

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21	NUMERO	10 A3
	21	481.134	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		31-5-79	

**PATENTE DE INTRODUCCION**

Concedido el Registro de acuerdo con el artículo 17.º del Reglamento de la Ley de Patentes de 1984 y en virtud del artículo 17.º de la Ley de Patentes de 1984.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J 35/08; C07B 3/00
64 TITULO DE LA INVENCIÓN  "UN METODO PARA FABRICAR UNA TABLETA DE PRECURSOR DE CATALIZADOR DE LECHO FIJO"	
66 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente de EE.UU.. presentada el 4-4-77, Nº 4.139.497	
71 SOLICITANTE (S) THE DOW CHEMICAL COMPANY (Case No: 18,324-F)	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2030 Abbott Road, Midland, Michigan, Estados Unidos de América.	
72 INVENTOR (ES)	
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 72.018)	

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Los nódulos de catalizador de lecho fijo, no soportado, se usan en muchos procesos químicos. Entre ellos están los procesos de deshidrogenación, hidrogenación y oxidación de compuestos orgánicos. Los procedimientos de deshidrogenación usando tales catalizadores no soportados en lecho fijo incluyen la deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno, de etil tolueno para producir vinil tolueno, y de butano o buteno para producir butadieno.

Los procedimientos de hidrogenación que usan tales catalizadores no soportados en lecho fijo incluyen los procedimientos tales como los de producción de hidrocarburos saturados a partir de olefinas.

Los procedimientos de oxidación que usan tales nódulos de catalizador no soportado, en lecho fijo, incluyen procedimientos tales como los de fabricación de aldehidos y ácidos a partir de hidrocarburos saturados y no saturados, por ej. ácido acrílico a partir de propileno.

Para mayor concisión, la palabra nódulo se usa en adelante aquí como término genérico que incluye las tabletas secadas por pulverización fabricadas por el procedimiento de esta invención, así como otras formas de nódulos hechos por procedimientos tales como extrusión, es decir los materiales extruidos. La tableta se define por ser cualquier nódulo fabricado por el procedimiento de esta invención.

Hasta ahora, las mejoras en el rendimiento catalítico y/o la resistencia al aplastamiento de nódulos de catalizador no soportado para los procedimientos citados anteriormente, se han obtenido en general cambiando la for

mulación de los componentes. Típicamente, tales nódulos de catalizador no soportado se hacen extruyendo una pasta de componentes a través de boquillas cilíndricas, para formar cilindros húmedos que tienen un diámetro de desde alrededor de 1,59 mm a 12,7 mm. A medida que estos cilindros salen de la extrusora, usualmente, o bien se cortan en segmentos de terminados, o se deja que se rompan por su propio peso, formando nódulos cilíndricos (materiales extruídos) que tienen una longitud de desde alrededor de 3,17 a alrededor de 25,4 mm.

Se han descrito métodos distintos de la extrusión para formar nódulos de catalizador no soportado. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. nº 1.680.807 (14 de agosto de 1928) describe la formación de tabletas de catalizador por compresión de una multiplicidad de partículas finas de material catalítico, partículas que no son coherentes de modo natural en estado seco. Es conocido el secado por pulverización de catalizadores de lecho fluido. Véanse las patentes de los EE.UU. nº 2.768.145 (Tongue y otros, 1956) y nº 1.680.807 (Sculitze, 1928). Es conocido el secado por pulverización de materiales de catalizador sobre vehículos o soportes de catalizador. Véase pat. de los EE.UU. nº 2.435.379 (Archibald, 1948).

Sin embargo, el procedimiento de la presente invención comprende la combinación de las operaciones de (1) secar por pulverización una suspensión de constituyentes de la fuente de catalizador formando microesferas, y (2) formar al menos una tableta a partir de estas microesferas sometiénolas a grandes fuerzas de compresión, tales como la formación de tabletas en un conjunto de macho y matriz.

Por alguna razón desconocida, esta combinación de operaciones produce una tableta de catalizador que tiene superiores cualidades de rendimiento catalítico y/o resistencia al aplastamiento.

