

-7 AGO. 1964



P.- 26.888

A. 77499 File 3130-B-1
LH/WJR (LJR).

300203

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 25 de mayo de 1964, con el número 300.203

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio, Estados
Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION OXIDANTE CATALITICA DE OLEFINAS".

5 Esta invención se relaciona con la deshidrogenación oxidativa catalítica de olefinas a diolefinas, tal como la de buteno-1 a butadieno, y la de amilenos terciarios a isopreno, utilizando un catalizador de oxidación sólido fluidificado y llevando a cabo la reacción en una pluralidad de compartimentos de reacción.

10 De acuerdo con el procedimiento presente, una corriente alimentadora en forma de vapor conteniendo la olefina a deshidrogenar y oxígeno, se pone en contacto con un catalizador fluidificado a una temperatura relativamente



baja en una pluralidad de compartimentos de reactor.

Las olefinas útiles como materiales de partida en la invención presente incluyen las monoolefinas de cadena abierta y cíclicas. Las olefinas útiles como material de partida en el procedimiento presente deben tener al menos cuatro y hasta unos ocho átomos de carbono, no cuaternarios de los cuales al menos cuatro están dispuestos en una serie en una cadena recta o anillo. Esta definición excluye compuestos como el propileno y el isobutileno. Las olefinas son preferiblemente olefinas, bien de cadena recta normal, o bien terciarias. Ambos isómeros cis y trans, dondquiera que existan, pueden deshidrogenarse en el procedimiento presente.

Entre los muchos compuestos olefinicos que pueden deshidrogenarse en el procedimiento presente están el buteno-1, buteno-2, penteno-1, penteno-2, isoamilenos, 2-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, 2-metil-buteno-2, hexeno-1, hexeno-2, 4-metil-penteno-1, 3,4-dimetil-penteno-1, 4-metil-penteno-2, hepteno-1, ciclopenteno, ciclohexeno, 3-metil-ciclohexeno, y ciclohepteno.

Las olefinas de cadena abierta producen diolefinas, y, en general, las olefinas de anillo de seis miembros producen compuestos de anillo aromático. Las olefinas de cadena abierta de peso molecular superior pueden ciclarse en compuestos de anillo aromático.

Las materias primas alimentadoras, además de la olefina y oxígeno pueden contener uno o más hidrocarburos parafínicos o nafténicos que tienen hasta unos diez átomos de carbono, que pueden estar presentes como impurezas en algunas materias primas hidrocarbureadas del petróleo y que

3002v3



pueden también ser deshidrogenadas en algunos casos. El propileno y el isobutileno no deben estar incluidos en cantidades importantes.

5 La cantidad de oxígeno utilizada en el procedimiento presente debe estar dentro del intervalo de alrededor de 0,3 a alrededor de 3 moles por mol de olefina. Estequiométricamente, se requieren de 0,5 a 1,5 moles de oxígeno por mol de olefina para la deshidrogenación a diolefinas e hidrocarburos aromáticos, respectivamente. Se prefiere emplear
10 un exceso, de desde 1 hasta 2 moles por mol de olefina, con el fin de asegurar un rendimiento más alto de diolefina por paso. El oxígeno puede suministrarse como oxígeno puro o prácticamente puro o como aire, o en forma de peróxido de hidrógeno.

15 Cuando se utiliza oxígeno puro, puede ser deseable incorporar en diluyente en la mezcla como vapor de agua, dióxido de carbono o nitrógeno.

El material alimentador se deshidrogena preferiblemente por catálisis en presencia de vapor de agua, pero esto
20 no es esencial. Generalmente, se emplean alrededor de 0,1 a 6 moles de agua por mol de reactante olefínico, pero pueden usarse cantidades mayores.

