



por deshidrogenación catalítica del isopropilbenceno en aparatos de reacción adiabáticos.

5 El estireno, monomero importante en la síntesis de las materias plásticas y del caucho sintético, es obtenido casi exclusivamente por deshidrogenación catalítica - del etilbenceno. La gran mayoría de las instalaciones industriales para la preparación del estireno, está basada - sobre sistemas de reacción adiabáticos.

10 Es sabido que en un aparato de reacción adiabático de lecho fijo de catalizador, en el cual se producen reacciones endotérmicas, tales como la deshidrogenación del etilbenceno en estireno y, respectivamente, la del isopropilbenceno en alfa-metilestireno, la capa inferior del catalizador trabaja a bajos niveles de conversión. Despreciando las
15 pérdidas de calor debidas, ya sea a las reacciones secundarias, ya sea a los efectos de pared y considerando ausente el gradiente térmico radial, se puede, poner en correlación el gradiente de temperatura axial, en un aparato de reacción diabática, con la tasa de conversión. Por consiguiente, a -
20 las caídas de temperatura a lo largo del lecho catalítico, de un aparato de reacción diabática, en el cual se producen reacciones endotérmicas, corresponden tasas de conversión - bastante precisas de los cuerpos reactantes. Es así por lo que se pueden explicar por qué en los procesos de deshidro-
25 genación catalítica del etilbenceno y, respectivamente, del isopropilbenceno, que se desarrollan en sistema diabático, el rendimiento en producto deseado - estireno y respectivamente alfa-metilestireno - por pasaje, no excede de alrededor del 40% en peso, para valores de selectividad de la -

377215



- 3 -

reacción, que hagan el proceso económico, (85 a 90% en peso), con un gradiente de temperatura a lo largo del lecho de, alrededor de 40°C. Los cálculos permiten apreciar que, en la parte inferior del aparato de reacción adiabática, la producti-
5 ductividad del catalizador es reducida, debido a la disminución de la velocidad de la reacción, como consecuencia de los factores siguientes:

- 1) disminución de la concentración de cuerpos reaccionantes a medida que la conversión se eleva;
- 10 2) acercamiento de la reacción a las condiciones de equilibrio;
- 3) descenso de la temperatura a lo largo del lecho catalítico.

No se puede ejercer acción alguna sobre las dos primeras causas; el perfil de las temperaturas en el lecho del catalizador puede ser mejorado, como consecuencia de modificaciones tecnológicas y de construcción, bastante complicadas. Así es como se conoce la realización de la deshidrogenación catálitica del etilbenceno, en condiciones sensiblemente isotérmicas, por inyección de vapor de agua a diferentes niveles del lecho del catalizador, teniendo la función de
15 compensar las pérdidas de calor debidas a la reacción, para que la conversión sea incrementada así, por la totalidad del sistema catalítico.

La desventaja de esta solución consiste en la modificación de las condiciones de tiempo de contacto y de presión parcial del cuerpo reactante, sobre las diversas porciones del catalizador; así como en la necesidad de incrementar el consumo específico de vapor de agua y de proceder a modificaciones
25 substanciales en la construcción de la instalación.



La presente invención elimina las desventajas mencionadas, puesto que, con el fin de mejorar los rendimientos de los aparatos de reacción adiabáticos, a niveles superiores al 50% en peso, por pasaje con selectividades de alrededor del 90%, se procede a la deshidrogenación de los hidrocarburos alquil aromáticos - etilbenceno y respectivamente isopropilbenceno - sobre un sistema catalítico perfeccionado, compuesto, ya sea de dos catalizadores diferentes, uno más selectivo situado en la parte superior del aparato de reacción, ocupando un volumen correspondiente a la realización de una tasa de conversión de 20 a 25%, a una temperatura inicial de 600°C para el alfa-metilestireno y de 620 a 650°C para el estireno, teniendo la composición : 65 a 70% en peso Fe_2O_3 , 2 a 3% en peso K_2O y caracterizado por una pequeña superficie específica de $10\ m^2/g$, con una distribución de los diámetros de los poros, comprendida entre 1000 y 75 000 Å, y el otro más activo situado en la parte inferior del aparato de reacción, ocupando un volumen correspondiente a la realización de una tasa de conversión de 20-25% a 50-55%, teniendo la composición : 85 a 90% en peso Fe_2O_3 , 5 a 8% en peso K_2O , 2-5% en peso Cr_2O_3 y caracterizado por una superficie específica superior a $10\ m^2/g$, con la mayoría de los poros, - (más del 70%), distribuidos en el dominio de los poros de radio de 300 a 1000 Åm o sea de un solo catalizador situado en dos capas, ocupando volúmenes cuyo tamaño es determinado según el mismo principio que más arriba, y en las cuales la capa superior está caracterizada por una disolución del catalizador inicial, con un material inerte, en la misma proporción o en una proporción decrecientes.



