



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 005**

51 Int. Cl.:
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/107 (2006.01)
C07C 6/04 (2006.01)
C07C 5/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02703253 .1**
96 Fecha de presentación : **24.01.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1353889**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

54 Título: **Proceso para la producción de α olefinas lineales y etileno.**

30 Prioridad: **25.01.2001 US 263924 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.12.2010

73 Titular/es: **LUMMUS TECHNOLOGY Inc.**
1515 Broad Street
Bloomfield, New Jersey 07003, US

72 Inventor/es: **Gartside, Robert, J.**

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 349 005 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

Esta invención se refiere a la producción de etileno y hexeno-1.

El documento US 5.057.638 describe un proceso para la preparación de 1-hexeno que comprende:

- 5 A. realizar la metátesis de 1-buteno para producir una mezcla que comprende 3-hexeno y etileno;
- B. separar el 3-hexeno del producto de la etapa A;
- C. hacer reaccionar el 3-hexeno con un compuesto electrófilo que contiene hidrógeno reactivo en condiciones catalizadas ácidas, que
10 permiten que el compuesto electrófilo que contiene hidrógeno reactivo se añada a los dobles enlaces carbono-carbono; y
- D. craquear el producto de la etapa C para producir una mezcla de n-hexenos que contiene 1-hexeno.

- El documento WO 02/066406 describe un método para la producción selectiva de alfa-olefinas lineales que tienen un número de carbonos que varía de 6 a 20, que comprende las siguientes etapas: a) reacción de una olefina interna lineal o una mezcla de olefinas internas lineales, que tienen número de carbonos de $(n/2) + 1$, en la que n es el número de carbonos de la alfa olefina lineal deseada, en una transalquilación con un compuesto de trialquil aluminio en condiciones de isomerización, donde una olefina que corresponde al radical alquilo se libera y la olefina lineal añadida de esta manera queda unida al aluminio durante la isomerización y la formación de un compuesto de alquil aluminio lineal correspondiente; b) reacción del compuesto de alquil aluminio lineal formado con una olefina tras la liberación de la alfa olefina lineal correspondiente que tiene un número de carbonos de $(n/2) + 1$ y la formación de un compuesto de trialquil aluminio, c) introducción de la alfa olefina lineal formada en una reacción de auto-metátesis, en la que se forma una olefina interna lineal que tiene el número de carbonos deseados n, d) reacción de la olefina formada que tiene un número de carbonos n con un compuesto de trialquil aluminio en condiciones de isomerización, en la que una olefina que
30 corresponde al radical alquilo se libera y la olefina lineal interna queda unida al aluminio tras la isomerización y formación de un compuesto de alquil aluminio lineal correspondiente; e) reacción del compuesto de alquil aluminio lineal formado con una olefina tras la liberación de la alfa-olefina lineal que tiene el
35 número de carbonos deseados n y la formación de un compuesto de trialquil

aluminio; f) el aislamiento de la alfa olefina lineal deseada que tiene un número de carbonos n.

Actualmente, las alfa olefinas lineales se producen mediante la oligomerización selectiva de etileno. En general, la oligomerización se realiza en presencia de un catalizador, tal como un catalizador de metal alquilado. Se usan tiempos de residencia largos para producir cadenas de hidrocarburo de diversas longitudes. El doble enlace de la olefina permanece en la posición alfa a medida que se añade la molécula de etileno. La oligomerización de etileno produce un amplio espectro de productos de alfa olefina lineal. Se requiere el fraccionamiento extensivo para separar las alfa olefinas que tienen diferentes números de carbonos.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, una alfa-olefina lineal que tiene un número inicial de átomos de carbono se somete a una reacción de metátesis en condiciones y en presencia de un catalizador que minimiza o elimina la estructura básica y/o la isomerización del doble enlace para producir un producto de reacción que incluye etileno y hexeno-1 como se define en la reivindicación 1. De forma específica, el suministro de C4 mixto realiza la metátesis para dar etileno y hexeno-3. Después, puede isomerizarse el hexeno 3 para producir hexeno-1.

El buteno-1 se somete a una reacción de metátesis en condiciones y en presencia de un catalizador de metátesis que minimiza o elimina la estructura básica y la isomerización del doble enlace para producir un producto de reacción que incluye etileno y hexeno-3. Después, el hexeno-3 se isomeriza a hexeno-1.

