

361816



prende la deshidrogenación oxidativa.

10 Corrientemente, los procedimientos de transformación oxidativa son ejecutados con la transformación máxima posible compatible con una elevada selectividad del producto deseado. Tal ejecución reduce al mínimo los medios de separación requeridos y es altamente deseable tanto desde
15 el punto de vista económico como desde el punto de vista de la ejecución misma. La transformación porcentual es definida como cien veces los moles del producto deseado producido divididos por los moles del material alimentado destruidos o transformados de otro modo.

20 Un medio para valorar la eficiencia de un catalizador de conversión oxidativa es el de sumar la conversión y la selectividad porcentuales para obtener un valor de selectividad de conversión. En condiciones constantes de trabajo, la comparación de los valores de selectividad y conversión
25 (CSV) de una pluralidad de catalizadores permite elegir los catalizadores capaces de proporcionar el mejor rendimiento general durante la ejecución efectiva.

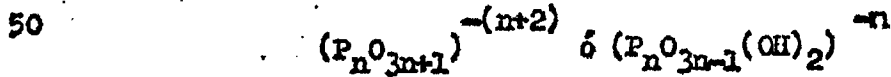
Uno de los mayores inconvenientes de los catalizadores clásicos de conversión oxidativa de hierro y fosfato es
30 el de que, en general, la conversión y la selectividad porcentuales son ambas muy bajas. Esto requiere la elaboración de grandes cantidades de material para recuperar los productos oxidativos convertidos y, generalmente, un notable reciclado que aumenta ulteriormente las dimensiones del equipo de conversión oxidativa.
35

Según la presente invención, se ha descubierto que, si se preparan sistemas de catalizador de hierro-fósforo-oxígeno que tengan contenidos de fósforo superiores a la canti-

361816



40 dad estequiométrica requerida para que el fosfato reaccione en forma de iones de fosfato (PO_4^{-3}) con todo el hierro contenido en el catalizador, se obtienen catalizadores mejorados altamente activos. Así, según la valencia del hierro, el catalizador mejorado de la solicitante posee un contenido de fósforo superior al calculado para el correspondiente compuesto de hierro que contiene iones de fosfato. Aun cuando la invención no está limitada por ello, es teoría de la solicitante que cuando menos una parte del fósforo está presente en forma de aniones de fosfato o de mezclas de tales aniones de las fórmulas empíricas.



donde n es un entero comprendido entre 2 y 100. El hierro contenido en las composiciones de catalizador de la presente invención puede ser en forma férrica, ferrosa o ferroso-férrica y tendrá contenidos de fósforo superiores a los calculados para el compuesto que contiene sólo iones de fosfato :

Compuesto	Contenido "normal" de fósforo, % en peso
Fosfato férrico : $FePO_4$	20,5
60 Fosfato ferroso : $Fe_3(PO_4)_2$	17,3
Fosfato ferroso-férrico * : $1/3 Fe_3(PO_4)_2 + 2 FePO_4$	19,6

* Considerado como derivado de óxido de hierro magnético (Fe_3O_4 ó $FeO \cdot Fe_2O_3$).

65 Así, los catalizadores de la presente invención son compuestos de hierro-fósforo-oxígeno en los que el contenido de fósforo está generalmente comprendido entre 1,001 y 5, y



70 preferiblemente entre 1,01 y 2 veces la cantidad estequiométrica requerida para que reaccione con todo dicho hierro en forma de iones de fosfato (PO_4^{-3}), y la relación atómica entre el oxígeno y el fósforo está comprendida entre 3/1 y 3,999/1.

75 Los catalizadores de la presente invención pueden ser preparados de muchas maneras, preferiblemente mediante el tratamiento de óxidos, hidróxidos, fosfatos de hierro u otras sales con ácido fosfórico, o mezclando en seco óxidos de hierro o sales de hierro con P_2O_5 , y similares. Si así se desea, pueden usarse otros métodos, como, por ejemplo, una precipitación de fosfatos de hierro tal que los catalizadores acabados
80 contengan fósforo en exceso. Un ejemplo del presente procedimiento comprendería la formación de un anión de polifosfato mediante el calentamiento de fosfato de dihidrógeno de amonio o alcalino a una temperatura comprendida entre aproximadamente 200 y 1000° C., y añadiendo luego hierro férrico o ferroso
85 a la solución resultante.

