

O. G. 23.382.-MY.

405642

405642



PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.<sup>2</sup>: 0076

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"UN PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ALQUENILBENCENOS A PARTIR  
DE LOS CORRESPONDIENTES MONO-O DIALQUILBENCENOS.

-----  
Solicitante: Departamento de Catálisis del CONSEJO SUPERIOR  
DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, con domicilio  
en Madrid, calle Serrano, nº 119.-  
-----

Inventores: D. Antonio Cortés Arroyo y  
D. José Luis Seoane Gómez, ambos españoles.  
-----



Esta invención trata de la oxidación deshidrogenante de alquilbencenos a los correspondientes alquienilbencenos en fase gaseosa, con oxígeno molecular y en presencia de un catalizador sólido.

5. De acuerdo con la presente invención se hace reaccionar un compuesto hidrocarbonado mono-o dialquilbencénico, en el que la cadena lateral tiene al menos dos átomos de carbono, en fase gaseosa y a temperatura de 350° - 600° C, con oxígeno molecular o un gas que contenga oxígeno, en presencia de un catalizador a base de óxido de wolframio solo o en combinación con un óxido de un metal polivalente tal como cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y bismuto.

10. Existen otros procedimientos para la obtención de hidrocarburos alquilbencénicos con insaturación en la cadena lateral unida al núcleo aromático. De todos ellos el más utilizado en la práctica es la deshidrogenación directa de los correspondientes compuestos saturados mediante un catalizador de deshidrogenación. Este método, sin embargo, presenta ciertas limitaciones, como son:

15. 20. - Para conseguir buenos rendimientos es preciso operar a temperaturas elevadas, ya que la constante de equilibrio de la reacción es pequeña a bajas temperaturas, así como la actividad de los catalizadores normalmente utilizados.
25. - La necesidad de operar a temperaturas elevadas lleva consigo la formación de materia carbonosa en la superficie del catalizador con detrimento de su actividad catalítica, de tal forma que es preciso regenerar el catalizador.
30. De acuerdo con el procedimiento de la presente in-



vención se eliminan las dificultades arriba mencionadas, mediante la reacción de oxidación deshidrogenante con oxígeno molecular en presencia de un nuevo grupo de catalizadores de oxidación.

5. El catalizador, como se mencionó anteriormente, puede ser óxido de wolframio solo o en combinación con los óxidos de cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y bismuto. Estos catalizadores pueden considerarse, en las condiciones de reacción utilizadas, como mezclas de óxido de wolframio con óxidos de uno o varios metales polivalentes mencionados, o bien como compuestos oxigenados químicamente definidos de wolframio con los otros metales, como es el caso de los wolframatos.
- 10.

15. Estos catalizadores pueden prepararse, por ejemplo, por mezcla íntima del óxido y/o el hidróxido de wolframio, con los óxidos y/o hidróxidos de los otros metales; o bien, alternativamente, por coprecipitación de los hidróxidos a partir de las sales correspondientes, por ejemplo cloruros, nitratos, etc., o bien por impregnación de un material inerte con dichas sales.
- 20.

La actividad del catalizador suele mejorarse frecuentemente por un tratamiento térmico previo, en presencia de un gas conteniendo oxígeno, a temperaturas, por ejemplo, entre 300° y 800° C.

25. El catalizador puede ser másico o bien utilizarse depositado sobre un soporte tal como sílice, alúmina, tierra de diatomeas, etc. En el caso de que el catalizador esté soportado, el soporte puede someterse a un tratamiento térmico previo, antes de la deposición del catalizador.

30. En el procedimiento de esta invención la reacción



se lleva a cabo poniendo la mezcla del alquilbenceno y oxígeno o el gas conteniendo oxígeno, en contacto con el catalizador preparado tal como se ha descrito anteriormente. Como materiales de partida pueden utilizarse por ejemplo, oxígeno o aire, y etilbenceno, isopropilbenceno o p-metil-isopropilbenceno, obteniéndose respectivamente estireno,  $\alpha$ -metilestireno o  $\alpha$ -p-dimetilestireno.

