

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ES 470908  
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	470908
FECHA DE PRESENTACION	19-Junio-1.978

(10) A1

PATENTE DE INVENCION

ESPAÑA

A1 470908 790201 C.07c 15/09

(50) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
792.637	2-5-77	E.U.A.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(57) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	469.145
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE CATALIZADOR"		
(71) SOLICITANTE (S)		
THE STANDARD OIL COMPANY (File 5004)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Midland Building, Cleveland, Ohio 44115, Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES)		
Joseph Peter Baetek y Robert Karl Grasselli		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
LON OGBURN DE BILBAO Y FERNANDEZ (P.-60.154)		

ANTEREDENTES DE LA INVENCIÓN

1 Las prácticas usuales de deshidrogenación comercia-  
les, como por ejemplo en la conversión de etilbenceno en  
estireno, adolecen de las desventajas de bajas conversio-  
5 nes, mientras que las deshidrogenaciones oxidantes de con-  
versión más alta adolecen de bajas selectividades. La se-  
lectividad es especialmente importante en esta reacción -  
particular, ya que los materiales de partida para produ-  
cir estireno comprenden más del 80 por ciento de sus cos-  
10 tes de fabricación. Hay pues una búsqueda continua de ma-  
teriales catalíticos que sean más eficaces para minimizar  
las reacciones secundarias y aumentar los grados de con-  
versión.

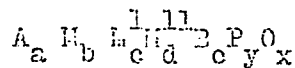
15 Se han descrito varios catalizadores y sistemas cata-  
líticos que emplean varios fosfatos y pirofosfatos para -  
la conversión de compuestos alcohol-aromáticos en deriva-  
dos que tienen insaturación en la cadena lateral. Por --  
ejemplo, la patente de los EE.UU. 3.923.916 reivindica el  
20 pirofosfato de níquel como catalizador superior para la -  
deshidrogenación oxidante de compuestos alcohol-aromáti-  
cos. 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-térreas, respectivamen-  
te, como catalizadores de deshidrogenación oxidante para  
25 compuestos alcohol-aromáticos. Sin embargo, las composi-  
ciones de catalizador que contienen fosfatos de arsénico,  
antimonio y bismuto o cadmio que han demostrado una nota-  
ble actividad para la reacción de deshidrogenación de la  
presente invención no se han descrito hasta ahora. Aunque  
30 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 INVENCIÓN

La presente invención comprende un procedimiento de  
deshidrogenación oxidante de compuestos aromáticos susti-  
10 tuídos con alcohol a los correspondientes compuestos ar-  
omáticos 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-  
cohol que tiene de dos a seis átomos de carbono, y en el  
que el grupo alcohol 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-  
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:



donde A es un metal alcalino y/o talio;

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

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

M<sup>II</sup> es uno o más de los elementos estaño, boro, plomo, germanio, aluminio, wolframio o molibdeno;

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

P es fósforo, y

donde a a y tienen los valores siguientes:

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 satisfacer los recubrimientos de valencia de los demás elementos presentes, y

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

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;

d = 0 a 2;

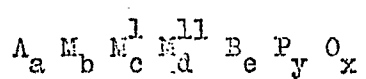
1

$$e = 0,5 \text{ a } 5, e$$

$$y = 10 \text{ a } 14.$$

5

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



10

donde A, M, M<sup>I</sup>, M<sup>II</sup>, B y P tienen las mismas composiciones que se han indicado anteriormente, y donde a a y tienen los valores siguientes:

15

- a = 0 a 5;
- b = 4 a 20;
- c = 0,1 a 10;
- d = 0 a 4;
- e = 0,1 a 12;
- y = 8 a 16;

20

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

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

25

Se prefiere la composición en que

- a está en el intervalo de 0 a 1;
- 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

30

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

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 solos 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 desgas-  
te por rozamiento, superficie específica y tamaño de par-  
tícula óptimos. Generalmente se prefiere tratar después  
25 con calor el catalizador calcinado en presencia de oxíge-  
no, a una temperatura superior a 250°C pero inferior a la  
temperatura perjudicial para el catalizador.

