

331 864



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

porVEINTE..... años en España, por "UN PROCEDIMIENTO

PARA LA PREPARACION DE MONOMEROS VINILICOS

POR DESHIDROGENACION CATALITICA DE HIDROCAR-

BUROS".

a favor de

THE DOW CHEMICAL COMPANY

domiciliado en 929 East Main Street - Midland,

MICHIGAN - EE.UU.



1 Este invento se refiere a un procedimiento para la
preparación de monómeros vinílicos por deshidrogenación cata-
lítica de hidrocarburos en presencia de un catalizador auto-
regenerable. Más particularmente, se refiere a un procedimien-
5 to de este tipo en el cual el lecho de catalizador se calien-
ta haciendo pasar una corriente eléctrica a través de éste.

En la preparación comercial habitual de monómeros vi-
nólicos por deshidrogenación catalítica de hidrocarburos, tal
como la preparación de estireno a partir de etilbenceno o de
10 1,3-butadieno a partir de n-butenos, se pone un contacto una
mezcla de vapor de agua e hidrocarburo vaporizado con un cata-
lizador sólido heterogéneo, a temperatura elevada. Para es-
te proceso de deshidrogenación son particularmente adecuados
los bien conocidos catalizadores auto-regenerables descritos
15 por Kearby en Ind. & Eng. Chem. 42, 298 (1950) y en numerosas
patentes. Generalmente, estos catalizadores contienen en ma-
yor proporción uno o más óxidos de hierro, magnesio, cromo o
cinc, como componente activo principal, con una cantidad más
pequeña de un material básico como óxido potásico o carbonato
20 potásico, para favorecer la separación del carbón de la super-
ficie del catalizador mediante reacción con el vapor diluyen-
te. Antes de la puesta a punto de este catalizador regenera-
ble, el depósito de carbón sobre la superficie del cataliza-
dor, como resultado de la descomposición térmica a la elevada
25 temperatura de deshidrogenación de una porción de la corrien-
te de hidrocarburos, hacía necesario sacar frecuentemente del
reactor la unidad catalizadora para separar los depósitos de
carbón inactivadores.

Como la reacción de deshidrogenación es fuertemente
30 endotérmica, el empleo de vapor en la mezcla de alimentación



1 sirve no solamente para reducir la presión parcial del hi-
drocarburo vaporizado y controlar la contaminación del cata-
lizador regenerable con carbón, sino también como una eficaz
y necesaria fuente de calor. Incluso aunque el vapor sobre-
5 calentado constituye una fuente de calor de gran eficacia, el
problema de mantener la deseada temperatura uniforme en un
volumen de muchos pies cúbicos de catalizador en los grandes
reactores comerciales es crítico y difícil. Con frecuencia
es necesario emplear varias fuentes de calor. Así, los gran-
10 des reactores son frecuentemente estructuras complejas con
medios adicionales para calentar el lecho de catalizador me-
diante vapor sobrecalentado de circulación externa, sales fun-
didas, o gases de combustión calientes.

El problema de la transferencia de calor se hace toda-
15 vía más agudo en la preparación de monómeros difuncionales,
tal como divinilbenceno a partir de dietilbenceno. Para es-
tos monómeros, el calor de reacción necesario es aproximada-
mente el doble que el necesario para un derivado monoviníli-
co. Debido a ello, generalmente se requieren elaborados y
20 costosos diseños de reactores y/o volúmenes extraordinaria-
mente grandes de vapor sobrecalentado. Igualmente, un reactor
diseñado para la producción de estireno no puede funcionar
eficazmente, en general, en la producción de divinilbenceno
sin introducir modificaciones importantes.

25 Los problemas y defectos descritos más arriba han si-
do corregidos mediante el presente invento que consiste en
un procedimiento para la preparación de monómeros vinílicos
por deshidrogenación catalítica de hidrocarburos en presen-
cia de vapor de agua y un catalizador auto-regenerable com-
30 puesto de uno o más óxidos metálicos, caracterizado por ha-



1 cer pasar una corriente eléctrica por lo menos a través de
una porción de dicho catalizador de forma que el catalizador
mismo se convierte en un elemento de resistencia de calefac-
ción y proporciona parte del calor requerido para mantener
5 la temperatura del catalizador deseada.