En la reacción de metátesis, el catalizador y las condiciones de reacción son de tal forma que minimizan la isomerización del material de partida buteno-1.

El catalizador usado en este aspecto para la reacción de metátesis puede ser un catalizador soportado o no soportado y el catalizador global es aquél que ha minimizado la cantidad de sitios ácidos y básicos.

Un catalizador que ha reducido la cantidad de sitios ácidos y básicos (preferiblemente, prácticamente sin sitios ácidos o básicos) mejora la selectividad de la metátesis de las alfa-olefinas de menor número de carbonos (1-buteno) para formar por sí mismas etileno y una olefina lineal interna de mayor número de carbonos (3-hexeno) minimizando la isomerización.

Las reacciones de metátesis pueden caracterizarse como completamente productivas, semi-productivas o no productivas, dependiendo de la simetría de la molécula con respecto al doble enlace. Dos olefinas distintas reaccionarán de una forma "completamente productiva". Un ejemplo
5 es la reacción de 1-buteno con 2-buteno. El doble enlace está en una posición diferente en la molécula respectiva y éstas reaccionarán rápidamente entre sí. Dos moléculas idénticas reaccionarán de forma semi-productiva o no productiva. Si, por ejemplo, el 1-buteno reacciona consigo mismo, debido a que el doble enlace está en la misma posición dentro de cada molécula,
10 reaccionará a una velocidad considerablemente menor que la velocidad de las reacciones completamente productivas. Si las moléculas de suministro son idénticas y simétricas en torno al doble enlace (por ejemplo 2-buteno que reacciona consigo mismo), no tendrá lugar una reacción después y el sistema se define como no productivo.

15 En muchos sistemas de reacción de metátesis, la actividad de isomerización se incorpora para aumentar las velocidades de reacción. Permitiendo que un doble enlace cambie de posición, pueden reducirse las reacciones semi-productivas o no productivas. Los catalizadores de isomerización típicos incluyen óxidos de metales básicos o zeolitas
20 promovidas.

En una realización preferida, el catalizador o mezcla de catalizador no contiene básicamente óxido de magnesio en relación a que el catalizador de óxido de magnesio promueve la isomerización. Por lo tanto, por ejemplo, un catalizador preferido (soportado o no soportado) es un óxido de metal del
25 Grupo VI B o Grupo VII B, tal como óxido de tungsteno, óxido de molibdeno u óxido de renio, siendo el óxido de tungsteno particularmente preferido.

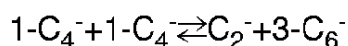
Si se usa un soporte, dicho soporte tiene una cantidad minimizada de sitios ácidos y básicos y, preferiblemente, básicamente no tiene sitios ácidos y básicos. Los soportes preferidos son sílice u óxido de zirconio.

30 Aunque el catalizador puede incluir un promotor para reducir la acidez; por ejemplo, un metal alcalino (sodio, potasio o litio), cesio, un elemento de tierras raras, etc., en una realización preferida, el catalizador no incluye un promotor.

35 Generalmente, se prefieren las condiciones de reacción que tienden a favorecer la reacción primaria y a desfavorecer las reacciones posteriores. Por

lo tanto, una presión menor y un tiempo de residencia más corto tienden a minimizar la reacción de isomerización.

De acuerdo con la presente invención, el buteno-1 se somete a auto-metátesis consigo mismo (reacción semi-productiva) en presencia de un catalizador y en condiciones que minimizan la isomerización de la olefina lineal para producir un producto de reacción que incluye etileno y una alfa olefina lineal con un número de carbonos $2n-2$, tal como hexeno-3. La reacción es:



La reacción de metátesis, de acuerdo con la invención, se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 50°C a 600°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a 350°C, a una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de aproximadamente 3 a aproximadamente 200, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 40 y a una presión de aproximadamente 0,170 MPa [10 psig] a aproximadamente 4,24 MPa [600 psig], preferiblemente de aproximadamente 0,308 MPa [30 psig] a aproximadamente 0,791 MPa [100 psig].