Los catalizadores de la presente invención pueden ser usados en cualquier procedimiento clásico de conversión oxidativa. Unos procedimientos ilustrativos de conversión oxidativa son los que convierten las olefinas en diolefinas y
90 compuestos oxigenados, como por ejemplo los furanos, el furfural, el acetaldehído, los piranos, el ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, la acroleína, metacroleína, crotonaldehído, ácido crotonico, acetona, etanol y similares, y los que convierten las diolefinas en los compuestos oxigenados
95 mencionados. Son adecuados procedimientos de conversión oxidativa los que convierten cuando menos un material elegido en el grupo constituido por los alquenos, alcadienos, cicloalquenos,

361816



cicloalcadienos, alquilpiridinas y alquilaromáticos en pro-
ductos menos saturados y/o que contienen oxígeno empleando
100 una elevada temperatura y un gas que contiene oxígeno mole-
cular, con o sin la presencia de vapor. Caen dentro del al-
cance de la invención el transformar compuestos que tienen
un mayor contenido de oxígeno. Por ejemplo, la metacroleína
puede ser convertida en ácido metacrílico. Los alquenos y al-
105 cadienos pueden contener de 3 a 10, y preferiblemente de 4 a
6 átomos de carbono por molécula, inclusive, y los cicloal-
quenos y cicloalcadienos pueden contener de 4 a 10, y prefe-
riblemente de 4 a 6 átomos de carbono por molécula, inclusive.
Las alquilpiridinas y los alquilaromáticos pueden contener de
110 1 a 4, y preferiblemente 1 o 2, grupos alquilo por molécula,
que contienen a su vez de 1 a 6, y preferiblemente de 2 a 6,
átomos de carbono por grupo, inclusive, con cuando menos un
grupo alquilo que contiene cuando menos 2 átomos de carbono.
Este procedimiento puede ser aplicado con alquenos y alcadie-
115 nos con 3 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo propileno,
n-butenos, isobutileno, n-pentenos, isopenteno, octenos, dece-
nos, propadieno, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno,
1,5-hexadieno, 1,9-decadieno, y similares. Son ejemplos de
cicloalquenos y cicloalcadienos que pueden ser usados el
120 ciclobuteno, ciclopenteno, ciclohexeno, 3-isopentilciclopenteno,
ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, y similares. Son ejemplos
de alquilaromáticos que pueden ser usados el etilbenceno, pro-
pilbenceno, n-butilbenceno, isobutilbenceno, hexilbenceno,
1-metil-2-propilbenceno, 1-butil-3-hexilbenceno, y similares.
125 Son ejemplos de alquilpiridinas que pueden ser usadas la etil-
piridina, 2-metil-5-etilpiridina, 2,3,4-trietilmetil-5-etilpi-
ridina, 2-etil-5-hexilpiridina, y similares.

361816



130

Las reacciones preferidas aplicables a la presente invención son la formación de 1,3-butadieno partiendo de butenos, de 1,3-pentadieno partiendo de pentenos, de isopreno partiendo de isopentenos, de estireno partiendo de etilbenceno, de 2-metil-5-vinilpiridina partiendo de 2-metil-5-etilpiridina, de furano y acetaldehído partiendo de butenos y/o de 1,3-butadieno, y de furfural, acetaldehído y ácido acético

135

partiendo de pentenos y/o pentadienos. Es evidente que puede ser usada una alimentación de olefina, una alimentación de diolefina o una alimentación mixta de olefina/diolefina resultante de cuando menos un reciclado parcial de los productos de reacción. Aun cuando las olefinas y/o diolefinas pueden ser recicladas hasta la extinción, se prefiere en la actualidad recuperar los productos oxigenados y las diolefinas y reciclar sólo las olefinas.

140

145

Los catalizadores de la presente invención pueden ser usados en forma de gránulos, de bolas formadas mecánicamente o en cualquier otra forma convencional para catalizadores. Los catalizadores pueden también ser empleados con adecuados materiales de soporte o de dilución, como por ejemplo sílice, alúmina, boria, magnesita, titanita, circonita y combinaciones de las mismas, como por ejemplo sílice-alúmina, boria-alúmina, sílice-magnesita, y similares, y materiales clásicos similares conocidos en la especialidad.

150

155

El gas que contiene oxígeno molecular empleado puede estar presente en esta forma o con diluyentes inertes, como por ejemplo nitrógeno y similares. Los gases que contienen oxígeno molecular adecuados comprenden el aire, gas de combustión que contienen oxígeno residual, y similares. De desearse así, puede también emplearse oxígeno puro o esencialmente

3618101



puro.