Más particularmente, se ha hallado que, después de
utilizados durante breve tiempo en la deshidrogenación de
un hidrocarburo diluido con vapor, los catalizadores auto-re
generables que contienen, desde el momento de su preparación
10 inicial, una proporción importante de uno o más óxidos metá-
licos tienen una resistencia eléctrica tal que el paso de
una corriente eléctrica a través del catalizador puede pro-
porcionar una calefacción suplementaria eficiente y eficaz.
Por lo tanto, es posible trabajar con cantidades menores de
15 vapor sobrecalentado. Además se ha descubierto, contra toda
suposición, que este calentamiento eléctrico, no solamente
proporciona un medio flexible de calefacción suplementaria
del lecho de catalizador, sino también tiene como resultado
una temperatura más uniforme del lecho lo que resulta muy
20 ventajoso y conveniente.

Las composiciones catalizadoras preferidas para su
uso en el nuevo procedimiento son las que contienen uno o
más de los óxidos de hierro, cinc, magnesio y cromo, siendo
especialmente beneficioso un catalizador compuesto de óxido
25 de hierro y/o óxido de cinc.

La mayor uniformidad de la temperatura del lecho de
catalizador queda claramente ilustrada en la Figura que se
adjunta que muestra un gráfico de temperaturas de un lecho
de catalizador utilizado en la deshidrogenación de etilben-
30 ceno. En las condiciones normales de operación sin resisten-



1 cia de calefacción constituida por el catalizador, se obser-
va un gradiente de temperatura de 50-75°C entre el punto me-
dio del lecho de catalizador y cada uno de los extremos. Ha-
ciendo pasar una corriente eléctrica a través del cataliza-
5 dor de forma que la resistencia de calefacción suministre
una porción apreciable del calor requerido para mantener la
misma temperatura en el punto medio, el gradiente se reduce
a solamente 10-15°C. sin ningún otro cambio en las condicio-
nes de operación. Esta mayor uniformidad de temperatura se
10 refleja en la composición del producto. Por ejemplo, con una
temperatura en el punto medio de 618°C, el rendimiento bruto
de estireno aumenta desde el 32,4 % sin resistencia de ca-
lefacción constituida por el catalizador hasta el 38,4 % con
ella.

15 De acuerdo con el presente invento, la corriente de
hidrocarburo diluido con vapor se pone en contacto con un
lecho de catalizador calentado, por lo menos en parte, ha-
ciendo pasar una corriente eléctrica a través del cataliza-
dor. Normalmente, la temperatura deseada en el catalizador
20 se encuentra comprendida entre 500° y 750°C. La deshidrogena-
ción se produce durante el contacto de los vapores de hidro-
carburo con la superficie caliente del catalizador y no es
afectada directamente por la forma de calentarla. Sin embar-
go, debido a que se consigue una temperatura más uniforme
25 del catalizador dentro del lecho cuando el catalizador se ca-
lienta por resistencia eléctrica directa, mejora la eficacia
total del proceso. Igualmente, gracias a un control más es-
trecho de las condiciones constantes deseadas, se reduce al
mínimo la descomposición de los hidrocarburos causada por so-
30 brecalefacciones.



3 OCT

1 Es evidente que una calefacción eléctrica eficaz de un
lecho de catalizador, lograda haciendo pasar una corriente a
través de este último, depende en forma crítica de la resis-
tencia eléctrica del propio catalizador. Una gran resistencia
5 requiere elevados voltajes para proporcionar la intensidad
de corriente necesaria a través del catalizador, mientras que
una resistencia baja requiere una elevada intensidad de co-
rriente para conseguir la cantidad de calor deseada. Este
factor, resistencia eléctrica de un conductor, se expresa co-
múnmente en función de la resistividad (ρ) definida por la
10 ecuación standard:

$$\rho = RA/l$$

donde R es la resistencia observada en ohmios, A es la sec-
ción del conductor y l es su longitud.