La deshidrogenación se verifica a temperaturas en el intervalo de unos 325 a unos 1.000°C. Se obtienen rendimientos óptimos a temperaturas en el intervalo de unos 400
25 a 550°C. Sin embargo, puesto que la reacción es exotérmica, no deben usarse temperaturas por encima de 550°C, a menos que se prevean medios de quitar el calor liberado en el transcurso de la reacción. Debido a la naturaleza exotérmica de
30 la reacción, la temperatura de la mezcla de reacción gaseosa



será mayor en 75° C que la temperatura del alimentador que entra en el sistema. Las temperaturas de referencia son las del alimentador gaseoso entrante cerca de la entrada del reactor.

5 La presión de reacción preferida es aproximadamente atmosférica dentro del intervalo de unos 0,35 a unos 5,3 kg/cm². Pueden emplearse presiones de hasta unos 21 kg/m², con la ventaja de simplificar la recuperación del producto.

10 Sólo se requiere un tiempo de contacto corto con el catalizador para una deshidrogenación eficaz. El tiempo aparente de contacto con el catalizador puede variar desde unos 0,5 hasta unos 50 segundos, pero pueden utilizarse tiempos de contactos superiores si se desea. El tiempo de contacto aparente puede definirse como el tiempo en segundos
15 que el volumen unidad de gas medido bajo las condiciones de la reacción está en contacto con el volumen unidad aparente del catalizador. Puede calcularse, por ejemplo, a partir del volumen aparente del lecho catalizador, la temperatura media, la presión del reactor y las velocidades
20 del flujo de los diversos componentes de la mezcla de reacción. Con estos tiempos de contacto, puede emplearse un reactor relativamente pequeño y una pequeña cantidad de catalizador con efectividad.

25 El catalizador puede ser cualquier catalizador útil para la conversión del hidrocarburo monolefínico en diolefinas e hidrocarburo aromático, como los catalizadores de antimonio-óxido de uranio. Otros catalizadores útiles incluyen los óxidos combinados de antimonio y cerio, antimonio y manganeso, antimonio y estaño, antimonio y wolframio,
30 antimonio y molibdeno, antimonio y titanio; molibdato



5 de bismuto, fosfato de bismuto, wolframato de busmuto, óxi-
do de hierro más una pequeña cantidad de sales crómicas y
alumínicas, yoduros y sales de yoduro, molibdatos y fosfo-
molibdatos sódico y lítico, óxido de bismuto más óxidos de
10 mlibdeno, wolframio y fosforo, oro y metales del grupo del
platino, fosfatos, wolframatos o molibdatos de indio; áci-
dos no volátiles, tales como ácido fosfórico, fosfomolibdico,
fosfowolfrámico, fosfobórico y sus mezclas sobre alúmina
15 activada; los wolframatos y molibdatos de cobalto, vansdio,
wolframio, titanio y otros.

De forma análoga, los catalizadores incorporados
el procedimiento presente están revelados en las Patentes
de los E.E.U.U. Nºs 2.991.320; 2.991321; 2991.322; 3.050.572
3.028440, Patente Británica nº 902.952, Patentes Belgas Nºs
15 598.594; 602709; 603.068; 609050; 611.378; 611.379; 612.094
y Patente Sudafricana Nº 62/597.

El catalizador puede emplearse sin un soporte y
mostrará actividad excelente. También puede combinarse con
un soporte, y en este caso se emplea al menos, preferible-
20 mente, del 10 hasta alrededor del 90% del compuesto sopor-
tador por peso de la composición total. Puede utilizarse
cualquier material soporte como, por ejemplo, sílice, alúmi-
na, óxido de zirconio, alundum, carburo de silicio, alúmina
-sílice, y los fosfatos, silicatos, aluminatos, boratos y
25 carbonatos inorgánicos estables bajo las condiciones de
reacción que sean encontradas en el empleo del catalizador.