160 Las condiciones de trabajo del procedimiento de la presente invención pueden variar ampliamente pero, general -
165 mente, comprenderán una temperatura comprendida entre 371° y 704° C., y preferiblemente entre 427° y 649° C., una presión comprendida entre 0,003 y 18, y preferiblemente 0,007 y 2 at -
170 mósferas absolutas; y una relación volumétrica entre el oxígeno y el compuesto orgánico gaseoso alimentado comprendida entre 0,1/1 y 3/1, y preferiblemente entre 0,5/1 y 2/1; y, de emplearse vapor, una relación volumétrica entre el vapor y el compuesto orgánico alimentado comprendida entre 0,1/1 y 100/1, y preferiblemente entre 5/1 y 20/1. La velocidad espacial de alimentación del compuesto orgánico (volúmenes de vapor de compuesto orgánico/volumen de catalizador/hora, a 02 C. y 760 mm. de Hg, denominada en adelante VEH, puede estar comprendida entre aproximadamente 50 y aproximadamente 5000, y preferiblemente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 2500.

175 El procedimiento de la presente invención es ejecutado corrientemente formando una mezcla, preferiblemente precalentada, del compuesto orgánico alimentado, de vapor (si se usa) y de oxígeno o gases que contengan oxígeno, y haciendo
180 pasar esta mezcla sobre el catalizador a la temperatura deseada. De descarse así puede emplearse un reciclado de compuesto orgánico alimentado sin convertir y/o de condensado de vapor; sin embargo, las velocidades de conversión y la selectividad de la presente invención son generalmente suficientemente elevadas para eliminar toda necesidad de reciclado.

185 Se indican los ejemplos siguientes para ilustrar ulteriormente la presente invención, aunque los mismos no de-

361816



190 ben ser interpretados como una limitación del alcance de la
misma. Como queda ilustrado por los ejemplos, hay una grada-
ción en la actividad de conversión oxidativa a medida que el
contenido de fósforo del sistema catalizador aumenta, con
respecto al contenido requerido para la formación de monofos-
fato con el hierro, a más del contenido para la formación de
monofosfato con el hierro. En todos los ejemplos, los valo-
res porcentuales de conversión y de selectividad fueron de -
195 terminados mediante cromatografía de la fase gaseosa y están
indicados en porcentaje molar; por consiguiente, la selecti-
vidad es un valor de "fase gaseosa", es decir que no se tie-
ne en cuenta la pequeña cantidad de material que queda en el
200 receptor de condensado de vapor que sigue el reactor. Los
valores indicados en los Ejemplos I-IV son para un tiempo de
exposición a la corriente de 1 hora. Los de los ejemplos
VIII-IX son para un tiempo de exposición a la corriente de
20 minutos.

205 Los catalizadores de la invención pueden ser usados
durante largos periodos sin reactivación. Sin embargo, si o
cuando la reactivación resultara necesaria, la misma puede
efectuarse simplemente deteniendo el paso del compuesto orgá-
nico y dejando que el paso de los otros componentes de la mez-
cla alimentada continúe durante el período deseado de reactiva-
ción. Sin embargo, puede ejecutarse un método preferido de
210 reactivación mediante la adición continua o intermitente a
los catalizadores de compuestos que contengan fósforo. El pro-
cedimiento de la presente invención está ilustrado mediante
la adición de ácido fosfórico o de pentóxido de fósforo, pero
215 también pueden usarse otros compuestos de fósforo, como por
ejemplo otros ácidos, anhídridos, fosfinas y compuestos de

361816



220 fósforo orgánico como los indicados en "Chemical and Engineer-
ring News 30", páginas 4515 y siguientes (1952). La adición
de fósforo puede ser realizada sola o en combinación con la
regeneración intermitente del catalizador con aire o vapor y
aire. La velocidad de adición del compuesto que contiene fós-
foro es tal que el contenido de fósforo del catalizador es
225 mantenido al mismo nivel que tiene el catalizador cargado en
el reactor, o es regulado sobre cualquier contenido deseado
dentro del campo indicado en la presente Memoria. Como todo
fósforo perdido por el catalizador aparece en el condensado
de vapor del reactor, cae dentro de las medidas de la especia-
lidad analizar dicho condensado y calcular la cantidad de com-
230 puesto de fósforo requerido para sustituir el fósforo perdido
o para cambiar el contenido de fósforo del catalizador en el
reactor. El compuesto de fósforo puede ser añadido en forma
de sólido, de líquido o de gas, o puede ser añadido en forma
de solución o de suspensión en un disolvente o diluyente ade-
235 cuado, como por ejemplo agua o un compuesto orgánico como el
que se está convirtiendo o cualquier otro compuesto orgánico
no deletéreo para la reacción que se está ejecutando.