15 Por lo tanto, un factor importante del presente inven-
to es el descubrimiento de que ciertos catalizadores regene-
rables desarrollan y mantienen en las condiciones de deshidro-
genación una resistividad tal que puede conseguirse una ca-
lefacción por resistencia eléctrica eficaz con un montaje sen-
cillo de electrodos y voltajes e intensidades de corriente
20 moderados. Más particularmente, se ha hallado que los catali-
zadores auto-regenerables de la composición indicada desarro-
llan, después de haber sido utilizados durante un breve tiem-
po, una resistividad de unos 0,1 a 30 ohm-cm a una temperatu-
ra normal de operación de 500-750°C. A título comparativo, la
25 resistividad del óxido de hierro puro (Fe_2O_3) a 700°C es de
1000 ohm-cm. Para ilustrar mejor este punto, la resistividad
de un catalizador granulado comercial, sin usar, del tipo
auto-regenerable, que contiene por análisis el 88,1 % en pe-
30 so de Fe_2O_3 , está comprendida entre 4500 ohm-cm a 600°C y



1 1200 ohm-cm a 700°C. Después de haber utilizado este cataliza
dor durante unas horas para deshidrogenar etilbenceno a esti-
reno, la resistividad descendió a 5,0 ohm-cm a una tempera-
tura de operación de 625°C. Además, permaneció en este valor
5 durante un prolongado periodo de uso.

Aunque la geometría del lecho de catalizador y la po-
sición de las placas de los electrodos en contacto con el ca-
talizador son factores críticos para determinar las necesida-
des de corriente y voltaje de un reactor dado, con un catali-
zador con una resistividad comprendida entre 0,1 y 200 ohm-cm,
10 preferiblemente entre 0,1 y 75 ohm-cm, generalmente se puede
obtener una calefacción eléctrica eficaz con un voltaje de en-
trada de menos de 110 voltios y una densidad de corriente de
0,05 a 1,0 amperios por centímetro cuadrado, sin cambios im-
15 portantes en el diseño habitual del reactor excepto la adi-
ción de electrodos en contacto con el lecho de catalizador.
Calentando eléctricamente estos catalizadores, es posible
proporcionar una porción importante del calor requerido a
velocidades de flujo normales. Tal calefacción con resisten-
20 cia eléctrica puede ser usada ventajosamente para suplementar
la calefacción con vapor sobrecalentado, permitiendo con ello
una relación menor de vapor a hidrocarburo en la corriente de
alimentación o proporcionando mayor flexibilidad de uso de
un reactor con corrientes de alimentación que requieran dife-
25 rentes condiciones térmicas.

La mayor uniformidad observada cuando se emplea cale-
facción eléctrica para proporcionar por lo menos una parte
del calor de reacción necesario se cree que está relacionada
con la carbonización del catalizador. Se sabe que se forman
30 depósitos de carbón en las porciones más frías del lecho de



1 catalizador donde la reacción con el vapor es más lenta. Co-
no resultado de ello, la resistividad del catalizador en es-
tas porciones disminuye. Cuando se aplica un potencial eléc-
trico, éste aumenta automáticamente la intensidad de corrien-
5 te y por lo tanto el calor producido por la resistencia hasta
que se obtiene una temperatura más uniforme en todo el lecho
de catalizador. Pero independientemente de la naturaleza exac-
ta de este medio de control, la calefacción por resistencia
eléctrica proporciona claramente una temperatura más uniforme
10 extremadamente conveniente, en el lecho de catalizador.

En la práctica de la invención aquí descrita, se colo-
can en sólido contacto con el lecho de catalizador una o más
parejas de electrodos. Estos electrodos pueden ser de cual-
quier forma adecuada y pueden montarse horizontal, vertical-
15 mente o de cualquier otra forma para conseguir la sección y
la distancia entre cada pareja de electrodos deseadas. La re-
sistividad del catalizador es tal que los electrodos pueden
estar separados 10-50 cm o más si se desea. Cuando se trata
de un lecho de catalizador vertical, fijo, con frecuencia es
20 conveniente emplear un electrodo como soporte base del cata-
lizador y colocar el segundo en sólido contacto con una por-
ción superior del lecho. Evidentemente, el catalizador y los
electrodos deben estar aislados eléctricamente de otras par-
tes del reactor.

