



262031

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE COMPUESTOS ORGANICOS CON EL FIN DE INTRODUCIR UNO O MAS DOBLES ENLACES"

El invento se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación de compuestos orgánicos con el fin de introducir uno o más dobles enlaces. De acuerdo con el invento, los compuestos que se quieren deshidrogenar se ponen en contacto, junto con oxígeno como aceptor de hidrógeno, con un catalizador sólido que contiene bismuto junto con molibdeno, tungsteno o fósforo.

El uso de catalizadores mixtos como acaba de definirse es esencial en el procedimiento del invento. Un catalizador que esté constituido, p. ej. solamente de óxido

262031



de bismuto o de óxido de bismuto en combinación con un soporte inerte es prácticamente inoperante. La cantidad de bismuto contenida en el catalizador debe contener por lo menos un átomo de bismuto por cada diez átomos de molibdeno, tungsteno o fósforo y preferiblemente de 2 a 20 veces este contenido mínimo.

Son catalizadores preferidos para uso en el procedimiento del invento el molibdato de bismuto, de fórmula $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, el tungstato de bismuto, de fórmula $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ o el fosfato de bismuto, de fórmula BiPO_4 . Sin embargo, los catalizadores pueden contener elementos suplementarios tales como, por ejemplo, silicio y azufre u otros óxidos metálicos que no influyen de un modo material en la naturaleza del catalizador pero pueden reducir su coste.

Aunque el catalizador es molibdato de bismuto o tungstato de bismuto, el bismuto y el molibdeno o el tungsteno no necesitan estar presentes en el catalizador en una relación atómica de 2:3. A medida que se aumenta la relación atómica de bismuto a tungsteno por encima de 2:3, disminuye la actividad del catalizador, pero pueden emplearse relaciones hasta de 2:1. Por otra parte, son convenientes relaciones tan bajas como 1:4.

Las relaciones atómicas preferidas para los límites de bismuto y molibdeno están comprendidas entre 0,5 y 1,8. Las relaciones mencionadas corresponden esencialmente en sus límites a las representadas por los varios compuestos de los cationes Bi^{+3} y Bi^{+1} y uno o más de los varios aniones molibdato tales como: MoO_4^{-2} , $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{-4}$, $\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{-5}$, $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{-3}$, $\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{-3}$, y $\text{H}_7\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{-5}$.

En el catalizador de fosfato de bismuto, el bismuto



262031

5 y el fosfato no necesitan estar presentes en una relación atómica 1:1. Aumentando la relación atómica por encima de 1:1, disminuye la actividad del catalizador, pero pueden usarse relaciones hasta de 14 átomos de bismuto por cada 10 átomos de fósforo. Por otra parte, son convenientes relaciones tan bajas como 3 átomos de bismuto por cada 10 átomos de fósforo.

10 Los catalizadores pueden usarse como tales o con un material de carga o soporte que debe tener preferiblemente una buena conductividad térmica y poros de tamaño relativamente grande. Son materiales soporte adecuados, por ejemplo, píldoras de corindón aglutinado, ladrillo refractario triturado, pómez, agregados de arena silíceo sintetizados o aglutinados, o materiales análogos. Son agentes aglutinantes o cargas adecuadas que pueden incluirse en 15 una cantidad hasta de 50 %, aproximadamente, en peso, del total, por ejemplo, sílice, aluminio en polvo y otros materiales inertes.

20 Puede usarse cualquier método adecuado en la preparación del catalizador de acuerdo con el invento, los catalizadores pueden prepararse, por ejemplo, mezclando sales de bismuto con sales en las que los aniones derivan de los otros elementos mencionados, en forma de polvos, mo-
25 jando la mezcla con un pequeño porcentaje de un líquido, por ejemplo, un sol de sílice, o agua, alcohol, glicerina o sustancia análoga, para formar una pasta, y después secando y calcinando la pasta p. ej. a 500° C. Por ejemplo, el nitrato de bismuto y el tungstato amónico pueden amasarse conjuntamente con un poco de agua; después de secar
30 la pasta obtenida, el material se calcina y la torta re--

262031



sultante se rompe en trozos de tamaño conveniente.