240 En las tandas descritas en los Ejemplos I-IV, se
deshidrogenó 2-metilbuteno-2 en isopreno a unas velocidades
espaciales de alimentación, de aire y de vapor de 200, 1000 y
respectivamente 5000, a una temperatura de 538° C. y esencial-
mente a presión atmosférica. Los catalizadores usados en to-
dos los ejemplos, excepto el Ejemplo VII, se encontraban en
forma de material de 20-30 mallas (Tamiz Estadunidense).

361816



245

E J E M P L O I

Se preparó una serie de catalizadores añadiendo varias cantidades de ácido fosfórico acuoso concentrado (85% en peso de H_3PO_4) en barros acuosos de óxido férrico, secando en aire a 116° C. y calcinando a 538° C. en aire. Siguen los detalles de preparación y los resultados de conversión oxidativa :

Cat. nº	Cantidad usada, por (c)			Tiempo, horas		P. % on r. (a)	Conv.	Soloc.†	GSV	
	Fe_2O_3	H_2O	85% H_3PO_4	Secado	Calcinado					
255	1	30	40	47,6	40	22	20,5	62	71	133
	2		20	54,4			20,7	73	82	155
	3		40	54,4			21,7	93	74	167
	4		40	61,2			22,5	75	84	159
	5		40	68,0			23,0	78	86	164

(a) Teórico para $FePO_4 = 20,5$ por ciento

260 (b) Óxido férrico de fisher, artículo 1-116, Catálogo nº 64-C. Este material fué usado en la preparación de los catalizadores 1-5.

(c) Partes en peso.

Es evidente que los catalizadores que contienen más fósforo que el requerido para la formación de fosfato férrico son considerablemente más activos que el que tiene el contenido teórico de fósforo.

E J E M P L O II

Se preparó una serie de catalizadores de la misma manera que en el Ejemplo I, empleando óxido ferroso-férrico, llamado corrientemente óxido de hierro magnético. Este óxido tiene la fórmula Fe_3O_4 y es generalmente considerado como $FeO \cdot Fe_2O_3$. Siguen los detalles de preparación y los resultados de conversión oxidativa :

,,*,*,*,*

361816



275	Cantidad usada, p.p.p.			Tiempo, horas		P. % en p. (a)	Conv.	Soluc.	CSV	
	Cat. n°	Fe ₂ O ₃ ^b	H ₂ O	85% H ₃ PO ₄	Secado					Calcinado
	6	200	1500	680	(c)	2	~19,6	64	86	150
	7	30	40	54,4	18	2	21,8	83	83	166
	8	150	800	680	(d)	3	25,2	84	85	169

- 280 (a) Teórico para $1/3 \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FePO}_4 = 19,6$ por ciento en peso.
- (b) Óxido de hierro magnético Fisher, artículo 1-119, Catálogo n° 64-C. Este material fue usado en la preparación de los catalizadores 13-19.
- (c) Lavado a fondo para eliminar el ácido fosfórico en exceso.
- 285 (d) Calentado unas 6 horas a 93° C. aproximadamente antes de la calcinación.

Es evidente aquí también que los catalizadores que contienen más fósforo que el requerido para la formación de fosfato ferroso-férfico son considerablemente más activos que el que tiene el contenido teórico de fósforo.

E J E M P L O III

El catalizador 9 fue preparado de la siguiente manera : se disolvieron en 1000 partes en peso de agua desionizada 514,4 partes en peso de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se acidificaron con 157,5 partes en peso de ácido nítrico acuoso (71% en peso de HNO_3). A esta solución se le añadió otra solución de 115 partes en peso de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ disueltas en 1000 partes en peso de agua desionizada. Luego se añadió hidróxido de amonio acuoso (aproximadamente 28% en peso de NH_3) hasta que el pH alcanzó un valor de 6. Se filtró el precipitado y se lavó 3 veces con porciones de 1000 partes en peso de agua desionizada. Se dividió este pastel de filtración en 4 partes iguales, 3 de las cuales fueron impregnadas con ácido fosfórico acuoso (85% en peso) en forma hidratada. Se calcinaron todas las porciones durante 2 horas a 538° C. Una vez añadida a cada porción la