25 Los catalizadores auto-regenerables que pueden ser em-
pleados contienen, en el momento inicial de su preparación,
uno o más óxidos metálicos, preferiblemente óxido de hierro,
óxido de cinc, óxido magnésico, óxido de cromo o mezclas de
los mismos. Lo más conveniente es utilizar un catalizador que
30 contenga más del 75 % en peso de óxido de hierro y/o óxido de



1 cinc. La resistividad y la actividad catalítica, en su esta-
do estable, de los catalizadores que contienen menos de una
cantidad principal de estos óxidos es inadecuada para su em-
pleo eficaz en el procedimiento aquí descrito. Un cataliza-
5 dor nuevo, sin usar, debe ser acondicionado durante varias
horas de uso práctico en presencia de vapores de agua y de
hidrocarburos antes de que su resistividad alcance un nivel
estacionario adecuado para la calefacción por resistencia
eléctrica. Entonces puede aplicarse el potencial eléctrico
10 deseado para conseguir la calefacción eléctrica del catali-
zador con simultáneo ajuste de la corriente de alimentación
y de los otros medios de calefacción en la medida requerida
para lograr las producciones y conversiones deseadas.

Este procedimiento mejorado puede usarse con mono-al-
15 quilbencenos y poli-alquilbencenos que contengan por lo me-
nos un grupo alquilo C_2-C_3 como, por ejemplo, etilbenceno,
etiltolueno, cumeno, dietilbenceno y di-isopropilbenceno.
Así mismo, puede emplearse el procedimiento para la prepara-
ción de 1,3-butadieno a partir de 1-buteno o 2-buteno e iso-
20 preno a partir de 2-metil-2-buteno.

En la práctica, la relación molar entre el agua y el
hidrocarburo en la alimentación del reactor varía entre 6,0
y 30 o más. Así mismo, la temperatura del catalizador y la
velocidad lineal de la corriente de alimentación se ajustan
25 en la forma normal para mantener el grado de conversión de-
seado, del 20 al 50 %, preferiblemente del 40 %. En la pre-
paración de estireno a partir de etilbenceno es común una
temperatura del catalizador de 550° a $650^{\circ}C$. Más generalmen-
te, el procedimiento es practicable en un intervalo de tem-
30 peraturas comprendido entre 500° y $750^{\circ}C$ y a presiones com -



1 prendidas entre 0,25 y 3 atmósferas. Dentro de los límites
generales de la invención aquí descrita, las condiciones
óptimas de reacción pueden ser determinadas fácilmente por
los expertos en la técnica después de unas pruebas prelimina
5 res para un sistema determinado.

Los siguientes ejemplos ilustran el presente invento.
A menos que se indique lo contrario, todas las partes y por-
centajes se dan en peso.

Ejemplo 1 - Resistividad de un catalizador de Fe₂O₃ auto-re-
10 activable

Se prepara un pequeño reactor montando verticalmente
un tubo de cuarzo fundido con un diámetro interno de 1,9 cm
en un horno eléctrico de dos secciones. El catalizador está
contenido en la sección inferior entre dos placas perforadas
15 de retención, de acero inoxidable, con una profundidad del
lecho de 15 cm. Cada una de las placas tiene un diámetro de
1,9 cm y contiene 8 agujeros de 0,3 cm de diámetro. Para pro-
porcionar el contacto eléctrico con las placas, se fija una
varilla de acero inoxidable en el centro de cada una de ellas
20 y se prolonga a través de una junta hermética en cada extremo
del tubo del reactor. Igualmente, mediante un dispositivo ex-
terno de tensión conectado a la varilla superior, se mantiene
la placa de arriba en firme contacto con el lecho de catali-
zador, con una presión de placa de unas 45 libras/pulgada²
25 (3 kg/cm²). La parte superior del tubo de cuarzo se rellena
con silletas "berl" para servir como sección de vaporiza-
ción y precalentamiento. Se disponen los dispositivos de ali-
mentación adecuados para suministrar el agua y el hidrocarburo
en corrientes reguladas separadas en la parte superior
30 del tubo del reactor y los elementos para condensar y recu-