Otro método conveniente para preparar el catalizador de acuerdo con el invento consiste en mezclar las sales en solución acuosa bajo condiciones tales que precipite el material catalítico deseado. El precipitado se separa de la fase líquida, se seca parcialmente, si es necesario se amasa con un pequeño porcentaje de un sol de sílice y luego se calcina la pasta y se tritura como se ha indicado anteriormente.

Alternativamente, el catalizador de acuerdo con el invento puede obtenerse impregnando un material soporte adecuado con sales acuosolubles, seguido de secado y calcinación. Esto puede hacerse por precipitación del material catalítico deseado en presencia de un soporte en polvo o impregnando el soporte primeramente con una solución ácida de acetato de bismuto o una solución amoniacal de citrato o lactato de bismuto, secando y calcinando al aire, seguido por una nueva impregnación con una solución de una sal soluble adecuada en la que el anión deriva de uno de dichos otros elementos de los que por lo menos uno ha de estar presente en el catalizador, a saber, P, W o Mo. Después de la segunda impregnación, el soporte se seca y se calcina nuevamente. Durante la preparación y el uso, los catalizadores no deben someterse a temperaturas por encima de 600° y preferiblemente no mayores de 550° C.

En la preparación del catalizador de acuerdo con el invento, se prefiere, sin embargo, suministrar el tungsteno o el molibdeno en forma de uno de los heteropoliácidos tales como ácido fosfotúngstico, ácido silicomolibdénico o sus sales solubles. Así, por ejemplo, el catalizador de



262031

tungstato de bismuto o de molibdato de bismuto puede con-
tener además hasta aproximadamente un átomo de fosforo o
silicio para 12 átomos de tungsteno o molibdeno.

5 Un catalizador de fosfato de bismuto que tenga rela-
ción atómica de bismuto a fósforo por debajo de 1:1, pue-
de prepararse fácilmente usando una solución ácida de un
polifosfato. La solución ácida del polifosfato puede pre-
pararse convenientemente haciendo pasar una solución de -
un polifosfato de metal alcalino, p. ej. hexametafosfato
10 sódico, a través de un lecho de una resina de cambio en -
su forma ácida. Otro método conveniente es mezclar nitra-
to de bismuto seco con ácido fosfórico y luego secar y --
calcinar.

15 En el procedimiento del invento, la deshidrogena-
ción puede realizarse en presencia de vapor de agua añadi-
do, pero esto no es esencial, ya que no produce más que -
un beneficio relativamente pequeño. Son proporciones de -
vapor de agua recomendadas las comprendidas entre 0,1 y 2
moles por mol de reaccionante.

20 El material de alimentación se hace pasar a través
de la zona de reacción con una cantidad de oxígeno, com-
prendida preferiblemente entre 0,3 y 2,0 moles por mol del
compuesto que se quiere deshidrogenar. La cantidad este-
quiométrica es 0,5 moles por mol de reaccionante, pero se
25 prefiere usar una cantidad en exceso, p. ej. aproxima-
mente 1 mol por mol del compuesto que se quiere deshidroge-
nar. El oxígeno puede suministrarse puro o bien oxígeno -
sustancialmente puro o aire, o también en forma de peróxi-
do de hidrógeno.

30 Generalmente, se prefiere mantener las concentracio

262031



nes de oxígeno en la mezcla reaccionante que entra en el reactor por debajo de 12 % en volumen, aunque pueden usarse concentraciones algo mayores, si la concentración del compuesto que se ha de deshidrogenar es, por lo menos, de 10 %, aproximadamente, en volumen cuando se trabaja a una sobre-presión de 2,0 atmósferas; por lo menos 15 %, en volumen, cuando se trabaja a una sobrepresión de 6,5 atmósferas, y, por lo menos, 20 %, en volumen, cuando se trabaja a una sobrepresión de 20 atmósferas. Así, pues, cuando se usa oxígeno puro, es frecuentemente conveniente diluir la mezcla con un diluyente inerte o sustancialmente inerte que puede ser vapor de agua, vapores de hidrocarburos parafínicos, CO₂ o análogos. Por otra parte, si la cantidad de oxígeno es tal que constituiría más de, aproximadamente, 12 % en volumen de la mezcla de reacción, el oxígeno puede introducirse en incrementos, p. ej. inyectando parte del oxígeno separadamente en la zona de reacción.