El material de partida buteno-1 es un suministro de C_4 mixto. La parte del suministro que contiene olefinas C_4 reactivas es, preferiblemente, de al menos el 90% y, más preferiblemente, de al menos el 95% de buteno-1. Los componentes no reactivos, por ejemplo butano normal, pueden diluir las olefinas en la materia prima. Lo más preferiblemente, el material de partida buteno-1 es un suministro puro, es decir, el buteno-1 está presente en una cantidad de al menos el 99%.

En una realización, un suministro de buteno mixto se pretrata para proporcionar un suministro de buteno-1 para la reacción de metátesis. Por ejemplo, el suministro de buteno mixto puede contener buteno-1, buteno-2 e isobutileno. Un suministro de este tipo puede obtenerse a partir del craqueo con vapor. En el caso en que la corriente de buteno mixto incluya butadieno, dicho butadieno se retira mediante hidrogenación o extracción.

En una realización, el suministro de butenos mixtos seguido de o en conjunto con la hidrogenación de butadieno se somete a condiciones de hidroisomerización para convertir buteno-1 en buteno-2, separándose el isobutileno de la corriente de buteno-2 mediante fraccionamiento. Después, la corriente de buteno-2 se vuelve a isomerizar a buteno-1 en una etapa posterior para su uso como suministro de la parte de metátesis del proceso.

La hidroisomerización de buteno-1 a buteno-2 y la separación, pueden realizarse en etapas separadas o pueden combinarse en una única etapa. En una realización, el buteno-1 se isomeriza a buteno-2 y el isobutileno se separa del buteno-2, en una torre de destilación catalítica. En otra realización, la isomerización del buteno-1 a buteno-2 puede realizarse también usando un reactor de isomerización de lecho fijo o ajustando las condiciones del reactor de hidrogenación de butadieno, seguido de una torre de fraccionamiento para producir una corriente de buteno-2 y un producto de isobutileno.

La isomerización de 1-buteno a 2-buteno se favorece mediante temperaturas bajas. Esta reacción se realiza, típicamente, en una fase líquida o en una torre de destilación catalítica, o en un reactor de lecho fijo como se ha descrito anteriormente.

La isomerización posterior de 2-buteno en 1-buteno se ve favorecida por una mayor temperatura y se realiza preferiblemente en un reactor de lecho fijo en fase vapor. Como alternativa, la conversión de buteno-2 a buteno-1 y la purificación del buteno-1 pueden realizarse mediante destilación catalítica. La producción de 1-buteno a partir de los hidrocarburos suministrados a un equipo de craqueo con vapor se describe además en la Patente de Estados Unidos N° 5.087.780.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, una corriente de C4 mixto se convierte en etileno y hexeno-1 mediante las etapas de a. hidrogenación de butadieno a butenos 1 y 2, b. conversión del buteno-1 en butenos-2 y separación del isobutileno del mismo, c. isomerización de buteno-2 para producir buteno-1, d. separación de buteno-1 del buteno-2 para producir una corriente de buteno-1 básicamente puro, e. auto-metátesis de buteno-1 en condiciones de no isomerización para producir etileno y hexeno-3 y f. isomerización de hexeno-3 a hexeno-1.

El efluente del reactor de metátesis se pasa a una serie de torres de fraccionamiento; en las que el etileno se retira, los butenos no convertidos se separan para su reciclado y la fracción de hexeno se retira de las colas. La corriente de cola, que es principalmente 3-hexeno, se isomeriza a 1-hexeno y el 1-hexeno se purifica mediante fraccionamiento. En una realización preferida, los isómeros de 2-hexeno y 3-hexeno se hacen reaccionar, básicamente, para su desaparición mediante el reciclado. Los esquemas de reacción de isomerización para el hexeno son básicamente los mismos que los descritos

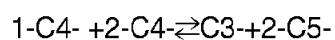
anteriormente para la conversión de 2-buteno en 1-buteno. El producto de la parte superior es 1-hexeno.

El hexeno-3 producido en la auto-metátesis se isomeriza en presencia de un catalizador adecuado. La reacción puede tener lugar tanto en la fase líquida como en la fase vapor. Para la reacción en la fase líquida, dicho catalizador incluye, aunque sin limitación, catalizadores de paladio y platino. El catalizador puede estar soportado sobre un material de soporte adecuado, tal como alúmina, por ejemplo. La reacción tiene lugar en presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno (hidroisomerización).