5                   Ha de advertirse que la frase "una suspensión de constituyentes de la fuente de catalizador" se usa anteriormente en la operación de secado por pulverización contrariamente a "una suspensión de componentes de catalizador". Esto se hace para resaltar que a veces los constituyentes usados para preparar la suspensión para secado por  
10 pulverización no son los mismos componentes que los que se encuentran en la formulación final de las tabletas de catalizador a emplear. Con frecuencia, después de añadir los constituyentes conjuntamente, o en operaciones posteriores  
15 de la fabricación de los nódulos de catalizador, tienen lugar cambios químicos en estos constituyentes. Así pues, frecuentemente aparecen en la formulación del nódulo de catalizador final constituyentes diferentes distintos de aquellos con que se empezó. Naturalmente, también hay formulaciones de suspensión de catalizador que no se cambian. Es  
20 ta invención es aplicable a ambas. Por ello, como se usa más adelante, la frase "constituyentes de la fuente de catalizador" significa, no sólo los constituyentes que aparecen en una forma en la suspensión y en otra forma en la tableta de catalizador acabada, sino también a los constituyentes que aparecen en la misma forma tanto en la suspensión  
25 como en la tableta acabada. Por ejemplo, el  $K_2CO_3$  es una fuente de  $K_2O$  si el  $K_2CO_3$  se convierte en  $K_2O$ . Asimismo, el propio  $K_2O$  es fuente de  $K_2O$  según esta definición.

---

RESUMEN DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un nuevo método de preparar una tableta de catalizador no soportado para lecho fijo, que tiene o mejores cualidades de rendimiento catalítico, o mejor resistencia al aplastamiento, o ambas cosas. La tableta hecha por este nuevo procedimiento es útil en los procedimientos químicos orgánicos que implican el uso de tabletas de catalizador no soportado en lecho fijo. Tales procedimientos químicos orgánicos incluyen los procedimientos de deshidrogenación, hidrogenación y oxidación.

El método para fabricar tal tableta de catalizador no soportado de lecho fijo comprende:

a. formar microesferas secando por pulverización una suspensión que contiene constituyentes de la fuente de catalizador, y

b. formar la tableta comprimiendo una cantidad seleccionada de las microesferas a una presión de compresión de al menos  $210 \text{ kg/cm}^2$ .

En muchas aplicaciones, las tabletas de catalizador tienen que tratarse después para que sean útiles. Por ejemplo, las tabletas de catalizador de deshidrogenación tienen que ser calcinadas frecuentemente, mientras que las tabletas de catalizador de oxidación tienen que calentarse frecuentemente en presencia de hidrógeno o una fuente de hidrógeno.

El método de fabricación de estas tabletas ha encontrado aplicación en la preparación de tabletas de catalizador de deshidrogenación no soportado, de lecho fijo, para uso en los procedimientos conocidos de deshidrogenación de compuestos alcohol aromáticos, por ej. los compuestos aro-

máticos que tienen grupos alcoholo que contienen de dos a ocho átomos de carbono, y particularmente la deshidrogenación de etilbenceno a estireno. Este procedimiento comprende hacer pasar, a una temperatura elevada, etilbenceno mezclado con vapor de agua, sobre tabletas de catalizador, con 5 teniendo dichas tabletas de catalizador al menos óxidos de hierro, potasio y cromo.

Se entenderá que esta invención se refiere además a las tabletas de catalizador fabricadas por el procedimiento anterior. 10

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Para ilustrar específicamente el procedimiento por el que se preparan estas nuevas tabletas de catalizador, así como la mejora inesperada en el rendimiento catalítico y la resistencia al aplastamiento de las tabletas hechas por este procedimiento, la discusión y los ejemplos que se dan más adelante serán en términos de un procedimiento de formar tabletas de catalizador, y de las tabletas hechas por este procedimiento, que se usan en la deshidrogenación de etilbenceno para producir monómero de estireno. 15 20

Típicamente, el monómero de estireno se fabrica en un reactor de deshidrogenación haciendo pasar etilbenceno y vapor de agua a una temperatura elevada a través de un lecho nódulos de catalizador. Estos nódulos se componen de óxidos de hierro, potasio y cromo. 25

Hasta ahora, estos nódulos se han formado usualmente por un procedimiento que comprende:

a. formar una pasta compuesta de agua, lubricante, aglutinantes y constituyentes de la fuente de cata

lizador de los óxidos de hierro, potasio y cromo,

b. extruir la pasta en forma de nódulos cilíndricos que tienen un diámetro de desde alrededor de 3,17 mm a alrededor de 4,76 mm y una longitud de desde alrededor de 3,17 mm a alrededor de 19,0 mm, y

c. calcinar los nódulos a una temperatura de desde alrededor de 500°C a alrededor de 1200°C.