Con los catalizadores del invento, la deshidrogenación llega a ser sustancial a una temperatura mínima alrededor de 340° C. Las temperaturas preferidas están comprendidas entre los límites de, aproximadamente 400° y 550° C. Pueden usarse temperaturas mayores hasta llegar a 650° C., pero únicamente si se procuran medios eficaces para separar el calor de reacción exotérmico. Las temperaturas mencionadas son las próximas a la entrada del reactor. Si se usa un lecho fijo de catalizador, la temperatura de la corriente aguas abajo será varios grados mayor, p. ej. 75° C. mayor.

La presión preferida es próxima a la atmosférica, p. ej. 0,3 a 4,5 atmósferas absolutas. Por otra parte, pueden

262031



usarse presiones que lleguen hasta unas 20 atmósferas absolutas y tienen la ventaja de que se simplifica la recuperación del producto.

5 En general, el procedimiento del presente invento -
permite usar una velocidad espacial mayor que la que era
admisible con los procedimientos conocidos. Así, pues, --
pueden usarse reactores relativamente pequeños y cantida-
des de catalizador también relativamente pequeñas. Por --
ejemplo, pueden emplearse velocidades espaciales gaseosas
10 horarias hasta 5000, aproximadamente, obteniendo todavía
conversiones razonables. La velocidad espacial gaseosa --
horaria, que se denomina abreviadamente GHSV, se define --
como los volúmenes de vapor reaccionante, calculado sobre
la base de temperatura y presión normales, que pasan por
15 hora, por unidad de volumen, del lecho catalítico. Gene--
ralmente, son muy satisfactorias velocidades espaciales --
comprendidas entre, aproximadamente 50 y 1000, aunque pue-
den usarse límites mucho más amplios de velocidades espa-
ciales, si se desea.

20 El contacto de los vapores de alimentación, oxígeno
y vapor de agua, si lo hay, se efectúa preferiblemente su-
ministrando el catalizador en forma de un lecho fijo de --
partículas mantenido a la temperatura de reacción y ha--
ciendo pasar los vapores de alimentación a través del le-
cho de una manera continua o sustancialmente continua. Es
25 te método operatorio permite conseguir selectividades muy
elevadas, ya que la presión parcial de oxígeno es máxima
a la entrada del lecho catalítico y disminuye hacia la sa-
lida, mientras que la concentración de producto deseado --
es sustancialmente cero a la entrada y máxima a la salida
30

262031



del lecho. También puede usarse el catalizador en forma de polvo, pero hay que tomar ciertas precauciones. Así, por ejemplo, el catalizador en polvo (p. ej. que pasa por un tamiz patrón americano de 100 mallas) puede dispersarse en la mezcla de vapor reaccionante y hacer pasar la dispersión a través de la zona de reacción. Si la mezcla de vapor reaccionante se pasa en sentido ascendente a través de un lecho fluidizado del catalizador, las concentraciones del producto de reacción, oxígeno, etc. son sustancialmente iguales por toda la zona catalítica (debido al mezclado casi perfecto en tales sistemas) y, bajo tales condiciones, los resultados son menos favorables, particularmente desde el punto de vista de la selectividad. Así, pues, el oxígeno, en lugar de reaccionar principalmente con el hidrógeno liberado, reacciona en una mayor proporción para formar bióxido de carbono, monóxido de carbono y otros productos de reacción secundarios oxigenados.

La mezcla gaseosa que sale de la zona de reacción puede enfriarse bruscamente, pero, normalmente, esto no es esencial. Excepto en algunos casos en los que se opera al límite superior de las temperaturas recomendadas, hay poca tendencia a que se verifiquen reacciones secundarias. El efluente se enfría preferiblemente por intercambio térmico indirecto con la alimentación y luego se lava con soda cáustica diluida para neutralizar los indicios de ácido orgánico presentes y condensar y separar el vapor de agua. Si se usa aire para suministrar el oxígeno, la mezcla que queda se comprime preferiblemente y se lava con aceite para separar los productos de deshidrogenación del nitrógeno, del dióxido de carbono y del monóxido de carbono.

262031



no. El compuesto que constituye el producto puede separarse del aceite y someterse a una destilación extractiva o, en el caso de que el producto sea una diolefina, puede separarse y recuperarse de la manera conocida mediante un tratamiento con acetato de cobre y amonio.