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

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  
10      contienen nitrógeno tales como etil-piridina, metil-etil-  
-piridina, etil-quinoleína, etil-isocinoleína, 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 alcoholo 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.

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  
5 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 iner-  
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 prag-  
maticabilidad 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.  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$

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 6,3 con -

1 amoníaco. Las disoluciones se mezclaron y se agitaron a  
 temperatura ambiente durante 15 minutos, después de ajustar  
 el pH a 6,0 con amoníaco, y después se filtraron. El  
 5 precipitado verde claro se filtró, se secó a 110°C y se  
 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  
 nía una superficie específica de 14 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo comparativo B. Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

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  
 nía una superficie específica de 21,8 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo comparativo C. La<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>

20 Se disolvió nitrato de lanfano 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  
 25 mezclar las disoluciones con agitación se formó una opales  
 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.  $\text{Co}_7\text{P}_3\text{O}_{12}$  41,5

5 Se disolvieron nitrato férrico nonhidratado (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  $110^\circ\text{C}$ , y después se trató con calor a  $290^\circ\text{C}$  (3 horas), a  $427^\circ\text{C}$  (3 horas) y a  $550^\circ\text{C}$  (3 horas) en aire, dando un sólido azul con una superficie específica de  $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10

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  $110^\circ\text{C}$ , y se trató por calor a  $290^\circ\text{C}$  (3 horas), a  $427^\circ\text{C}$  (3 horas) y a  $550^\circ\text{C}$  (16 horas) dando un sólido azul con una superficie específica de  $12,2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

20

Ejemplo 1

25

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

30

Nitrato de bismuto pentahidratado (194 g), 5 cc de ácido nítrico (conc.) y 45 cc de agua se calentaron a  $75^\circ\text{C}$  con agitación. Se añadió dihidrógeno-fosfato de amonio (69,0 g) a 50 cc de agua y se calentó a  $75^\circ\text{C}$ . 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 - -  
 $m^2/g.$

#### Ejemplo 2

25% de  $Bi_8P_{12}O_{42}$  - 75% de  $BPO_4$

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  $H_3PO_4$  al 85% con 62 g de  $H_3BO_3$ , 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  $BPO_4$  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  $17 m^2/g.$

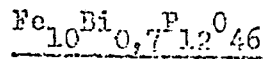
#### Ejemplo 3

5% de  $Cu_{1,5}BiP_5O_{15,5}$  - 95% de  $BPO_4$

25 Se hizo un fosfato de boro en polvo a partir de 45 g  
 de  $H_3BO_3$  y 50 cc de  $H_3PO_4$  al 85%, sometiendo a reflujo -  
 $H_3BO_3$  en sec-butanol Eastman (350 cc), separando por des-  
 tilación 170 cc de azeótropo de alcohol-agua, y añadiendo  
 después  $H_3PO_4$ . Después de una destilación adicional para  
 separar agua, el gel resultante se secó y calcinó a 250°C.  
 30 Se disolvieron nitrato cúprico hexahidratado (1,60 g) y ni-

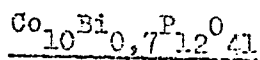
1 --trato de bismuto pentahidratado (1,75 g) en 2,5 cc de áci-  
do nítrico y 22,3 cc de agua, y se añadieron a 25 g de --  
BiO<sub>4</sub> en polvo. La pasta se secó a 110°C y se trató por --  
5 calor como en el Ejemplo 1. El sólido azul claro resul-  
tante tenía una superficie específica de 63 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 4



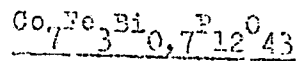
10 Se disolvió dihidrógeno-fosfato de amonio (138 g) en  
100 cc de agua con calentamiento. Se añadieron nitrato --  
férico nonahidratado (404 g) y nitrato de bismuto pentahi-  
dratado (35,1 g), por este orden, a 10 cc de agua, y se --  
calentó. La disolución de nitrato resultante se añadió a  
la 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 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 5



20 Se disolvieron dihidrógeno-fosfato de amonio (138 g),  
nitrato de cobalto hexahidratado (297,1 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 m<sup>2</sup>/g.