La producción de tabletas de catalizador usando el método de esta invención puede efectuarse:

A. formando una suspensión que pueda secarse por pulverización, compuesta de agua y constituyentes de fuente de catalizador de óxidos de hierro, potasio y cromo,

B. secando la suspensión por pulverización para formar microesferas,

C. formando una tableta de catalizador a partir de una cantidad seleccionada de las microesferas secadas por pulverización, comprimiendo las microesferas, y

D. calcinando la tableta a una temperatura de al menos 500°C.

Estas operaciones se tratarán con más detalle en la discusión que sigue.

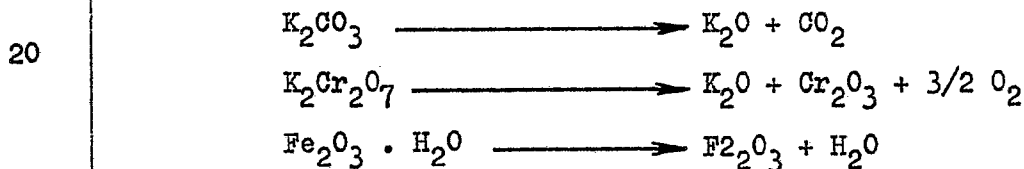
#### A. FORMACION DE LA SUSPENSION

Para formar una suspensión adecuada para secado por pulverización puede usarse cualquier método que ponga a los componentes de formación del catalizador en una disolución acuosa, suspensión acuosa, o ambas.

La cantidad de agua presente en la suspensión no es una limitación crítica. Más bien, esta cantidad depende de la capacidad operativa del secador por pulverización par

5 ticular usado. Una suspensión que contiene de alrededor de 20% en peso a alrededor de 70% en peso de agua se ha encontrado satisfactoria para casi todos los secadores por pulverización. Un intervalo de alrededor de 40% en peso a alrededor de 60% en peso de agua es preferible para la mayoría de los secadores de pulverización de tipo disco.

10 Los óxidos de hierro, cromo y potasio que se encuentran que son necesarios en la tableta de catalizador final pueden aportarse, y así ocurre con frecuencia, en otras formas químicas en la suspensión. Sin embargo, estas otras formas químicas tienen que ser convertibles en los óxidos durante el resto del procedimiento de fabricación de las tabletas. La operación de calcinación es usualmente la operación en la que estas otras formas de hierro, potasio y cromo se convierten en óxidos,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  y  $K_2O$ . Por ejemplos, las ecuaciones siguientes ilustran otras formas químicas a partir de las cuales pueden derivarse estos óxidos durante la operación de calcinación.



25 No importa en qué forma se encuentran los elementos hierro, potasio, cromo y oxígeno en la operación de preparación de la suspensión, siempre que puedan transformarse en los óxidos en la tableta de catalizador acabada.

En la preparación de nódulos por el antiguo método de extrusión (es decir la preparación de materiales extruídos), es sabido que los constituyentes de la suspensión insolubles en agua tienen que triturarse o transfor-

marse de otro modo en partículas en polvo. Usualmente, este polvo está disponible en el comercio. Los mismos ingredientes en polvo insolubles en agua usados en el procedimiento de producción de materiales extruídos se usan en el procedimiento de esta invención. Para los ensayos comparativos que se dan más adelante, para cada diámetro de núcleo de cada formulación, los ingredientes usados eran de la misma fuente. Esto se hizo de modo que no hubiera variación en los resultados de los ensayos a causa de variaciones en los materiales de fuente.

#### B. SECADO POR PULVERIZACION

El secado por pulverización es un procedimiento conocido desde hace largo tiempo como procedimiento para producir partículas esféricas discontinuas muy pequeñas a partir de un material de alimentación en suspensión; es decir, el secado por pulverización produce microesferas que usualmente tienen un diámetro no mayor de alrededor de 500 a 1000 micras para la mayoría de las formulaciones de la mayoría de los secadores por pulverización. Para ver una descripción general de secadores por pulverización y su funcionamiento, véase el Perry's Chemical Engineers' Handbook, editor John A. Perry, tercera edición, Mc Graw-Hill Book Co., Inc, Nueva York, Toronto, y Londres, pags. 838-848 (1950), que se incorpora aquí como referencia.

