

349016

8 ENE



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

SOLICITANTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: 929 East Main Street, MIDLAND,

Michigan, EE. UU.

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 331.864 DE 7 ABRIL 1.967 POR "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOMEROS VINILICOS POR DESHIDROGENACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 607.889 del 9-1-67.

IG.

-1-



1 Este es un Certificado de Adición a la patente española principal nº 331.864, concedida el 7 de Abril de 1967.

5 En la solicitud de patente nº 331.864, Soderquist, Boyce y Kline describen un nuevo y eficaz método para proporcionar calor suplementario a los reactores catalíticos para la preparación de monómeros vinílicos por deshidrogenación de hidrocarburos con un catalizador de óxido metálico auto-regenerable. Este procedimiento está basado en el descubrimiento de que ciertos catalizadores auto-regenerables desarrollan en uso una resistividad eléctrica en estado estacionario tal que el catalizador puede ser utilizado como elemento de calefacción de resistencia eléctrica para proporcionar parte del calor requerido por el proceso. Los catalizadores auto-regenerables adecuados descritos para este proceso eran los basados en óxido de hierro, óxido de cino, óxido de cromo, óxido de magnesio o mezclas de los mismos.

10 La investigación posterior con reactores diseñados para utilizar este proceso descubrió la necesidad de catalizadores auto-regenerables con un intervalo más amplio de resistividades que, sin embargo, no perjudicaran notablemente otras propiedades críticas, incluidas la duración y estabilidad del catalizador y las conversiones y rendimientos del proceso.

25 Ahora se ha descubierto que pueden prepararse catalizadores de deshidrogenación auto-regenerables utilizables como resistencia eléctrica de calefacción empleando óxido de cromo como óxido metálico catalítico o ciertas mezclas de óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de cino y óxido magnésico. Más específicamente se ha descubierto que los

30



1 catalizadores de deshidrogenación auto-regenerables que con-
tienen, cuando se preparan inicialmente, por lo menos el
50 % en peso de óxido de cromo o de una mezcla constituida
por (1) una proporción mayor en peso de óxido de cromo, óxi-
5 do de hierro u óxido de cinc y (2) una proporción más peque-
ña en peso de por lo menos otro óxido metálico del grupo
formado por óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de cinc
y óxido de magnesio, presentan una resistividad estaciona-
ria en las condiciones normales de operación. La resistivi-
10 dad estacionaria de estos catalizadores puede ser controla-
da hasta 1000 ohm-cm mediante la mezcla apropiada de estos
óxidos metálicos catalíticos. Así es posible preparar un ca-
talizador de deshidrogenación auto-regenerable, utilizable
como resistencia eléctrica de calefacción, con una resisti-
15 vidad adecuada para una variedad de configuraciones del
reactor y de condiciones del proceso.

Como se ha indicado previamente, ciertos catalizado-
res auto-regenerables tienen la propiedad, cuando se em-
plean con una alimentación de hidrocarburos diluidos con -
20 vapor, de desarrollar una resistividad eléctrica esencial-
mente estacionaria, tal que puede obtenerse una calefacción
suplementaria del catalizador haciendo pasar una corriente
eléctrica a través del propio catalizador.

Por ejemplo, en la deshidrogenación de etilbenceno a
25 estireno con un catalizador comercial de óxido de hierro,
la resistividad del catalizador disminuye rápidamente duran-
te las primeras horas de funcionamiento, pero después se
mantiene prácticamente constante durante un periodo prolongado de operación. Es esta resistividad esencialmente cons-
30 tante, a la que nos referimos aquí como resistividad esta-

P. S. L.



1

5

10

15

20

25

30

cionaria, la que hace factible la calefacción del catalizador por resistencia eléctrica.

