

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19 ES	21	NUMERO	469.145	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	26-4-1978	

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	792.637	2-5-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07B 3/00 // B015 2 B/00	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDROGENACION DE UN COMPUESTO ALCOHIL-AROMATICO"

71 SOLICITANTE (S)
THE STANDARD OIL COMPANY (File 5004)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Midland Buildings, Cleveland, Ohio 44115, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
Joseph Peter Bartek y Robert Karl Grasselli

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.766)

jga

POOR QUALITY

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las prácticas usuales de deshidrogenación comerciales, como por ejemplo en la conversión de etilbenceno en estireno, adolecen de las desventajas de bajas conversiones, mientras que las deshidrogenaciones oxidantes de conversión más alta adolecen de bajas selectividades. La selectividad es especialmente importante en esta reacción particular, ya que los materiales de partida para producir estireno comprenden más del 80 por ciento de sus costes de fabricación. Hay pues una búsqueda continua de materiales catalíticos que sean más eficaces para minimizar las reacciones secundarias y aumentar los grados de conversión.

Se han descrito varios catalizadores y sistemas catalíticos que emplean varios fosfatos y pirofosfatos para la conversión de compuestos alcohol-aromáticos en derivados que tienen insaturación en la cadena lateral. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. 3.923.916 reivindica el pirofosfato de níquel como catalizador superior para la deshidrogenación oxidante de compuestos alcohol-aromáticos. La patente de los EE.UU. nº 3.933.932 y la patente de los EE.UU. 3.957.897 describen el uso de fosfatos de lantano, tierras raras y alcalino-térreos, respectivamente, como catalizadores de deshidrogenación oxidante para compuestos alcohol-aromáticos. Sin embargo, las composiciones de catalizador que contienen fosfatos de arsénico, antimonio y bismuto o cadmio que han demostrado una notable actividad para la reacción de deshidrogenación de la presente invención no se han descrito hasta ahora. Aunque en la patente de los EE.UU. 3.873.633 se emplea una compo

1 sición de cobalto-bismuto-fósforo-oxígeno como cataliza--
dor para la deshidrogenación oxidante de hidrocarburos pa
rafinicos o monoolefinas o diolefinas, el uso de este ti-
po de catalizador para la conversión de compuestos alco--
5 hil-aromáticos en derivados no saturados en la cadena la-
teral no era conocido hasta ahora.

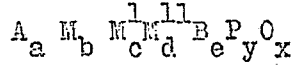
RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención comprende un procedimiento de
deshidrogenación oxidante de compuestos aromáticos susti-
10 tuídos con alcohol a los correspondientes compuestos ara-
máticos sustituidos con alqueno, y las nuevas composi-
ciones de catalizador para el mismo. Más específicamente,
la invención comprende la deshidrogenación oxidante de com-
puestos alcohol-aromáticos para formar el correspondiente
15 derivado no saturado en la cadena lateral, en el que el -
compuesto alcohol-aromático contiene al menos un grupo al-
coholo que tiene de dos a seis átomos de carbono, y en el
que el grupo alcoholo está unido a sólo un anillo aromáti-
co. El compuesto aromático puede ser mononuclear o un --
20 compuesto aromático dinuclear de anillos condensados, o --
un compuesto aromático heterocíclico correspondiente que
contiene nitrógeno.

El procedimiento comprende hacer pasar una mezcla --
gaseosa de oxígeno molecular, tal como aire, y el compues-
25 to alcohol-aromático, en presencia o ausencia de un dilu-
yente tal como vapor de agua, dióxido de carbono, nitróge-
no, o un hidrocarburo inerte, sobre un catalizador a una
temperatura de alrededor de 300° a alrededor de 650°C, te-
niendo dicho catalizador una composición representada por
30 la fórmula empírica:

05058

1



donde A es un metal alcalino y/o talio;

5

M es uno o más de los elementos níquel, cobalto, cobre, manganeso, magnesio, zinc, calcio, niobio, tantalio, estroncio o bario;

M^I es uno o más de los elementos hierro, cromo, uranio, torio, vanadio, titanio, lantano o las otras tierras raras;

10

M^{II} es uno o más de los elementos estaño, boro, plomo, germanio, aluminio, wolframio o molibdeno;

B es bismuto, telurio, arsénico, antimonio, cadmio o combinaciones de los mismos;

P es fósforo, y

15

donde a a y tienen los valores siguientes:

a = 0 a 20;

b = 0 a 20;

c = 0 a 20;

d = 0 a 4;

20

e = 0,1 a 20;

y = 8 a 16

x = número de oxígenos requeridos para satisfacer los requerimientos de valencia de los demás elementos presentes, y

donde la suma de b + c + e es mayor que 1.