361816



cantidad del 85% de ácido fosfórico, el contenido de fósforo y los resultados de conversión oxidativa fueron los siguientes :

310	Catalizador nº	Adición de 85% de H_3PO_4 , pep.	P, % en peso (a)	Conv.	Selecc.	CSV
	9	ninguna	20,5	31	96	127
	10(b)	17,0	24,7	61	95	156
	11	17,0	24,9	70	87	157
	12	59,5	28,5	79	85	164

- 315 (a) Teórico para $FePO_4$ = 20,5 por ciento en peso.
 (b) Secado a 116° C. durante 5 horas antes de la calcinación.

320 Aquí también, es evidente que los catalizadores que contienen más fósforo que el requerido para la formación de fosfato férrico son considerablemente más activos que el que tiene el contenido teórico de fósforo.

E J E M P L O IV

325 Se sometió fosfato ferroso comercial a ensayo para comprobar su actividad de deshidrogenación con y sin la adición de ácido fosfórico. Se obtuvo la sal de Alfa Inorganics, Inc., indicada con el número de catálogo Fe-164. Después de la adición de la cantidad indicada de ácido fosfórico, se calcinaron los catalizadores durante 3 horas a 538° C. Después de añadirse una cantidad del 85% de H_3PO_4 cada 100 gramos de fosfato de hierro, el contenido de fósforo y los resultados de conversión oxidativa fueron los siguientes :

330	Catalizador nº	Adición de 85% de H_3PO_4 , pep.	P, % en peso	Conv.	Selecc.	CSV
	13	ninguna	17,3(a)	51	74	125
335	14	22,6	19,3	77	82	159
	15	45,2	22,8	87	88	175
	16	90,4	27,1	58	97	155

(a) Teórico para $Fe_3(PO_4)_2$.



340 Aquí también, es evidente que los catalizadores que contienen más fósforo que el requerido para la formación del fosfato férrico o ferroso son considerablemente más activos que el que tiene el contenido teórico de fósforo.

345 Los Ejemplos V-VII ilustran ulteriormente los mejores resultados obtenidos cuando se emplea la presente invención con catalizadores preparados de distintas maneras.

E J E M P L O V

350 El catalizador 17 fué formado preparando primero una solución mediante la disolución de 85 partes en peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en 300 partes en peso de agua destilada y una segunda solución disolviendo 30 partes en peso de Na_2HPO_4 en 250 partes en peso de agua destilada. Se añadió lentamente la segunda solución a la primera solución, agitando. Se formó un precipitado que, agitando, se dejó en el líquido-madre durante 30 minutos antes de filtrarlo. El precipitado filtrado 355 (fosfato ferroso) fué impregnado con 9,7 partes en peso de ácido fosfórico al 85 por ciento en peso y se calcinó a 538° C. durante 4 horas. El catalizador resultante tenía un contenido de fósforo del 22,4 por ciento en peso.

360 Se sometió a ensayo este catalizador deshidrogenando 2-metilbuteno-2 en isopreno a unas velocidades espaciales de alimentación, de aire y de vapor de 200, 1000 y respectivamente 4000, a una temperatura de 538° C. y esencialmente a presión atmosférica. Los resultados están indicados a continuación :

.....

361816



365

	Tiempo on corriente horas	Conversión	Selectividad	CSV
Tanda 1	1/4 3 1/4	84 80	89 86	173 166
Tanda 2	1/4 3 1/4	81 78	90 87	171 165

370

Como queda ilustrado, los datos demuestran excelentes valores de selectividad y de conversión para este catalizador durante el período de conversión oxidativa de 3 1/4 horas.

375

E J E M P L O VI

En este ejemplo, se formó pirofosfato ferroso ($Fe_2P_2O_7$) y se impregnó con ácido fosfórico para formar otros catalizadores activos de la presente invención.

380

Se formó una primera solución disolviendo 85 partes en peso de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en 300 partes en peso de agua destilada, y una segunda solución disolviendo 67 partes en peso de $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ en 1000 partes en peso de agua destilada. Se añadió lentamente la segunda solución a la primera solución agitando rápidamente. Se formó un precipitado (pirofosfato ferroso) y se filtró. Un tercio del precipitado fue lavado con acetona e impregnado con 6,5 partes en peso de ácido fosfórico al 85% en peso y se calcinó durante 4 horas a 538° C. para obtener el catalizador 18 que contenía un 24,1% en peso de fósforo. Se impregnaron sin lavar dos tercios del precipitado con 13,1 partes en peso de ácido fosfórico al 85% en peso y se calcinaron a 538° C. durante 4 horas para obtener el catalizador 19 que contenía un 25,3% en peso de fósforo.