El último descubrimiento, referente al uso de proporciones específicas de ciertos óxidos metálicos, fue debido al estudio posterior de esta propiedad del catalizador desconocida con anterioridad, utilizando técnicas experimentales refinadas. Empleando la deshidrogenación del etilbenceno a estireno como sistema modelo, se descubrió que la resistividad específica del catalizador era influida hasta cierto grado por variables del proceso como son la temperatura de reacción, la proporción de vapor a etilbenceno en la alimentación, la conversión del etilbenceno y el caudal de la alimentación. Pero dentro de una amplia gama de operación, por ejemplo, temperaturas de reacción de 500-600°C y conversiones a estireno de 20-60 %, la resistividad estacionaria de un catalizador de óxido de hierro auto-regenerable solamente varió de unos 25 a 50 ohm-cm.

Aunque la resistividad de un catalizador es independiente del diseño y geometría del reactor, solamente puede obtenerse un comportamiento óptimo de un reactor calentado con resistencia eléctrica si la resistividad del catalizador puede ser controlada hasta el grado necesario mediante factores que no sean las variables del procedimiento. Para un reactor de flujo axial, como el descrito en los ejemplos de la patente principal, una resistividad de 1 a 30 ohm-cm permite una calefacción eficaz por resistencia eléctrica con una corriente y un voltaje moderados. Sin embargo, con un reactor calentado eléctricamente con flujo eléctrico radial, por ejemplo, un reactor en el que el catalizador está contenido entre dos electrodos cilíndricos concéntricos,



ENE

1 la diferente configuración de los electrodos puede requerir,
para obtener la máxima eficacia, un catalizador con una re-
sistividad mayor, por ejemplo 50-500 ohm-cm en las condicio-
nes normales de operación. Para semejante reactor con flujo
5 eléctrico radial, la resistencia eléctrica R del lecho de
catalizador viene dada por la fórmula:

$$R = \frac{\rho}{27L} \ln \frac{DE}{DI}$$

10 donde ρ es la resistividad del catalizador, L es la longi-
tud del lecho y $\ln DE/DI$ es el logaritmo natural de la rela-
ción entre el diámetro externo y el interno del electrodo.

15 Cuando se calienta eléctricamente el lecho de catali-
zador, el calor eléctrico potencial es directamente propor-
cional a la resistencia del lecho y a la resistividad del
catalizador. En las condiciones de operación habituales,
puede obtenerse una calefacción suplementaria eficaz por re-
sistencia eléctrica con amperajes y voltajes moderados. Con
un reactor de corriente radial, como el descrito en el Ejem-
plo 1 dado más adelante, una resistividad del catalizador
20 de 150-200 ohm-cm permite una calefacción eléctrica eficaz
con fuentes de energía convencionales de 220-240 voltios,
a amperajes fácilmente manejados con los equipos y aisla-
mientos corrientes.

25 Los catalizadores de deshidrogenación auto-regenera-
bles comerciales contienen normalmente en mayor proporción
óxido de hierro, óxido de cinc u óxido de magnesio. Pero
recientemente Mahan et al. describieron en la patente estado
unidense 3.168.524 un catalizador de óxido de cromo auto-
regenerable para la deshidrogenación de alquilpiridinas.

30 Los catalizadores auto-regenerables a base de óxidos



1

de hierro, cinc, magnesio y cromo han sido estudiados ahora en un reactor con un flujo radial de corriente. En condiciones de ensayo normalizadas, las resistividades estacionarias observadas en la deshidrogenación del etilbenceno con los diferentes catalizadores de óxido metálico variaban notablemente, oscilando entre unos 10-30 ohm-cm con los catalizadores de óxido de hierro y más de 700 ohm-cm con un catalizador de óxido magnésico. Las resistividades estacionarias (ρ_s) del óxido de cinc y del óxido de cromo tienen un valor intermedio.

5

10

El tiempo de inducción requerido para que un catalizador nuevo alcance un estado estacionario (t_s) también aumenta en el mismo orden, variando desde unas pocas horas con un catalizador alto en óxido de hierro a más de una semana con un catalizador alto en óxido de magnesio.

