

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

(11) NUMERO	468.716
(22) FECHA DE PRESENTACION	12-4-1.978

A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
787.646	14.4.77	E.U.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE HIDROCARBUROS"

(71) SOLICITANTE (S)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 2134 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

(72) INVENTOR (ES)

Gregor Hans Riesser

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.563)

MCS/.

1

5

10

15

Esta invención se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos utilizando catalizadores mejorados previstos para este fin.

20

Vinil-bencenos y butadienos juegan un papel importante en la preparación de cauchos sintéticos, plásticos y resinas. Es bien conocida la polimerización de estireno, por ejemplo, con diversos comonomeros tales como butadieno, para producir cauchos sintéticos, así como la polimerización de estireno para producir resinas de poliestireno.

25

23.1.79

El estireno y el butadieno se obtienen típicamente a partir de etilbenceno y butileno, respectivamente, mediante deshidrogenación sobre catalizadores sólidos en presencia de vapor de agua y preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 500°C y 700°C. La clase de catalizadores encontrada más eficaz para este proceso es un material de óxido de hierro, estabilizado con óxido de cromo y activado con óxido (carbonato) de potasio. Se ha llevado a cabo un trabajo de investigación considerable con el intento de mejorar la actividad y selectividad de esta clase de catalizadores. Cualquier mejora que resulte tanto en el aumento de la selectividad (moles de producto deseado obtenidos por mol de reactivo sometido a reacción) como en el de la conversión (moles de reactivo sometidos a reacción por mol de material de partida) sin disminuir la otra, es interesante desde el punto de vista económico ya que el resultado es que el rendimiento (moles de producto deseado obtenidos por mol de reactivo) del producto ha aumentado. Cualquier aumento en el valor numérico del rendimiento da como resultado una operación más eficiente, convirtiéndose más reactivo en el producto deseado. En operaciones comerciales, muchas de las cuales producen millones de kilogramos de producto por año, se efectúa frecuentemente un compromiso entre selectividad y conversión. Un aumento de sólo 1 ó 2 puntos del tanto por ciento en la selectividad puede

de dar por resultado ahorros substanciales de materiales de partida. Un aumento en conversión puede reducir substancialmente el desembolso de capital y el consumo de energía. El compromiso puede variar dependiendo de los costos de las materias primas, los costos de energía y la edad de la instalación.

Se sabe que la adición de pentóxido de vanadio mejora la selectividad de los catalizadores de óxidos de hierro-cromo-potasio. Tales catalizadores que contienen pentóxido de vanadio fueron descritos en las Memorias Descriptivas de las Patentes de Estados Unidos 3.361.683 y 3.084.125.

La adición de cobalto a un catalizador típico de óxidos de hierro-cromo-potasio ha sido descrita en la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.291.756, La Solicitud de Patente Alemana 2.629.635 describe la adición de pequeñas cantidades de cobalto a catalizadores de óxidos de hierro-cromo-potasio-vanadio. La Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.904.552 describe el uso de cerio y molibdeno en catalizadores de deshidrogenación.

Se ha encontrado en la actualidad que cuando se añaden compuestos de molibdeno y/o wolframio y cerio y facultativamente, cobalto y/o cromo a catalizadores de deshidrogenación que comprenden óxido de hierro, óxido de vana

dio y óxido/carbonato de potasio, mejoran la selectividad y/o la conversión.

La invención puede ser definida como relativa a un catalizador para la deshidrogenación de hidrocarburos dando hidrocarburos más insaturados que comprende:

5

(a) de 25 a 95 por ciento en peso de un óxido de hierro, medido como óxido férrico;

(b) de 3 a 30 por ciento en peso de óxido de potasio y/o carbonato de potasio, medido como óxido de potasio;

10

(c) de 0,01 a 9 por ciento en peso de un óxido de vanadio, medido como pentóxido de vanadio;

(d) de 0,01 a 20 por ciento en peso de óxido de molibdeno y/u óxido de wolframio, medidos como el trióxido;

15

(e) de 0,01 a 50 por ciento en peso de un óxido de cerio, medido como óxido ceroso;

(f) de 0 a 50 por ciento en peso de un óxido de cobalto, medido como óxido cobaltoso; y

(g) de 0 a 30 por ciento en peso de un óxido de cromo, medido como óxido crómico.

20

En particular se mejora el rendimiento a estireno a partir de etilbenceno y de butadieno a partir de butileno. En particular, los catalizadores de esta invención son útiles para la producción de olefinas a partir de los correspondientes hidrocarburos alifáticos más saturados, y específicamente para la producción de butadieno a partir de

25

butileno o de isopreno a partir de amileno.

El catalizador de esta invención se usa además, en la producción de hidrocarburos alquencil-aromáticos a partir de hidrocarburos alcohol-aromáticos, en particular hidrocarburos alquencil (inferior)-aromáticos a partir de hidrocarburos alcohol (inferior)-aromáticos como, por ejemplo, etilbenceno, isopropilbenceno, dietilbenceno y etilmetilbenceno, donde los grupos alquencil inferior y alcohol inferior tienen de dos a seis átomos de carbono, y específicamente es útil para la producción de estireno a partir de etilbenceno. Estos catalizadores son también auto-regeneradores bajo condiciones en las que se efectúa la reacción de deshidrogenación, es decir, son capaces de estar regenerándose continuamente bajo las condiciones de la reacción.