25

Se prefieren en esta invención las composiciones de catalizador en las que

a = 0 a 2;

b = 4 a 12;

c = 0,2 a 4;

30

d = 0 a 2;

1 $e = 0,5 \text{ a } 5, e$
 $y = 10 \text{ a } 14$

5 Se consideran dentro del alcance de la presente invención las composiciones de catalizador representadas por la fórmula empírica:



10 donde A, M, M^I, M^{II}, B y P tienen las mismas composiciones que se han indicado anteriormente, y donde a a y tienen los valores siguientes:

$a = 0 \text{ a } 5;$

$b = 4 \text{ a } 20;$

$c = 0,1 \text{ a } 10;$

15 $d = 0 \text{ a } 4;$

$e = 0,1 \text{ a } 12;$

$y = 8 \text{ a } 16;$

$x =$ número de oxígenos requeridos para satisfacer los requerimientos de valencia de los demás elementos presentes, y

20 donde la suma de $2b + 3(c + e)$ es mayor que 9 y menor que $3y$.

 Se prefiere la composición en que

 a está en el intervalo de 0 a 1;

25 b está en el intervalo de 4 a 12;

 c está en el intervalo de 0,1 a 4;

 d está en el intervalo de 0 a 2;

 e está en el intervalo de 0,1 a 4, y

 la suma de $2b + 3(c + e)$ es mayor de 9 y menor de $3y$.

30

05058

1 Los catalizadores de esta invención son catalizadores
de deshidrogenación oxidante inesperadamente buenos. Por
ejemplo, en la deshidrogenación de etilbenceno a estireno,
se obtienen conversiones por paso a estireno en el inter-
5 valo de 70%, y selectividades de hasta 90%.

Los catalizadores útiles en el presente procedimiento
pueden usarse sólo o soportados sobre un soporte. Los -
materiales de soporte adecuados incluyen la sílice, el --
Alundum, el dióxido de titanio y la mullita, y particular-
10 mente los soportes de tipo fosfato, tales como fosfato de
zirconio, fosfato de antimonio, fosfato de aluminio, y es-
pecialmente fosfato de boro. En general, el soporte pue-
de emplearse en cantidades menores de 95% del peso de la
composición del catalizador final, y el catalizador puede
15 incorporarse en el soporte por recubrimiento, impregnación
o coprecipitación.

Los catalizadores pueden prepararse por coprecipita-
ción o por otros métodos conocidos en la técnica. Gene-
ralmente se preparan mezclando una disolución acuosa de -
20 los nitratos de los metales con una disolución acuosa de
dihidrógeno-fosfato de amonio y secando el precipitado.

El catalizador puede calcinarse para producir propie-
dades físicas deseables, tales como resistencia al desgase
te por rozamiento, superficie específica y tamaño de par-
25 tícula óptimos. Generalmente se prefiere tratar después
con calor el catalizador calcinado en presencia de oxígeno,
a una temperatura superior a 250°C pero inferior a la
temperatura perjudicial para el catalizador.

Entre los compuestos alcohol-aromáticos considerados
dentro del alcance de esta invención se encuentran los --
30

1 - compuestos aromáticos monosustituídos tales como, por ejem-
plo, etil-benceno, isopropil-benceno, sec-butil-benceno;
los compuestos aromáticos disustituídos, tales como etil-
-tolueno, dietil-benceno, terc-butil-etil-benceno; los --
5 compuesto aromáticos trisustituídos tales como los etil-
-xilenos; los compuestos aromáticos de anillo condensado
tales como etil-naftaleno, metil-etil-naftaleno, dietil-
-naftaleno; y los compuestos aromáticos heterocíclicos que
contienen nitrógeno tales como etil-piridina, metil-etil-
10 -piridina, etil-quinoleína, etil-isoquinoleína, y simila-
res. Los reaccionantes particularmente preferidos en es-
ta reacción son el etil-benceno, que se convierte fácil-
mente en estireno, el dietil-benceno que se convierte en
mezclas de etil-estireno y divinil-benceno, la etil-piri-
15 dina y la metil-etil-piridina que se convierten en vinil-
-piridina y metil-vinil-piridina, respectivamente.

La reacción puede efectuarse en un reactor de lecho
fijo o de lecho fluidizado, a temperaturas tan bajas como
300°C, aunque las temperaturas óptimas para la deshidroge-
20 nación de las cadenas laterales de alcohol están en el -
intervalo de alrededor de 400° a 600°C, y no hay ventaja
evidente al trabajar a temperaturas de mucho más de 650°C.

La presión a la que se efectúa usualmente el presen-
te procedimiento es alrededor de la atmosférica, aunque -
25 pueden usarse presiones desde ligeramente inferiores a la
atmosférica hasta 3 atmósferas y más.

El tiempo de contacto aparente empleado en el presen-
te procedimiento puede estar en el intervalo de 0,1 a 50
segundos, y para lograr una buena selectividad y buenos -
30 rendimientos se prefiere un tiempo de contacto de 1 a 15

1 segundos.