El catalizador puede prepararse por cualquiera de
los numerosos métodos de preparación de catalizadores que son
conocidos a los adiestrados en la técnica. Por ejemplo, el
30 catalizador puede fabricarse por gelificación simultánea de



los diversos ingredientes. La masa "co-gelificada" puede secarse de acuerdo con las técnicas convencionales. El catalizador puede secarse por pulverización, extruído en forma de pastillas o dado forma de esferas en aceite, como es bien conocido en la especialidad. Alternativamente, los componentes catalizadores pueden mezclarse con el soporte en forma de suspensión y a continuación el secado o puede impregnarse sobre sílice u otros soportes el catalizador puede prepararse de cualquier forma conveniente como, por ejemplo, partículas pequeñas adaptadas para su empleo en el reactor de lecho fluidificado. Para el objeto de esta invención, se prefiere un catalizador que tenga un tamaño de partículas entre 1 y 500 micras.

Por lo general, en el procedimiento presente puede utilizarse cualquier aparato del tipo apropiado para la realización de reacciones que comprenda vapores en contacto con un sólido en polvo suspendido. El procedimiento puede llevarse a cabo de forma continua o intermitente. El único requisito para el reactor empleado en la invención presente es que esté constituido al menos por dos compartimentos que estén separados entre sí por al menos un miembro perforado. Más preferido es el procedimiento efectuado en un reactor que tenga al menos cuatro compartimentos, cada uno separado del próximo adyacente por un miembro perforado. El aparato preferido comprende una columna que contiene una pluralidad de miembros perforados o bandejas perforadas apiladas horizontalmente a todo lo largo de la columna. Las perforaciones de las bandejas, las velocidades gaseosas y el tamaño de partícula del catalizador están suficientemente controlados para dar un tipo autoregulator de operación en el que

300203



el catalizador está uniformemente distribuido a todo lo largo del recipiente reactor.

El procedimiento de la invención presente produce resultados inesperadamente superiores en comparación con los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones en un aparato convencional catalizador fluidificado de compartimento único.

El reactor es preferiblemente un tubo de base redonda, plana o cónica construido de metal, tal como acero inoxidable u otro material adecuado. En las proximidades y por encima de la base del tubo puede haber una rejilla de distribución de gas reactante, montada transversalmente, o una "arafia" de distribución, como es bien conocida en la especialidad. Esto puede servir tanto de un soporte catalizador como de una rejilla de burbujeo para el aire u oxígeno que se introduce debajo de la rejilla. Más detalles relativos a la rejilla de burbujeo pueden encontrarse en las Patentes de los E.E.U.U. Nºs. 2.893.849; 2.893.851; y 2.975.037. Los miembros perforados que separan un compartimento de otro se monta generalmente de forma transversal dentro del reactor y pueden ser de uno o más tipos y dispuestos de una o más de las formas reveladas más ampliamente en las Patentes de los E.E.U.U. nºs 2.433.798; 2.730.556; 2.740.698; 2.823.219; 2.847.360; 2.893.849; y 2.893.851, así como en el artículo que apareció en el A.I. Ch. Journal, Vol. 5, Nº 1, páginas 54-60 (Marzo, 1959).

Los tipos de orificios de los miembros perforados pueden variar ampliamente, siendo el único requerimiento que por lo menos algunos de los orificios sean lo suficientemente grandes para permitir el paso del catalizador y de



los reactantes a través de ellos. Más detalles relativos a los numerosos tipos y disposición de los orificios en los miembros perforados o placas que definen los compartimentos del reactor serán encontrados en las Patentes de los E.E.U.U. nºs 2.433.798; 2.740.698; 2.893.849; 2.893.851 y el artículo antes mencionado que aparece en el A.I.Ch.E. Journal. Se prefiere que los orificios en los miembros perforados de forma rectangular, circular u oval y que el tamaño de los orificios caiga dentro de los límites de 0,62 a 76 milímetros de diámetro.

La cantidad de superficie abierta en los miembros perforados puede variar en tanto esté dentro de los límites del 7,5 al 50% de superficie de la sección transversal total interna del reactor. Para más detalles en relación con la superficie abierta de los miembros perforados véase las Patentes de los E.E. U.U. Nºs 2.433.798; 2.893.849 y 2.893.851.