Los catalizadores de esta invención contienen típicamente (a) de 20 a 95 y, preferiblemente, de 25 a 90 por ciento en peso de compuesto de hierro, medido como óxido férrico, (b) de 3 a 30 y, preferiblemente de 5 a 25 por ciento en peso de un compuesto de potasio, medido como óxido de potasio, (c) de 0,01 a 9, preferiblemente de 0,1 a 9, más preferiblemente de 0,1 a 6 por ciento en peso de un compuesto de vanadio, medido como pentóxido de vanadio, (d) de 0,01 a 20, preferiblemente de 0,1 a 20, más preferiblemente de 0,1 a 15, todavía más preferiblemente de 0,2 a 10 y lo

más preferible de 0,3 a 10 por ciento en peso de un compuesto de molibdeno y/o wolframio, medido como trióxido de molibdeno y/o trióxido de wolframio, (e) de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,1 a 30, más preferiblemente de 0,1 a 20, todavía más preferiblemente de 0,3 a 20, y lo más preferible de 0,5 a 15 por ciento en peso de un compuesto de cerio, medido como óxido ceroso (Ce_2O_3), (f) conteniendo facultativamente de 0 a 50, más preferiblemente de 0 a 40 y lo más preferible de 0 a 30 por ciento en peso, de un compuesto de cobalto, medido como óxido cobaltoso, y (g) conteniendo facultativamente de 0 a 30 y preferiblemente de 0 a 20 por ciento en peso de un compuesto de cromo, medido como óxido crómico (Cr_2O_3).

Las variaciones dentro de la composición general descrita, dependen en parte de si el catalizador se usa para producir compuestos vinyl-aromáticos o compuestos olefínicos.

Los catalizadores para la producción de compuestos vinyl-aromáticos tales como estireno a partir de etilbenceno y alfa-metilestireno a partir de cumeno, contienen típicamente de 35 a 95 y preferiblemente de 40 a 90 por ciento en peso de compuesto de hierro, medido como óxido férrico; de 5 a 20 y preferiblemente de 6 a 15 por ciento en peso de compuesto de potasio, medido como óxido de potasio; de 0,01 a 9, más preferiblemente de 0,1 a 9 y lo más

preferible de 0,2 a 6 por ciento en peso de un compuesto de vanadio, medido como pentóxido de vanadio; de 0,01 a 20, preferiblemente de 0,1 a 20, más preferiblemente de 0,1 a 15, todavía más preferible de 0,2 a 10 y lo más preferible de 0,3 a 10 por ciento en peso de un compuesto de molibdeno y/o wolframio, medido como trióxido de molibdeno y/o trióxido de wolframio; de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,1 a 30, más preferiblemente de 0,1 a 20, todavía más preferiblemente de 0,3 a 20, y lo más preferible de 0,5 a 15 por ciento en peso de un compuesto de cerio, medido como óxido ceroso; facultativamente hasta 50, preferiblemente hasta 40, y lo más preferible hasta 30 por ciento en peso de un compuesto de cobalto, medido como óxido cobaltoso; y facultativamente hasta 30, preferiblemente hasta 20 por ciento en peso, de un compuesto de cromo, medido como óxido crómico.

Catalizadores para la producción de dienos a partir de mono-olefinas tales como, por ejemplo, isopreno a partir de amileno o butadieno a partir de butileno, contienen típicamente de 30 a 75 y preferiblemente de 35 a 70 por ciento en peso de compuesto de hierro, medido como óxido férrico; de 15 a 30 y preferiblemente de 20 a 30 por ciento en peso de compuesto de potasio, medido como óxido de potasio; de 0,01 a 9, más preferiblemente de 0,1 a 9, y lo más preferible de 0,2 a 6 por ciento en peso de un com-

5 puesto de vanadio, medido como pentóxido de vanadio; de 0,01 a 20, preferiblemente de 0,1 a 20, más preferiblemente de 0,1 a 15, todavía más preferiblemente de 0,2 a 10, y, lo más preferible, de 0,3 a 10 por ciento en peso de un compuesto de molibdeno y/o wolframio, medido como trióxido de molibdeno y/o trióxido de wolframio; de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,1 a 30, más preferiblemente de 0,1 a 20, todavía más preferiblemente de 0,3 a 20, y, lo más preferible, de 0,5 a 15 por ciento en peso de un compuesto de cerio, medido como óxido ceroso; facultativamente hasta 50, preferiblemente hasta 40, y lo más preferible hasta 30 por ciento en peso de un compuesto de cobalto, medido como óxido cobaltoso; y facultativamente hasta 30, preferiblemente hasta 20 por ciento en peso de un compuesto de cromo, medido como óxido crómico.

10

15

Es sabido que los catalizadores más selectivos son aquellos que poseen áreas superficiales inferiores a 10 m^2 por gramo, y en muchos casos inferiores a $5 \text{ m}^2/\text{gramo}$. Si los óxidos de hierro tienen áreas superficiales superiores a este requisito, el área superficial puede ser reducida calcinando previamente los óxidos de hierro a temperaturas superiores a 700°C durante un periodo de tiempo comprendido entre media hora y varias horas.