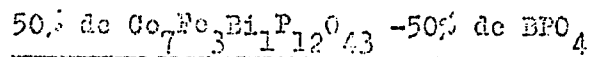
Ejemplo 6



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

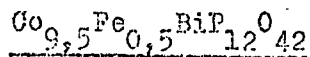
1 -tado (121,2 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (35,1  
g) con 10 cc de agua, y se añadió a una disolución de dihi-  
drógeno de amonio (133,0 g) como en el Ejemplo 4. Después  
de tratar por calor como en el Ejemplo 1, el sólido azul  
5 resultante tenía una superficie específica de 7,7 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 7



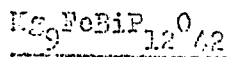
10 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-  
balto hexahidratado (85 g), nitrato férrico nonahidratado  
(50,5 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (20,2 g) con  
5 cc de agua. Se añadió a una disolución de dihidrógeno-  
fosfato de amonio (57,5 g) en 100 cc de agua, a la que se  
añadieron 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 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 8



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 (40,5 -  
g). Se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato de  
amonio (133 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 m<sup>2</sup>/g.

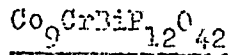
Ejemplo 9



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

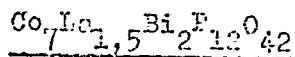
1 tado (20,2 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (24,3  
g). Se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato de  
amonio (69 g) en 50 cc de agua, se secó y se calentó como  
5 en el Ejemplo 1. El sólido de color crema resultante ten-  
10 nía una superficie específica de 12,0 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 10



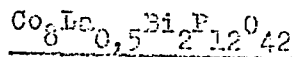
10 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-  
balto hexahidratado (131 g), nitrato de cromo (III) nonahi-  
dratado (20 g), nitrato de bismuto pentahidratado (24,3 g)  
y 5 cc de agua. Se añadió a una disolución de dihidróge-  
no-fosfato de amonio (69 g) en 50 cc de agua, se secó y -  
se trató por calor como en el Ejemplo 1. El sólido azul  
15 resultante tenía una superficie específica de 14,3 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 11



20 Se hizo una disolución de nitrato con nitrato de co-  
balto hexahidratado (101,9 g), nitrato de lantano hexahi-  
dratado (32,0 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 m<sup>2</sup>/g.

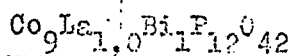
Ejemplo 12



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

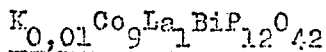
1 dratado (10,9 g), nitrato de bismuto pentahidratado (48,5  
g), y 3 cc de ácido nítrico concentrado con 10 cc de agua.  
Se añadió a dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) disueltos  
5 en 50 cc de agua, y después se secó y se trató por calor  
como en el Ejemplo 11. El sólido azul resultante tenía -  
una superficie específica de  $7,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ejemplo 13



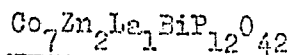
10 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co  
balto hexahidratado (131 g), nitrato de lantano hexahidra  
tado (217,0 g) y nitrato de bismuto pentahidratado (24,5  
g) con 10 cc de agua. Se añadió a dihidrógeno-fosfato de  
amonio (69 g) disueltos en 50 cc de agua. La suspensión  
15 se secó y se trató por calor como en el Ejemplo 1. El só  
lido azul resultante tenía una superficie específica de -  
 $10,5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ejemplo 14