Como se ha señalado anteriormente y se verá en los ejemplos que siguen, el espaciamiento de los miembros perforados del reactor no es una característica crítica en el procedimiento presente. Dicho de otra forma, no es esencial que todos los compartimentos de reacción sean del mismo volumen en el procedimiento presente. Pueden utilizarse muchos tipos de espaciamiento y disposición de los miembros perforados y más detalles con respecto a las variaciones en el espaciamiento se encontrarán en las Patentes de los E.E.U.U. Nºs 2.471.085; 2.823.219; 2.893.849; y 2.989.544. El empleo de miembros perforados giratorios, como los descritos en la Patente de los E.E.U.U. Nº 2.893.851 está dentro del alcance del procedimiento de la invención



-7 AG

2x
k
2

5

presente, pero no es una realización preferida. De todas formas, se prefiere que la distancia entre dos miembros perforados cualesquiera no sea mayor que unas dos veces el diámetro interior del reactor, Dicho de otra forma, se prefiere de que la altura de un compartimiento de reacción determinado no sea mayor que unos dos diámetros de la sección transversal interior del compartimiento.

10

Frecuentemente es deseable, y en realidad preferido, el incluir serpentines de refrigeración y de calefacción dentro de los compartimentos de reacción para un mejor control de temperatura durante la reacción. Tal disposición está especificada en la Patente de los E.E.U.U. nº 2.893.851.

15

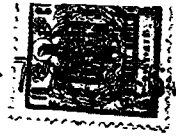
Debido a que los finos del catalizador tienden a menudo a elutriarse en algún grado a partir de la parte superior del reactor durante el curso de la reacción, es conveniente ampliar la sección superior del reactor de forma que actúe como una sección desmenbradora siendo a menudo deseable incluir en la parte superior del reactor dispositivos de recuperar casi todos o todos los finos del catalizador, según se expuso en las Patentes de los E.E.U.U. Nºs 2.494.614; 2.730.556; y 2.893.851. Después de la recuperación anteriormente mencionada del catalizador, es también conveniente reciclar los finos de catalizador recuperados a través de los compartimentos de reacción, volviéndoles a introducir en un punto próximo a la base del reactor, según se reveló en las Patentes de los E.E.U.U. Nºs 2.494.614 y 2.847.360 y en el artículo antes mencionado que apareció en el A.I.Ch.E. Journal. Los finos del catalizador pueden recuperarse y reciclarse, por ejemplo, empleando un ciclón en la sección superior del reactor y una ramificación sumer-

20

25

30

33203



gida para volver a introducir el catalizador recuperado en la base o cerca de la base del reactor.

5 El reactor puede llevarse a la temperatura de reacción antes o después de la introducción de la mezcla alimentadora de la reacción. En una operación en gran escala se prefiere efectuar el proceso de una forma continua y en un sistema tal que se contemple la recirculación de la olefina sin reaccionar. También se contempla la regeneración o reactivación periódica del catalizador, y esto
10 puede llevarse a efecto, por ejemplo, poniendo en contacto el catalizador con aire a una temperatura elevada.

El reactor es, en esencia, una sucesión de varios lechos fluidos con flujo hacia atrás, muy limitado, de vapor. La circulación de catalizador a través del compartimento reactor es lenta, pero preferiblemente no se elimina por completo. Cada compartimento de reacción es un reactor agitado de forma casi perfecta en el que los gases que se ponen en contacto experimentan un tiempo de contacto medio muy corto. A causa de que este tiempo de contacto es corto, la distribución de tiempos de contacto es también muy nítida. El efecto de multiplicar este tiempo de contacto corto y nítido sobre varios compartimentos de reacción en el procedimiento original presente es producir una distribución global de tiempos de contacto que es mucho más nítida que la que podría conseguirse en un lecho fluido sencillo convencional.
20
25

De acuerdo con la invención presente todos los reactantes gaseosos pueden introducirse en el reactor en un lugar, pueden introducirse por separado o en varias combinaciones, a condición que finalmente se mezclen y se ponga en contacto con el catalizador fluidificado en una pluralidad
30



de compartimentos de reacción.