20

La resistencia de los catalizadores puede ser mejorada añadiendo agentes aglutinantes, tales como alumina.

25

to de calcio y cemento Portland. Sin embargo, la resistencia del catalizador puede ser mejorada también calcinando los nódulos extruidos a temperaturas comprendidas entre 500°C y 1100°C. La calcinación a estas temperaturas puede paliar el uso de agentes aglutinantes.

Aun cuando la mayoría de los métodos anteriores dan como resultado catalizadores que poseen el área superficial deseada, también dan como resultado catalizadores que tienen una densidad relativamente elevada. Se ha encontrado que los catalizadores que poseen una estructura altamente porosa y un área superficial baja son muy activos en la deshidrogenación catalítica. Se han empleado diversos métodos para formar catalizadores altamente porosos. Por ejemplo, se han añadido durante la formación del catalizador, materiales combustibles tales como serrín, carbón y polvo de madera, y después se queman una vez formado el nódulo. Muchos de éstos coadyuvantes que favorecen la porosidad ayudan también facilitando la extrusión de los nódulos, por ejemplo, el uso de grafito y soluciones acuosas de metilcelulosa.

Muchas formas de óxido de hierro pueden ser usadas en la preparación del catalizador de esta invención. Típicamente, los óxidos de hierro empleados en la preparación de catalizadores de esta clase son habitualmente pigmentos pulverulentos producidos sintéticamente, rojos, par

do rojizos, amarillos o negros. Los pigmentos rojos o par
do rojizos son óxido férrico muy puro, mientras que el pig
mento negro es la forma magnética, óxido ferroso-férrico
(Fe_3O_4), que se encuentra habitualmente en el catalizador
5 bajo diversas condiciones de reacción. El óxido de hierro
amarillo está constituido por la forma mono-hidratada del
óxido férrico. Estos óxidos se preparan mediante diversos
métodos, por ejemplo, oxidación de compuestos de hierro,
tostación, precipitación o calcinación. Son especialmente
10 adecuados óxidos de hierro rojos, de calidad de pigmento,
de purezas que excedan del 98% en peso. Estos óxidos rojos
tienen áreas superficiales comprendidas entre 2 y 50 m^2/gra
mo y tamaños de partícula de 0,1 a 2 μm . El compuesto de
hierro se encuentra presente en el catalizador en uno cual
15 quiera o una mezcla de ambos de sus posibles estados de oxi
dación, es decir, como hierro ferroso, hierro férrico o mez
clas de los mismos, como por ejemplo, hierro ferroso-férr
co. El compuesto de hierro presente se mide convenientemen
te como óxido férrico.

20 El activador de potasio se añade al cataliza
dor en diversas formas. Por ejemplo, puede añadirse al es
tado de óxido, o como otros compuestos convertibles en óxi
dos, al menos en parte, bajo condiciones de calcinación, ta
les como los hidróxidos, los carbonatos, los bicarbonatos,
25 los fosfatos, los boratos y los acetatos. Son compuestos

de potasio preferidos el óxido de potasio y el carbonato de potasio, en especial el carbonato de potasio. El compuesto de potasio se encuentra presente en el catalizador al estado de un óxido de potasio, un carbonato de potasio o una mezcla de los mismos. Presiones parciales altas de dióxido de carbono en los gases de reacción favorecerán proporciones mayores de carbonato respecto al óxido y viceversa. El compuesto de potasio se mide convenientemente como óxido de potasio.

Se añade vanadio al catalizador al estado de pentóxido de vanadio o como sales u otros compuestos que se descompongan por el calor dando óxidos, tales como sulfatos, oxisulfatos, sulfuros o vanadatos. El vanadio se encuentra presente en el catalizador en una o mezclas de más de una de sus estados de oxidación posibles, siendo el estado preferido el estado pentavalente. El compuesto de vanadio se mide convenientemente como el pentóxido de vanadio.

El metal pesado molibdeno o wolframio o mezclas de los mismos, se añade al catalizador como trióxido de molibdeno y/o trióxido de wolframio o como sales u otros compuestos que se descompongan por calor dando el óxido, tales como hidróxidos, bromuros y cloruros. El molibdeno y/o el wolframio se encuentran presentes en el catalizador en uno o mezclas de más de uno de sus posibles estados de oxidación, siendo el estado preferido el estado hexavalente.

El compuesto de metal pesado se mide convenientemente como el trióxido del metal pesado.

5 Se añade cerio al catalizador en diversas formas. Por ejemplo, puede añadirse como el óxido, o como otros compuestos que sean convertibles en los óxidos, al menos en parte, bajo condiciones de calcinación, tales como el hidróxido, los carbonatos, los bicarbonatos y los oxalatos. Son compuestos de cerio preferidos óxido de cerio y carbonato de cerio. El compuesto de cerio se encuentra presente en el catalizador o bien al estado de oxidación cérico, al estado de oxidación ceroso, o como una mezcla de ambos estados de oxidación (prefiriéndose el cérico).
10 El compuesto de cerio se mide convenientemente como óxido ceroso (Ce_2O_3).

