluminio, gas de combustión y aire en un quemador, y la llama se quema dentro de una cámara de reacción,
- 10 d) a continuación, el sólido se separa de las sustancias gaseosas y seguidamente el sólido se trata con vapor de agua.

El procedimiento también se puede realizar de manera que el vapor de los compuestos de silicio pueda contener hasta 40 % en peso de $SiCl_4$. Particularmente preferida puede ser una mezcla a base de 65 a 80 % en peso de CH_3SiCl_3 y 20 a 35 % en peso de $SiCl_4$. Como compuesto de aluminio se adecua preferiblemente cloruro de aluminio. El gas de combustión se elige preferiblemente del grupo consistente en hidrógeno, metano, etano, propano y mezclas de los mismos. Particularmente preferido es hidrógeno. El aire incorporado en la cámara mezcladora alcanza al menos para la combustión completa del gas de combustión y de los compuestos de silicio y compuestos de aluminio. Por norma general, se emplea un exceso de aire. El tratamiento con vapor de agua sirve con el fin de separar lo más ampliamente posible restos de cloruro adheridos a las partículas, de modo que el polvo no contenga más de 1 % en peso de cloruro, preferiblemente no más de 0,2 % en peso de cloruro.

20 Además de ello, los óxidos o bien óxidos mixtos preparados por hidrólisis a la llama son amorfos por rayos X. Amorfa por rayos X es una sustancia, cuyo alcance de orden remoto se encuentra por debajo de la longitud de coherencia de la radiación de rayos X utilizada y, por consiguiente, no genera modelo de interferencia alguno.

Un objeto de la presente invención son composiciones de óxidos mixtos que contienen los polvos de óxidos mixtos de silicio-aluminio preparados de acuerdo con la invención, que presentan adicionalmente óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, en donde los polvos de óxidos mixtos de acuerdo con la invención son tratados con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, de modo que el valor del pH se encuentre en el intervalo de 5 a 6,5.

Los metales alcalinos o alcalinotérreos pueden incorporarse de diferente manera. Por ejemplo, puede tener lugar mediante empapamiento e impregnación del óxido mixto preparado por hidrólisis a la llama con una solución de sal de metal alcalino y/o alcalinotérreo. Otra posibilidad es la mezcladura del óxido mixto preparado por hidrólisis a la llama con una sal de metal alcalino y/o alcalinotérreo antes de la preparación propiamente dicha del catalizador.

Otro objeto de la invención son composiciones de óxidos mixtos que contienen los polvos de óxido mixto de silicio-aluminio preparados de acuerdo con la invención, que son tratados adicionalmente con una solución de carácter ácido, acuosa, encontrándose el valor del pH en el intervalo de 0 a 6.

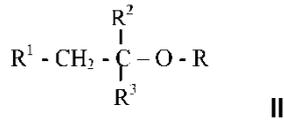
35 Es ventajoso que la composición de óxidos mixtos en el proceso de preparación sea tratada con una fuente de fósforo. Como fuente de fósforo puede servir ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosfínico, ácido polifosfórico o dihidrogenofosfato, preferiblemente ácido fosfórico. El tratamiento tiene lugar de manera que la composición de óxidos mixtos se suspende en agua, y esta suspensión se mezcla con la fuente de fósforo, de modo que se ajusta un valor del pH de 0 a 6, preferiblemente de 1 a 2,5, en particular de 2 a 2,5. A continuación, el catalizador tratado se lava con agua, se seca a 100 hasta 150°C y se calcina a 300 hasta 600°C, preferiblemente a 450 hasta 550°C.

Las proporciones en masa de los respectivos componentes de la composición de óxidos mixtos pueden adoptar los siguientes valores:

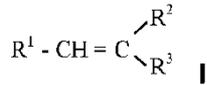
- 45 a) silicio: 50 – 99,9 % en masa (calculado como SiO_2),
- b) aluminio: 0,1 – 50 % en masa, preferiblemente 0,1 – 20 % en masa, de manera particularmente preferida 1 – 11 % en masa (calculado como Al_2O_3),
- c) metal alcalino: 0 – 15 % en masa (calculado como M_2O) o metal alcalinotérreo: 0 – 30 % en masa (calculado como MO).

Otra forma de realización de la invención se caracteriza porque a partir de las composiciones de óxidos mixtos de acuerdo con la invención, bajo la adición de aglutinantes, coadyuvantes temporales y agentes de fijación se producen cuerpos moldeados en un procedimiento conformador.

Asimismo objeto de la presente invención es el uso de las composiciones de óxidos mixtos de acuerdo con la invención como catalizador para la disociación de un compuesto de partida de la fórmula II



en isoolefinas de la fórmula I

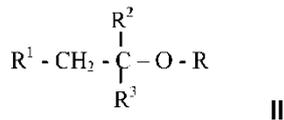


y un compuesto de la fórmula III

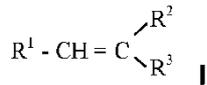


en donde en las fórmulas I a III el radical R representa H o un radical alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, el radical R1 representa H, radical metilo o etilo y los radicales R2 y R3 representan radicales metilo o etilo, en donde los radicales R2 y R3 pueden ser iguales o diferentes, a una temperatura de 110 a 450 °C y a una presión de 0,1 a 2 MPa (abs).