20 Se preparó una disolución de nitratos como en el Ejem  
plo 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 dihi  
drógeno-fosfato de amonio como en el Ejemplo 13. La sus  
25 pensión se secó y se trató por calor como en el Ejemplo -  
11. El sólido azul resultante tenía una superficie espe  
cífica de  $19,0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ejemplo 15



30 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co

1 balto hexahidratado (101,9 g), nitrato de zinc hexahidra-  
 5 tado (22,3 g), nitrato de lantano hexahidratado (21,7 g)  
 y nitrato de bismuto pentahidratado (24,3 g) en 5 cc de -  
 agua. Se añadió a una disolución de dihidrógeno-fosfato  
 10 de amonio (69 g) en 50 cc de agua. Después de agitar y -  
 calentar, la suspensión se secó y se trató por calor como  
 en el Ejemplo 11. El sólido azul resultante tenía una su-  
 perficie específica de 8,6 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 16

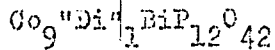
10 Co<sub>9</sub>SeBiP<sub>13</sub>O<sub>45</sub>

Se disolvió nitrato amónico cérico (27,4 g) en 5 cc  
 de ácido nítrico (concentrado) y 100 cc de agua. Se aña-  
 15 dieron nitrato de bismuto pentahidratado (24,3 g) y nitra-  
 to de cobalto hexahidratado (131 g) a la disolución céri-  
 ca, y se disolvieron. La disolución resultante se añadió  
 a una disolución de dihidrógeno-fosfato de amonio (74,8 g)  
 en 50 cc de agua. La suspensión resultante se secó y se  
 trató por calor como en el Ejemplo 1. El sólido que se -  
 formó tenía una superficie específica de 10,3 m<sup>2</sup>/g.

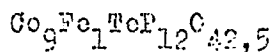
Ejemplo 17

20 Mg<sub>9</sub>La<sub>1</sub>BiP<sub>12</sub>O<sub>42</sub>

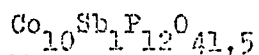
Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de --  
 25 magnesio hexahidratado (115,4 g), nitrato de lantano he-  
 xahidratado (21,7 g) y nitrato de bismuto pentahidratado  
 (24,3 g) en 10 cc de agua. Se añadió a una disolución de  
 dihidrógeno-fosfato de amonio (69 g) en 50 cc de agua. -  
 Después de agitar y calentar, la suspensión se secó y se  
 trató por calor como en el Ejemplo 1. El sólido blanco -  
 30 resultante tenía una superficie específica de 27 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 18

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 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 19

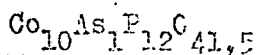
Se disolvió dióxido de telurio (6,0 g) en 10 cc de ácido nítrico, con calentamiento. Esta disolución se añadió a una disolución de nitratos que constaba de nitrato de cobalto hexahidratado (131 g) y nitrato férrico nonahidratado (20,2 g) y 5 cc de agua. La disolución de nitratos se añadió a una disolución 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 m<sup>2</sup>/g.

Ejemplo 20

Una suspensión de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,6 g) en 10 cc de ácido acético glacial y 10 cc de agua se añadió a una disolución

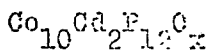
1 de dihidrógeno-fosfato de amonio (69,0 g) en 50 cc de --  
 agua. Se añadió una disolución de nitrato de cobalto he-  
 xahidratado (145,5 g) en 10 cc de agua. Después de agi-  
 5 tar y calentar, la suspensión se secó y se trató por ca-  
 lor como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 21



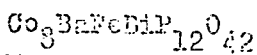
10 Una suspensión de 9,9 g de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en 10 cc de ácido --  
 acético glacial y 40 cc de agua se añadió a una disolución  
 de dihidrógeno-fosfato de amonio (69,0 g) en 50 cc de --  
 agua. El resto de la preparación fué la misma que en el  
 Ejemplo 20.