Algunos de los catalizadores incorporados a esta invención, en particular los catalizadores que contienen óxido de antimonio, son altamente selectivos y activos, principalmente cuando se mantienen en su estado de oxidación más alto. Cuando se introducen juntos en el reactor, todos los reactantes o en posiciones espaciadas de cerca, aparecerá una disminución gradual de selectividad, es decir, una formación preferente de diolefina a partir de olefina y, por último, una disminución en la transformación de olefina. Si se emplean regeneraciones periódicas de aire (o de oxígeno) del catalizador en una zona separada, antes de que se permita tener lugar esta disminución de selectividad y actividad en un grado apreciable, puede recuperarse el nivel inicial de selectividad y actividad del catalizador cada vez que el catalizador regenerado se vuelva a traspasar a la zona de reacción. Alimentando el oxígeno en la base de un reactor de bandeja-tamiz de compartimento múltiple, e introduciendo el alimentador hidrocarborado por lo menos en un punto y preferiblemente varias bandejas tamiz más altas o hacia arriba de la corriente en el reactor, el catalizador de la base o de hacia abajo de la corriente del reactor está expuesto continuamente a una atmósfera oxidante, manteniéndose así un elevado nivel de oxidación, selectividad y actividad sin la necesidad de una regeneración periódica del catalizador. El catalizador de la sección de "regeneración del fondo" está en movimiento constante. El catalizador "fresco" se mueve hacia arriba al interior de la zona de reacción y el catalizador "usado" se mueve en sentido descendente al interior de la zona de regeneración por el patrón de flujo

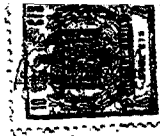
300203



natural del reactor de bandeja tamiz (y en una escala comercial mediante los ramales sumergidos del ciclón que descarga el catalizador y los finos recogidos en la parte superior del reactor de nuevo al interior de la zona de reacción) efectuando así la autoregeneración continua del catalizador. Las bandejas tamiz entre las dos entradas alimentadoras impiden o reducen al mínimo el excesivo remezclado del alimentador hidrocarburado dentro de la zona de regeneración. En esta invención se prefiere el procedimiento anterior para regenerar el catalizador.

El efluente de la zona de reacción puede ser enfriado, pero normalmente no se requiere esto, puesto que hay poca tendencia a que haya reacciones secundarias, particularmente en el intervalo de temperatura preferido. Entonces se puede lavar el efluente con sosa caústica diluida para separar cualquier ácido presente y separar el vapor de agua. Si se utiliza aire como fuente del oxígeno, entonces se comprime el efluente y se depura con aceite para separar los hidrocarburos del nitrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. Entonces pueden separarse los hidrocarburos del aceite y someterse a una destilación extractiva o a un tratamiento con acetato de amonio y cobre para separar y recuperar la diolefina. La monoolefina sin reaccionar puede reciclarse al reactor.

En los ejemplos, se empleó equipo convencional auxiliar, incluyendo contadores, para la realización de la reacción y todos los datos informados aquí están dentro de los límites habituales de exactitud experimental para tal equipo. El reactor particular empleado era una tubo de acero inoxidable de 91 milímetros de longitud y con diámetro interior



7

47%

5
10
15
20
25
30

de 76 milímetros y cerrado en la base. Junto a la base del reactor de base plana había una placa porosa de acero que servía tanto de soporte del catalizador como de placa de burbujeo para el aire que se introducía en el reactor debajo precisamente de la placa de burbujeo y debajo del punto en que se introducía la olefina. Las bandejas que formaban los compartimentos en el reactor eran separables y estaban colgadas de una cavidad central del termopar de 6,4 milímetros. Las placas se espaciaban a cualquier intervalo deseado con manguitos de 9,5 milímetros que se deslizaban sobre la cavidad central del termopar. Una tuerca en la base de la cavidad mantenía intacto todo el conjunto. Las bandejas estaban cortadas circularmente para adaptarse con un mínimo de espacio libre sobre el interior del reactor. Durante la operación, todo el reactor estaba sumergido en un baño de sal fundida de temperatura controlada. En los ejemplos se empleó una profundidad de lecho del catalizador de 456 milímetros.