5 La relación molar de oxígeno a compuesto alcohol-aro-
mático introducidos en el reactor puede estar comprendida
entre alrededor de 0,5 y alrededor de 4 moles de oxígeno
por mol de compuesto alcohol-aromático, pero un intervalo
preferido es desde alrededor de 0,5 a alrededor de 1,5 mo-
les de oxígeno por mol de compuesto aromático. El oxígeno
empleado puede estar en forma de oxígeno puro, aunque
se prefiere el uso de aire por fines de conveniencia.

10 También pueden usarse diluyentes tales como vapor de
agua, dióxido de carbono, nitrógeno, hidrocarburos inerte-
tes u otros gases inertes, y son adecuadas las cantidades
de desde 0 a 20 volúmenes de diluyente por volumen de com-
puesto alcohol-aromático.

15 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la prác-
ticabilidad y la mejora obtenida en el procedimiento de
deshidrogenación oxidante empleando catalizadores de la
presente invención, en comparación con catalizadores de
la técnica anterior.

20 REALIZACIONES ESPECIFICAS

Los Ejemplos 1-26 son representativos de la presente
invención, y los Ejemplos Comparativos A-E son representa-
tivos de procedimientos de la técnica anterior.

PREPARACIONES DE CATALIZADORES

25 Ejemplo comparativo A. $Ni_2P_2O_7$

30 Se disolvió nitrato de níquel hexahidratado (168,5 g)
en 500 cc de agua, y la acidez se ajustó a un pH de 6,4 -
con amoníaco. Se disolvió dihidrógeno-fosfato de amonio
(77,7 g) en 250 cc de agua, y el pH se ajustó a 6,8 con -

1 amoniaco. Las disoluciones se mezclaron y se agitaron a
temperatura ambiente durante 15 minutos, después de ajus-
tar el pH a 6,0 con amoniaco, y después se filtraron. El
precipitado verde claro se filtró, se secó a 110°C y se -
5 trató por calor durante 3 horas a 290°C, 3 horas a 427°C,
y 2 horas a 550°C, dando un sólido de color canela que te-
nia una superficie específica de 14 m²/g.

Ejemplo comparativo B. $Mg_2P_2O_7$

10 Se disolvió nitrato de magnesio hexahidratado (309,2
g) en 60 cc de agua, con calentamiento. Se disolvió dihi-
drógeno-fosfato de amonio (138,2 g) en 100 cc de agua, -
con calentamiento. Las disoluciones se mezclaron y agita-
ron con calentamiento hasta que se formó una pasta blanca
espesa. La pasta se secó a 110°C, se trató por calor a -
15 290°C durante 3 horas, a 427°C durante 3 horas, y a 550°C
durante 16 horas en aire, dando un sólido blanco que te-
nia una superficie específica de 21,8 m²/g.

Ejemplo comparativo C. $La_4(P_2O_7)_3$

20 Se disolvió nitrato de lantano hexahidratado (código
Trona, nº 548) (130 g) en 31,5 cc de ácido nítrico y se -
diluyó hasta 250 cc con agua. Se disolvió dihidrógeno-fos-
fato de amonio (57,1 g) en 250 cc de agua y se acidificó
hasta pH de alrededor de 1 con 25 cc de ácido nítrico. Al
mezclar las disoluciones con agitación se formó una opales-
25 cencia. Después de agitar 22 horas con calentamiento, se
formó un precipitado blanco lechoso. Al calentar hasta -
ebullición, el gel se espesó. El gel se filtró, se secó
a 110°C, se trató por calor a 290°C (3 horas), a 427°C --
30 (3 horas) y a 550°C (16 horas) en aire, dando un sólido -

1 blanco que tenía una superficie específica de $17 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo comparativo D. $\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{P}_{12}\text{O}_{41,5}$

5 Se disolvieron nitrato férrico nonahidratado (121,2 g) y nitrato de cobalto hexahidratado (203,8 g) en 10 ml de agua, con calentamiento. Se disolvieron 138,0 g de dihidrógeno-fosfato de amonio en 100 ml de agua con calentamiento. Las disoluciones se mezclaron y agitaron con calentamiento hasta que se formó una pasta espesa. La pasta se secó a 110°C , y después se trató con calor a 290°C (3 horas), a 427°C (3 horas) y a 550°C (3 horas) en aire, dando un sólido azul con una superficie específica de $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo comparativo E. $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$

15 Se disolvió nitrato de cobalto hexahidratado (349,1 g) en 20 cc de agua con calentamiento. Se disolvió dihidrógeno-fosfato de amonio (138,0 g) en 100 cc de agua, con calentamiento. Las disoluciones se mezclaron y se agitaron con calentamiento hasta que se formó una pasta púrpura espesa. La pasta se secó a 110°C , y se trató por calor a 290°C (3 horas), a 427°C (3 horas) y a 550°C (16 horas) dando un sólido azul con una superficie específica de $12,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ejemplo 1

$\text{Bi}_8\text{P}_{12}\text{O}_{42}$

25 Nitrato de bismuto pentahidratado (194 g), 5 cc de ácido nítrico (conc.) y 45 cc de agua se calentaron a 75°C con agitación. Se añadió dihidrógeno-fosfato de amonio (69,0 g) a 50 cc de agua y se calentó a 75°C . Las dos di-

1 soluciones se mezclaron, y después se agitaron y se calen-
 taron hasta que se formó una pasta blanca. La pasta se -
 secó a 110°C, se trató por calor a 290°C (5 horas), a - -
 427°C (3 horas), y a 550°C (3 horas) en aire. Se obtuvo
 5 un sólido blanco con una superficie específica de 0,3 - -
 m²/g.