15 Se ha encontrado que el cobalto es beneficioso cuando se añade a catalizadores activados con vanadio, de hierro-cromo-potasio y de hierro-potasio. La adición de cobalto a los catalizadores de esta invención puede proporcionar una ligera mejora en la actividad y cuando se desea esta actividad, el cobalto se añade al catalizador al estado de óxido, o como compuestos capaces de descomponerse dando óxido, tales como hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, nitratos, acetatos y oxalatos. El cobalto se encuentra presente en el catalizador en el estado de oxidación
20 cobaltoso o cobáltico o mezclas de los mismos. El compuesto
25

to de cobalto se mide convenientemente como óxido cobaltoso.

5 Pueden añadirse también otros óxidos tales como los de aluminio, cadmio, cobre, magnesio, manganeso, níquel, un metal de las tierras raras, uranio y zinc.

10 Típicamente se ha añadido a catalizadores de óxido de hierro activados con álcali, óxido de cromo para alargar su vida. Consideraciones referentes al medio ambiente y a la toxicidad pueden oponerse al uso de compuestos de cromo en favor de catalizadores de vida más corta, bajo ciertas condiciones. No obstante el cromo, cuando se usa facultativamente en el catalizador de esta invención, se añade al catalizador en forma de un óxido de cromo o en forma de compuestos de cromo que se descomponen por calcina-
15 ción dando óxidos, como por ejemplo, nitratos, hidróxidos y acetatos de cromo.

20 El catalizador de esta invención estará constituido por mezclas de óxidos, tanto óxidos simples, tales como óxido férrico, como óxidos complejos, tales como las espinelas y ferritas, así como también óxidos tales como vanadatos, etc., y carbonatos, prefiriéndose carbonatos de potasio. Los óxidos específicos presentes en el catalizador calcinado vendrán determinados por las condiciones de calcina-
25 ción, condiciones de reacción, etc. Las condiciones de calcinación típicas están comprendidas entre 500°C y 1100°C.

Dado que las reacciones de deshidrogenación comerciales típicas se llevan a cabo en presencia de vapor de agua y dióxido de carbono, el catalizador contiene cierta proporción de carbonatos y algo de hidróxidos.

5 El catalizador de esta invención se prepara de una diversidad de modos. Un método consiste en moler conjuntamente en un molino de bolas una mezcla de los óxidos deseados, añadir una pequeña cantidad de agua, y extruir la pasta formada para producir nódulos pequeños, que
10 después se secan y calcinan a temperaturas superiores a 500°C. Otro método es disolver los componentes conjuntamente, secar por pulverización estos componentes para dar como resultado un polvo, calcinar el polvo para obtener los óxidos resultantes, y después añadir suficiente agua
15 para formar una pasta y extruirla en nódulos, secar y calcinar. Otro procedimiento podría llevar consigo la precipitación de aquellos materiales que son capaces de precipitación, tales como hierro, al estado de hidróxidos, privar parcialmente de agua al precipitado resultante, añadir sales solubles de potasio y vanadio, y seguidamente extruir,
20 secar y calcinar los aglomerados resultantes. Podría usarse también un molino de nodulización para formar los nódulos. Un método preferido es mezclar en seco los polvos de óxido de hierro, trióxido de molibdeno y/o trióxido de
25 tungsteno, carbonato de cerio, carbonato de cobalto y pentó

xido de vanadio, y carbonato de potasio, añadir agua, conteniendo facultativamente carbonato de potasio en solución, y después moler y nodulizar la mezcla, a continuación secar substancialmente a una temperatura entre 50°C y 300°C y después calcinar los nódulos a una temperatura comprendida entre 500°C y 1100°C, para formar el producto final. Alternativamente, el pentóxido de vanadio se disuelve en la solución de carbonato de potasio, en vez de mezclarle en seco con el óxido de hierro, óxido de molibdeno y/o óxido de wolframio, carbonato de cerio y carbonato de cobalto. Un proceso alternativo para preparar el catalizador consiste en mezclar con agua para formar una pasta, compuestos de hierro, potasio, vanadio y molibdeno, cerio y facultativamente compuestos de cromo y cobalto, moler la pasta y configurarla en nódulos, separar substancialmente la totalidad del agua de los nódulos en una etapa de secado, y calcinar los nódulos a una temperatura comprendida entre 600°C y 1000°C. Las etapas de secado y calcinación pueden combinarse en una etapa secuencial todavía dentro de la extensión de esta invención, en un horno cuya temperatura puede programarse adecuadamente por ejemplo variando la entrada de calor o el tiempo de permanencia de los nódulos en el horno.

El tamaño óptimo de los nódulos producidos variará según las necesidades de diversos procesos. Son tí-

picos nódulos de catalizador de un diámetro entre 0,3 y 1,0 cm, y de una longitud entre 0,3 y 1,6 cm. Los catalizadores de diámetro más pequeño son generalmente más activos pero proporcionan caídas de presión aumentadas.

5

La reacción de deshidrogenación se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de reacción de 500°C a 700°C. Sin embargo, pueden usarse temperaturas superiores o inferiores. El uso de presión atmosférica, inferior a la atmosférica o superior a la atmosférica, es adecuado. No obstante, es preferible operar a una presión tan baja como sea posible, y se prefiere emplear presión atmosférica o inferior a la atmosférica. El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en una operación discontinua, semi-

10

-continua o continua, prefiriéndose la operación continua.