Este procedimiento del invento es particularmente útil para la deshidrogenación catalítica de olefinas alifáticas que tienen de 4 a 7 átomos de carbono contiguos no cuaternarios para pasar a las correspondientes diolefinas, por ejemplo, para la deshidrogenación de butilenos o amilenos terciarios para dar butadieno o isopreno, respectivamente.

El procedimiento comercial para la producción de butadieno e isopreno que más se emplea en la actualidad consiste en la deshidrogenación catalítica de butilenos y amilenos con un catalizador de óxido de hierro cuya acción se mejora añadiéndole carbonato potásico en cantidades apreciables y generalmente también óxido de cromo en una pequeña cantidad. Este procedimiento requiere que la deshidrogenación se efectúe en presencia de un gran exceso de vapor de agua. Aunque la bibliografía de patentes indica relaciones molares de vapor de agua a olefina tan bajas como 1:1, es bien sabido que se necesitan relaciones mucho mayores para un funcionamiento eficaz. En la práctica comercial, esta relación es superior, por lo menos a 8:1, y generalmente de alrededor de 12:1. Las temperaturas de reacción necesarias en la práctica comercial están comprendidas generalmente entre 600° y 650° C., aproximadamente. La actividad del catalizador se mantiene por la eliminación continua de depósitos carbonosos del cataliza

26203



dor por la reacción vapor de agua-carbono. Esta reacción es catalizada por el carbonato potásico que contiene el catalizador y constituye la razón por la cual el carbonato potásico es un ingrediente esencial.

5 Un factor importante en la producción de butadieno y/o isopreno por deshidrogenación es la selectividad del procedimiento de deshidrogenación. Para obtener una selectividad razonable, es decir, un rendimiento elevado de un producto específico con relación a la cantidad de material de carga destruido o convertido de algún otro modo, se necesitan presiones relativamente bajas, comprendidas generalmente entre 0,3 y 1,7, atmósferas absolutas en el procedimiento corriente. Esto exige un equipo grande y complica la recuperación del producto. Además, las conversiones deben mantenerse relativamente bajas. Por ejemplo, en la deshidrogenación de butileno a butadieno, puede obtenerse un rendimiento de alrededor de 80 %, únicamente a una conversión total no mayor de 20 %, aproximadamente. Aunque las conversiones se aumentan algunas veces hasta llegar a 35 %, aproximadamente, se considera en general como límite superior el de 25 %, ya que la selectividad disminuye bruscamente cuando se aumenta la conversión. Como es natural, tales conversiones bajas exigen tratar grandes cantidades de material para recuperar el producto y devolver cantidades apreciables de material lo cual aumenta más el tamaño del equipo necesario.

10

15

20

25

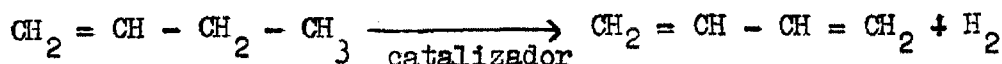
Una de las razones de la incapacidad del procedimiento comercial actualmente utilizado para trabajar a conversión mayor es que la reacción (para la producción de butadieno a partir de buteno-1) que puede ilustrarse como si-

30

262031



gue:



es inhibida por el hidrógeno liberado. Si se retirase el hidrógeno, podrían usarse conversiones mucho mayores.

Otro inconveniente más del procedimiento comercial actual es que debido a la presencia de carbonato potásico, el catalizador es muy higroscópico y se ablanda cuando se expone a la atmósfera. Esto origina dificultades al cargar los reactores y también otros inconvenientes.

En general, el procedimiento del invento presenta una o más de las siguientes ventajas, cuando se usa para la producción de diolefinas a partir de mono-olefinas.

1. El procedimiento puede trabajar con una cantidad de vapor de agua relativamente pequeña o nula reteniendo, no obstante, la actividad del catalizador en un nivel elevado.
2. El procedimiento puede trabajar a temperaturas considerablemente menores. Mientras que es importante enfriar rápidamente el producto de reacción desde la temperatura de reacción bastante elevada hasta una temperatura segura en el procedimiento comercial empleado hasta aquí, esto no es esencial en el procedimiento del presente invento en el que pueden usarse temperaturas menores.
3. El carbonato potásico no es un ingrediente esencial en el catalizador y, en realidad, no se recomienda su presencia. Como consecuencia, se evitan las dificultades debidas a la higroscopicidad del catalizador.