Ejemplo 2

25% de Bi₈P₁₂O₄₂ - 75% de BPO₄

10 Se disolvió nitrato de bismuto pentahidratado (19,4
 g) en 1 cc de ácido nítrico (conc.) y 9 cc de agua, con -
 calentamiento. Se disolvió dihidrógeno-fosfato de amonio
 (6,9 g) en 25 cc de agua. Las disoluciones se combinaron,
 y se añadieron 40,4 g de fosfato de boro. El polvo de fos-
 15 fato de boro (malla de -74 micras) se hizo mezclando 121
 g de H₃PO₄ al 85% con 62 g de H₃BO₃, calentando a 40°C du-
 rante 5 horas, secando la pasta resultante a 110°C, y cal-
 cinando en aire a 300°C (3 horas). Después de la adición
 de BPO₄ la pasta se secó a 110°C y se trató por calor co-
 mo en el Ejemplo 1. Se obtuvo un sólido blanco que tenía
 20 una superficie específica de 17 m²/g.

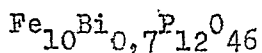
Ejemplo 3

5% de Cu_{1,5}BiP₅O_{15,5} - 95% de BPO₄

25 Se hizo un fosfato de boro en polvo a partir de 45 g
 de H₃BO₃ y 50 cc de H₃PO₄ al 85%, sometiendo a reflujo -
 H₃BO₃ en sec-butanol Eastman (350 cc), separando por des-
 tilación 170 cc de azeótropo de alcohol-agua, y añadiendo
 después H₃PO₄. Después de una destilación adicional para
 separar agua, el gel resultante se secó y calcinó a 260°C.
 30 Se disolvieron nitrato cúprico hexahidratado (1,60 g) y ni

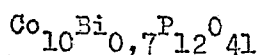
1 -trato de bismuto pentahidratado (1,75 g) en 2,5 cc de áci-
do nítrico y 22,3 cc de agua, y se añadieron a 25 g de --
BPO₄ en polvo. La pasta se secó a 110°C y se trató por -
calor como en el Ejemplo 1. El sólido azul claro resul--
5 tante tenía una superficie específica de 63 m²/g.

Ejemplo 4



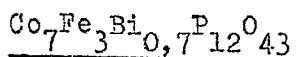
10 Se disolvió dihidrógeno-fosfato de amonio (138 g) en
100 cc de agua con calentamiento. Se añadieron nitrato --
férico nonahidratado (404 g) y nitrato de bismuto pentahi-
dratado (35,1 g), por este orden, a 10 cc de agua, y se --
calentó. La disolución de nitrato resultante se añadió a
la disolución de fosfato. Se formó una suspensión que se
15 calentó con agitación para eliminar agua, y después se se-
có y calcinó como en el Ejemplo 1. El sólido de color ca-
nela claro obtenido tenía una superficie específica de --
3,8 m²/g.

Ejemplo 5



20 Se disolvieron dihidrógeno-fosfato de amonio (138 g),
nitrato de cobalto hexahidratado (291,1 g) y nitrato de -
bismuto pentahidratado (35,1 g) y se combinaron como en -
el Ejemplo 4. Después de un tratamiento por calor como -
25 en el Ejemplo 1, el sólido azul resultante tenía una su-
perficie específica de 5,4 m²/g.

Ejemplo 6



30 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-
balto hexahidratado (203,8 g), nitrato férrico nonahidra

1 tado (121,2 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (35,1
g) con 10 cc de agua, y se añadió a una disolución de dihi-
drógeno de amonio (138,0 g) como en el Ejemplo 4. Después
de tratar por calor como en el Ejemplo 1, el sólido azul
5 resultante tenía una superficie específica de 7,7 m²/g.

Ejemplo 7

50% de $\text{Co}_7\text{Fe}_3\text{Bi}_1\text{P}_{12}\text{O}_{43}$ -50% de BPO_4

10 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-
balto hexahidratado (85 g), nitrato férrico nonahidratado
(50,5 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (20,2 g) con
5 cc de agua. Se añadió a una disolución de dihidrógeno-
fosfato de amonio (57,5 g) en 100 cc de agua, a la que se
añadieron 53 g de fosfato de boro preparado como en el
Ejemplo 2. Después de agitar y calentar, la suspensión
15 se secó y calcinó como en el Ejemplo 1. El sólido azul
resultante tenía una superficie específica de 11,9 m²/g.