15

El catalizador se emplea en forma de un lecho fijo, o en forma de un lecho fluidizado o suspendido. Es preferible utilizar un lecho fijo. La reacción puede ser llevada a cabo en reactores de una sola fase o en reactores en serie. Los reactores pueden ser de diferentes características, por ejemplo reactores de flujo descendente, reactores radiales, etc.

20

25

Con el uso del catalizador de esta invención, es deseable añadir vapor de agua a la alimentación de reactivos para ayudar a la eliminación de residuos carbonosos del catalizador. La carga de reacción contiene de 2 a 30

moles de vapor de agua por cada mol de alimentación. Catalizadores que poseen contenidos de potasio mayores se emplean habitualmente a proporciones inferiores de alimentación respecto a vapor de agua. Son deseables proporciones de alimentación respecto a vapor de agua comprendidas entre 1:9 y 1:18. Se obtienen buenos resultados con proporciones de alimentación respecto a vapor de agua de 1:12 a 1:18.

El tiempo de contacto del gas reaccionante con el catalizador se define habitualmente en términos de velocidad espacial horaria gaseosa (volúmenes de hidrocarburo reaccionante por volumen de catalizador por hora, es decir, VEHG). La VEHG según esta invención puede variar entre aproximadamente 10 y tres mil y se ajusta preferiblemente dentro de este intervalo para efectuar el grado de conversión deseado para la alimentación particular en cuestión.

EJEMPLOS

Se prepararon catalizadores según esta invención mezclando en seco trióxido de molibdeno, carbonato ceroso, carbonato cobaltoso, pentóxido de vanadio, carbonato de potasio, y óxido de cromo con óxido de hierro rojo con un área superficial de $5 \text{ m}^2/\text{gramo}$ y un tamaño medio de partícula de $1 \mu\text{m}$. Se añade después agua conteniendo disuelto en ella suficiente carbonato de potasio para proporcionar

la concentración final deseada, y la mezcla se muele y noduliza. Los nódulos fueron secados a 200°C durante 20 minutos y después calcinados a aproximadamente 815°C durante aproximadamente 50 minutos. Este catalizador se indica como Ejemplo I en la Tabla I que proporciona la composición resultante. Este catalizador fue ensayado por su actividad y selectividad en la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, colocando los nódulos de catalizador en un reactor de lecho fijo que tenía un volumen de 100 cm³ y haciendo pasar una mezcla de vapor de agua y etilbenceno, previamente calentada, en una proporción molar de 12:1, al lecho de catalizador, que se mantuvo a la temperatura necesitada para efectuar la conversión de etilbenceno deseada. Esta temperatura depende de la actividad del catalizador. Se usó una presión de 0 a 374 Pa y la velocidad espacial de líquido por hora de etilbenceno se varió entre aproximadamente 0,65 y aproximadamente 1,8 h⁻¹. Los productos líquidos condensados fueron analizados para determinar estireno, etilbenceno, benceno y tolueno. Estos resultados fueron convertidos en actividad y selectividad y se indican en la Tabla I. Los resultados para catalizadores según esta invención preparados según se ha indicado anteriormente, con concentraciones diferentes de componentes se proporcionan en la Tabla I. Las Tablas III-VIII proporcionan los resultados de variaciones en concentraciones de diversos compo-

5 nentes de los catalizadores. La Tabla II proporciona, con fines de comparación, los resultados para catalizadores no según la invención pero que fueron preparados de modo semejante al anterior. La Tabla IX proporciona los resultados para un catalizador que contiene wolframio, preparado como se ha indicado anteriormente, usando metawolframato de amonio en lugar de trióxido de molibdeno.

10 En las Tablas siguientes se usa $T_{(70)}$ para representar la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ requerida para conseguir el 70 por ciento de conversión, y $S_{(70)}$ se usa para representar la selectividad a una conversión del 70 por ciento.

15 $T_{(70)}$ es el índice de actividad, cuanto mayor es la temperatura, menor es la actividad. Las concentraciones de los componentes del catalizador se indican bajo los óxidos en las Tablas, en tantos por ciento en peso. El resto de la composición de aquellos componentes citados, es óxido de hierro.

20

25

29038

TABLA I - CARACTERISTICAS DE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