10 Asimismo objeto de la presente invención es un procedimiento para la disociación de un compuesto de partida de la fórmula II



en isoolefinas de la fórmula I



15 y un compuesto de la fórmula III



en donde en las fórmulas I a III el radical R representa H o un radical alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, el radical R1 representa H, radical metilo o etilo y los radicales R2 y R3 representan radicales metilo o etilo, en donde los radicales R2 y R3 pueden ser iguales o diferentes, a una temperatura de 110 a 450 °C y a una presión de 0,1 a 2 MPa (abs),

20 caracterizado porque como catalizador se utiliza una composición de óxidos mixtos preparada por hidrólisis a la llama, en la que las proporciones en masa de los componentes respectivos de la composición de óxidos mixtos puede adoptar los siguientes valores:

- 25
- a) silicio: 50 – 99,9 % en masa (calculado como SiO₂),
 - b) aluminio: 0,1 – 50 % en masa, preferiblemente 0,1 – 20 % en masa, de manera particularmente preferida 1 – 11 % en masa (calculado como Al₂O₃),
 - c) metal alcalino: 0 – 15 % en masa (calculado como M₂O) o metal alcalinotérreo: 0 – 30 % en masa (calculado como MO).

30 En formas de realización particulares de la invención, en la composición de óxidos mixtos utilizada como catalizador para el procedimiento arriba descrito están contenidos adicionalmente óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, en donde para ello la composición de óxidos mixtos se trata con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, de manera que durante el tratamiento el valor del pH se encuentre en el intervalo de 5 a 6,5.

35 Otra forma de realización de la invención se caracteriza porque la composición de óxidos mixtos utilizada como catalizador para el procedimiento arriba descrito es tratada durante su preparación con una solución ácida, acuosa, de modo que durante el tratamiento el valor del pH se encuentra en el intervalo de 2 a 2,5.

La preparación de isoolefinas mediante disociación en fase gaseosa de alquil-terc.-alquiléteres (ATAE) o alcoholes terciarios utilizando la composición de óxidos mixtos de acuerdo con la invención como catalizador tiene varias ventajas: también en el caso de conversiones de las sustancias de partida superiores a 70% resultan las correspondientes isoolefinas en selectividades superiores a 99 %. En el caso de la disociación de alquil-terc.-butiléteres (ATBE), las selectividades para los éteres formados a partir del alcohol disociado se encuentran por debajo de 30 %. La disociación puede llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas para reacciones de disociación de 110 a 450 °C, preferiblemente a temperaturas de 180 a 300 °C. Las reacciones pueden llevarse a cabo a presiones mayores que 0,3 MPa (abs.), de modo que es posible una condensación de las isoolefinas formadas frente al agua de refrigeración. El catalizador se distingue por una elevada duración de empleo. El catalizador no contiene metales pesados, de modo que ni durante su preparación ni durante su desecho resultan sustancias ecológicamente preocupantes. Mediante la variación de la proporción de óxido de metal alcalino u óxido de metal alcalinotérreo puede ajustarse óptimamente la actividad para cada uno de los eductos.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación del catalizador se caracteriza porque se utiliza un óxido mixto de silicio-aluminio producido por hidrólisis a la llama como componente del catalizador.

La composición de óxidos mixtos de acuerdo con la invención, utilizada como catalizador, puede contener, junto a los elementos aluminio, silicio y oxígeno, además metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Para la variante de la realización de la reacción en reactores de lecho fijo, industrialmente interesante, es necesario que la composición de óxidos mixtos previamente descrita, preparada por hidrólisis a la llama o bien de forma pirógena sea sometida, bajo la adición de un aglutinante, a un procedimiento conformador, tal como se conocen ampliamente en el estado de la técnica. Como aglutinantes adecuados pueden encontrar uso, junto a tierras arcillosas, arcillas cerámicas, coloides, por ejemplo, también zeolitas amorfas. Convenientemente, las composiciones de óxidos mixtos producidas por hidrólisis a la llama, modificadas de este modo, se emplean en una forma en la que ofrecen una baja resistencia al flujo, tal como, por ejemplo, en forma de granallas, nódulos o cuerpos moldeados, tales como, p. ej., tabletas, cilindros, esferas, productos extrudidos o anillos.

Así, en general, 1 – 20% en masa de la composición de óxidos mixtos producida por hidrólisis a la llama se mezcla intensamente con aglutinantes secos junto con coadyuvantes temporales, tales como, por ejemplo, agua, soluciones acuosas, sustancias sustitutivas del agua, tales como, p. ej., glicoles, poliglicoles y, además, agentes de fijación, tales como, p. ej., éteres de celulosa, agentes plastificantes, tales como, p. ej., polisacáridos, coadyuvantes de prensado, tales como, p. ej., dispersiones de cera no iónicas. Este proceso puede tener lugar, p. ej., en una amasadora o un mezclador intensivo. A continuación, mediante un procedimiento conformador, tal como, por ejemplo, la nodulización, la extrusión o el prensado en seco, se producen los cuerpos moldeados para el reactor de lecho fijo. Antes de la incorporación, los cuerpos moldeados se calcinan en un intervalo de temperaturas de 200 – 700°C, separándose los coadyuvantes temporales.

A este respecto, otra forma de realización de la composición de acuerdo con la invención se caracteriza porque a partir del material de soporte poroso, inerte, tal como, por ejemplo, dióxido de silicio, utilizando un aglutinante adicional, elegido del grupo que comprende:

- a) tierra arcillosa,
- b) arcillas cerámicas,
- c) coloides,

se forman piezas en bruto en una configuración espacial diferente, elegidas del grupo que contiene cuerpos:

- i) esféricos.
- ii) cilíndricos,
- iii) elipsoides,
- iv) polilobulares

en un intervalo de tamaños de 1 – 10 mm.