15

20

Ahora se ha descubierto que puede mezclarse eficazmente una cantidad más pequeña de óxido magnésico con óxido de hierro u otro óxido metálico catalítico para aumentar la resistividad del catalizador sin perjudicar gravemente a otras propiedades catalíticas. Análogamente puede mezclarse una pequeña proporción de óxido de cromo, óxido de hierro u óxido de cinc catalíticos con una proporción mayor de un óxido metálico diferente para conseguir otras resistividades. Mezclando apropiadamente estos óxidos metálicos, puede obtenerse una resistividad adecuada para muchas y variadas configuraciones del reactor.

25

30

En la preparación de los catalizadores de óxidos metálicos mezclados pueden emplearse métodos convencionales, como los descritos por Mahan et al. en la patente estadounidense 3.168.524. Generalmente los componentes de óxido



1

5

10

15

20

25

30

metálico se mezclan en forma de óxido. Otra posibilidad es emplear sales metálicas térmicamente convertibles en óxidos, tales como los acetatos, carbonatos, hidróxidos, nitratos o sulfatos correspondientes. No obstante, en esta memoria las composiciones del catalizador se expresan todas en la forma habitual como porcentaje en peso del óxido metálico calculado sobre el peso seco de la composición catalítica mezclada.

Como base de comparación de las resistividades del catalizador, se seleccionó como sistema patrón la deshidrogenación del etilbenceno a estireno hasta un 40 % de conversión, con un caudal de alimentación de 160-170 g por litro de catalizador por hora, de cada uno de los componentes etilbenceno y agua. La temperatura del catalizador se ajustó en la forma requerida para obtener una conversión de $40 \pm 2\%$. Aunque la conversión de hidrocarburo en monómero y las temperaturas del catalizador son variables del proceso relacionadas entre sí, una extensa investigación y la gran experiencia de operación han establecido que la conversión del hidrocarburo es la variable más crítica en el comportamiento general del proceso. Por ello, en la evaluación de las resistividades del catalizador, es este factor el que se mantiene constante en lugar de la temperatura del catalizador.

Los siguientes ejemplos ilustran con más detalle el presente invento.

A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso.



1

EJEMPLO 1

Catalizador de Cr₂O₃ auto-regenerable

5

A. Se construyó un reactor de corriente radial montando verticalmente un tubo de acero al cromo de 4,10 cm de diámetro interior y 90 cm de longitud. Dentro del primer tubo se montó concéntricamente, como electrodo interno, un segundo tubo de acero al cromo con un diámetro externo de 1,03 cm. El tubo exterior se conectó eléctricamente a tierra. El reactor se llenó hasta una altura de 20 cm con silletas de porcelana, seguido de 300 ml de catalizador granulado de 4,75 mm de diámetro, dando una altura de 25,5 cm al lecho de catalizador. La porción superior del reactor se llenó con una cantidad adicional de silletas de porcelana como sección de pre-calefacción.

10

15

A continuación se realizaron las conexiones necesarias para introducir independientemente el hidrocarburo y el agua en la porción superior del pre-calentador y para recoger los productos líquidos a la salida de la parte inferior, con provisión de medios para medir el volumen de los productos gaseosos antes del evacuado. Finalmente se colocó alrededor del reactor una estufa calentada eléctricamente, con controles adecuados para mantener una temperatura uniforme del catalizador, indicada por un par termoeléctrico situado en el punto medio del lecho de catalizador.

20

25

B. Se preparó un catalizador de óxido de cromo al 92,9 % en peso mezclando en seco 929 partes de óxido de cromo finamente dividido con 70 partes de carbonato potásico y 1 parte de ácido tánico en un mezclador múltiple Lancaster, durante 45 minutos. El ácido tánico actúa como aglutinante y como coadyuvante de la extrusión. La mezcla se pro-

30



1 siguió durante 45 minutos más después de añadir 160 partes
de agua destilada. La mezcla de productos se conformó en
gránulos de 3,3 x 4,5 mm y los gránulos se secaron durante
18 horas a la temperatura ambiente y durante 24 horas a
5 175°C. El catalizador resultante tiene una densidad aparen-
te de 1,744 g/ml.