Ejemplo 22



15 Se disolvieron nitrato de cobalto hexahidratado --  
 (145,5 g) y nitrato de calcio 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

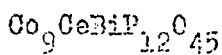


25 Se hizo una disolución de nitratos con nitrato de co-  
 balto hexahidratado (116,4 g), nitrato de bismuto pentahi-  
 dratado (24,3 g), nitrato férrico nonahidratado (20,2 g)  
 y 50 cc de agua. Se acidificó hidróxido de bario octahi-  
 dratado (15,8 g) con disolución al 10% de ácido nítrico --  
 concentrado en agua hasta pH 1,5, y después se añadió al  
 30 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 específi-  
 ca de 10,6 m<sup>2</sup>/g.

5

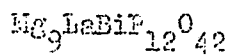
Ejemplo 24



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

10

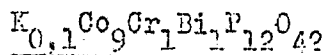
Ejemplo 25



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 aceto-  
 to de potasio (0,49 g) a la disolución de nitratos. La -  
 superficie específica era 15,2 m<sup>2</sup>/g.

20

Se estimó el número de átomos de oxígeno en los catali-  
 zadores 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  
catalizador era de 0,23 horas<sup>-1</sup>, y el tiempo de contacto  
10 era de 3,3 segundos. El tamaño de partícula del cataliza-  
dor empleado era de malla de 707 a 641 micras. El tanto  
por ciento de conversión por paso en el compuesto alque-  
nil-aromático baseado, y la selectividad de las reacciones  
indicadas en las Tablas 1 a 3 se calcularon del modo si-  
15 guiente:

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

20

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

25

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

30

05053

TABLA I  
DESHIDROGENACION OXIDANTE DE ETIL-BENCENO A ESTIRENO

Ejemplo No.	Catalizador	Conversión de etil-ben- ceno, % en moles	Rendimiento por paso a estireno, % en moles	Selectividad para estireno, % en moles
Comp. A	Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	55	43	79
Comp. B	Mo <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	71	61	86
Comp. C	Ir <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	55	41	75
Comp. D	Co <sub>7</sub> P <sub>3</sub> P <sub>12</sub> O <sub>41,5</sub>	27	24	88
Comp. E	Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	47	37	73
1	BiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	14	12,5	85
2	25%BiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub> -75%BiPO <sub>4</sub>	68	59	86
3	5%Cu <sub>1,5</sub> BiP <sub>5</sub> O <sub>15,5</sub> -95%BiPO <sub>4</sub>	51	42	82
4	Fe <sub>10</sub> Bi <sub>0,7</sub> P <sub>12</sub> O <sub>46</sub>	39	28	72
5	Co <sub>10</sub> Bi <sub>0,7</sub> P <sub>12</sub> O <sub>41</sub>	55	48	86
6	Co <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> Bi <sub>0,7</sub> P <sub>12</sub> O <sub>42,5</sub>	59	50	85
7	50%Co <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> Bi <sub>1</sub> P <sub>12</sub> O <sub>43</sub> -50%BiPO <sub>4</sub>	62	53	85
8	Co <sub>9,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> BiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	75	64	87
9	Mo <sub>9</sub> Fe <sub>1</sub> BiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	65	55	84

TABLA I (Continuación)