Ejemplo 8

$\text{Co}_{9,5}\text{Fe}_{0,5}\text{BiP}_{12}\text{O}_{42}$

20 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-
balto hexahidratado (276,5 g), nitrato férrico nonahidra-
tado (20,2 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (48,5 -
g). Se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato de
amonio (138 g) en 100 cc de agua, se secó y se trató por
25 calor como en el Ejemplo 1. El sólido azul resultante te-
nía una superficie específica de 12,6 m²/g.

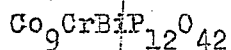
Ejemplo 9

$\text{Mg}_9\text{FeBiP}_{12}\text{O}_{42}$

30 Se hizo una disolución de nitrato con nitrato de mag-
nesio hexahidratado (115,4 g), nitrato férrico nonahidra-

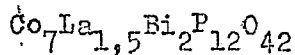
1 tado (20,2 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (24,3
g). Se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato de
amonio (69 g) en 50 cc de agua, se secó y se calentó como
en el Ejemplo 1. El sólido de color crema resultante te-
5 nía una superficie específica de 12,0 m²/g.

Ejemplo 10



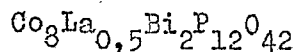
10 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-
balto hexahidratado (131 g), nitrato de cromo (III) nonahi-
dratado (20 g), nitrato de bismuto pentahidratado (24,3 g)
y 5 cc de agua. Se añadió a una disolución de dihidróge-
no-fosfato de amonió (69 g) en 50 cc de agua, se secó y
se trató por calor como en el Ejemplo 1. El sólido azul,
15 resultante tenía una superficie específica de 14,3 m²/g.

Ejemplo 11



20 Se hizo una disolución de nitrato con nitrato de co-
balto hexahidratado (101,9 g), nitrato de lantano hexahi-
dratado (32,8 g), nitrato de bismuto pentahidratado (48,5
g) y 7 cc de ácido nítrico concentrado. Se añadió a una
disolución de dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) en 50
cc de agua, se secó y se trató por calor como en el Ejem-
plo 1, excepto que el tratamiento por calor a 550°C se --
25 prolongó hasta 16 horas. El sólido azul resultante tenía
una superficie específica de 19,4 m²/g.

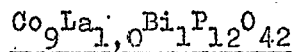
Ejemplo 12



30 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-
balto hexahidratado (116,4 g), nitrato de lantano hexahi-

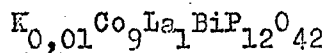
- 1 dratado (10,9 g), nitrato de bismuto pentahidratado (48,5 g), y 3 cc de ácido nítrico concentrado con 10 cc de agua. Se añadió a dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) disueltos en 50 cc de agua, y después se secó y se trató por calor
- 5 como en el Ejemplo 11. El sólido azul resultante tenía una superficie específica de 7,7 m²/g.

Ejemplo 13



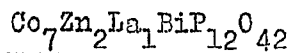
- 10 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de cobalto hexahidratado (131 g), nitrato de lantano hexahidratado (217,0 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (24,3 g) con 10 cc de agua. Se añadió a dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) disueltos en 50 cc de agua. La suspensión se secó y se trató por calor como en el Ejemplo 1. El sólido azul resultante tenía una superficie específica de
- 15 10,5 m²/g.

Ejemplo 14



- 20 Se preparó una disolución de nitratos como en el Ejemplo 13. Se añadieron 10 cc de una disolución de acetato de potasio (0,5 g/100 cc) a los nitratos mezclados, y la disolución de nitratos se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato de amonio como en el Ejemplo 13. La suspensión se secó y se trató por calor como en el Ejemplo 11. El sólido azul resultante tenía una superficie específica de 19,0 m²/g.

Ejemplo 15

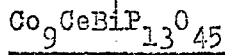


- 30 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co

1 balto hexahidratado (101,9 g), nitrato de zinc hexahidra-
 2 tado (29,8 g), nitrato de lantano hexahidratado (21,7 g)
 3 y nitrato de bismuto pentahidratado (24,3 g) en 5 cc de -
 4 agua. Se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato
 5 de amonio (69 g) en 50 cc de agua. Después de agitar y -
 6 calentar, la suspensión se secó y se trató por calor como
 7 en el Ejemplo 11. El sólido azul resultante tenía una su-
 8 perficie específica de 8,6 m²/g.

Ejemplo 16

10

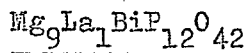


15

9 Se disolvió nitrato amónico cérico (27,4 g) en 5 cc
 10 de ácido nítrico (concentrado) y 100 cc de agua. Se añadi-
 11eron nitrato de bismuto pentahidratado (24,3 g) y nitra-
 12 to de cobalto hexahidratado (131 g) a la disolución céri-
 13 ca, y se disolvieron. La disolución resultante se añadió
 14 a una disolución de dihidrógeno-fosfato de amonio (74,8 g)
 15 en 50 cc de agua. La suspensión resultante se secó y se
 16 trató por calor como en el Ejemplo 1. El sólido que se -
 17 formó tenía una superficie específica de 10,3 m²/g.