C. El reactor de corriente radial descrito se cargó
con 300 ml del catalizador de Cr₂O₃ al 92,9 %. El reactor
se calentó a 595°C. A continuación se comenzó la introduc-
10 ción de agua y etilbenceno a razón de 50,7 g/hora y 49,8
g/hora, respectivamente. Esto corresponde a una velocidad
de alimentación total de 335 g/litro de catalizador/hora.

A intervalos se analizaron muestras representativas
de los productos gaseosos y líquidos evacuados y se calcu-
15 ló la conversión de etilbenceno a estireno y el rendimien-
to de estireno. Para una operación de 276 horas, se obtuvo
una conversión del 39,8 % y un rendimiento de estireno del
92,9 %, por término medio.

También se midió a intervalos la resistencia eléctri-
ca total del reactor. A continuación se calculó la resisti-
20 vidad del catalizador teniendo en cuenta la geometría cono-
cida del lecho y la fórmula de la resistencia. En las prime-
ras 10 horas de operación, la resistividad descendió desde
un valor inicial de 3×10^5 ohm-cm hasta 650 ohm-cm. Al ca-
25 bo de 100 horas de operación (t_g) se alcanzó una resistivi-
dad casi constante (ρ_g) de 220 ohm-cm.

EJEMPLO 2

Catalizador de Fe₂O₃ auto-regenerable

A. Para evaluar el efecto de diversas variables del
30 proceso sobre la resistividad de los catalizadores auto-re-



1 generables con un reactor de corriente radial, se cargó el
 reactor descrito en el Ejemplo 1 con 300 ml de un cataliza-
 dor de óxido de hierro auto-regenerable conteniendo 87,9 %
 de Fe_2O_3 . En condiciones normalizadas, con una alimentación
 5 total de 330-340 g de agua y etilbenceno por litro de cata-
 lizador y por hora y una conversión del 40 %, se obtuvo una
 resistividad estacionaria de 35 ohm-cm al cabo de 2 horas
 de operación a 585°C. Las resistividades típicas observadas
 en otras condiciones del proceso se encuentran resumidas en
 10 la Tabla I.

TABLA I

Efecto de las variables del proceso sobre la resistividad
de un catalizador de óxido de hierro.

Prueba	Variable			ρ_s , ohm-cm	
		Bajo	Alto	Bajo	Alto
2-1	Condiciones normales ^a			35	
2-2	Conversión:	10 %	50 %	51	27
2-3	Reactor, T°C:	500	600	51	27
2-4	Relación en peso H_2O/C_8H_{10} :	1,0	2,5	33	46
2-5	Total, g/litro catali- zador/hora	160	880	51	34

a. 40 % de conversión; 585°C; relación en peso

H_2O/C_8H_{10} - 1,0; 340 g/litro catalizador/hora.

25 B. En un reactor similar, utilizando un catalizador
 auto-regenerable conteniendo 87,6 % de Fe_2O_3 y un caudal de
 alimentación total de 1,3 kg/litro/hora, se empleó un poten-
 cial aplicado de 3,0-3,3 voltios para calentar eléctrica-
 mente el catalizador durante un periodo total de operación
 de 288 horas. La resistividad del catalizador varió desde
 30 27 a 40 ohm-cm durante la prueba. La conversión de etilben-



1 ceno a estireno fue de 40,9 % y el rendimiento de estireno de 94,9 %.

EJEMPLO 3

Resistividades comparadas de óxidos metálicos

5 Se midieron las resistividades de varios catalizadores auto-regenerables de óxido metálico, en las condiciones normalizadas descritas en el Ejemplo 2, utilizando el reactor de corriente radial, con los resultados resumidos en la Tabla II.

10 TABLA II.

Resistividades estacionarias

Prueba	Catalizador ^a	T ^o C	Resistividad		Valores medios	
			ρ_s , ohm-cm	t_s , horas	Conversión	Rendimiento
15	1 Cr ₂ O ₃ 92,9%	595	220	100	39,8 %	92,9 %
	2 Fe ₂ O ₃ 87,9%	585	35	2	40,0 %	93 %
	3-1 ZnO 87,9%	618	90	72	40,2 %	92,9 %
	3-2 MgO 87,9%	600	715	200	40,3 %	92,9 %

20 a. Otros componentes son: K₂CO₃ 7,0 %, Cr₂O₃ 5,0 % y 0,1 de ácido tánico.