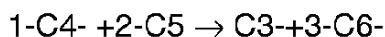
Para la reacción en la fase vapor, dicho catalizador incluye, aunque sin limitación, óxidos de metales básicos, incluyendo óxido de magnesio. De acuerdo con la invención, la reacción de metátesis del buteno-1 tiene lugar en primer lugar, seguida de la isomerización del producto de hexeno-3 a partir de esta reacción. En este caso, no se requiere hidrógeno. El equilibrio de los hexenos mixtos a 1-hexeno se favorece mediante temperaturas más altas, por lo que se prefiere la reacción en la fase vapor que tiene lugar a temperaturas más altas.

El hexeno-3 puede isomerizarse a hexeno-1 a una WHSV de aproximadamente 3 a aproximadamente 200, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 y a una presión de aproximadamente 0,2 MPa [2 bar] a aproximadamente 4 MPa [40 bar], preferiblemente de aproximadamente 0,3 MPa [3 bar] a aproximadamente 1 MPa [10 bar] y una temperatura de aproximadamente 40°C a 300°C, preferiblemente de aproximadamente 60°C a 150°C para la fase líquida y de 300 a 400°C para la reacción en la fase vapor.

Aunque de acuerdo con la presente invención, la reacción de metátesis se realiza con un catalizador y en unas condiciones que minimizan la isomerización, tiene lugar alguna isomerización. Como resultado de la isomerización, se produce la olefina interna de número de carbonos n, tal como buteno-2, que reacciona con el suministro de alfa olefina lineal de número de carbonos n, tal como buteno-1, para producir propileno y una olefina interna lineal no selectiva de número de carbonos 2n-3, tal como penteno-2, a través de la reacción:



El propileno puede recuperarse como producto de reacción; sin embargo, en muchos casos, la olefina interna de número de carbonos $2n-3$ es menos valiosa. De acuerdo con un aspecto de la invención, el penteno-2 se recicla a la reacción de metátesis. El penteno-2 reacciona con buteno-1 para producir propileno y hexeno-3 a través de la reacción:



Por ejemplo, en la metátesis de buteno-1 en condiciones de isomerización mínima, hay una selectividad de aproximadamente el 35% en moles de cada etileno y hexeno y un 15% en moles de cada propileno y 2-penteno. Esto da una selectividad del 20% en peso de $2-C_5H_{10}$. Si el suministro de metátesis, además del 1-buteno, incluye una corriente de 2-penteno, de tal forma que la concentración de 2-penteno en el suministro sea del 10%, la selectividad de penteno neta se hace básicamente 0 y la selectividad a hexeno aumenta del 35 al 46% en moles o por encima del 60% en peso. De esta manera, se aumenta la selectividad a hexeno.

Además de participar en la reacción anterior, la presencia de 2-penteno suprime la formación de $2C_5$ adicional, limitando la reacción no selectiva de 1-buteno con 2-buteno debido al equilibrio y, en última instancia, limita la isomerización de 1-buteno a 2-buteno porque el 2-buteno formado no se hace reaccionar de nuevo, por lo tanto, crea una limitación de equilibrio adicional.

De acuerdo con la presente invención, la reacción de metátesis de 1-buteno se realiza en condiciones y con un catalizador que minimiza la isomerización para aumentar la selectividad a hexeno-3 y etileno. En particular, dicho catalizador y condiciones se seleccionan para conseguir una selectividad en peso a hexeno-3 de al menos el 40% y, preferiblemente, de al menos el 50% o mayor para 1-buteno (sin reciclar) y valores aún mayores cuando se incorpora penteno reciclado.

La invención se describirá a continuación con respecto al siguiente ejemplo; sin embargo, no se pretende limitar el alcance de la presente invención por ese motivo.

EJEMPLO 1

En este ejemplo, un catalizador que consiste en WO_3 sobre un soporte de sílice se carga dentro de un reactor solo o mezclado con MgO antes de la carga. Se hace pasar el 1-buteno puro sobre el catalizador a una WHSV de 13 y a diversas presiones, como se muestra en la Tabla 1. La temperatura de

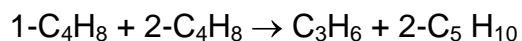
reacción es de 650°F (343°C) sobre el catalizador. La selectividad se calcula dividiendo el peso de cada producto por la pérdida en peso de 1-buteno convertido en productos. Las selectividades a diversos componentes se dan a continuación en la Tabla 1.