385

390

395

Se sometieron a ensayo los catalizadores 18 y 19 deshidrogenando 2-metilbuteno-2 en isopreno a unas velocidades espaciales de alimentación de aire y de vapor de 200, 1000 y

361816



respectivamente 4000, a una temperatura de 538° C. y a una presión esencialmente atmosférica. Se indican a continuación los resultados :

	Catalizador	Tiempo en corriente, horas	Conversión	Selectividad	CSV	
400		18	1/4	76	89	165
		18	1	77	84	161
		19	1/4	79	81	160
		19	1	76	93	163
405		19	3	85	88	173

Los datos anteriores demuestran claramente que los catalizadores 18 y 19 tienen un excelente valor de conversión y selectividad.

E J E M P L O VII

410 Se preparó el catalizador 20 mezclando bien 0,2 mol de hexahidrato de cloruro férrico y 0,2 mol de fosfato amónico monobásico. Se secó durante aproximadamente 12 horas la mezcla resultante a 100° C. y se calcinó elevando la temperatura a 677° C. durante un período de 4 horas. El material calcinado contenía un 21,6% en peso de fósforo y fué sometido a

415 ensayo en forma de partículas que tenían un tamaño de 14-28 mallas (Tyler) deshidrogenando 2-metilbuteno-2 en isopreno a velocidades espaciales de alimentación, de aire y de vapor de 200, 1000 y respectivamente 5000, a una temperatura de 538° C.

420 y a una presión esencialmente atmosférica. Se indican a continuación los resultados :

	Catalizador	Tiempo en corriente, horas	Conversión	Selectividad	CSV
425	20	3 1/4	65	95	160
		1/4 (a)	83	86	169

(a) El catalizador fué regenerado después de 3 1/4 horas en corriente simplemente interrumpiendo el paso de hidrocarburo durante 4 horas. Esta muestra fué tomada 1/4 horas después de reanudarse el paso de hidrocarburo.

430

361816



La tanda anterior indica que el catalizador 20 es un catalizador de conversión oxidativa altamente activo.

E J E M P L O VIII

435 Se preparó un catalizador calcinando un barro de Fe_3O_4 y H_3PO_4 de modo que el contenido final de fósforo fuese del 20,3% en peso. Se sometió a ensayo el catalizador para la conversión oxidativa de 1,3-butadieno a 760 mm/hg y a las temperaturas y velocidades espaciales horarias gaseosas (GHSV) que se han indicado :

Temp. °C.	VEHG $\frac{m^3}{hr}$				% Conv. C_4H_6	% de soloc. al furano	% soloc. a acetaldehido	
	1,3-butadieno	O ₂	H ₂	Vapor				
482	100	50	450	2000	17,66	42,09	13,57	
593	100	50	450	2000	54,88	26,30	8,40	
445	593	400	200	1800	8000	24,74	44,07	13,34
482	400	200	1800	8000	7,64	47,45	34,43	
482	200	400	600	4000	14,70	51,32	15,37	
427	200	400	600	4000	5,22	49,96	20,76	
538	200	400	600	4000	68,19	12,32	7,14	

* Velocidad espacial gaseosa horaria.

450

E J E M P L O IX

455 Se preparó un catalizador impregnando un fosfato ferroso precipitado con ácido fosfórico en exceso tal que el contenido final de fósforo era del 22,4% en peso. Se sometió a ensayo el catalizador para la conversión oxidativa de 2-metilbutano-2 a 760 mm/hg y a la temperatura y velocidades espaciales horarias gaseosas que se han indicado :

Temp. °C.	VEHG				Rendim. por paso, % molar	
	2-metilbutano-2	aire	vapor	Isopreno	Productos oxigenados*	
538	200	1000	4000	59	6,6	

460

* Furfural, acetaldehido y ácido acético.