EJEMPLO 4

Catalizadores de óxidos metálicos mezclados

25 Se preparó una serie de catalizadores auto-regenerables de óxidos metálicos mezclados, utilizando óxidos de hierro, cinc, cromo y magnesio de tipo catalítico con un 7 % de K₂CO₃ como promotor y 0,1 % de ácido tánico como aglutinante y coadyuvante de la extrusión. También en el caso de las mezclas que no contenían óxido de cromo se agregó 5 % de dicho óxido como estabilizador normal del promotor de potasio. Los gránulos de catalizador se prepararon a partir de

30



8 ENE 1968

1 las mezclas de óxidos apropiadas en la forma descrita en el Ejemplo 1-B.

5 En la Tabla III se dan las composiciones típicas de los catalizadores. Como control se preparó un catalizador alto en óxido de hierro y se probó simultáneamente. Las resistividades estacionarias en las condiciones normales de deshidrogenación del etilbenceno se encuentran en la Tabla IV.

TABLA III

10 Catalizadores de óxidos metálicos mezclados

Composición, % en peso

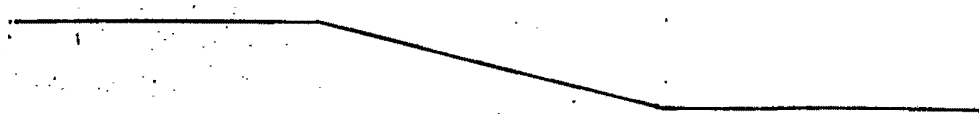
Catalizador	Fe_2O_3	MgO	ZnO	Cr_2O_3	K_2CO_3	Acido tánico
4-1	87,9	-	-	5,0	7,0	0,1
15 4-2	70,3	17,6	-	5,0	7,0	0,1
4-3	52,7	35,2	-	5,0	7,0	0,1
4-4	65,0	-	-	27,9	7,0	0,1
4-5	55,7	-	-	37,2	7,0	0,1

TABLA IV

20 Resistividades estacionarias

Catalizador	Oxidos mezclados	T ^o C	Resistividad		Conversion media
			ρ_s , ohm-cm.	t_s , horas	
4-1	Fe_2O_3	570	25	1	39,8 %
25 4-3	Fe_2O_3/MgO	575	354	2	40,0 %
4-4	Fe_2O_3/Cr_2O_3	580	380	4	40 %

En resumen, el Certificado de Adición que se solicita recaerá sobre las siguientes:



30



REIVINDICACIONES

1
5
10
15

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 331.864 por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOMEROS VINILICOS POR DESHIDROGENACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS", en presencia de vapor de agua y un catalizador de óxido metálico, auto-regenerable y eléctricamente conductor, cuyas mejoras están caracterizadas por utilizar un catalizador auto-regenerable de óxido metálico que contiene como óxido catalítico preparado inicialmente el 50 % en peso, por lo menos, de óxido de cromo o una mezcla constituida por (1) una proporción mayor en peso de óxido de cromo, óxido de hierro u óxido de cinc y (2) una proporción más pequeña en peso de por lo menos otro óxido metálico del grupo formado por óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de cinc y óxido de magnesio; teniendo el catalizador una resistividad eléctrica estacionaria en las condiciones normales de deshidrogenación.

20

2. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 331.864 por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOMEROS VINILICOS POR DESHIDROGENACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS" según la Reivindicación 1, en las que la resistividad estacionaria del catalizador es menor de 1000 ohm-cm.

25

3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o. 331.864. DE 7 ABRIL 1.967 POR: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOMEROS VINILICOS POR DESHIDROGENACION CATALITICA DE HIDROCARBUROS".

30

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la

8 ENE.



1 presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas
mecanografiadas.

Madrid, 8 de Enero de 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30