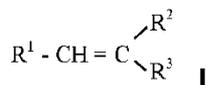
El catalizador de acuerdo con la invención presenta preferiblemente una superficie según BET (determinada volumétricamente con nitrógeno conforme a la norma DIN ISO 9277) de 5 a 600 m²/g, preferiblemente de 20 a 200 m²/g. Si el catalizador de acuerdo con la invención se aplica como masa activa sobre un soporte, entonces solo la masa activa presenta una superficie según BET en el intervalo mencionado. El volumen de poros del catalizador de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 0,5 hasta 2,0 ml/g, preferiblemente a 0,8 hasta 1,5 ml/g. El volumen de poros se determina preferiblemente por el método de ciclohexano (en el caso de este método, la muestra a ensayar se seca primeramente a 110 °C hasta la constancia de peso. A continuación, aprox. 50 ml de la muestra pesada con exactitud hasta 0,01 g se introducen en un tubo de impregnación limpio y secado hasta la constancia de peso que presenta en el lado inferior un orificio de salida con una llave de paso de vidrio esmerilado. El orificio de salida está cubierto con una pequeña plaquita a base de polietileno, con lo cual se impide un atascamiento del orificio de salida por parte de la muestra. Después del llenado del tubo de impregnación con la muestra, el tubo se cierra cuidadosamente de modo estanco al aire. A continuación, el tubo de impregnación se une con una bomba de chorro de agua, la llave de paso de vidrio esmerilado se abre y a través del chorro de agua se

ajusta una presión en el tubo de impregnación de 20 mbar (absolutos). La presión puede examinarse en un manómetro conectado en paralelo. Al cabo de 20 min se cierra la llave de paso de vidrio esmerilado y el tubo de impregnación en el que se ha hecho el vacío se une a continuación con un colector de carga previa de ciclohexano, en el que se dispone un volumen de ciclohexano medido con precisión, de manera que mediante la apertura de la llave de paso de vidrio esmerilado es aspirado ciclohexano desde el colector de carga previa al tubo de impregnación. La llave de paso de vidrio esmerilado permanece abierta hasta que toda la muestra haya sido anegada con ciclohexano. A continuación, se cierra de nuevo la llave de paso de vidrio esmerilado. Al cabo de 15 min se ventila con cuidado el tubo de impregnación y se deja que escape al colector de carga previa el ciclohexano no absorbido. El ciclohexano adherido en el tubo de impregnación o bien en el orificio de salida o la unión con el colector de carga previa de ciclohexano puede ser transportado a través de la tubería de ventilación al colector de carga previa mediante un único golpe de ariete cuidadoso a partir de una esfera de aspiración. Se anota el volumen del ciclohexano presente en el colector de carga previa. El volumen de los poros resulta a partir del volumen absorbido de ciclohexano, el cual se determina a partir del volumen de ciclohexano en el colector de carga previa antes de la medición, menos el volumen de ciclohexano en el colector de carga previa después de la medición, dividido por la masa de la muestra examinada).

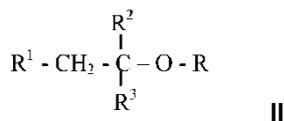
El catalizador de acuerdo con la invención puede estar aplicado también sobre un soporte, tal como, p. ej., un soporte de metal, de material sintético o de material cerámico, preferiblemente sobre un soporte inerte con relación a la reacción a la que se ha de emplear el catalizador. En particular, el catalizador de acuerdo con la invención puede estar aplicado sobre un soporte metálico, tal como, p. ej., una placa metálica o un tejido metálico. Soportes de este tipo, dotados con el catalizador de acuerdo con la invención, pueden utilizarse, p. ej., como elementos fijos en reactores o columnas de destilación reactivas. Los soportes pueden ser también esferas de metal, vidrio o material cerámico, o esferas de óxidos inorgánicos. Si el catalizador de acuerdo con la invención está aplicado sobre un soporte inerte, entonces no se tiene en cuenta la masa y la composición del soporte inerte en la determinación de la composición del catalizador.

El catalizador de acuerdo con la invención puede diluirse también con un material inerte. Esta dilución puede suceder mediante mezclado del catalizador acabado con el material inerte antes o durante la incorporación del catalizador en el reactor o tener lugar ya durante la preparación del catalizador.

El catalizador de acuerdo con la invención o un catalizador preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse como catalizador para numerosas reacciones. En particular, el catalizador de acuerdo con la invención o un catalizador preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse en un procedimiento para la preparación de isoolefinas conforme al fórmula I



mediante disociación catalítica en fase gaseosa de un compuesto de partida de la fórmula II,



en un compuesto de la fórmula I y un compuesto de la fórmula III



en donde en las fórmulas I a III el radical R representa H o un radical alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, el radical R¹ representa H, radical metilo o etilo y los radicales R² y R³ representan radicales metilo o etilo, en donde los radicales R² y R³ pueden ser iguales o diferentes, a una temperatura de 110 a 450 °C y a una presión de 0,1 a 2 MPa (abs),

Como compuesto de la fórmula II pueden emplearse, p. ej., alcoholes terciarios con 4 a 6 átomos de C. Preferiblemente, en un procedimiento de acuerdo con la invención de este tipo como compuesto II se disocia terc.-butano (TBA) en isobuteno como compuesto de la fórmula I y agua como compuesto III.

El TBA, que se emplea en el procedimiento de disociación de acuerdo con la invención, puede proceder de diferentes procesos técnicos. Uno de los más importantes es la reacción de mezclas de hidrocarburos C₄ con contenido en isobuteno con agua. Procedimientos para la preparación de TBA se dan a conocer, por ejemplo, en los

documentos de patente DE 103 30 710 y US 7 002 050. TBA puede emplearse en forma pura, como azeótropo de TBA/agua o como otra mezcla de TBA-agua.