Ejemplo Nº	Catalizador	Conversión de etil-ben- ceno, % en moles	Rendimiento por peso a estireno, % en moles	Selectividad para estireno, % en moles
10	Co <sub>9</sub> CrBiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	74	65	89
11	Co <sub>7</sub> La <sub>1,5</sub> Bi <sub>2</sub> P <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	73	65	87
12	Co <sub>6</sub> La <sub>0,5</sub> Bi <sub>2</sub> P <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	69	69	87
13	Co <sub>9</sub> LaBiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	79	71	90
14	K <sub>0,01</sub> Co <sub>9</sub> La <sub>1</sub> BiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	76	70	90
15	Co <sub>7</sub> Zn <sub>2</sub> La <sub>1</sub> BiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	73	66	90
16	Co <sub>9</sub> CoBiP <sub>13</sub> O <sub>45</sub>	77	69	90
17	Mg <sub>9</sub> La <sub>1</sub> BiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	76	70	90
18	Co <sub>9</sub> "Di" <sub>1</sub> BiP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	63	51	82
19	Co <sub>9</sub> Fe <sub>1</sub> TeP <sub>12</sub> O <sub>42,5</sub>	60	50	83
20	Co <sub>10</sub> Sb <sub>1</sub> P <sub>12</sub> O <sub>41,5</sub>	58	46	80
21	Co <sub>10</sub> As <sub>1</sub> P <sub>12</sub> O <sub>41,5</sub>	52	43	83
22	Co <sub>10</sub> Gd <sub>2</sub> P <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	49	42	87

Tabla II

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

<u>Ejemplo</u> <u>nº</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Conversión de</u> <u>Met-Et-piridi-</u> <u>na, % en moles</u>	<u>Rendimiento de</u> <u>met-vin-piridi-</u> <u>na, % en moles</u>	<u>Selectividad para</u> <u>Met-vin-piridina,</u> <u>% en moles</u>
23	Co <sub>3</sub> HrFeBrP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	35	23	66
24	Co <sub>9</sub> CeBrP <sub>13</sub> O <sub>45</sub>	32	21	66
25	Ms <sub>9</sub> IrCdBrP <sub>12</sub> O <sub>42</sub>	40	26	65

TABLA III

DEFIDROGENACION OXIDANTE DE DIMETILBENCENO<sup>#</sup> A DIVINIL-BENCENO

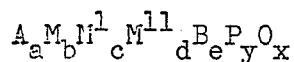
<u>Ejemplo</u> <u>no</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Conversión de</u> <u>dimetilbenceno,</u> <u>% en moles</u>	<u>Rendimiento de etil-</u> <u>vinil y divinil-ben-</u> <u>ceno, % en moles</u>	<u>Selectividad para</u> <u>etil-vinil y divinil-</u> <u>-benceno, % en moles</u>
25	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 120/42	78	40 y 19 respect.	76

<sup>#</sup>Eastman T 1031, Mezcla M, P

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición de catalizador que comprende combinar una solución acuosa de los metales contenidos en el catalizador, en forma de sus sales, con una solución acuosa de un compuesto que contiene fosfato, seleccionado del grupo que conste en ácido fosfórico y dihidrógeno-fosfato de amonio, y secar el precipitado resultante, teniendo dicho catalizador la composición representada por la fórmula empírica:



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<sup>I</sup> es uno o más de los elementos hierro, cromo, uranio, torio, vanadio, titanio, lantano o las demás tierras raras; M<sup>II</sup> es uno o más de los elementos estaño, boro, plomo, germanio, aluminio, wolframio o molibdeno; B es uno o más de los elementos bismuto, telurio, antimonio, arsénico y cadmio; P es fósforo; y donde a a y tienen los valores siguientes: a = 0 a 5; b = 4 a 20; c = 0,1 a 10; d = 0 a 4; e = 0,1 a 12; y = 8 a 16; x = número de oxígenos requeridos para satisfacer los requerimientos de valencia de los demás elementos presentes; y en donde la suma de 2b + 3(c + e) es mayor que nueve y menor que 3y.

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

en la que a está en el intervalo de 0-1; 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.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que M en la composición de catalizador es cobalto, M<sup>1</sup> es lantano y B es bismuto.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que M en la composición de catalizador es cobalto, M<sup>1</sup> es hierro y B es telurio.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que M en la composición de catalizador es magnesio, M<sup>1</sup> es lantano y B es bismuto.

15 6ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DE CATALIZADOR.

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

20 Esta memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN 1978

P.A.

Oscar de Elizaburu  
Por Poderes.