1 perar el producto se conectan a la salida del fondo. Gene-
ralmente, la sección superior se mantiene a una temperatura
de 400°-500°C para vaporizar y precalentar la corriente de
alimentación mientras que el lecho de catalizador se calien-
5 ta a una temperatura de 550° a 700°C. Se ajusta la tempera-
tura exacta del catalizador para obtener el grado de conver-
sión deseado, indicado por análisis del producto crudo, y
después se mantiene por control automático del horno externo.
A. Se carga el reactor con 45 ml de catalizador sin usar,
10 en gránulos de 3/16 pulgadas (0,48 cm) de diámetro exterior,
del tipo auto-regenerable, que por análisis resulta contener
88,1 % de Fe₂O₃, 8,1 % de CrO₃, 4,8 % de K₂O y 0,8 % de
K₂CO₃. A continuación, sin corriente de alimentación, se ele-
va lentamente la temperatura del lecho de catalizador hasta
15 660°C. Utilizando un puente de Wheatstone, se mide periódica-
mente la resistencia del lecho entre las placas de retención.
La resistencia del lecho de catalizador es de unos 25.000
ohms a 600°C, 10.000 ohmios a 650°C y 6500 ohmios a 700°C.
Partiendo de las dimensiones del lecho conocidas, se calcula
20 la resistividad de este catalizador en 4.500, 1.800 y 1.200
ohm-cm, respectivamente.
B. En otro ensayo con el mismo catalizador sin usar, se
introduce agua en el reactor a una velocidad de 62 ml/hora
y se halla que la resistividad del catalizador varía de
25 1900 ohm-cm a 600°C a 750 ohm-cm a 650°C.
C. Se coloca en el reactor otra muestra de catalizador
limpio de composición similar y se aumenta rápidamente la
temperatura hasta 650°C pasando vapor a través del lecho a
razón de 62 g/hora. La resistividad del lecho a 650°C es de
30 250 ohm-cm. A continuación se introduce etilbenceno a una



- 3 OCT

1 Velocidad de 20 g/hora y se ajusta la temperatura mediante
el calentador externo hasta que se obtiene un grado de con-
versión a estireno del 40 %. Después se registra la resisten-
cia del lecho cada dos horas durante más de 90 horas de ope-
5 ración. Dentro de las dos primeras horas de operación se al-
canza el estado estacionario, con una resistividad de 4 ohm-
cm y un grado de conversión del 40 %, a una temperatura del
catalizador de 620-630°C. La resistividad permaneció entre
3,2 y 4,0 ohm-cm durante el resto de la prueba, excepto cuan-
do la temperatura del catalizador descendió a 610°C durante
10 un breve período de tiempo. En este punto la resistividad su-
bió a 6,0 ohm-cm pero volvió a los 4,0 ohm-cm cuando la tem-
peratura se ajustó a 620°C.

D. Después de 90 horas de operación se cambia la alimenta-
15 ción de etilbenceno a dietilbenceno (17 % orto, 57 % meta,
26 % para). La temperatura del catalizador se ajusta hasta
que se obtiene un grado de conversión a divinilbenceno del
35 %, indicado por un índice de bromo del 80 % aproximadamen-
te (calculado como etilvinilbenceno). Una vez establecidas
20 las condiciones estables para el grado de conversión deseado,
se mantiene constantemente una resistividad comprendida entre
0,37 y 0,56 ohm-cm durante un periodo de operación de más de
180 horas, con una temperatura del catalizador de 695°C a
705°C.

25 Estos ensayos, resumidos en la Tabla I, indican clara-
mente la inesperada y marcada variación de la resistividad
del catalizador cuando el catalizador auto-regenerable de
Fe₂O₃ se calienta en presencia de la corriente de alimenta-
ción de agua-hidrocarburo.