5 Preferiblemente, en un procedimiento de disociación de acuerdo con la invención se disocia un compuesto de la fórmula II, en la que R es un radical metilo, etilo. Alquil-terc.-alquiléteres que se pueden emplear en el procedimiento de disociación de acuerdo con la invención son, por ejemplo, metil-terc.-butiléter, etil-terc.-butiléter o terc.-amilmetiléter (TAME). De manera particularmente preferida, en el caso del uso de acuerdo con la invención del catalizador de acuerdo con la invención o bien del catalizador producido de acuerdo con la invención, metil-terc.-butiléter se disocia en isobuteno y metanol o etil-terc.-butiléter se disocia en isobuteno y etanol.

10 En el procedimiento de disociación de acuerdo con la invención pueden emplearse ATAE, que pueden proceder de los procesos más diversos. Un procedimiento para la preparación de MTBE se describe, por ejemplo, en el documento DE 101 02 062. Procedimientos para la preparación de ETBE se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos DE 10 2005 062700, DE 10 2005 062722, DE 10 2005 062699 o DE 10 2006 003492.

15 La disociación de acuerdo con la invención en la fase gaseosa en el catalizador de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 110 a 400 °C. Si como producto de partida se emplea MTBE, la disociación de MTBE en isobuteno y metanol se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 150 a 350 °C, de manera particularmente preferida de 180 a 300 °C.

20 El procedimiento de disociación de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente a una presión de reacción de 0,1 a 2 MPa(abs.). Cuando isobuteno es un producto, puede ser ventajoso llevar a cabo el procedimiento de disociación de acuerdo con la invención a una presión de 0,2 a 1 MPa(abs.), preferiblemente de 0,5 a 0,8 MPa(abs.). Esto es particularmente ventajoso debido a que a estas presiones el isobuteno puede ser condensado frente al agua de refrigeración.

25 La carga de catalizador específica (WHSV; gramos de educto a temperatura ambiente por gramo de catalizador por hora) asciende en el procedimiento de disociación de acuerdo con la invención preferiblemente a 0,1 hasta 100 h⁻¹, preferiblemente a 0,5 hasta 30 h⁻¹. Si como producto de partida se emplea MTBE, la disociación de MTBE en isobuteno y metanol se lleva a cabo preferiblemente a una WHSV de 0,1 a 100 h⁻¹, de manera particularmente preferida de 0,25 a 25 h⁻¹.

30 Con el fin de mantener baja la complejidad de tratamiento de la mezcla de productos de disociación, se pretenden preferiblemente elevadas conversiones para el proceso directo. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera que las conversiones de compuesto a disociar asciendan a más de 70 %, preferiblemente a más de 80 % y de manera particularmente preferida a más de 90 % a 100 %. Cuando los eductos contienen componentes secundarios perturbadores, puede ser conveniente limitar la conversión. Por ejemplo, si la mezcla de sustancias de partida contiene, junto al MTBE a disociar, también 2-metoxibutano, puede ser necesario reducir la conversión en el proceso directo, con el fin de no rebasar una relación predeterminada de butenos lineales a isobuteno en la mezcla de reacción. Por consiguiente, puede ser ventajoso limitar la conversión admisible de MTBE, cuanto mayor sea la proporción de mezcla de sustancias de partida que presentan 2-metoxibutano en MTBE. La limitación de la conversión puede alcanzarse, por ejemplo, mediante el aumento de la WHSV y/o la reducción de la temperatura de reacción.

40 Para la actividad y/o selectividad de algunos catalizadores puede ser ventajoso que a la entrada al reactor se le añadan porciones de agua. Así, por ejemplo, el documento JP 19912201 describe la adición continua de agua a un aluminosilicato dotado de metal alcalino o alcalinotérreo para reducir la formación de componentes secundarios.

La adición opcional de agua para la moderación del catalizador tiene lugar de modo que la porción de agua en la entrada del reactor asciende preferiblemente a 0 hasta 5 % en masa, de manera particularmente preferida a 0,2 hasta 1,5 % en masa. Como agua aportada se emplea en este caso preferiblemente agua completamente desmineralizada o destilada o vapor de agua.

45 La mezcla de productos de disociación puede elaborarse según procedimientos técnicos conocidos. Educto que no ha reaccionado puede devolverse a la disociación eventualmente después de una exclusión parcial o una purificación.

Las isoolefinas obtenidas pueden aprovecharse tal como se describe en la introducción.

50 Un isobuteno preparado conforme al procedimiento de disociación de acuerdo con la invención puede emplearse particularmente para la preparación de caucho de butilo, poliisobutileno, oligómeros de isobuteno, aldehídos C₅

ramificados, ácidos carboxílicos C_5 , alcoholes C_5 , olefinas C_5 , compuestos aromáticos de terc.-butilo y ácido metacrílico y sus ésteres.

Los alcoholes que resultan durante la disociación de ATAE pueden utilizarse de nuevo después del tratamiento, por ejemplo para la síntesis de ATAE.

- 5 El procedimiento de acuerdo con la invención, así como los catalizadores de acuerdo con la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención tenga que limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces estos no solo deben comprender los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que explícitamente se mencionen, sino también todos los intervalos parciales o grupos parciales de compuestos que puedan obtenerse mediante extracción de valores individuales (intervalos) o compuestos.

Los siguientes Ejemplos han de explicar el catalizador de acuerdo con la invención y el procedimiento utilizando el catalizador de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1: Preparación del polvo de óxido mixto de silicio-aluminio de acuerdo con la invención

- 15 El vapor de una mezcla consistente en 45 kg/h de CH_3SiCl_3 y 15 kg/h de $SiCl_4$ y el vapor 0,6 kg/h de cloruro de aluminio se transfieren separados uno de otro mediante nitrógeno como gas portador a una cámara mezcladora. Los vapores se mezclan con 14,6 Nm^3/h de hidrógeno y 129 Nm^3/h de aire seco en la cámara mezcladora de un quemador y se aportan a través de un tubo central, en cuyo extremo se enciende la mezcla de reacción, a un tubo de humos enfriado con agua y allí se queman. El polvo resultante se separa a continuación en un filtro y se trata con vapor de agua a 400 – 700°C. El polvo contiene 99 % en peso de dióxido de silicio y 1 % en peso de óxido de aluminio. La superficie según BET asciende a 173 m^2/g . El índice DBP asciende a 326 g / 100 g de óxido mixto.