	<u>Ejem plo</u>	<u>K₂O</u>	<u>V₂O₅</u>	<u>MoO₃</u>	<u>Ce₂O₃</u>	<u>CoO</u>	<u>Cr₂O₃</u>	<u>T(70)</u>	<u>S(70)</u>
5	I-1	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	2,4	610	93,8
	I-2	12,6	4,5	3,6	11,9	1,8	2,4	618	92,5
	I-3	12,6	2,2	1,8	4,4	0,99	2,4	606	94,1
	I-4	12,6	1,5	1,2	3,0	0,63	2,4	604	94,2
10	I-5	12,6	1,5	1,2	2,7	0,63	2,4	608	94,0
	I-6	12,6	0,75	0,6	1,4	0,36	2,4	609	93,6
	I-7	12,6	1,5	1,2	5,9	1,2	1,2	605	93,5
	I-8	12,6	0,5	0,5	5,9	1,2	0,5	607	93,3
	I-9	12,6	1,5	1,2	3,0	0,3	1,2	605	95,0
15	I-10	12,6	1,5	1,2	3,0	0,3	1,2	611	94,8
	I-11	12,6	0,18	0,15	0,37	0,08	2,4	623	88,8
	I-12	12,6	0,37	0,30	0,75	0,15	0,30	623	92,5
	I-13	12,6	0,75	0,60	1,5	0,30	0,61	614	93,7
	I-14	12,6	1,5	1,2	3,0	0,60	1,2	604	94,4
20	I-15	12,6	5,4	4,3	10,7	2,2	4,4	619	92,0
	I-16	12,6	5,7	4,6	11,3	2,3	2,5	622	94,0
	I-17	12,6	6,0	4,8	11,9	2,4	2,5	~650	~91
	I-18	12,6	9,0	7,2	17,8	3,6	2,5	~685	~90
	I-19	12,6	1,5	1,2	3,0	-0-	1,2	609	93,0
25	I-20	12,6	1,5	1,2	3,0	-0-	1,2	612	94,5

(Continuación)

TABLA I - CARACTERISTICAS DE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

5	<u>Ejem</u> <u>plo</u>	<u>K₂O</u>	<u>V₂O₅</u>	<u>MoO₃</u>	<u>Ce₂O₃</u>	<u>CoO</u>	<u>Cr₂O₃</u>	<u>T(70)</u>	<u>S(70)</u>
	I-21	12,6	1,5	1,2	3,0	-0-	1,2	617	94,5
	I-22	12,6	1,5	1,2	3,0	-0-	1,2	614	94,5
10	I-23	12,6	1,5	1,2	3,0	-0-	1,2	622	94,0
	I-24	12,6	1,5	1,2	3,0	-0-	-0-	615	95,0
	I-25	12,6	3,0	2,4	5,9	-0-	-0-	619	94,0
	I-26	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	-0-	610	94,0

15

20

25

29038

TABLA II - CARACTERISTICAS DE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

	<u>Ejemplo</u>	<u>K₂O</u>	<u>V₂O₅</u>	<u>MoO₃</u>	<u>Ce₂O₃</u>	<u>CoO</u>	<u>Cr₂O₃</u>	<u>T(70)</u>	<u>S(70)</u>
5	II-1	12,6	-0-	2,4	5,9	1,2	2,4	589	88,1
	II-2	12,6	-0-	-0-	5,9	1,6	2,4	590	86,6
	II-3	12,6	-0-	-0-	-0-	1,6	2,4	591	87,2
	II-4	12,6	-0-	-0-	-0-	-0-	2,4	592	86,4
10	II-5	12,6	-0-	2,4	-0-	1,2	2,4	598	89,1
	II-6	12,6	-0-	2,4	5,9	-0-	2,4	598	89,4
	II-7	12,6	-0-	2,4	5,9	1,2	-0-	589	90,0
	II-8	12,6	-0-	2,4	5,9	-0-	-0-	605	89,5
	II-9	12,6	-0-	-0-	5,9	-0-	2,4	589	87,5
15	II-10	12,6	-0-	2,4	-0-	1,2	-0-	611	89,5
	II-11	*12,6	-0-	2,4	5,9	-0-	-0-	606	90,8
	II-12	*12,6	3,0	-0-	-0-	1,2	2,4	608	91,5
	II-13	*12,6	3,0	-0-	-0-	1,2	-0-	624	92,0
	II-14	*12,6	3,0	-0-	5,9	-0-	-0-	604	92,5
20	II-15	*12,6	3,0	2,4	-0-	1,2	-0-	>640	-
	II-16	12,6	-0-	-0-	5,9	-0-	-0-	584	87,9

* Calcinado durante 4 horas a 510°C y después durante 4 horas a 760°C.

25

29038

TABLA III - EFECTO DE POTASIO SOBRE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

Ejemplo	K ₂ O	V ₂ O ₅	MoO ₃	Ce ₂ O ₃	CoO	Cr ₂ O ₃	T (70)	S (70)
5 III-1	5,0	1,5	1,2	3,0	0,30	1,2	620 [*]	~92
III-2	9,6	1,5	1,2	3,0	0,63	2,4	610	93,6
III-3	10,6	1,5	1,2	3,0	0,30	1,2	607	93,6
III-4	12,6	1,5	1,2	3,0	0,30	1,2	611	94,8
10 III-5	12,6	1,5	1,2	3,0	0,63	2,4	604	94,2
III-6	12,6	1,5	1,2	3,0	0,63	2,4	608	93,8
III-7	14,6	1,5	1,2	3,0	0,30	2,4	608	93,4
III-8	16,6	1,5	1,2	3,0	0,63	2,4	618	93,9