Los secadores por pulverización se clasifican en tres clases generales: disco centrífugo, boquillas de presión, y boquillas de dos flúidos. Cualquiera de ellos es adecuado para uso en el procedimiento de esta invención, pero el tipo de disco se prefiere para operaciones comercia-

les a gran escala.

5 NI el contenido de humedad ni la distribución de  
tamaños de partículas de las microesferas hechas por la ope  
ración de secado por pulverización de esta invención son li  
mitaciones críticas. Naturalmente, hay limitaciones prácti  
cas que el secador por pulverización particular que se usa  
impone en estos dos parámetros, y naturalmente los diáme-  
tros de las microesferas no han de ser del mismo orden de  
magnitud que las tabletas de catalizador no soportado aca-  
10 badas que se desea producir.

Lograr que el diámetro de las microesferas seca-  
das por pulverización sea parecido al tamaño de las table-  
tas acabadas no supone generalmente ningún problema. Esto  
se debe a que el diámetro o el tamaño de la menor tableta  
15 considerada en esta invención es del orden de alrededor de  
1,59 mm, mientras que las mayores microesferas producidas  
usualmente por los secadores por pulverización comerciales  
son del orden de sólo alrededor de 500-1000 micras. La mi-  
croesfera de este tamaño está dentro de los límites prácti-  
20 cables para fabricar las tabletas consideradas por esta in-  
vención. En lo que se refiere al diámetro de las microesfe-  
ras, se encontró que se conseguía mejor rendimiento catalí-  
tico de las tabletas de catalizador cuando el diámetro de  
alrededor del 80% de las microesferas era mayor de alrede-  
25 dor de 20 micras. Es preferible tener una distribución de  
tamaños de partículas de las microesferas secadas por pul-  
verización tal que alrededor del 80% de las microesferas  
tengan diámetros comprendidos en un intervalo de desde al-  
rededor de 20 micras a alrededor de 200 micras, y más pre-  
feriblemente si este intervalo es desde alrededor de 20 mi

cras a alrededor de 100 micras. Las microesferas menores ha  
cían que el equipo usado en la operación de formación de ta  
bletas tuviera aglutinaciones y mostrara un extremado des-  
gaste. Los tamaños mayores no causaban problemas percepti-  
bles.

No se encontró que las variaciones del contenido  
de humedad de las microesferas secadas por pulverización,  
como se ha dicho anteriormente, fuera crítico en lo concer  
niente al rendimiento catalítico de las tabletas acabadas.  
El contenido de humedad de las microesferas tenía un efecto  
superior en el funcionamiento del secador por pulverización  
particular y el equipo auxiliar usado. Un contenido de hume  
dad de desde alrededor de cero por ciento en peso hasta al-  
rededor de 5,0% en peso produjo tabletas catalíticas que eran  
satisfactorias en cuanto a rendimiento catalítico y resisten  
cia al aplastamiento, así como para el funcionamiento del  
equipo. Los contenidos de humedad elevados causaban deficien  
tes propiedades de flujo.

#### C. COMPRESION EN TABLETAS

Después de secar la suspensión por pulverización  
a microesferas, la operación siguiente en el procedimiento  
de esta invención es formar tabletas relativamente grandes  
a partir de estas microesferas, sometiendo cantidades pre-  
determinadas de estas microesferas a una presión de compre  
sión. Esta presión de compresión no es crítica, pero ha de  
ser lo bastante grande para producir tabletas con suficien  
te resistencia al aplastamiento para resistir las cargas fí  
sicas y la atrición a las que finalmente se someterán. Usual  
mente, tales presiones de compresión se consiguen del me-  
jor modo en equipo de macho y matriz.