30



TABLA I

Resistividad del catalizador auto-regenerable de Fe_2O_3

Ensayo	Alimen- tación ^a	Catal. T ^o C	Grado con versión medio	Catalizador	
				Resistencia del lecho	Resistividad
5 1A	Ninguna	650 ^o	-	10.000 ohmios	1000 ohm-cm
1B	H ₂ O	650 ^o	-	4.200 ohmios	750 ohm-cm
1C-1	H ₂ O	650 ^o	-	1.400 ohmios	250 ohm-cm
1C-2	H ₂ O + etil- benceno	620- 630 ^o	40 %	18-22 ohmios	3,2 - 4,0 ohm-cm
10 1D	H ₂ O + dietil- benceno	695- 705 ^o	35 %	2-3 ohmios	0,36-0,54 ohm-cm

a Velocidades de alimentación: agua, 62 g/hora; hidrocarburo, 20 g/hora.

Ejemplo 2 - Calefacción eléctrica del catalizador de Fe_2O_3

Se termina la deshidrogenación de dietilbenceno en la forma descrita en el Ejemplo 1D y se desconecta el circuito del puente de Wheatstone sustituyéndolo por una fuente variable de fuerza electromotriz. A continuación se reanuda el ensayo utilizando el mismo lecho de catalizador e iguales proporciones en la alimentación, prosiguiéndolo durante otras 126 horas con calefacción eléctrica suplementaria del catalizador procedente de un potencial aplicado entre las placas del reactor, comprendido entre 4,0 y 9,8 voltios. El calor externo suministrado al lecho de catalizador se reduce en el grado necesario para mantener la temperatura del lecho requerida para un grado de conversión a divinilbenceno del 35 % aproximadamente, es decir, hasta una insaturación de alrededor del 80 % calculada como etilvinilbenceno. En la Tabla II están presentados los datos típicos obtenidos en este ensayo.



TABLA II

Calefacción eléctrica del catalizador de Fe₂O₃

(Velocidad de alimentación/hora: 62 g de H₂O y 20 g de dietilbenceno)

Tiempo horas	Cat. T ^o C	% In-sat. ^a	Voltaje	Corriente	Resistencia del lecho ^b
4	702	81,5	4,0 voltios	1,6 amperios	2,5 ohmios
20	698	82,8	4,0 voltios	1,6 amperios	2,5 ohmios
24	696	86,1	7,0 voltios	3,4 amperios	2,1 ohmios
50	671	77,5	7,6 voltios	2,9 amperios	2,6 ohmios
122	670	74,5	7,5 voltios	2,7 amperios	2,8 ohmios
126	685	82,5	9,8 voltios	4,0 amperios	2,5 ohmios

a Calculado como etilvinilbenceno

b Calculada a partir del voltaje y la corriente

Ejemplo 3 - Gradiente de temperatura en el catalizador

A. Se colocan en el reactor 45 ml de un catalizador de Fe₂O₃ usado, con una composición inicial similar a la descrita en el Ejemplo 1, y se emplea para deshidrogenar etilbenceno en una corriente de alimentación de 32,1 g de etilbenceno y 62,8 g de agua por hora. La resistividad inicial del catalizador usado es de 4,5 ohm-cm y al seguir utilizándolo a una temperatura de unos 620^oC durante 132 horas, esta resistividad disminuye ligeramente a 1,7 ohm-cm. El producto crudo contiene por término medio el 32,4 % de estireno, con un rendimiento sobre el etilbenceno que ha reaccionado del 85,2 %.

Durante el ensayo se determina el gradiente de temperatura a lo largo del lecho de catalizador con un par termoelectrónico. En la Figura que acompaña a esta memoria puede verse una curva de temperaturas típica. Obsérvese que existe



1 un gradiente de temperatura de 50-75°C entre el punto medio
del lecho de catalizador (618°C) y la parte superior (545°C)
y la inferior (573°C).

5 B. Se prosigue la deshidrogenación catalítica durante
196 horas más utilizando la misma corriente de alimentación
pero con calefacción eléctrica del lecho de catalizador. Se
utiliza un potencial de 8-9 voltios y en el punto medio del
catalizador se mantiene una temperatura de unos 618°C. El
10 producto crudo contiene el 38,5 % de estireno, con un rendi-
miento medio del 84,8 %.