*

Disminución de actividad

15

20

25

29038

TABLA IV - EFECTO DE VARIACION DE VANADIO SOBRE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

Ejem plo	K ₂ O	V ₂ O ₅	MoO ₃	Ce ₂ O ₃	CoO	Cr ₂ O ₃	T (70)	S (70)	
5	IV-1	[≠] 12,6	-0-	2,4	5,9	1,2	2,4	595	89,3
	IV-2	[≠] 12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	2,4	610	93,5
	IV-3	12,6	-0-	2,4	5,9	1,2	2,4	589	88,1
	IV-4	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	2,4	613	93,8
	IV-5	12,6	-0-	2,4	5,9	1,2	-0-	589	90,1
10	IV-6	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	-0-	608	94,4
	IV-7	12,6	0,5	2,4	5,9	1,2	2,4	605	91,5
	IV-8	12,6	0,75	2,4	5,9	1,2	2,4	608	93,3
	IV-9	12,6	6,0	2,4	5,9	1,2	2,4	632	92,1
	IV-10	12,6	9,0	2,4	5,9	1,2	2,4	652	88,0
15	IV-11	12,6	0,75	1,2	3,0	0,3	1,2	610	92,8
	IV-12	12,6	1,5	1,2	3,0	0,3	1,2	611	94,8
	IV-13	12,6	2,2	1,2	3,0	0,3	1,2	616	94,7
	IV-14	12,6	2,2	1,2	3,0	0,3	1,2	606	94,2
	IV-15	12,6	3,0	1,2	3,0	0,3	1,2	604	94,7
20	IV-16	12,6	6,0	1,2	3,0	0,3	1,2	619	93,5
	IV-17	12,6	12,0	2,2	9,7	2,2	2,4	~ 700	<88

[≠] Calcinado durante 4 horas a 510°C y después durante 4 horas a 760°C

25

29038

TABLA V - EFECTO DE MOLIBDENO SOBRE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

Ejempl plo	K_2O	V_2O_5	MoO_3	Ce_2O_3	CoO	Cr_2O_3	T(70)	S(70)	
5	V-1	12,6	1,5	-0-	3,0	0,30	1,2	603	92,5
	V-2	12,6	1,5	0,6	3,0	0,30	1,2	615	94,0
	V-3	12,6	1,5	1,8	3,0	0,30	1,2	619	93,0
	V-4	12,6	1,5	-0-	3,0	0,63	2,4	611	91,8
	V-5	12,6	1,5	0,5	3,0	0,63	2,4	620	92,8
10	V-6	12,6	1,5	1,2	3,0	0,63	2,4	608	94,0
	V-7	12,6	3,0	-0-	5,9	1,2	2,4	604	92,5
	V-8	12,6	3,0	0,6	5,9	1,2	2,4	613	91,2
	V-9	12,6	3,0	1,0	5,9	1,2	2,4	613	93,8
	V-10	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	2,4	607	94,0
15	V-11	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	2,4	611	93,7
	V-12	12,6	3,0	4,7	5,9	1,2	2,4	620	92,5
	V-13	12,6	3,0	8,0	5,9	1,2	2,4	628	93,8
	V-14	12,6	3,0	9,0	5,9	1,2	2,4	652	~88

20

⌘

Calcinado durante 50 minutos hasta 930°C

25

28038

TABLA VI - EFECTO DE CERIO SOBRE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

Ejem plo	K_2O	V_2O_5	MoO_3	Ce_2O_3	CoO	Cr_2O_3	T(70)	S(70)
5								
VI-1	12,6	1,5	1,2	2,2	0,3	1,2	622	93,4
VI-2	12,6	1,5	1,2	3,7	0,3	1,2	610	93,6
VI-3	*12,6	3,0	2,4	-0-	1,2	2,4	650	89,8
VI-4	12,6	3,0	2,4	1,5	1,2	2,4	620	91,4
10								
VI-5	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	2,4	606	94,0
VI-6	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	2,4	611	93,7
VI-7	12,6	3,0	2,4	11,9	1,2	2,4	611	92,4
VI-8	12,6	3,0	2,4	11,9	1,2	2,4	616	93,4
VI-9	12,6	3,0	2,4	19,2	1,2	2,4	613	92,5
15								
VI-10	12,6	3,0	2,4	38,5	1,2	2,4	617	92,5
VI-11	12,6	3,0	2,4	77,0	1,2	2,4	~630**	~92

* Calcinado durante 4 horas a 510°C y después durante 4 horas a 790°C.

** Disminución de actividad

25

28038

TABLA VII - EFECTO DE COBALTO SOBRE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

Ejem plo	K ₂ O	V ₂ O ₅	MoO ₃	Ce ₂ O ₃	CoO	Cr ₂ O ₃	T(70)	S(70)	
5	VII-1	12,6	1,5	1,2	3,0	-0-	1,2	609	93,0
	VII-2	12,6	1,5	1,2	3,0	15,0	2,4	618	92,5
	VII-3	12,6	1,5	1,2	3,0	30,0	2,4	622	94,0
	VII-4	12,6	1,5	1,2	3,0	40,0	1,2	630	93,1
10	VII-5	12,6	1,5	1,2	3,0	50,0	1,2	629 ^{xxx}	94,6
	VII-6 ^z	12,6	3,0	2,4	5,9	-0-	2,4	618	93,5
	VII-7	12,6	3,0	2,4	5,9	0,3	2,4	605	93,8
	VII-8	12,6	3,0	2,4	5,9	5,0	2,4	612	92,5
	VII-9	12,6	3,0	2,4	5,9	12,0	2,4	608	93,8
15	VII-10	12,6	3,0	2,4	5,9	30,0	2,4	628	94,0

z

Calcinado durante 4 horas a 510°C y después durante 4 horas a 790°C

20

xxx

Disminución de actividad.