5.

La reacción puede llevarse a cabo con cualquier tipo de reactor, bien sea con lecho de catalizador fijo, móvil o fluidizado.

10.

La concentración de alquilbenceno en la alimentación puede variar entre amplios límites, como por ejemplo entre el 5 y el 50% en volumen y preferentemente entre el 10 y el 30%.

15.

La concentración de oxígeno en la mezcla reaccionante puede variar también entre límites amplios, como por ejemplo entre el 5 y el 50%, y preferentemente entre el 10 y el 30%.

20.

El oxígeno requerido puede suministrarse también en forma de aire. Junto con los gases reaccionantes puede introducirse un diluyente gaseoso que sea inerte por sí solo en las condiciones de reacción, como por ejemplo nitrógeno, vapor de agua o una mezcla de ambos.

25.

La reacción puede llevarse a cabo a temperaturas entre 300° y 600° C, preferentemente entre 400° y 500° C. El tiempo de contacto puede ser de 1 a 40 segundos.

La reacción puede realizarse a presión atmosférica, o a presiones superiores o inferiores a la atmosférica.

30.

El producto de la reacción puede recuperarse a la salida de la cámara de reacción por cualquiera de las técnicas ya existentes, como por ejemplo extracción con un disolvente



o liquefacción mediante refrigeración, y ulterior fraccionamiento por destilación.

El procedimiento de la presente invención se puede ilustrar con los siguientes ejemplos:

5.

EJEMPLO 1

Se disuelven 152,2 g. de wolframato amónico,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , y 41,9 g. de nitrato de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en 500 ml. de agua. La solución resultante se vierte sobre 1500 g. de  $\alpha$ -alúmina, en forma granular con un tamaño medio de 2 mm,

10.

El catalizador así preparado se deseca a 120° C y se calcina a 550° C, durante cinco horas, en corriente de aire.

15.

Se hace pasar por 100 g. de este catalizador una mezcla de 9,3 ml/h de etilbenceno, 30 cm<sup>3</sup>/min de oxígeno y 240 cm<sup>3</sup>/min de nitrógeno, obteniéndose a 460° C un rendimiento en estireno del 34% por paso con una selectividad del 85%. La cantidad de hidrocarburo transformada en óxidos de carbono asciende al 5%.

20.

EJEMPLO 2

Se disuelven 83 g. de nitrato de bismuto,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 91 g. de wolframato amónico, en 350 ml. de agua. La solución resultante se vierte sobre 1040 g. de pastillas de sílice-alúmina de unos 2 mm. de diámetro y 3 mm. de altura, conteniendo un 6% de alúmina.

25.

El catalizador resultante se deseca y calcina conforme al procedimiento indicado en el ejemplo anterior.

30.

Se hacen pasar 11 ml/h de etilbenceno, 30 cm<sup>3</sup>/min de oxígeno y 240 cm<sup>3</sup>/min de nitrógeno por 100 g de este catalizador, a una temperatura media de 460° C, obteniéndose un



rendimiento en estireno del 21%, con una selectividad de 75,5%. La pérdida de etilbenceno en óxidos de carbono es del 4-5%.

EJEMPLO 3

5. Se disuelven 142 g. de nitrato de manganeso,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ , y 91 g. de wolframato amónico en 350 ml de agua.

La disolución resultante se vierte sobre 1040 g. de sílice-alúmina en forma de pastillas de unos 2 mm. de diámetro y 3 mm. de altura, conteniendo un 6% de alúmina.

El catalizador resultante se deseca y calcina conforme al procedimiento indicado en el ejemplo 1.

Se hacen pasar 11 ml/h de etilbenceno, 30 cm<sup>3</sup>/min de nitrógeno, por 50 g de catalizador, a una temperatura media de 460° C, obteniéndose un rendimiento en estireno del 18,5% con una selectividad del 73%. La transformación de etilbenceno en óxidos de carbono es del orden del 6%.