4. El procedimiento puede efectuarse a presiones relativamente mayores, permitiendo así el uso de equipo menor y facilitando la recuperación del producto.
5. El procedimiento puede trabajar a conversiones mayores sin sacrificio de la selectividad. Esto último se considera como la ventaja más importante de las mencionadas.

5

10

15

20

25

30

Cuando el procedimiento del invento se emplea para deshidrogenar una olefina, se hace pasar una corriente de alimentación vaporizada que contiene esta olefina junto con la cantidad de oxígeno requerida, y preferiblemente una pequeña cantidad de vapor de agua, sobre el catalizador mezclado, preferiblemente a temperaturas comprendidas entre los límites de 400° y 550° C. y el efluente en forma de vapor se trata por procedimientos apropiados para recuperar la diolefina deseada como producto de reacción principal. Aunque el procedimiento del invento puede emplearse para la deshidrogenación de varias olefinas entre las que se incluyen, por ejemplo la de amilenos normales a piperileno y de olefinas superiores, p. ej., hexenos y heptenos, para pasar a los correspondientes productos más insaturados, es principalmente de utilidad para la deshidrogenación de butilenos normales a butadieno y/o amilenos terciarios a isopreno. El butileno normal puede ser buteno-1 o buteno-2, tanto cis como trans, o una mezcla de butilenos normales, tal, por ejemplo como la que puede separarse a partir de los productos obtenidos en el craqueo de aceites de petróleo o por la deshidrogenación catalítica de butano normal. El isoamileno puede ser uno cualquiera de los amilenos o una mezcla de los amilenos que tengan -

262031



un átomo de carbono terciario. El material de alimenta-
 ción puede contener diluyentes inertes, por ejemplo, cual
 quier hidrocarburo parafínico o nafténico que tenga hasta
 unos 10 átomos de carbono, aproximadamente. Sin embargo,
 el propileno y el isobutileno no deben incluirse en canti-
 dades sustanciales, es decir, no mayores de un pequeño —
 porcentaje a lo sumo.

Ejemplo 1

Se deshidrogenó buteno-1 a butadieno con un catali-
 zador que contenía bismuto y molibdeno (62 % de Bi_2O_3 y -
 38 % de MoO_3) en forma de un lecho fijo de gránulos de -
 8-16 mallas dispuesto en un reactor forrado de aluminio.
 El buteno-1 se mezcló con aire y vapor de agua y se prece-
 lentó a unos 300° C. La composición de la mezcla de ali-
 mentación era aproximadamente la siguiente:

buteno-1	10 moles %
O_2	11 moles %
N_2	41 moles %
H_2O	38 moles %

La mezcla se hizo pasar a través del lecho catalíti-
 co a una velocidad espacial gaseosa horaria de 62, aproxi-
 madamente, con relación al buteno y a presión sustancial-
 mente atmosférica. El reactor se mantuvo a una temperatu-
 ra nominal o promedia de 430° C., pero, debido al calor -
 exotérmico de la reacción, se registró una temperatura má-
 xima de 480° C. La mezcla de reacción se enfrió, se reco-
 gió y se analizó. Por el análisis del producto, se dedujo
 que el buteno se había convertido en un 86 %. Los productos
 de la reacción estaban constituidos por 68,6 % de butadie-
 no, 13,4 % de dióxido de carbono, 7,2 % de monóxido de —



262031

carbono, 2,4 % de furano, 1,4 % de ácidos y cantidades pequeñas de productos oxigenados sin identificar. Reaccionó 81 % del oxígeno.

Ejemplo 2

5 Se deshidrogenó catalíticamente cis-buteno-2 a butadieno con aire y vapor de agua, con el mismo catalizador de una manera análoga. Las condiciones fueron las siguientes:

Temperatura nominal 445° C.

10 Temperatura máxima registrada 485° C.

Velocidad espacial gaseosa horaria 55

Relación molar butileno a oxígeno 0,96

Se convirtió 75 % del butileno y 66 % del oxígeno.

15 Los productos de conversión de la reacción contenían aproximadamente 60 % de butadieno, 16,7 % de dióxido de carbono, 10,8 % de monóxido de carbono, 2,5 % de furano, y cantidades pequeñas de ácidos y otros productos oxigenados.