- 20 Para la determinación de la relación ponderal $(Al_2O_3/SiO_2)_{superficie}$ de las partículas primarias en una capa próxima a la superficie con un grosor de aprox. 5 nm se aplica un análisis XPS. Éste proporciona una relación ponderal $(Al_2O_3/SiO_2)_{superficie}$ de 0,0042. La determinación de la relación ponderal $(Al_2O_3/SiO_2)_{tot}$ en las partículas primarias globales tiene lugar mediante análisis de fluorescencia por rayos X en el polvo. Proporciona una relación ponderal $(Al_2O_3/SiO_2)_{tot}$ de 0,010. Con ello, resulta un vapor para $(Al_2O_3/SiO_2)_{tot} / (Al_2O_3/SiO_2)_{superficie}$ de 2,4.

Ejemplo 2: Preparación de productos extrudidos de catalizador (de acuerdo con la invención)

- 30 600 g de aluminosilicato producido por vía pirógena (1 % en masa de Al, calculado como Al_2O_3), 24 g de un éter de celulosa usual en el comercio, 21 g de una dispersión de cera no iónica usual en el comercio como coadyuvante de prensado, 3 g de un polisacárido usual en el comercio como agente plastificante, 6 g de solución de NH_3 acuosa al 30 % y agua totalmente desalada se combinan en un mezclador intensivo con devanador de perno giratorio. A continuación, tiene lugar una nodulación en el mezclador intensivo en la que, en el espacio de 30-40 minutos, se obtienen nódulos uniformemente redondeados con un diámetro de aprox. 1 a 3 mm. Los nódulos húmedos se elaboran con una extrusora usual en el comercio para formar productos extrudidos de 3 mm de longitud (carcasa del tornillo 300 mm, diámetro del tornillo 80-64 mm, velocidad de giro de la transmisión 160 rpm, presión de extrusión 31 kg/h). Los productos extrudidos así obtenidos se secan a 120°C en la corriente de aire y se calcinan a 600°C al aire.

Ejemplo 3: Preparación de polvo de catalizador dotado con sodio (de acuerdo con la invención)

- 40 10 g de aluminosilicato pirógeno (1 % en masa de Al, calculado como Al_2O_3) y 400 ml de agua destilada se transfieren a un reactor de doble envolvente de vidrio de 500 ml. Al mismo tiempo, se encuentra un refrigerador Liebig centralmente sobre el reactor, con el fin de evitar la evaporación y la salida de la fase líquida. El valor del pH de la suspensión (aprox. 4) se aumenta mediante la adición de NaOH al valor deseado (pH = 5, 6 o 6,5). La suspensión se agita con ayuda de un agitador magnético a lo largo de todo el tiempo de reacción y se calienta a 70°C a través de un termostato conectado. Después de 20 h, la suspensión se enfría a la temperatura ambiente y se filtra. El sólido obtenido de ello se calienta a continuación a una tasa de 1°C/min hasta 500°C en un horno de mufla y se calcina durante 5 h a la temperatura final.

Ejemplo 4: Preparación de polvo de catalizador tratado con ácido fosfórico (de acuerdo con la invención)

- 45 10 g de aluminosilicato pirógeno (1 % en masa de Al, calculado como Al_2O_3) se mezclan agitando en 400 ml de agua destilada (pH, aprox. 4). A la suspensión se añade ácido fosfórico al 85 % hasta alcanzar el valor del pH deseado (pH = 2,5 o bien pH = 2,0). La solución se agita durante 2 h a la temperatura ambiente, a continuación se separa el sólido por filtración y se seca a 120°C durante 1 h (tasa de caldeo = 1°C/min). A continuación, el sólido obtenido de ello se lava con 500 ml de agua destilada, se filtra y se calcina a 500°C durante 5 h (tasa de caldeo = 1 °C/ min).

Ejemplo 5: Disociación en fase gaseosa de metil-terc.-butiléter (MTBE) para dar isobuteno y metanol, así como alcohol terc.-butílico (TBA) para dar isobuteno y agua

Las reacciones se llevaron a cabo en un sistema de aparatos de ensayo de catalizador totalmente automatizado equipado con 12 reactores paralelos (800 x 8 mm) isotérmicos a $T = 498 \text{ K}$ y $P = 0,6 \text{ MPa}$ (abs.). Para el aumento de la seguridad estadística se sometieron a ensayo paralelamente en cada caso dos muestras de los catalizadores (peso neto: 0,2 g en forma de polvo). Las muestras de catalizador se mezclaron en la relación 1:5 con cuarzo granulado, con el fin de garantizar un comportamiento isotérmico de la temperatura en el lecho del catalizador. Como catalizador de referencia se utiliza un aluminosilicato dotado con 10 % en masa de magnesio (calculado como MgO) con 21 % en masa de contenido de aluminio (calculado como Al_2O_3), adquirible comercialmente como Specialist 071 de Evonik Degussa GmbH. MTBE se dosifica en forma líquida a través de un regulador del caudal volumétrico y se transfirió a un tubo de evaporador (200 x. 24 mm) antepuesto a los reactores paralelos, cargados con esferas de vidrio ($d = 2 \text{ mm}$) en la fase gaseosa. A continuación del evaporador, la corriente de gas se divide en 12 partes iguales en un distribuidor. Esto se garantiza mediante restrictores dispuestos a continuación. Cada una de las porciones de corriente gaseosa es conducida a través de uno de los 12 reactores paralelos. El gas de escape que abandona los reactores es conducido y analizado sucesivamente a través de una válvula de elección a un cromatógrafo de gases en línea. Las 11 corrientes restantes se reúnen y se aportan para su evacuación.