En la memoria descriptiva y en los ejemplos se empleó la siguiente definición:

$$\text{Porcentaje de conversión} = \frac{\text{Moles de Diolefina Recuperada}}{\text{Moles de Olefina Alimentada}} \times 100.-$$

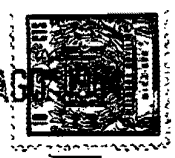
EJEMPLO I

Se preparó un catalizador de fosfomolibdato de bismuto de la siguiente forma:

Una solución que contenía 9,3 cc. de ácido fosfórico al 85%, 272 g. de ácido molibdico (85% de MoO₃), 40 cc. de ácido nítrico y 582 g. de Bi(NO₃)₃·5H₂O en 400 cc. de agua

300203

- 7



se añadió a 750 g. de una sílice coloidal acuosa que contenía 30% de sílice. La mezcla se evaporó entonces a sequedad y se calentó a 537°C durante 16 horas. A continuación, se molió y se pasó por tamiz de 40-100 mallas.

5 Los miembros perforados o platos utilizados en esta experiencia eran platos de chapa metálica que tenían orificios de 4,8 milímetros de diámetro con una superficie abierta del 20%. Fueron utilizados seis platos y se espaciaron con una separación de 76 milímetros en el reactor.

10 En la reacción se empleó temperatura constante, a saber, una temperatura de 454°C, una presión a la atmosférica y una proporción molar de 1 de buteno-1 a 8 de aire y a 4 de agua. Del principio al final se utilizó un tiempo de contacto constante de 6 segundos. Los resultados de dos ensayos, uno en el reactor sin platos (compartimento sencillo) y otro en el reactor de 6 platos antes descrito, se tabulan a continuación.

% Conversión por pasada en Butadieno-1,3

20

Reactor sin ningún plato (control)	43,7
Reactor de 6 platos	54,9

25

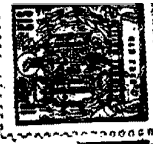
Pequeñas cantidades de productos secundarios de cada reacción estaban constituidas por CO, CO₂ y menos del 1% de furano, metilvinilcetona, acetaldehído y acroleína.

EJEMPLO II

30

Un sistema catalizador compuesto de óxidos de antimonio y óxidos de uranio con una proporción atómica de

300233

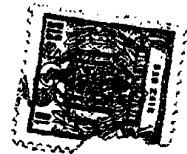


Sb:U de 6:1 se preparó de acuerdo con el procedimiento siguiente:

45 g. de metal antimonio de 150 mallas se disolvieron en 186 cc. de ácido nítrico (peso específico 1,42) hirviendo hasta que había cesado el desprendimiento de los óxidos de nitrógeno. A esta mezcla de reacción se añadieron luego 26,7 g. de acetato de uranilo disueltos en 200 cc. de agua; se añadieron a la mezcla 150 cc. de hidróxido amónico al 28%, y la suspensión de la reacción se filtró y se lavó con tres porciones de 100 cc. de agua de lavado que contenía una cantidad pequeña de hidróxido amónico. El catalizador se secó entonces a 120°C. en una estufa durante la noche, se calcinó a 427°C durante la noche y se activó por calentamiento a 927°C durante 12 horas en un horno de mufla abierto a la atmosfera. Se añadieron con agitación y calentamiento 60,6 g. de este catalizador activado a 198 g. de un sol de sílice acuoso que contenía el 30% en peso de SiO₂. El catalizador se secó entonces en la estufa a 130°C, agitando de vez en cuando, durante tres horas y se calcinó a 427°C durante la noche y se activó por calentamiento a 982°C durante 12 horas en horno de mufla abierto a la atmosfera.