Durante el periodo de calefacción eléctrica del lecho
de catalizador se observa un gradiente de temperatura de
10-15°C solamente. En un caso típico, las temperaturas va-
rían entre 605-610°C en cualquiera de los extremos del lecho
15 de catalizador y 615-620°C en el punto medio. Esta mayor
uniformidad de la temperatura se refleja en el mayor grado
de conversión a estireno, 38,5 % frente a 32,4 % sin calefac-
ción eléctrica, en condiciones por lo demás similares.

Ejemplo 4 - Proporción de agua a hidrocarburo

20 Se ha estudiado la influencia de la proporción agua/
hidrocarburo con otra porción del catalizador de Fe₂O₃ usado
descrito en el Ejemplo 3. Los datos típicos dados en la Ta-
bla III para ensayos continuos de por lo menos 60 horas de
duración no presentan diferencias apreciables cuando las
25 proporciones en peso de agua a etilbenceno varían entre 1,0
y 5,0 (una proporción molar de 6,0 a 30,0). También se ob-
tiene una deshidrogenación satisfactoria incluso con propor-
ciones mayores.

30



TABLA III

Proporción agua/hidrocarburo

Catalizador de Fe₂O₃

Ensayo	Alimentación, g/h		T °C	Catalizador ρ, ohm-cm	Estireno	
	Agua	Etilbenceno			Conversión	Rendimiento
4A	36,5	31,4	648°	2,9	38,4 %	83,1 %
4B	93,4	32,2	620°	3,2	40,3 %	84,2 %
4C	157,5	32,0	627°	2,9	38,4 %	83,1 %

Ejemplo 5 - Deshidrogenación de varios hidrocarburos

10 Para establecer la posibilidad de operación en la deshidrogenación de varios hidrocarburos, se determinó la resistividad de un catalizador de Fe₂O₃ normal, sin usar, de la composición general inicial descrita en el Ejemplo 1, con varios hidrocarburos en ensayos separados de 30 a 100

15 horas de duración.

Los datos típicos presentados en la Tabla IV demuestran evidentemente que es posible obtener con varios hidrocarburos la resistividad adecuada para la calefacción eléctrica del lecho de catalizador. También se ha hallado que

20 las muestras de catalizador recuperado contienen del 0,9 al 1,6 % en peso de carbón frente a un valor inicial de 0,4 % en peso.

25

30



1

TABLA IV

Deshidrogenación de varios hidrocarburos

Catalizador de Fe₂O₃

Ensayo	Hidrocarburo	Catalizador		Monómeros vinílicos		
		T ^o C	ρ , ohm-cm	Producto	Conversión	Rendimiento
5A	Etilbenceno	616	1,3	Estireno	40,0 %	84,1 %
5B	Isopropilben- ceno	622	0,9	α -metil- estireno	36,7 %	79,0 %
5C	Etiltolueno	650	1,6	Vinilto- lueno	21,8 %	68,4 %
5D	Diethylbenceno	685	1,4	Divinil- benceno	36,2 %	65,9 %
10 5E	2-Buteno	652	6,7	1,3-Buta- dieno	12,9 %	50,8 %

Ejemplo 6 - Resistividad de otros catalizadores auto-regene-
rables

De forma similar a la descrita en el Ejemplo 1, se de-
terminan las características de resistencia de determinado nú-
mero de otros catalizadores de deshidrogenación del tipo auto-
regenerable, utilizando 45 ml de cada catalizador en forma de
gránulos normales de 3/16 pulgadas (0,48 cm) de diámetro ex-
terno. La resistividad inicial de cada uno de los catalizado-
res se determina calentándolos a una temperatura comprendida
entre 600 y 650^oC, en ausencia de alimentación. A continua-
ción se introduce una mezcla precalentada de 1 parte de etil-
benceno y 2 partes de agua, a razón de 95 g/hora, y se ajusta
la temperatura del lecho de catalizador para conseguir un gra-
do de conversión a estireno del 40 %. Cada uno de los catali-
zadores funciona durante 120 horas como mínimo con frecuentes
determinaciones de la resistencia del lecho de catalizador.
En la Tabla V se presentan los datos obtenidos en varios en-
sayos típicos.