La sollicitación de catalizador específica (WHSV; gramo de educto por gramo de catalizador por hora) se varió entre 5 y 50 h^{-1} .

Tabla 1: Disociación de MTBE

Condiciones de reacción: 225°C , 0,6 MPa(abs.), 0,2 g de catalizador; los resultados se obtuvieron después de 100 h en funcionamiento.

Catalizador	WHSV [h^{-1}]	Conversión de MTBE [%]	Selectividad de DME [%]	Selectividad de C_8 [%]
A: Cat, no conforme a la invención con 11 % en masa de Al	18	85	1,16	0,03
B: Cat, no conforme a la invención con 1 % en masa de Al	18	85	0,63	0,06
C: Cat, no conforme a la invención	8	85	2,29	0,10
D: Cat, no conforme a la invención con 50 % en masa de Al	25	85	1,49	0,17
E: Cat, no conforme a la invención con 0,1 % en masa de Al y BET = $20 \text{ m}^2/\text{g}$	8	35	0,07	0,01
F: Cat, conforme a la invención del Ejemplo 2 (pH 5)	17	85	0,35	0,08
G: Cat, conforme a la invención del Ejemplo 2 (pH 6)	16	85	0,37	0,06
H: Cat, conforme a la invención del Ejemplo 2 (pH 6,5)	5	85	0,49	0,05
I: Cat, no conforme a la invención del Ejemplo 3 (pH 2)	35	85	0,13	0,09
J: Cat, no conforme a la invención del Ejemplo 3 (pH 2,5)	28	85	0,24	0,08
K: Cat, no conforme a la invención con 1 % en masa de Al y BET = $80 \text{ m}^2/\text{g}$	8	85	0,92	0,05

* Contenido en Al calculado en cada caso como Al_2O_3

A: Al/Si pirógeno 11 / superficie según BET $200 \text{ m}^2/\text{g}$

B: Al/Si pirógeno 1 / superficie según BET $200 \text{ m}^2/\text{g}$

C: Specialist 071 (aluminosilicato precipitado con 21 % de Al_2O_3 , dotado con 10 % de MgO) producto de Evonik Degussa GmbH

D: Al/Si pirógeno 50 / superficie según BET $50 \text{ m}^2/\text{g}$

E: Al/Si pirógeno 0,1 / superficie según BET $20 \text{ m}^2/\text{g}$

F: Al/Si pirógeno como B, tratado con NaOH de acuerdo con el Ejemplo 3 (pH 5)

G: Al/Si pirógeno como B, tratado con NaOH de acuerdo con el Ejemplo 3 (pH 6)

H: Al/Si pirógeno como B, tratado con NaOH de acuerdo con el Ejemplo 3 (pH 6,5)

I: Al/Si pirógeno como B, tratado con H_3PO_4 de acuerdo con el Ejemplo 4 (pH 2)

J: Al/Si pirógeno como B, tratado con H_3PO_4 de acuerdo con el Ejemplo 4 (pH 2,5)

K: Al/Si pirógeno, superficie según BET $80 \text{ m}^2/\text{g}$

Tabla 2: Disociación de TBA

Condiciones de reacción: 225°C, 0,6 MPa(abs.), 0,2 g de catalizador; los resultados se obtuvieron después de 100 h en funcionamiento.

Catalizador	WHSV [h ⁻¹]	Conversión de TBA [%]	Selectividad de C ₈ [%]	Selectividad de C ₁₂ [%]
Cat, no conforme a la invención (Specialyst 071)	75	80	0,11	0,05
Cat, conforme a la invención con 1 % en masa de Al	75	99	0,01	0,01

* Contenido en Al calculado en cada caso como Al₂O₃

5 Ejemplo 6: Ensayo a largo plazo de la disociación en fase gaseosa de metil-terc.-butiléter (MTBE) para formar isobuteno y metanol

La disociación se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo con envolvente calefactora, a través de la cual fluía un aceite portador de calor (Marlotherm SH de Sasol Olefins & Surfactants GmbH). Como educto se empleó MTBE de calidad técnica (Diveron de la razón social Evonik Oxeno GmbH) con una pureza de 99,7 % en masa.

10 Antes de la entrada en el reactor, el MTBE se vaporizó por completo en un vaporizador a 180 – 270°C. A una temperatura de 180 – 270°C (temperatura del Marlotherm en la entrada de la envolvente del reactor) y una presión de 0,6 MPa(abs.) se condujeron cada hora 1500 g de MTBE a través de 300 g de catalizador, correspondientes a un valor WHSV de 5 h⁻¹. La mezcla de productos gaseosa se analizó por cromatografía de gases. Para la
15 de modo que siempre se alcanzó una conversión de 85 %.

Como catalizadores se emplean el catalizador de acuerdo con la invención del Ejemplo 1 en forma de productos extrudidos cilíndricos de 3 mm de tamaño, así como del catalizador comercial no de acuerdo con la invención
20 Specialist 071 de Evonik Degussa GmbH (aluminosilicato precipitado con 21 % de Al₂O₃, dotado con 10 % de MgO) en forma de tabletas cilíndricas de un tamaño de 3 mm. En virtud de la elevada actividad catalítica del catalizador de acuerdo con la invención, éste se diluye con la masa doble de material inerte, tal como, p. ej., un α-Al₂O₃ usual en el comercio, tal como Spheralite 512, con el fin de poder ajustar una WHSV igual.