5

Tabla 1

	Selectividad porcentual en peso de la conversión de 1-buteno en productos						
	MgO/WO ₃ 3/1		MgO/WO ₃ 1/1		WO ₃ Puro	WO ₃ Puro	WO ₃ Puro
	8 s		12 s		12 s	4 s	2 s
Tiempo Resid.							
Presión	1,896 MPa	1,896 MPa	3,103 MPa	3,103 MPa	3,103 MPa	1,034 MPa	0,517 MPa
	[275 psi]	[275 psi]	[450 psi]	[450 psi]	[450 psi]	[150 psi]	[75 psi]
C2-	2,5	2,5	2,1	2,4	13,9	17,8	17,4
C3-	26,3	22,9	23,3	23,9	14,9	9,2	9,1
2-C4-	31,2	31,6	32,8	30,4	2,8	1,0	0,6
2-C5-	19,2	18,1	24,8	25,0	16,9	11,0	11,2
1-C5-	2,5	2,5	1,8	2,0	5,8	3,6	1,8
C6	8,4	12,1	10,1	10,8	36,2	50,5	54,1
C7	2,3	5,5	2,1	2,3	4,8	3,1	1,9
C8+	3,7	5,5	1,0	1,0	2,0	1,3	3,9

Como se muestra en la Tabla 1 anterior, las mezclas de proporción tanto 3/1 como 1/1 de los catalizadores de MgO y WO₃-SiO₂ muestran baja selectividad en peso a etileno y alquenos C₆. La actividad de isomerización del MgO convierte eficazmente algunas partes del 1-buteno en 2-buteno y la reacción de metátesis de:



tiene lugar limitando la reacción de auto-metátesis de 1-C₄H₈ para formar C₂H₄ + 3-C₆H₁₂.

15 Cuando se emplea un catalizador de WO₃-SiO₂ puro, la selectividad para el hexeno aumenta del 8,4%-12,1% hasta como mucho el 54,1% de hexeno. Las selectividades en peso teóricas para la propia reacción de auto-metátesis

pura (sin isomerización) son del 25% en peso de etileno y el 75% en peso de hexeno. Por lo tanto, la reducción de la actividad de isomerización del sistema catalítico mejora la selectividad a hexeno.

EJEMPLO 2

5 En este ejemplo, un suministro que contiene 1-buteno puro y suministros que contienen 1-buteno mezclado con 2-buteno o isobutileno se hacen reaccionar en un reactor, en presencia de un catalizador que consiste en WO_3 y un soporte de sílice, a una temperatura de $315,56^\circ C$ [$600^\circ F$] o $343,33^\circ C$ [$650^\circ F$] y una presión de 0 a 18 MPa [75 psig]. Estas condiciones y este

10 catalizador se prefieren para minimizar las reacciones de isomerización. La selectividad se calcula en % en peso o % en moles, dividiendo el peso y el número de moles de cada producto por la pérdida en peso y la pérdida en moles de 1-buteno convertido en productos. Las selectividades a diversos componentes se dan a continuación en la Tabla 2.

15

Tabla 2
Suministro (% en peso)

	A	B	C
1-C4	100	75	95
2-C4	0	25	0
i-C ₄	0	0	5
Temp. ($^\circ C$)	[$650^\circ F$]	[$600^\circ F$]	[$600^\circ F$]
	343,33	315,56	315,56
Presión (MPa)	[75 psig]	[75 psig]	[75 psig]
	0,618	0,618	0,618
Conversión (%)			
1-C4	47	52	56
2-C4	N/A	66	N/A
i-C ₄	N/A	N/A	31
Selectividad (% en moles)			
C ₂ H ₄	37	15	31
3-C ₆ H ₁₂	38	19	28
C ₃ H ₆	12	34	19
Selectividad (% en moles)			

2-C ₅ H ₁₀	11	29	18
<u>Otros</u>	2	3	4
C ₂ H ₄	18,5	7,5	15,5
3-C ₆ H ₁₂	57	28,5	42
C ₃ H ₆	9	25,5	14
2-C ₅ H ₁₀	14	36,0	22,5
Otros	1,5	2,5	6

Los resultados anteriores muestran que cuando el suministro que contiene 1-buteno es un suministro de 1-buteno puro sin otros componentes, hay un aumento de la selectividad a 3-hexeno, comparado con los suministros que contienen 2-buteno o isobutileno junto con 1-buteno.