Se emplearon el procedimiento y el aparato descritos de forma más completa en el Ejemplo I, salvo que se utilizó el catalizador anterior de antimonio-óxido de uranio. La reacción se realizó en un reactor de 12 platos que usaba buteno-1, aire y agua en la relación molar de 1:10:4, respectivamente, una temperatura de reacción de 427°C y un tiempo de contacto de 6 segundos con los resultados siguientes:

300203



% de Conversión por Pasada
en Butadieno-1,3

	Reactor sin ningún plato (Control)	45,7
5	Reactor de 12 platos	60,5

Resultados análogos se obtuvieron cuando se sustituyó el buteno-1 por isocamileno y penteno-1 en las reacciones anteriores para producir isopreno y piperileno, respectivamente.

10

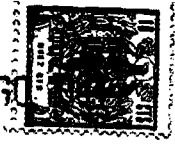
EJEMPLO III

Se preparó un catalizador compuesto de los óxidos de antimonio y hierro de la forma siguiente: 45 gramos de antimonio metal, que era lo suficientemente fino para pasar a través de un tamiz de 80 mallas, se oxidaron por completo en 180 mls de ácido nítrico concentrado y caliente de peso específico 1,42. Se añadieron 17,2 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y la mezcla se evaporó casi a sequedad. A continuación se añadieron 43 gramos de un sol acuoso de sílice al 30% y suficiente agua destilada para lavar. Entonces se añadió NH_4OH al 28% para obtener un pH de 8,0. El precipitado resultante se aisló por filtración y el filtrado se lavó con 600 mls. de agua destilada en tres porciones. El material se secó a 120°C. durante 15 horas, se calcinó a 427°C durante 24 horas y se trató al calor a 755°C durante 8 horas.

El material se molió entonces de forma que pasase a través de un tamiz de 170 mallas y luego se mezcló vigorosamente con 43 gramos de un sol acuoso de sílice al 30%. Esta pasta se extrujo entonces utilizando un decorador de pastel. El extruido se secó al aire durante cuatro horas y lue-

30

07 AGO



go a 120°C durante 15 horas. Finalmente, el extruido se trató al calor a 755°C. durante 48 horas y se molió y pasó por tamiz de forma que pasase a través de un tamiz de 80 mallas y se retuviese en un tamiz de 230 mallas.

5 Resultados análogos a los obtenidos en los ejemplos anteriores se consiguieron con el catalizador precedente de óxido de antimonio-óxido de hierro en la deshidrogenación oxidativa de buteno-1 a butadieno en un aparato análogo al descrito en el Ejemplo I.

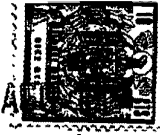
10

EJEMPLO IV

La deshidrogenación oxidativa de un alimentador hidrocarburado que consistía del 40% en peso de buteno-1 y 60% en peso de buteno-2 (11% de cis y 89% de trans) se realizó en un reactor fluidificado análogo al descrito en el Ejemplo I. El reactor contenía once bandejas simétricamente espaciadas, conteniendo cada bandeja orificios de 3,2 milímetros de diámetro y el 28% de espacio abierto. Se utilizaron una relación alimentadora de aire a hidrocarburo de 10, una temperatura de reacción de 850°C y un tiempo de contacto de 4 segundos. El aire se introdujo en la base del reactor en un punto debajo de la primera bandeja y el alimentador hidrocarburado se introdujo en un punto por debajo de la tercera bandeja a partir de la base. Esta configuración dió por resultado una mezcla, una zona de autorregeneración para el catalizador en la base de dos o tres compartimentos. En estudios de ensayo de vida, esta reacción fué continuada sin interrupción durante más de 444 horas y se mantuvo durante todo este tiempo una conversión por paso de butenos mixtos en butadieno de alrededor del 48%, no habiendo indi-

30

310203



- 7 A

cación alguna de que el catalizador hubiese perdido alguna actividad o requerido regeneración.