25

TABLA VIII - EFECTO DE CROMO SOBRE CATALIZADORES DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO

Ejem plo	K_2O	V_2O_5	MoO_3	Ce_2O_3	CoO	Cr_2O_3	$T(70)$	$S(70)$
5								
VIII-1	9,6	1,5	1,2	3,0	0,63	-0-	610	95,0
VIII-2	12,6	1,5	2,4	5,9	0,6	-0-	619	94,5
VIII-3	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	-0-	608	94,4
VIII-4	12,6	1,5	1,2	3,0	0,3	0,6	609	94,7
10								
VIII-5	12,6	1,5	1,2	3,0	0,2	1,2	611	94,8
VIII-6	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	4,9	612	92,9
VIII-7	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	7,4	617	91,0
VIII-8	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	10,0	618	93,0
VIII-9	12,6	3,0	2,4	5,9	1,2	20,0	632	93,0

15

TABLA IX - CATALIZADOR DE DESHIDROGENACION A BASE DE HIERRO CONTENIENDO WOLFRAMIO

	K_2O	V_2O_5	WO_3	Ce_2O_3	CoO	Cr_2O_3	$T(70)$	$S(70)$
20								
	12,6	3,0	2,3	2,7	0,3	1,2	609	94,6

25

29038

1

REIVINDICACIONES.

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos, que comprende deshidrogenar un hidrocarburo a una temperatura comprendida entre 500°C y 700°C en presencia de vapor de agua y en presencia de un catalizador que comprende: (a) de 20 a 95 por ciento en peso de un óxido de hierro, medido como óxido férrico; (b) de 3 a 30 por ciento en peso de óxido de potasio y/o carbonato de potasio medido como óxido de potasio; (c) de 0,01 a 9 por ciento en peso de un óxido de vanadio, medido como pentóxido de vanadio; (d) de 0,01 a 20 por ciento en peso de óxido de molibdeno y/u óxido de wolframio, medidos como el trióxido; (e) de 0,01 a 50 por ciento en peso de un óxido de cerio, medido como óxido ceroso; (f) de 0 a 50 por ciento en peso de un óxido de cobalto, medido como óxido cobaltoso; y (g) de 0 a 30 por ciento en peso de un óxido de cromo, medido como óxido crómico.

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,

1 -en el que (a) el óxido de hierro está comprendido entre
25 y 90 por ciento en peso; (b) el compuesto de potasio es-
tá comprendido entre 5 y 25 por ciento en peso; (c) el óxi-
do de vanadio está comprendido entre 0,01 y 9 por ciento
5 en peso; (d) el óxido de molibdeno o wolframio está compren-
dido entre 0,1 y 20 por ciento en peso; (e) el óxido de ce-
rio está comprendido entre 0,1 y 30 por ciento en peso;
(f) el óxido de cobalto está comprendido entre 0 y 40 por
ciento en peso; y (g) el óxido de cromo está comprendido
10 entre 0 y 20 por ciento en peso.

3a.- Un procedimiento según la reivindicación 2a,
en el que el óxido de vanadio está comprendido entre 0,1 y
9 por ciento en peso, el óxido de molibdeno o de wolframio
está comprendido entre 0,1 y 15 por ciento en peso, el óxi-
do de cerio está comprendido entre 0,1 y 30 por ciento en
15 peso; el óxido de cobalto está comprendido entre 0 y 40 por
ciento en peso y el óxido de cromo está comprendido entre
0 y 20 por ciento en peso.

4a.- Un procedimiento según la reivindicación 4a,
en el que el óxido de vanadio está comprendido entre 0,2 y
6 por ciento en peso, el óxido de molibdeno o de wolframio
está comprendido entre 0,2 y 10 por ciento en peso, el óxi-
do de cerio está comprendido entre 0,3 y 20 por ciento en
20 peso, el óxido de cobalto está comprendido entre 0 y 30
por ciento en peso, y el óxido de cromo está comprendido
25

1

entre 0 y 20 por ciento en peso.

5a.- Un procedimiento según las reivindicaciones la-4a, en el que se deshidrogena una monoolefina.

5

6a.- Un procedimiento según las reivindicaciones la-4a, en el que se deshidrogena un hidrocarburo aromático substituido con alcohol.

7a.- Un procedimiento según la reivindicación 6a, en el que se deshidrogena etilbenceno a estireno.

10

8a.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE HIDROCARBUROS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado .

Esta Memoria consta de TREINTA y UNA hojas escritas a máquina por una sola cara.

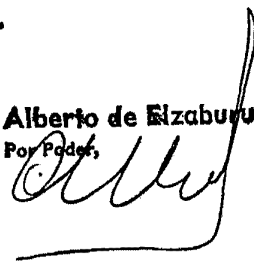
15

Madrid, 24.ENE.1979

P.A.

20

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



25

24-1-79

MCS/.