La pareja de catalizadores mencionada no constituye el Único sistema capaz de obtener pruebas de buen resultado, mejoradas, en comparación con las obtenidas con un lecho de catalizador de la misma especie.

5 Como regla general, se colocan en las dos capas, catalizadores elegidos de tal manera que la energía de activación de la reacción de deshidrogenación del catalizador de la capa superior, sea lo más grande posible y lo más aproximada posible a la energía de activación global de las reacciones secundarias, y que la energía de activación de la reacción de deshidrogenación, sobre el catalizador de la capa inferior, sea igual o preferiblemente más baja, que la del primer catalizador, pero no necesariamente próxima a la de las reacciones secundarias. Esta regla condiciona la relación entre selectividad y actividad de la capa superior, haciendo la actividad de esta capa poderosamente influenciada por la temperatura, sin estorbar de manera sensible a la selectividad de la reacción.

10

15

En el caso del sistema catalítico ilustrado arriba, las energías de activación de la reacción de deshidrogenación son iguales, siendo de 29,9 kilocaloría/molecula - gramo mientras que la energía de activación, aparente global, de las reacciones secundarias, es para el catalizador de la capa superior de 44,3 kilocaloría/molecula - gramo, y para el de la capa inferior de 59,0 kilocaloría/molecula - gramo.

20

25

A continuación damos unos ejemplos de realización de la invención.

Ejemplo 1



En un aparato de reacción adiabático, se carga un lecho fijo de catalizador activo, para la deshidrogenación de los hidrocarburos alquilaromáticos, compuesto de 85 a 90% en peso Fe_2O_3 , 5 a 8% en peso K_2O y 2 a 5% en peso Cr_2O_3 (Shell 105), teniendo una superficie específica superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, de preferencia $15 \text{ m}^2/\text{g}$, estando distribuida la mayoría de los poros, (más del 70%), en el dominio de los rayos comprendidos entre 300 a 1000 Å. Por alimentación del aparato de reacción, con una mezcla de isopropilbenceno, vapor de agua en la proporción de 3 p. H_2O : 1 p. isopropilbenceno (en peso) y a una velocidad de derrame volumétrico de $0,5 \text{ h}^{-1}$, a una temperatura de unos 580°C , se obtiene un rendimiento de 36 a 38% en peso de metilestireno, con una selectividad de unos 90% en peso.

15

Ejemplo 2

En un aparato de reacción adiabático, como en el ejemplo 1, se carga un lecho fijo de catalizador, compuesto de 2 partes en volumen de un catalizador activo de deshidrogenación - como en el ejemplo 1 - en la base del aparato y, encima de éste, de una capa de catalizador selectivo de composición 65 a 70% en peso Fe_2O_3 , 30 a 35% en peso K_2O y 2 a 5% Cr_2O_3 , teniendo una superficie específica por encima de $10 \text{ m}^2/\text{g}$, de preferencia $4 \text{ m}^2/\text{g}$, y la mayoría de los poros distribuida en el dominio de los rayos comprendidos entre 1000 y 75 000 Å.

25

Se alimenta el aparato de reacción con una mezcla isopropilbenceno - vapor de agua en la proporción de 3:1 partes en peso H_2O : isopropilbenceno a la velocidad de derrame volumétrico de $0,5 \text{ h}^{-1}$. La temperatura de la corriente es, a



5 la entrada, sobre la primera capa de catalizador, de 600º a 620ºC, lo que determina un rendimiento del 20 al 25% de alfa-metilestireno, sobre la segunda capa de catalizador de 570º a 580ºC y, a la salida, de 520 a 530ºC. realizando así un rendimiento de 20-25% en peso a 50-55% en peso, con una selectividad de alrededor de un 90% en peso.

Ejemplo 3

10 Se procede como en el ejemplo 2, con diferencia de que la capa superior de catalizador es diluida en proporción de 1 : 1 volumen, con un material inerte (alumina, cuarzo) y que la capa inferior está compuesta del mismo catalizador no diluido. En las mismas condiciones de temperatura y de velocidad volumetrica, se realizan los mismos buenos resultados de las pruebas que en el ejemplo 2.