El solicitante se reserva el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la Protección de la Propiedad Industrial.

Igualmente el solicitante se reserva el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

La patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente legislación, deberá recaer sobre: "UN PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ALQUENIL-



BENCENOS A PARTIR DE LOS CORRESPONDIENTES MONO-O DIALQUILBENCENOS", según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Un proceso para la producción de alquencilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, que tienen al menos una cadena lateral con dos átomos de carbono, y caracterizado por la reacción de éstos con oxígeno molecular, o un gas conteniendo oxígeno, en fase vapor y a temperatura elevada, en presencia de un catalizador de óxido de wolframio y/o hidróxido de wolframio, o de un compuesto de wolframio que antes o durante las condiciones de operación de este proceso se transforme en óxido y/o hidróxido de wolframio.
10. 2ª.- Un proceso para la producción de alquencilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según la reivindicación 1ª, en el que el catalizador está formado por óxido y/o hidróxido wolframio en combinación con uno o más óxidos y/o hidróxidos de los siguientes metales polivalentes: cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y bismuto.
15. 3ª.- Un proceso para la producción de alquencilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según la reivindicación 2ª, en el que el catalizador se prepara por mezcla íntima de óxido y/o hidróxido de wolframio con uno o más óxidos y/o hidróxidos de los metales polivalentes cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y bismuto.
20. 4ª.- Un proceso para la producción de alquencilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según la reivindicación 2ª, en el que el catalizador se prepara por coprecipitación del óxido y/o el hidróxido de wolframio.
25. 30.

*R3*



mio junto con uno o más óxidos y/o hidróxidos de los metales polivalentes cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y bismuto.

5. 5ª.- Un proceso para la producción de alquenilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador está depositado sobre un soporte inerte tal como sílice, alúmina, tierra de diatomeas.
10. 6ª.- Un proceso para la producción de alquenilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según la reivindicación 2ª, en el que el catalizador se prepara por impregnación de uno de los soportes inertes antes mencionados, con una solución de sales conteniendo los elementos activos.
15. 7ª.- Un proceso para la producción de alquenilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según las reivindicaciones 5ª y 6ª, en donde el soporte es tratado térmicamente antes de la deposición del catalizador.
20. 8ª.- Un proceso para la producción de alquenilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador es tratado térmicamente en presencia de un gas conteniendo oxígeno a temperaturas entre 300º y 800º C.
25. 9ª.- Un proceso para la producción de alquenilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según las reivindicaciones anteriores, en el que el mono o dialquilbenceno es etilbenceno, isopropilbenceno, metiletilbenceno o metilisopropilbenceno.
30. 10ª.- Un proceso para la producción de alquenilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos,

*Rg*



según las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de hidrocarburo en la alimentación está comprendida entre el 5 y el 50% en volumen, y preferentemente entre 10 y 30% y la de oxígeno entre el 5 y el 50% en volumen y preferentemente entre el 10 y el 30%.

5.

11ª.- Un proceso para la producción de alquencilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según las reivindicaciones anteriores, en el que la alimentación contiene un diluyente gaseoso inerte, tal como nitrógeno y/o vapor de agua.

10.

12ª.- Un proceso para la producción de alquencilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 300° y 600° C, y preferentemente entre 400° y 500° C.

15.

13ª.- Un proceso para la producción de alquencilbencenos a partir de los correspondientes mono-o dialquilbencenos, según las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de contacto es de 1 a 40 segundos.

20.

14ª.- UN PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ALQUENCILBENCENOS A PARTIR DE LOS CORRESPONDIENTES MONO-O DIALQUILBENCENOS.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diez hojas escritas a máquina por

25.

./..

Rey

405642

8 AGO 1972



./..

una sola de sus caras.

Madrid, 8 de agosto de 1972

DEPARTAMENTO DE CATALISIS DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS.

5.

P. P.

10.

pey