Ejemplo 3

20 Se preparó un catalizador de tungstato de bismuto - añadiendo una solución acuosa de tungstato amónico sobre una solución acuosa de ácido nítrico y nitrato de bismuto. Se formó un precipitado blanco. Después se aumentó el pH de la papilla desde 1,2 a 5,95 por adición de hidróxido amónico. El tungstato de bismuto, con una relación atómica de Bi/W de 1:1, aproximadamente, se filtró, se lavó, se 25 secó a 120° C., se calcinó durante unas 2 horas a 500° C. y se trituroó hasta dar partículas de 10 mallas.

Ejemplo 4

30 El catalizador de tungstato de bismuto preparado en el Ejemplo anterior se ensayó para la deshidrogenación de

262031



butileno normal a butadieno. El butileno se mezcló con --
una cantidad molar igual de oxígeno y se diluyó con 4 par-
tes, aproximadamente, de gas inerte y la mezcla gaseosa --
se pasó sobre el catalizador a presión atmosférica, una --
5 velocidad espacial gaseosa horaria de buteno de 600, y --
una temperatura de 470° C. El análisis del producto indi-
có que en estas condiciones, se convirtió 66 % del butile-
no y 78 % (molar) de dicho porcentaje convertido se encon-
tró en el producto como butadieno.

10 Ejemplo 5

Se preparó un catalizador de tungstato de bismuto de
la misma manera general que en el Ejemplo 3, a excepción-
de que la relación de Bi a W fué 2:3. Cuando se mezclaron
las soluciones, el pH de la papilla resultante fué de 7,7
15 y no se necesitó hidróxido amónico adicional. El cataliza-
dor se siguió tratando de la misma manera. Dicho cataliza-
dor era de un color amarillo pálido.

Ejemplo 6

Se preparó un catalizador que contenía Bi, P y W en
20 las relaciones atómicas de 12 : 1 : 12 añadiendo una solu-
ción de ácido fosfotúngstico sobre una solución de nitra-
to de bismuto y añadiendo hidróxido amónico hasta un pH -
final de 5,73. El precipitado se filtró, se lavó, se secó,
se calcinó y se trituro de la manera indicada anteriormen-
te.
25

Este catalizador se ensayó como en el Ejemplo 4, en
contrándose que daba resultados óptimos. Se encontró tam-
bién que era excepcionalmente estable y que daba resulta-
dos excepcionales a temperaturas superiores a las usuales,
30 así, pues, se produjo butadieno a 530° C. con una selecti

262031



vidad de 86 % a 84 % de conversión del butileno.

Ejemplo 7

Se preparó un catalizador de fosfato de bismuto añadiendo un volumen aproximadamente igual de ácido ortofosfórico aproximadamente 0,1 molar sobre una solución de nitrato de bismuto aproximadamente 0,09 molar que contenía suficiente ácido nítrico para impedir la hidrólisis. La mezcla se mantuvo a 45° C. y luego se añadió hidróxido amónico 3 normal hasta que la mezcla era aproximadamente neutra. El fosfato de bismuto precipitado era blanco y granujiento. Este precipitado se lavó y se secó a 120° C. y luego se calcinó durante 3 horas a 500° C. La torta calcinada se trituró después y se tamizó hasta dar gránulos de 10-20 mallas. El producto contenía el bismuto y el fósforo en relación atómica casi igual y era de color blanco.

Ejemplo 8

El catalizador de fosfato de bismuto, preparado como en el Ejemplo 7, se mezcló con un volumen igual de trozos de vidrio pyrex de 10-20 mallas y se colocó en un tubo reactor calentado con un horno eléctrico externo y se utilizó para la deshidrogenación de buteno-1 a butadieno. La mezcla de alimentación, constituida por un sexto de buteno-1, un sexto de oxígeno y el resto gas inerte, se hizo pasar sobre el catalizador a presión atmosférica y una temperatura de 500° C. con una velocidad espacial gaseosa horaria de butileno de 300, basada sobre el lecho de catalizador diluido. En estas condiciones, se convirtió 58 % del buteno-1 y 80 % (molar) del mismo se encontró en el producto como butadieno.