5 Cuando se repitió la reacción anterior a excepción que el aire y el alimentador hidrocarburado se introducían ambos en el mismo punto del reactor, debajo de la primera bandeja, se obtuvieron inicialmente las mismas conversaciones por paso, pero fué necesario regenerar el catalizador periódicamente poniéndole en contacto con aire u oxígeno sólo con el fin de restablecer su actividad inicialmente elevada.

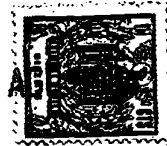
10 Una repetición de los procedimientos anteriores utilizando un reactor de once bandejas y un alimentador de buteno-1 dió por resultado conversiones por paso iniciales (y continuas en el caso de la zona autotorregenerativa) de hidrocarburo en butadieno del 71%. De forma análoga un alimentador de trans-buteno-2 produjo una conversión por paso del 42% un alimentador de cis-buteno-2 dió una conversión por paso del 45,1%.

20 Resultados semejantes a los descritos antes se obtuvieron cuando se emplearon los otros catalizadores conteniendo óxido de antimonio, aquí descritos, en lugar del catalizador de óxido de antimonio-óxido de hierro anteriormente descrito.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 31 de Marzo de 1.964, con el número 356.028 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

300203



- 7

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1º.- Un procedimiento para la deshidrogenación oxidante catalítica de olefinas caracterizado por poner en contacto una mezcla de una mono-olefina libre de átomos de carbono cuaternarios que tiene de 4 a 8 átomos de carbono y oxígeno con un catalizador de deshidrogenación de sólidos fluidificados a una temperatura elevada, a presión próxima a la atmosférica, en dos o más zonas de reacción comunicantes.

10

2º.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1º caracterizado por el hecho de que al menos 4 átomos de carbono de la mono-olefina están dispuestos en una serie en una cadena recta o anillo.

15

3º.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1º ó 2º caracterizado por alimentar la mezcla de reacción que comprende la mono-olefina y el oxígeno a una porción inferior de un área de reacción vertical cerrada que contiene dichas zonas de reacción comunicantes, conteniendo dichas zonas a dicho catalizador, a una temperatura elevada y a una presión entre aproximadamente 1 y 3 atmósferas, y hacer pasar el vapor reaccionante hacia arriba a través de las zonas sucesivas, manteniendo un tiempo de contacto entre 0,1 y 50 segundos y recuperando la diolefina de la parte superior del reactor.

20

25

4º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1º a 3º caracterizado por el hecho de que la rela-

30

3002.3



ción molar de oxígeno a olefina es entre aproximadamente 0,3:1 y 3:1.

5 5^o. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1^o a 4^o caracterizado por el hecho de que la mezcla reaccionante contiene también agua en la relación molar de agua a olefina entre 0,1:1 y 6:1.

6^o. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1^o a 5^o caracterizado por el hecho de que el número de las zonas de reacción es de 4 a 12.

10 7^o. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1^o a 6^o caracterizado por el hecho de que el catalizador comprende fosfomolibdato de bismuto, molibdato de bismuto, óxido de antimonio, los óxidos combinados de antimonio y estaño, los óxidos combinados de antimonio y uranio, 15 los óxidos combinados de antimonio y hierro, los óxidos combinados de antimonio y cerio, y/o los óxidos combinados de antimonio y manganeso.

8^o. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1^o a 7^o caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción es de 325 a 1.000 °C. 20

9^o. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1^o a 8^o caracterizado por el hecho de que la olefina es buteno-1, isoamileno y/o penteno-1.

25 10^o. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por alimentar oxígeno en un punto en la parte de aguas abajo de un área de reacción cerrada que tiene una pluralidad de dichas zonas comunicantes que contienen dicho catalizador e introducir dicha monolefina en una zona comunicante separada al menos por una zona 30 del punto de introducción del oxígeno.

300203

-7 A



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

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

Madrid,

-7 AGO. 1964

P.A.

Alberto de Elzaburu
For Euzkadi

300203