30



TABLA V

Resistividad de catalizadores auto-regenerables

Ensayo	Componente principal del catalizador ^a	T ^o C	Resistividad ohm-cm		Estireno	
			Inicial	Final	Conversión	Rendimiento
5	5-1 88,1 % Fe ₂ O ₃	616	220	1,2	40,0 %	84,1 %
	5-2 87,9 % ZnO	653	220	2,9	38,7 %	81,9 %
	5-3 44,0 % Fe ₂ O ₃ + 44,0 % ZnO	613	220	5,4	39,4 %	83,5 %
	5-4 30,0 % Fe ₂ O ₃ + 30,0 % ZnO	638	100	25,2	38,7 %	81,0 %
10	5-5 17,1 % Fe ₂ O ₃ + 60,9 % MgO	635	235	70,0	36,3 %	78,4 %
	5-6 87,9 % MgO	675	4700	37,8	28,4 %	81,5 %

^a Composición inicial

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

20

25

30



REIVINDICACIONES

1
5
10
1. Un procedimiento para la preparación de monómeros vinílicos por deshidrogenación catalítica de hidrocarburos, en presencia de vapor de agua y un catalizador auto-regenerable compuesto de uno o más óxidos metálicos, caracterizado por hacer pasar una corriente eléctrica a través de una porción, por lo menos, de dicho catalizador de manera que el propio catalizador se convierta en un elemento de resistencia de calefacción y proporcione parte del calor necesario para mantener la temperatura del catalizador deseada.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el cual el óxido metálico es óxido férrico, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de cromo o mezclas de éstos.

15
3. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 o 2, en el cual la temperatura del catalizador está comprendida entre 500° y 750°C.

20
4. El procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, en el cual la resistividad del catalizador en estado estacionario está comprendida entre 0,1 y 200 ohm-centímetro.

25
5. El procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en el cual el catalizador inicialmente preparado contiene por lo menos el 75 % en peso de un óxido seleccionado entre el grupo formado por óxido de hierro, óxido de cinc y mezclas de éstos.

6. El procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en el cual el hidrocarburo es un n-buteno.

30
7. El procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en el cual el hidrocarburo es 2-metil-2-buteno.



93 U.

1

8. El procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, en el cual el hidrocarburo es un alquilbenceno que contiene por lo menos un grupo alquilo C_2-C_3 .

5

9. El procedimiento de la Reivindicación 8 en el cual el alquilbenceno es etilbenceno.

10. El procedimiento de la Reivindicación 8 en el cual el alquilbenceno es isopropilbenceno.

11. El procedimiento de la Reivindicación 8 en el cual el alquilbenceno es dietilbenceno.

10

12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOMEROS VINILICOS POR DESHIDROGENACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS"

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinte páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

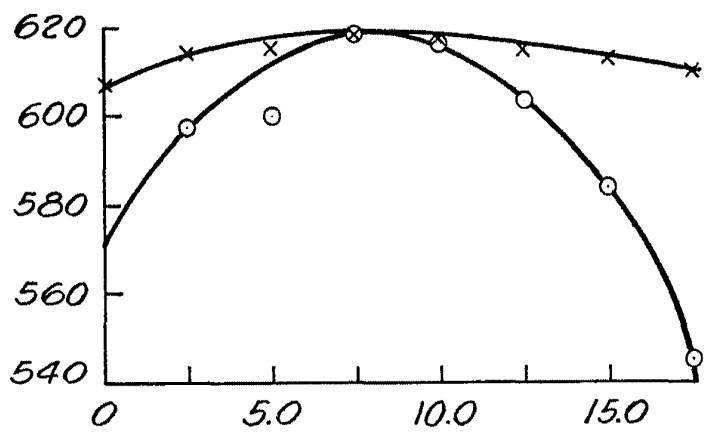
Madrid, 3 de octubre 1.966

BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

25

30



ESCALA VARIABLE
MADRID, 3 DE octubre DE 19 66
BERNARDO UNGRÍA
P. P.