A partir de la composición de mezcla de educto y producto se calcularon las conversiones de isobuteno, las selectividades de la formación de dimetiléter (selectividad de DME = 2 * número de moles del DME formado a
25 número de moles del MTBE que ha reaccionado) y las selectividades de la formación de octeno (selectividad de C₈ = 2 * número de moles del octeno formado al número de moles del MTBE que ha reaccionado) a diferentes tiempos de reacción. Estos valores se recopilaron en las siguientes Tablas 3 y 4.

Tabla 3: Conversiones, selectividades y temperaturas de la disociación de MTBE con el catalizador preparado en el Ejemplo 1 (diluido con la masa doble de material inerte)

Duración del ensayo [h]	200	400	600	1000	1400	1600
Temperatura [°C]	220	230	240	245	248	248
Conversión de MTBE [%]	85	85	85	85	85	85
Selectividad de DME [%]	0,15	0,3	0,4	0,6	0,7	0,7
Selectividad de C ₈ [%]	0,3	0,17	0,09	0,08	0,07	0,07

30

Tabla 4: Conversiones, selectividades y temperaturas de la disociación de MTBE con el catalizador comparativo Specialyst 071

Duración del ensayo [h]	100	250	500	750	1000	1500
Temperatura [°C]	240	252	258	259	261	262
Conversión de MTBE [%]	85	85	85	85	85	85
Selectividad de DME [%]	1,6	2,4	2,9	3,2	3,4	3,7
Selectividad de C ₈ [%]	0,19	0,12	0,08	0,08	0,07	0,06

Interpretación de los resultados del ensayo

- 5 La Tabla 1 en el Ejemplo 5 muestra los resultados del ensayo de la disociación de MTBE con los catalizadores de acuerdo con la invención en forma de polvo en comparación con el catalizador Specialyst 071 no de acuerdo con la invención, adquirible en el comercio (asimismo en forma de polvo). Además de ello, se compararon catalizadores de acuerdo con la invención con diferentes contenidos en aluminio, así como diferentes superficies según BET – 20, 50, 80 y 200 m²/g - .
- 10 Se puede reconocer que el catalizador **C** no de acuerdo con la invención con una selectividad de DME de 2,29 % presenta el valor más alto de todos los catalizadores sometidos a ensayo. La actividad catalítica es asimismo relativamente baja, dado que debe ajustarse una WHSV baja de 8 h⁻¹, con el fin de alcanzar la conversión de 85 %. La selectividad de C₈ es asimismo con 0,1 % ciertamente elevada.
- 15 En comparación con ello, el catalizador **B** de acuerdo con la invención con 1 % en masa de contenido de aluminio muestra los mejores resultados. La conversión de 85 % se alcanza ya con una WHSV de 18 h⁻¹. Al mismo tiempo, las selectividades por DME y C₈ con valores de 0,63 % o bien 0,06 % son muy bajas.
- El catalizador **E** con un contenido de aluminio de 0,1 % en masa y una superficie según BET de 20 m²/g muestra todavía selectividades más bajas con respecto a los productos secundarios, pero en virtud de su escasa actividad catalítica solo alcanza una conversión de 35 % con una WHSV de 8¹.
- 20 El catalizador **A** de acuerdo con la invención con un contenido en aluminio de 11 % en masa muestra asimismo selectividades de productos secundarios más bajas y una mayor actividad catalítica que el catalizador de referencia no de acuerdo con la invención. En el caso de la selectividad de DME, con un valor de 1,16 % es algo peor que el catalizador **B** de acuerdo con la invención con un contenido en Al de 1 % en masa, por el contrario en el caso de la selectividad de C₈ es con 0,03 % ligeramente mejor.
- 25 El catalizador **D** con un contenido en aluminio de 50 % en masa muestra la actividad más alta de todos los catalizadores sometidos a ensayo, pero también muestra selectividades de productos secundarios relativamente elevadas.
- 30 Los catalizadores **F**, **G** o **H** dotados con NaOH, con un contenido en aluminio de 1 % en masa del Ejemplo 3, muestran, en función del valor del pH ajustado, una actividad ligeramente menor que el correspondiente catalizador **B** no dotado. Sin embargo, muestran selectividades de productos secundarios todavía relativamente menores en relación con la formación de DME o bien C₈.
- 35 Los catalizadores **I** o **J** moderados con ácido fosfórico, con un contenido en aluminio de 1 % en masa del Ejemplo 4, muestran, en función del valor del pH ajustado, una mayor actividad que el correspondiente catalizador **B** no moderado. Al mismo tiempo, se puede observar una formación de DME todavía más baja, mientras que la formación de C₈ solo está ligeramente incrementada.
- En comparación con el catalizador **B** con un contenido en aluminio de 1 % en masa y una superficie según BET de 200 m²/g, el catalizador **K** con una superficie según BET de solo 80 m²/g muestra una actividad catalítica más baja. Las selectividades para dar los productos secundarios están a un nivel similar.
- 40 En resumen, a partir de estos resultados se puede deducir que los nuevos catalizadores de acuerdo con la invención muestran una actividad catalítica mayor, así como una menor formación de los productos secundarios dimetiléter (DME) y 2,4,4-trimetilpentenos (C₈) indeseados. Además de ello, se puede reconocer que un bajo contenido en aluminio en el caso de los catalizadores de acuerdo con la invención, tal como, p. ej., el catalizador **E**, conduce a

una menor formación de productos secundarios, pero también a una menor actividad catalítica. La misma tendencia se puede comprobar en el caso del aumento del contenido en sodio.