361816



E J E M P L O X

465 Se preparó un catalizador calcinando un barro de Fe_3O_4 y ácido fosfórico en exceso de modo que el contenido final de fósforo fuese del 24,0% en peso. Se sometió a ensayo el catalizador para la conversión oxidativa de isopreno a 760 mm Hg y a la temperatura y a las velocidades espaciales gaseosas horarias que se han indicado :

Temp. °C.	VFHG			Rendim. por paso, % molar		
	Isopreno	Aire	Vapor	Furfural	Acido acético	Acetaldehido
470 538	200	1000	4000	0,11	0,031	0,04

E J E M P L O XI

475 Catalizador A - Se añadieron 618 gramos de ácido fosfórico al 85% en peso a un barro de 150 gramos de Fe_3O_4 en 800 mililitros de agua desionizada, se secó la mezcla durante 6 horas a 93° C., se calcinó durante 3 horas a 538° C., se molió y se tamizó. El contenido final de fósforo era del 25,2% en peso.

480 Catalizador B - Se añadieron 618 gramos de ácido fosfórico al 85% en peso a un barro de 200 gramos de Fe_3O_4 en 1500 mililitros de agua desionizada y se lavó a fondo la mezcla resultante para eliminar el exceso de ácido fosfórico. A 1/4 del material resultante, se le añadieron 34 gramos de ácido fosfórico al 85% en peso. Se calcinó el material durante 2 horas a 538° C. aproximadamente, se molió y se tamizó. El contenido final de fósforo era del 25,5% en peso.

485 Catalizador C - Se añadieron 45 gramos de ácido fosfórico al 85% en peso a 100 gramos de fosfato ferroso, se calcinó la mezcla durante 3 horas a 538° C. aproximadamente, se molieron y se tamizaron. El contenido final de fósforo era del 22,8% en peso.

490

351816



495 Catalizador D - A fosfato ferroso precipitado se añadió una cantidad de ácido fosfórico al 85% en peso suficiente para obtener un contenido final de fósforo del 22,4% en peso, se calcinó la mezcla durante 3 horas a 538^o C. aproximadamente y se tamizó.

500 Todos los catalizadores fueron sometidos a ensayo para la conversión oxidativa de 2-metilbuteno-2, primeramente en isopreno. Las velocidades espaciales correspondientes de alimentación, aire y vapor usadas al ensayar los catalizadores A y B fueron 200, 1000 y aproximadamente 5000 volúmenes por volumen de catalizador por hora. Las correspondientes velocidades espaciales de alimentación, de aire y de vapor usadas al ensayar los catalizadores C y D fueron 400, 2000 y aproximadamente 9000 volúmenes por volumen de catalizador por hora.

505 Los ensayos fueron realizados a 538^o C. y a presión atmosférica. La conversión y selectividad en isopreno están indicadas en las Tablas siguientes :

TABLA A (Catalizador A)

510	<u>Tiempo en corriente horas</u>	<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>
	1	84	85
	40	75	78
	55	57	76

515 Regenerado mediante la interrupción de los pasos de hidrocarburo y de vapor durante una hora.

	1/4	58	73
--	-----	----	----

Se enfrió el catalizador a 149^o C. y se añadió 1 ml. de solución de ácido fosfórico al 35% en peso.

520	1	89	83
	2	91	83
	19 1/4	82	83
	20 1/4	82	82

Es evidente que la regeneración con aire no mejoró

361816



525 la actividad del catalizador, como en cambio la mejoró la adición de ácido fosfórico.

TABLE B (Catalizador B)

	<u>Tiempo en corriente, horas</u>	<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>
530	17 1/2 64 1/2	77 57	81 73
	Regenerado interrumpiendo la corriente de hidrocarburo durante 30 minutos.		
	1/4	58	71
535	Se añadieron 2 ml. de P ₂ O ₅ finamente dividido al catalizador enfriado.		
	16	87	85
	36	75	88
	70	74	87
540	104	76	85
	Se añadieron 2 ml. de P ₂ O ₅ finamente dividido al catalizador enfriado		
	16	81	84
	32 1/2	80	84
545	Es evidente que la regeneración con aire y vapor no mejoró la actividad del catalizador, como por el contrario lo hizo la adición de P ₂ O ₅ .		

=====



TABLA C (Catalizador C)

550	<u>Tiempo en corriente,</u> <u>horas</u>	<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>
	21 1/4	71	83

Se empezó una adición continuada de 0,33 de volumen por volumen de catalizador por hora de una solución de ácido fosfórico al 2 1/2 % en peso.

555	22 3/4	81	87
-----	--------	----	----

Se redujo la adición de ácido fosfórico a 0,17 volumen por volumen de catalizador por hora.