EJEMPLO 3

En este ejemplo, un suministro que contiene básicamente 1-buteno puro (95% de 1-buteno y 5% de iso-buteno) y un suministro que contiene 1-buteno, iso-buteno y 10% de 2-penteno se hacen reaccionar en un reactor en presencia de un catalizador que consiste en WO₃ y un soporte de sílice, a una temperatura de 343,33°C [650°F] y una presión de 0,618 MPa [75 psig]. Estas condiciones y este catalizador se prefieren para minimizar las reacciones de isomerización. La selectividad se calcula en % en peso y % en moles, dividiendo el peso y el número de moles de cada producto por la pérdida en peso y la pérdida en moles de 1-buteno convertido en productos. Las selectividades a diversos componentes se dan a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

	Suministro (% en peso)	
	A	B
1-C ₄	95	87
1-C ₄ -	5	3
2-C ₅	0	10
Temp. (°C)	[650°F]	[650°F]
	343,33	343,33
Presión (MPa)	[75 psig]	[75 psig]
	0,618	0,618
Conversión (%)		
1-C ₄	56	47

11

2-C ₅	N/A	26
i-C ₄	31	29
Selectividad (% en moles)		
C ₂ H ₄	31	34
3-C ₆ H ₁₂	28	43
C ₃ H ₆	19	17
2-C ₅ H ₁₀	18	1,6
Otros	4	4,4
Selectividad (% en peso)		
C ₂ H ₄	15,5	16,9
3-C ₆ H ₁₂	42	64,1
C ₃ H ₆	14	12,7
2-C ₅ H ₁₀	22,5	2,0
Otros	6	4,3

Los resultados anteriores muestran que cuando el 2-penteno producido mediante la isomerización no selectiva del catalizador de baja isomerización se recicla, hay un aumento de selectividad a 3-hexeno, comparado con el suministro en el que el 2-penteno no se recicla al reactor. Si la materia prima base fuera una corriente de 1-buteno pura, el aumento en la selectividad a hexeno podría ser incluso mayor.

EJEMPLO 4

En este ejemplo, los suministros que contienen 1-buteno básicamente puro (1-buteno al 99,9%) y los suministros que contienen 1-buteno y 2-penteno se hacen reaccionar en un reactor en presencia de Catalizador A o Catalizador B, a una temperatura de 343,33°C [650°F] y a una presión de 0,618 MPa [75 psig]. Estas condiciones se prefieren para minimizar las reacciones de isomerización. El Catalizador A consiste en WO₃ y un soporte de sílice y el Catalizador B consiste en WO₃ y un soporte de sílice de calidad cromatográfica especial. El Catalizador A usa un soporte de sílice que contiene 2.000 ppm de azufre, por lo que crea sitios de reacción ácidos. El Catalizador B usa un soporte de sílice en el que se ha reducido el azufre a menos de 100 ppm. Ambos catalizadores tienen una actividad de isomerización baja y la actividad

de isomerización del Catalizador B es menor que la del Catalizador A. La selectividad se calcula en % en peso y % en moles, dividiendo el peso y el número de moles de cada producto por la pérdida en peso y la pérdida en moles de 1-buteno convertido en productos. Las selectividades a diversos componentes se dan a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4