5 La Tabla 2 en el Ejemplo 5 muestra los resultados de la disociación de terc.-butanol (TBA) con el catalizador **B** de acuerdo con la invención con un contenido en aluminio de 1 % en comparación con el catalizador **C**, Specialyst 071, no de acuerdo con la invención y adquirible en el comercio, en cada caso en forma de polvo. En este caso, se puede reconocer que el catalizador de acuerdo con la invención muestra tanto una mayor actividad catalítica como una menor formación de los productos secundarios 2,4,4-trimetilpentenos (C_8) y componentes C_{12} indeseados.

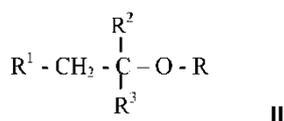
10 Las Tablas 3 y 4 en el Ejemplo 6 muestran los resultados de los ensayos a largo plazo en la disociación de MTBE con el catalizador **B** de acuerdo con la invención con un contenido en aluminio de 1 % en masa y el catalizador **C** no de acuerdo con la invención, Specialyst 071, de una instalación piloto. Ambos catalizadores se emplearon aquí no en forma de polvo, sino como cuerpos moldeados. En virtud de la elevada actividad catalítica, el catalizador **B** de acuerdo con la invención se diluye con la masa doble de material inerte (óxido de α -aluminio).

15 En ambos ensayos se puede reconocer que, en virtud de la lenta desactivación, se ha de elevar la temperatura en 20-30°C dentro de las primeras aprox. 1500 h. En el caso del catalizador **B** de acuerdo con la invención, esto tiene lugar, sin embargo, en comparación con el catalizador de referencia **C**, a un nivel de temperaturas más bajo, de modo que el límite superior de temperatura de los aparatos se alcanza solo más tarde.

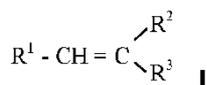
20 En la mayoría de los casos en el funcionamiento técnico la vida útil del catalizador en el caso de la disociación de alquil-terc.-alquiléteres y alcoholes terciarios con el objetivo de la preparación de isoolefinas muy puras no se limita por la actividad del catalizador, sino por la preparación de productos secundarios indeseados. A partir de una determinada cantidad de productos secundarios, la instalación técnica ya no está en condiciones de separar los productos secundarios en tal medida que se alcancen las especificaciones de producto deseadas. Aquí, el catalizador **B** de acuerdo con la invención está en fuerte ventaja, dado que forma menos productos secundarios. En particular, el DME difícil de separar se forma en una menor medida.

REIVINDICACIONES

1. Composición de óxidos mixtos, que contiene un polvo de óxidos mixtos de silicio-aluminio que se presenta de manera predominante o enteramente en forma de partículas primarias agregadas, y en el que
- 5 a) la relación ponderal de $(Al_2O_3/SiO_2)_{tot}$ en la partícula primaria global es 0,002 a 0,05, preferiblemente 0,003 a 0,015, de manera particularmente preferida 0,005 a 0,01,
- b) la relación ponderal $(Al_2O_3/SiO_2)_{superficie}$ de las partículas primarias en una capa próxima a la superficie con un grosor de 5 nm es menor que en la partícula primaria global y
- c) la superficie según BET es de 50 a 250 m²/g, preferiblemente de 100 a 200 m²/g, así como óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos.
- 10 2. Composición de óxidos mixtos según la reivindicación 1, obtenible mediante tratamiento con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, en donde el valor del pH se encuentra en un intervalo de 5 a 6,5.
3. Composición de óxidos mixtos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, bajo la adición de aglutinantes, coadyuvantes temporales y agentes de fijación se producen cuerpos moldeados en un procedimiento conformador.
- 15 4. Uso de una las composiciones de óxidos mixtos según una de las reivindicaciones precedentes, como catalizador para la disociación de un compuesto de partida de la fórmula II



en isoolefinas de la fórmula I

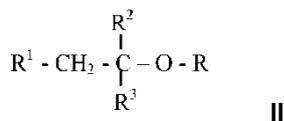


- 20 y un compuesto de la fórmula III

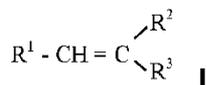


en donde en las fórmulas I a III el radical R representa H o un radical alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, el radical R1 representa H, radical metilo o etilo y los radicales R2 y R3 representan radicales metilo o etilo, en donde los radicales R2 y R3 pueden ser iguales o diferentes.

- 25 5. Procedimiento para la disociación de un compuesto de partida de la fórmula II



en isoolefinas de la fórmula I



y un compuesto de la fórmula III

- 30 R - OH \quad \text{III}

en donde en las fórmulas I a III el radical R representa H o un radical alquilo con 1 o 2 átomos de carbono, el radical R1 representa H, radical metilo o etilo y los radicales R2 y R3 representan radicales metilo o etilo, en donde los radicales R2 y R3 pueden ser iguales o diferentes,

caracterizado por que como catalizador se emplea una composición de óxidos mixtos según las reivindicaciones precedentes.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que se emplea una composición de óxidos mixtos preparada por hidrólisis a la llama, que tiene la siguiente composición:
- 5 a. silicio: 50 – 99,9 % en masa (calculado como SiO_2),
b. aluminio: 0,1 – 50 % en masa, preferiblemente 0,1 – 20 % en masa, de manera particularmente preferida 1 – 11 % en masa (calculado como Al_2O_3),
c. metal alcalino: 0 – 15 % en masa (calculado como M_2O) o metal alcalinotérreo: 0 – 30 % en masa (calculado como MO).
- 10 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que como material de partida se utiliza metil-terc.-butiléter.
8. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que como material de partida se utiliza alcohol terc.-butílico.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que como material de partida se utiliza terc.-butanol en mezcla azeotrópica con agua.
- 15 10. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que la temperatura se encuentra en un intervalo de 110 a 450 °C.
11. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que la presión se encuentra en un intervalo de 0,1 a 2 MPa(abs).