La presente solicitud que corresponde a la presenta



262031

da en E.U.A., el 29 de Octubre de 1959, bajo el número --
849.448, 29 de Diciembre de 1959, números 862.470 y --
862.471 y 7 de Abril de 1960, número 20.556, se acoge a --
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se pre--
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España por VEINTE años, son los siguien--
tes:

15

1. Procedimiento para la deshidrogenación de compues--
tos orgánicos con el fin de introducir uno o más dobles --
enlaces, caracterizado porque los reaccionantes se ponen
en contacto, junto con oxígeno como aceptor de hidrógeno,
con un catalizador sólido que contiene bismuto, junto con
molibdeno, tungsteno o fósforo.

20

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado por el uso de un catalizador que contiene --
por lo menos un átomo de bismuto por cada 10 átomos de mo--
libdeno, tungsteno o fósforo.

25

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2,
caracterizado porque el catalizador contiene de 2 a 20 --
átomos de bismuto por cada 10 átomos de molibdeno, tungs--
teno o fósforo.

30

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3,
caracterizado porque el catalizador es molibdato de bismu--
to.

262031



5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador es tungstato de bismuto.

5 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque el catalizador contiene además hasta un átomo de fósforo o silicio para 12 átomos de tungsteno o molibdeno.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador es fosfato de bismuto.

10 8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 400° C. y 550° C.

15 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión es menor de 20 atmósferas absolutas.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la presión se mantiene entre los límites de 0,3 y 4,5 atmósferas absolutas.

20 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque la presión es la atmosférica.

25 12. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oxígeno no está presente en proporciones comprendidas entre 0,3 y 2 moles por un mol del compuesto que se quiere deshidrogenar.

30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque hay presente, aproximadamente un mol de oxígeno por un mol del compuesto que se quiere deshidrogenar.

26203 127



14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se usa aire para suministrar el oxígeno.

5 15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, caracterizado porque se usa peróxido de hidrógeno para suministrar el oxígeno.

16. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador está dispuesto en forma de lecho fijo.

10 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque se usan agregados de arena sílice sinterizados, tierras de diatomeas calcinadas o alúminas fundidas como soporte del catalizador.

15 18. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se deshidrogenan selectivamente olefinas alifáticas que tienen de 4 a 7 átomos de carbono contiguos no cuaternarios para pasar a las diolefinas correspondientes.

20 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque se deshidrogenan selectivamente butenos normales para pasar a butadieno.

20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque se deshidrogenan selectivamente amilenos terciarios para pasar a isopreno.

25 21. Procedimiento para preparar un catalizador adecuado para uso en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezclan sales de bismuto con sales en las que los aniones derivan de molibdeno, tungsteno y/o fósforo.

30 22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación

262031



21, caracterizado porque se mezclan las sales en forma de polvos, mojando la mezcla con un pequeño porcentaje en peso de un líquido para formar una pasta, que luego se seca y se calcina, preferiblemente, a una temperatura no mayor de 600° C.

5

23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque el líquido formador de la pasta es un sol de sílice.

24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque las sales se mezclan en solución acuosa bajo condiciones tales que precipita el material catalítico deseado.

10

25. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizado porque el material catalítico deseado precipita en presencia de un soporte en polvo.

15

26. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24 ó 25, caracterizado porque el precipitado se separa de la fase líquida, se seca parcialmente y luego se calcina, preferiblemente a una temperatura no mayor de 600° C.

20

27. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque las sales se mezclan impregnando material soporte adecuado con sales acuosolubles, seguido de secado y calcinación, preferiblemente a una temperatura no mayor de 600° C.

25

28. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21-27, caracterizado porque se usa un heteropoliácido de tungsteno o molibdeno o una sal soluble del mismo en la preparación del catalizador.

30

29. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque se usa ácido fosfotúngstico o --



262031

ácido fosfomolibdico o una sal soluble de los mismos.

30. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizado porque se usa ácido silicotúngstico o ácido silico-molibdico o una sal soluble de los mismos.

5 31. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 21-27, caracterizado porque se usa un polifosfato ácido en la preparación del catalizador.

10 32. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 31, caracterizado porque el polifosfato ácido, se prepara haciendo pasar una solución de un polifosfato de metal alcalino a través de un lecho de una resina de cambio en su forma ácida.

33. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 32, caracterizado porque se usa hexametáfosfato sódico.

15 34. Procedimiento para la deshidrogenación de compuestos orgánicos con el fin de introducir uno o más dobles enlaces.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 JUN 1934

Alfredo de Echebur