15 La presente invención ofrece las siguientes ventajas:

-Se consigue un acrecentamiento considerable de la productividad de las instalaciones adiabaticas de deshidrogenación, sin inversiones suplementarias.

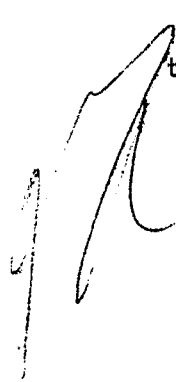
20 -Se realizan economías importantes en la sección de purificación del producto, respectivamente, de rectificación del producto catalizado, para la producción de metilestireno y, respectivamente, de estireno.

NOTA REIVINDICATORIA

=====

25 En esta Patente de Invención, se reivindica:

1º Procedimiento de preparación de derivados del estireno, estireno y respectivamente alfa-metilestireno, por





deshidrogenación catalítica en sistema adiabático del estilbeno
ceno respectivamente y del isopropilbenceno, caracterizado -
porque, a fin de mejorar el buen resultado de las pruebas de
los aparatos de reacción adiabáticos, por la realización de
5. un rendimiento por encima de 50% en peso, por pasaje, con se-
lectividades de alrededor de 90% en peso, se procede a la deshi-
drogenación de los hidrocarburos alquilaromáticos, estilbenceno
y respectivamente isopropilbenceno, sobre un sistema catalítico
perfeccionado, compuesto, ya sea de 2 catalizadores diferentes
10 uno más selectivo, situado en la parte superior del aparato
de reacción, ocupando un volumen correspondiente a la realiza-
ción de un rendimiento de 20 a 25% en peso, a una temperatura
inicial de 600° a 650°C, para el estireno, teniendo una compo-
sición de 65 a 70% en peso Fe_2O_3 , 2 a 3% en peso Cr_2O_3 , 30 a
15 35% en peso K_2O , y caracterizado por una superficie específi-
ca más pequeña que $10\ m^2/g$ con una distribución de los diáme-
tros de los poros, comprendida entre 1 000 y 75 000 Å, y el -
otro más activo situado en la parte inferior del aparato de
reacción, ocupando un volumen correspondiente a la realiza-
20 ción de un rendimiento de 20-25% en peso a 50-55% en peso, te-
niendo la composición de 85 a 90% en peso Fe_2O_3 , 5 a 8% en pe-
so K_2O y 2 a 5% en peso Cr_2O_3 , caracterizado, por una superfi-
cie específica superior a $10\ m^2/g$ y teniendo una estructura
macroscópica con un diámetro medio de los poros comprendido
25 entre 300 y 1000 Å, ya sea de un solo catalizador colocado en
dos capas, ocupando volúmenes cuyo tamaño se determina según
el mismo principio que más arriba y en las cuales la capa su-
perior de catalizador está caracterizada por la dilución del
catalizador inicial con un material inerte, en proporciones



iguales o en proporción decreciente.

5 2ª Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-
 racterizado porque la capa superior del sistema catalítico
 puede estar compuesta de cualquier catalizador de deshidro-
 genación de los hidrocarburos alkilaromáticos, que posea -
 las cualidades siguientes: presentar una fuerte energía de
 activación para la reacción de deshidrogenación y una peque-
 ña diferencia entre la energía de activación de esta reac-
 ción y la energía de activación aparente, global, de las -
10 reacciones secundarias.

 En la capa inferior del sistema catalítico se colo-
 ca cualquier catalizador de deshidrogenación de los hidrocar-
 buros alkilaromáticos, teniendo una energía de activación pa-
 ra la reacción de deshidrogenación igual, o preferentemente más
15 debil, que el primer catalizador, pero que pueda presentar di-
 ferencias apreciables entre la energía de activación aparente,
 global, de las reacciones secundarias y la de la reacción de
 deshidrogenación.

 3ª Procedimiento según la reivindicación 1ª, carac-
20 terizado por que la capa superior de catalizador puede ser di-
 luida en la misma proporción o en una proporción decreciente
 con cuarzo, alfa-alúmina u otro material inerte.

 4ª " PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE DERIVADOS DEL
 ESTIRENO ", de conformidad en un todo en lo esencial y fines
25 industriales a lo descrito en la precedente memoria descrip-
 tiva.

Esta memoria consta de DIEZ hojas, escritas o me-

- 10 -

377215

MAR



canografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid,

3 MAR. 1970

Por autorización de la interesada.

JOSE LOPEZ CORTES
P.P.