560	23 1/4	78	88
	31	83	84
	38	82	86
	43	80	89

Es evidente que puede usarse una adición continuada de ácido fosfórico para mantener la actividad del catalizador.

565 El catalizador D fue usado en una variedad de condiciones durante un periodo de 300 horas. El ácido fosfórico fue añadido de manera continua a una variedad de velocidades durante la tanda para mantener la actividad del catalizador. Son resultados típicos los siguientes :

TABLA D (Catalizador D)

570	<u>Tiempo en co-</u> <u>rriente, horas</u>	<u>Ácido fosfórico,</u> <u>velocidad de</u> <u>adición, moles</u> <u>por mol de olefi</u> <u>na alimentada</u>	<u>Conversión</u>	<u>Selectividad</u>
575	154 (a)	$3,42 \times 10^{-3}$	73	94
	278	$1,71 \times 10^{-3}$	87	98
	298 (b)	$1,71 \times 10^{-3}$	86	87

(a) temperatura de 552° C.

(b) temperatura de 593° C.



580

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

585

590

La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo la práctica aconseje.

N O T A :

595

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCIÓN que se solicita.

600

605

1). Un procedimiento de deshidrogenación catalítica, en especial de un alqueno o un alcadieno con 3 a 10 átomos de carbono por molécula; un cicloalqueno o un cicloalca-dieno con 4 a 10 átomos de carbono por molécula; una alquilpiridina con, por molécula, de 1 a 4 grupos alquilo, uno cuando menos de los cuales contiene al menos 2 átomos de carbono; o un hidrocarburo alquílico aromático en el cual cuando menos un grupo alquilo contiene cuando menos 2 átomos de carbono; obteniéndose así un producto deshidrogenado y/u oxigenado por

361816¹



610 contacto con oxígeno libre en presencia de un catalizador de fosfato de hierro; caracterizado por el hecho de emplearse un catalizador de fosfato de hierro en el cual la relación P:Fe es de 1,001 a 5 veces la relación estequiométrica necesaria para formar un ortofosfato neutro de hierro y la relación O:P está comprendida entre 3:1 y 3,999:1.

615 2). Un procedimiento de deshidrogenación catalítica, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la relación P:Fe es de 1,01 a 2,0 veces la relación estequiométrica requerida.

3). Un procedimiento de deshidrogenación catalítica, según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por el hecho de que el hierro se encuentra en estado férrico, ferroso o ferroso-férrico.

620 4). Un procedimiento de deshidrogenación catalítica, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que los reactivos son diluidos con vapor.

625 5). Un procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por el hecho de que la relación de volumen gaseoso entre el vapor y la alimentación orgánica está comprendida entre 0,1:1 y 100:1.

630 6). Un procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la relación de volumen gaseoso entre el oxígeno y la alimentación orgánica está comprendida entre 0,1:1 y 3:1.

635 7). Un procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de efectuarse la oxidación a una temperatura comprendida entre 371° y 704° C.

361816



- 8). Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de que la presión de la reacción está comprendida entre 0,003 y 18 atmósferas absolutas.
- 640 9). Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4) a 8), caracterizado por el hecho de que la velocidad espacial está comprendida entre 50 y 5000 volúmenes gaseosos de alimentación orgánica por volumen de catalizador por hora.
- 645 10). Un procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la alimentación orgánica que se oxida está constituida por un isopenteno
- 650 11). Un Procedimiento según la reivindicación 10), caracterizado por el hecho de que la alimentación está constituida por 2-metilbuteno-2.
- 12). Un procedimiento según la reivindicación 11), caracterizada por el hecho de que la oxidación produce isopreno.
- 655 13). Un procedimiento según la reivindicación 12), caracterizado por el hecho de producirse también furfural, acetaldehído y ácido acético.
- 14). Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 9), caracterizado por el hecho de transformarse 1,3-butadieno en furano y acetaldehído.
- 660 15). Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 11), caracterizado por comprender isopreno la alimentación orgánica.
- 665 16). Un procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por añadirse fósforo al catalizador para aumentar o mantener la actividad del cata-

361816



lizador.

670

17). Un procedimiento según la reivindicación 16), caracterizado por el hecho de añadirse el fósforo en forma de pentóxido de fósforo o de ácido fosfórico.

18). "UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de veinticuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 24 de Diciembre de 1.968.

P. A.

Modesto Polo
P. P.