20

Ejemplo 17

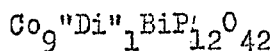


25

18 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de --
 19 magnesio hexahidratado (115,4 g), nitrato de lantano he--
 20 xahidratado (21,7 g) y nitrato de bismuto pentahidratado
 21 (24,3 g) en 10 cc de agua. Se añadió a una disolución de
 22 dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) en 50 cc de agua. -
 23 Después de agitar y calentar, la suspensión se secó y se
 24 trató por calor como en el Ejemplo 1. El sólido blanco -
 25 resultante tenía una superficie específica de 27 m²/g.

30

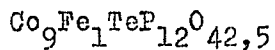
1

Ejemplo 18

5

Se disolvió óxido de "Didimio", tierras raras mixtas (16,5 g) Código 422 de Trona Corp.) en 25 cc de ácido nítrico concentrado. Se añadió nitrato de bismuto pentahidratado (24,3 g) a la disolución de "didimio", y después se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) en 50 cc de agua. Se añadió después una disolución de nitrato de cobalto hexahidratado (131 g) en 10 cc de agua. La suspensión se secó y se trató por calor como en el Ejemplo 1. El sólido azul resultante tenía una superficie específica de 15,4 m²/g.

10

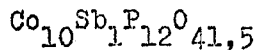
Ejemplo 19

15

Se disolvió dióxido de telurio (8,0 g) en 10 cc de ácido nítrico, con calentamiento. Esta disolución se añadió a una disolución de nitratos que constaba de nitrato de cobalto hexahidratado (131 g) y nitrato férrico nonahidratado (20,2 g) y 5 cc de agua. La disolución de nitratos se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) en 50 cc de agua. La suspensión se secó a 110°C y se trató por calor como en el Ejemplo 1, efectuándose la etapa final a 550°C en el reactor de acero inoxidable. El sólido azul resultante tenía una superficie específica de 59,9 m²/g.

20

25

Ejemplo 20

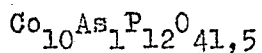
Una suspensión de Sb₂O₃ (14,6 g) en 10 cc de ácido acético glacial y 10 cc de agua se añadió a una disolución

30

05058

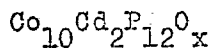
1 de dihidrógeno-fosfato de amonio (69,0 g) en 50 cc de --
 agua. Se añadió una disolución de nitrato de cobalto he-
 xahidratado (145,5 g) en 10 cc de agua. Después de agi-
 5 tar y calentar, la suspensión se secó y se trató por ca-
 lor como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 21



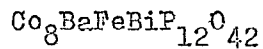
10 Una suspensión de 9,9 g de As_2O_3 en 10 cc de ácido
 acético glacial y 40 cc de agua se añadió a una disolución
 de dihidrógeno-fosfato de amonio (69,0 g) en 50 cc de
 agua. El resto de la preparación fué la misma que en el
 Ejemplo 20.

Ejemplo 22



15 Se disolvieron nitrato de cobalto hexahidratado --
 (145,5 g) y nitrato de cadmio tetrahidratado (30,8 g) en
 10 cc de agua. Esta disolución se añadió a una disolución
 de dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) en 80 cc de agua.
 20 La suspensión resultante se secó y se trató por calor co-
 mo en el Ejemplo 1.

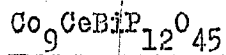
Ejemplo 23



25 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-
 balto hexahidratado (116,4 g), nitrato de bismuto pentahi-
 dratado (24,3 g), nitrato férrico nonahidratado (20,2 g)
 y 50 cc de agua. Se acidificó hidróxido de bario octahi-
 dratado (15,8 g) con disolución al 10% de ácido nítrico -
 30 concentrado en agua hasta pH 1,5, y después se añadió al
 nitrato. La suspensión resultante se añadió a una disolu

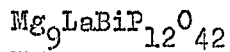
1 ción de dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) en 50 cc de
 agua. La suspensión se secó y se trató por calor como en
 el Ejemplo 1, dando un sólido con una superficie especifi-
 ca de $10,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

5

Ejemplo 24

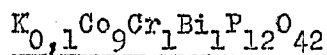
El mismo catalizador que en el Ejemplo 16 se regeneró
 haciendo pasar aire sobre el catalizador a la tempera-
 tura de reacción.

10

Ejemplo 25

El mismo catalizador del Ejemplo 17 se regeneró ha-
 ciendo pasar aire sobre el catalizador a la temperatura -
 de reacción.

15

Ejemplo 26

Este catalizador se preparó del mismo modo que el ca-
 talizador del Ejemplo 10, excepto en la adición de aceta-
 to de potasio (0,49 g) a la disolución de nitratos. La -
 superficie específica era $15,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

20

Se estimó el número de átomos de oxígeno en los cata-
 lizadores de los Ejemplos 1 a 26. Sin embargo, el número
 de átomos de oxígeno puede variar realmente desde alrede-
 dor de 30 a 60, dependiendo de las condiciones de reacción.