Catalizador	Suministro (% en peso)			
	<u>A</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>B</u>
1-C ₄	99,9	87,6	99,9	91,3
2-C ₅	0	10,2	0	8,7
Temp. (°C)	[650°F] 343,33	[650°F] 343,33	[650°F] 343,33	[650°F] 343,33
Presión (MPa)	[75 psig] 0,618	[75 psig] 0,618	[75 psig] 0,618	[75 psig] 0,618
<u>Conversión (%)</u>				
1-C ₄	56	45,4	41	38
2-C ₅	<u>Producción</u> <u>Neta</u>	26,6	<u>Producción</u> <u>Neta</u>	32,5
i-C ₄	N/A	24,4	N/A	N/A
<u>Selectividad</u> <u>(% en moles)</u>				
C ₂ H ₄	31	35,5	44,2	38,4
3-C ₆ H ₁₂	28	46,2	45,8	47,8
C ₃ H ₆	19	15,5	5,2	11,6
2-C ₅ H ₁₀	18	<u>Conversión</u> <u>Neta</u>	4,4	<u>Conversión</u> <u>Neta</u>
<u>Otros</u>	4	2,8	0,4	2,2
<u>Selectividad</u> <u>(% en peso)</u>				
C ₂ H ₄	15,5	17,8	22,1	19,2
3-C ₆ H ₁₂	42	69,3	68,6	71,7
C ₃ H ₆	14	11,6	3,8	8,7

2-C ₅ H ₁₀	22,5	<u>Conversión</u> <u>Neta</u>	5,3	<u>Conversión</u> <u>Neta</u>
Otros	6	1,3	0,2	0,4

Como se puede ver en la Tabla 4 anterior, el reciclado de pentenos aumenta la selectividad a hexeno y hace que la producción de penteno se reduzca. En estos ensayos, entre el 26 y el 38% de los pentenos en el suministro se convirtieron cuando estuvo presente aproximadamente el 10% de penteno en el suministro. El aumento de selectividad es más significativo cuando se producen mayores cantidades de pentenos. Indicar además, sin embargo, que cuando se usan sistemas catalíticos con una actividad de isomerización alta, las cantidades de pentenos formadas son tan grandes que hacen al reciclado poco práctico y muy costoso. Este efecto es más significativo cuando se usan catalizadores de actividad de isomerización baja.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de etileno y hexeno-1 a partir de un suministro de C4 mixto que contiene buteno-1, buteno-2, butadieno e isobutileno, que comprende:
- 5 (a) retirar el butadieno;
(b) hidroisomerizar el buteno-1 a buteno-2;
(c) separar el isobutileno de otros butenos;
(d) isomerizar el buteno-2 de la etapa (b) a buteno-1;
- 10 (e) someter el buteno-1 de la etapa (d) a metátesis catalítica, en condiciones y en presencia de un catalizador de metátesis que minimiza la isomerización, para producir un efluente que incluye etileno, penteno-2 y hexeno-3, y en el que dicho penteno-2 se recicla a dicho buteno-1 producido a partir de la etapa (d) para someterse a dicha metátesis catalítica;
- 15 (f) fraccionar el efluente; y
(g) isomerizar el hexeno-3 de la etapa (e) para producir hexeno-1.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el buteno-1 se isomeriza a buteno-2 e isobutileno a partir de buteno-2 en una torre de destilación catalítica.
- 20
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la parte del suministro que contiene olefinas C4 reactivas es de al menos el 95% de buteno-1.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador se selecciona entre el grupo que consiste en óxido de tungsteno, óxido de molibdeno, óxido de renio y mezclas de los mismos.
- 25
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador no incluye un promotor.
- 30
6. El proceso de la reivindicación 4, en el que dicho catalizador es óxido de tungsteno.
7. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicho catalizador está soportado con óxido de tungsteno.
- 35

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hexeno-3 se isomeriza a hexeno-1 a una WHSV de 3 a aproximadamente 200.
- 5 9. El proceso de la reivindicación 8, en el que el hexeno-3 se isomeriza a hexeno-1 a una WHSV de aproximadamente 10 a aproximadamente 60.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hexeno-3 se isomeriza a hexeno-1 a una WHSV de 3 a aproximadamente 200 a una presión de 0,2 MPa [2 bar] a 4 MPa [40 bar] y a una temperatura de 40°C a 300°C para la fase líquida y a una temperatura de 300°C a 400°C para la reacción en fase vapor.
- 10 11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el hexeno-3 se isomeriza a hexeno-1 a una WHSV de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 a una presión de 0,3 MPa [3 bar] a aproximadamente 1 MPa [10 bar] y a una temperatura de 60°C a 150°C para la fase líquida y a una temperatura de 300°C a 400°C para la reacción en fase vapor.
- 15