25

Las composiciones de catalizador anteriores se emplea-
 ron en la deshidrogenación oxidante de etil-benceno a es-
 tireno, dietil-benceno a divinil-benceno, y metil-etil-pi-
 ridina a metil-vinil-piridina, en un reactor de lecho fi-
 jo que comprendía un tubo de acero inoxidable de 12,7 mm

30

1 de diámetro exterior que tenía una capacidad de volumen -
de catalizador de 15 cc.

5 Se introdujo en el reactor una mezcla reaccionante -
de aire, compuesto aromático y nitrógeno, previamente mez
clados, en una relación molar de 5/1/2 respectivamente. -
El reactor se mantuvo a una temperatura de 530-532°C y a
presión atmosférica. La velocidad espacial horaria de lí
quido de la alimentación de compuesto aromático sobre el
10 catalizador era de 0,23 horas⁻¹, y el tiempo de contacto
era de 3,3 segundos. El tamaño de partícula del cataliza
dor empleado era de malla de 707 a 841 micras. El tanto
por ciento de conversión por paso en el compuesto alque
nil-aromático deseado, y la selectividad de las reacciones
15 indicadas en las Tablas 1 a 3 se calcularon del modo si
guiente:

$$\begin{array}{l} \text{Tanto por ciento} \\ \text{de conversión} \end{array} = \frac{\text{Moles de comp. alcohol-aro} \\ \text{mático convertido}}{\text{Moles de comp. alcohol-aro} \\ \text{mático alimentados}} \times 100$$

$$\begin{array}{l} \text{Tanto por ciento} \\ \text{de rendimiento -} \\ \text{por un sólo paso} \end{array} = \frac{\text{Moles de comp. alquenil-aro} \\ \text{mático obtenido}}{\text{Moles de comp. alcohol-aro-} \\ \text{mático alimentados}} \times 100$$

$$\begin{array}{l} \text{Tanto por ciento} \\ \text{de selectividad} \end{array} = \frac{\text{Moles de comp. alquenil-aro} \\ \text{mático obtenido}}{\text{Moles de comp. alcohol-aro-} \\ \text{mático convertido}} \times 100$$

30

05058

TABLA I

DESIDROGENACION OXIDANTE DE ETIL-BENCENO A ESTIRENO

Ejemplo No	Catalizador	Conversión de etil-benceno, % en moles	Rendimiento por paso a estireno, % en moles	Selectividad para estireno, % en moles
Comp. A	Ni ₂ P ₂ O ₇	55	43	79
Comp. B	Mg ₂ P ₂ O ₇	71	61	86
Comp. C	La ₄ (P ₂ O ₇) ₃	55	41	75
Comp. D	Co ₇ Fe ₃ P ₁₂ O _{41,5}	27	24	88
Comp. E	Co ₂ P ₂ O ₇	47	37	78
1	Bi ₈ P ₁₂ O ₄₂	14	12,5	85
2	25%Bi ₈ P ₁₂ O ₄₂ -75%BPO ₄	68	59	86
3	5%Cu _{1,5} Bi ₅ O _{15,5} -95%BPO ₄	51	42	82
4	Fe ₁₀ Bi _{0,7} P ₁₂ O ₄₆	39	28	72
5	Co ₁₀ Bi _{0,7} P ₁₂ O ₄₁	55	48	86
6	Co ₇ Fe ₃ Bi _{0,7} P ₁₂ O _{42,5}	59	50	85
7	50%Co ₇ Fe ₃ Bi ₁ P ₁₂ O ₄₃ -50%BPO ₄	62	53	85
8	Co _{9,5} Fe _{0,5} Bi ₁ P ₁₂ O ₄₂	75	64	87
9	Mg ₉ Fe ₁ Bi ₁ P ₁₂ O ₄₂	65	55	84

TABLA I (Continuación)

Ejemplo Nº	Catalizador	Conversión de etil-ben- ceno, % en moles	Rendimiento por paso a estireno, % en moles	Selectividad para estireno, % en moles
10	Co ₉ CrBiP ₁₂ O ₄₂	74	65	89
11	Co ₇ La _{1,5} BiP ₁₂ O ₄₂	75	65	87
12	Co ₈ La _{0,5} BiP ₁₂ O ₄₂	69	60	87
13	Co ₉ LaBiP ₁₂ O ₄₂	79	71	90
14	K _{0,01} Co ₉ La ₁ BiP ₁₂ O ₄₂	78	70	90
15	Co ₇ Zn ₂ La ₁ BiP ₁₂ O ₄₂	73	66	90
16	Co ₉ GeBiP ₁₃ O ₄₅	77	69	90
17	Mg ₉ La ₁ BiP ₁₂ O ₄₂	78	70	90
18	Co ₉ "Di" ₁ BiP ₁₂ O ₄₂	63	51	82
19	Co ₉ Fe ₁ TeP ₁₂ O _{42,5}	60	50	83
20	Co ₁₀ Sb ₁ P ₁₂ O _{41,5}	58	46	80
21	Co ₁₀ As ₁ P ₁₂ O _{41,5}	52	43	83
22	Co ₁₀ Gd ₂ P ₁₂ O ₄₂	49	42	87

TABLA II

DESHIDROGENACION OXIDANTE DE METIL-ETIL-PIRIDINA A METIL-VINIL-PIRIDINA

Ejemplo no	Catalizador	Conversión de Met-Et-piridi- na, % en moles	Rendimiento de met-vin-piridi- na, % en moles	Selectividad para Met-vin-piridina, % en moles
23	$\text{Co}_8\text{BaFeBiP}_{12}\text{O}_{42}$	35	23	66
24	$\text{Co}_9\text{CeBiP}_{13}\text{O}_{45}$	32	21	66
25	$\text{Mg}_9\text{LaBiP}_{12}\text{O}_{42}$	40	26	65

TABLA III

DESHIDROGENACION OXIDANTE DE DIETILBENCENO[#] A DIVINIL-BENCENO

Ejemplo nº	Catalizador	Conversión de dietilbenceno, % en moles	Rendimiento de etil- vinil y divinil-ben- ceno, % en moles	Selectividad para -- etil-vinil y divinil- -benceno, % en moles
26	K ₂ O, 1.60 g Cr ₂ O ₃ , 12.42	78	40 y 19 respec.	76

[#] Eastman T 1031, Mezcla M, P

1

REIVINDICACIONES

5

10

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:

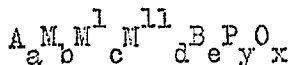
15

20

25

1ª.- Un procedimiento de deshidrogenación de un compuesto alcohol-aromático al correspondiente compuesto alquenal-aromático, en el que dicho compuesto alcohol-aromático contiene al menos un grupo alcohol de desde 2 a 6 átomos de carbono que está unido a un sólo anillo aromático, y en el que el grupo aromático está seleccionado del grupo que consta de compuestos aromáticos mononucleares, dinucleares de anillo condensado y los correspondientes compuestos aromáticos heterocíclicos que contienen nitrógeno, procedimiento que comprende hacer pasar una mezcla gaseosa del compuesto alcohol-aromático, oxígeno molecular y opcionalmente un gas diluyente, sobre un catalizador, a una temperatura de desde alrededor de 300 a 650°C, teniendo dicho catalizador la composición representada -- por la siguiente fórmula empírica

30



05058

1 donde A es un metal alcalino y/o talio; M es uno o más de
los elementos níquel, cobalto, cobre, manganeso, magnesio,
zinc, calcio, niobio, tántalo, estroncio o bario; M^I es -
5 uno o más de los elementos hierro, cromo, uranio, torio,
vanadio, titanio, lantano u otras tierras raras; M^{II} es -
uno o más de los elementos estaño, boro, plomo, germanio,
aluminio, wolframio o molibdeno; B es bismuto, telurio, ar
sénico, antimonio, cadmio o combinaciones de los mismos;
P es fósforo, y donde a a y tienen los valores siguientes:
10 a = 0 a 20; b = 0 a 20; c = 0 a 20; d = 0 a 4; e = 0,1 a
20; y = 8 a 16; x = número de oxígenos requeridos para sa-
tisfacer los requerimientos de valencia de los demás ele-
mentos presentes; y donde la suma de b + c + e es mayor -
que 1.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que en la composición de catalizador: a = 0 a 2; b = 4
a 12; c = 0,2 a 4; d = 0 a 2; e = 0,5 a 5, y y = 10 a 14.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que se convierte etil-benceno en estireno.

20 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que se convierte dietil-benceno en divinil-benceno.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que se convierte etil-tolueno en vinil-tolueno.

25 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que se convierte metil-etil-piridina en metil-vinil-pi-
ridina.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que se convierte etil-piridina en vinil-piridina.

30 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que la relación molar de oxígeno a compuesto alcohol-

1 -aromático está en el intervalo de alrededor de 0,5 a 4.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que la temperatura de reacción está en el intervalo de alrededor de 400°C a 600°C.

5 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el tiempo de contacto aparente es de alrededor de 1 a 15 segundos.

10 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que M en la composición de catalizador es cobalto, M¹ es lantano, y B es bismuto.

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que M en la composición de catalizador es cobalto, M¹ es hierro y B es telurio.

15 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que M en la composición de catalizador es magnesio, M¹ es lantano y B es bismuto.

14ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDROGENACION DE UN COMPUESTO ALCOHIL-AROMATICO".

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

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

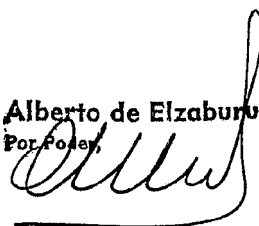
Madrid,

P.A.

19 JUN. 1978

25

Alberto de Elzaburu
Por Poder



30

11068

jga