Por regla general, cuanto mayor es la presión de formación de tabletas usada, mayor será la resistencia al aplastamiento de las tabletas. Se hicieron tabletas con resistencia adecuada usando una presión de compresión para formar las tabletas de sólo alrededor de  $210 \text{ kg/cm}^2$ . En general, sin embargo, se prefiere usar una presión de compresión de más de alrededor de  $1.050 \text{ kg/cm}^2$ , e incluso es más preferido usar una presión de compresión de al menos alrededor de  $1.540 \text{ kg/cm}^2$ . Se prefiere aún más usar una presión de compresión de desde alrededor de  $1.540 \text{ kg/cm}^2$  a alrededor de  $3.150 \text{ kg/cm}^2$ , y lo más preferible es usar una presión de compresión de desde alrededor de  $1.960 \text{ kg/cm}^2$  a  $2.660 \text{ kg/cm}^2$ . Las presiones superiores de estos dos últimos intervalos de presión se escogen como compromiso entre unas resistencias aceptables de la tableta al aplastamiento y rendimiento catalítico, y los límites practicables de presión del equipo usado. Sin embargo, no se encontró ningún límite superior para la presión de compresión. Se usaron presiones de compresión mayores de alrededor de  $9.100 \text{ kg/cm}^2$  en un ensayo de laboratorio que produjo tabletas muy buenas, pero no se dispuso de equipo comercial conocido para la fabricación en gran escala de tabletas hechas con esta elevada presión.

El sometimiento de este material secado por pulverización a grandes presiones de compresión (mayores de alrededor de  $210$  a  $1.050 \text{ kg/cm}^2$ ) se denomina también aquí "formación de tabletas". Los nódulos formados por tal formación de tabletas se denominan también en la memoria "tabletas" para distinguirlos de los nódulos formados por extrusión, que también se llaman aquí materiales extruídos.

Se advertirá que "nódulos" puede usarse, y se usa aquí, para indicar las tabletas hechas por el procedimiento de esta invención, así como los materiales extruídos hechos por el procedimiento de extrusión conocido. Es evidente, sin embargo, por el contexto en el que se usa la palabra "nódulos", si se refiere a tabletas, materiales extruídos, o a ambos.

En la operación de formación de tabletas del procedimiento, los moldes o las matrices se eligen con formas tales que las tabletas formadas tengan el tamaño y la forma deseados.

La forma más preferida para los nódulos de catalizador no soportados de lecho fijo producidos por cualquier método es la esférica. Sin embargo, no se conseguían fácilmente matrices adecuadas para producir tales formas esféricas cuando la invención se pasó a la práctica. Por ello, no se muestra ningún ejemplo de fabricación de tabletas de catalizador autosoportante de lecho fijo. Esta forma, sin embargo, está sin duda comprendida en el objeto de esta invención, así como otros nódulos de forma no cilíndrica, tales como elipsoides, cubos, formas estrelladas, formas frustocónicas, cilindros huecos, y similares.

Las tabletas de forma generalmente cilíndrica son más fáciles de preparar. Son preferibles los cilindros con extremos convexos. No hay límite alguno de tamaño crítico para estas tabletas. El rendimiento catalítico tiende a caer a medida que el diámetro de las tabletas varía desde alrededor de 4,76 mm en los reactores de estireno ensayados. El diámetro de estas tabletas cilíndricas puede ser desde alrededor de 1,59 mm a alrededor de 25,4 mm. Preferiblemen-

te, el diámetro es desde alrededor de 3,17 mm a alrededor de 12,7 mm., siendo un diámetro preferido el de alrededor de 3,17 mm a 6,35 mm. El diámetro más preferido es de 4,76 mm. La longitud de los cilindros puede ser desde alrededor de 1,59 mm hasta alrededor de 25,4 mm. Se ha encontrado, sin embargo, que hay menos erosión y rotura mecánica de las tabletas si éstas se fabrican de modo que su longitud sea aproximadamente igual que su diámetro. Esta última forma se parece a la forma más preferida de la tableta, el esferoide.

#### D. CALCINACION

Después de la compresión de las microesferas para formar tabletas, usualmente éstas se calcinan. Típicamente, la calcinación se efectúa a una temperatura de desde alrededor de 500°C a alrededor de 1200°C., durante un tiempo de desde alrededor de una o dos a alrededor de 20 horas. La calcinación puede efectuarse en una cámara de calcinación especial o en el propio reactor. Esta operación de calcinación de las tabletas formadas por el método de esta invención se efectúa de virtualmente el mismo modo que el usado hasta ahora para la calcinación de materiales extruidos. Esto es muy conocido para los expertos en la técnica de fabricación de materiales extruidos para uso en la deshidrogenación de etilbenceno para producir estireno.

#### EJEMPLOS DE FABRICACION DE TABLETAS SECADAS POR PULVERIZACION POR EL METODO DE ESTA INVENCION

Se hizo una suspensión como sigue: a 5362 l. de agua se les añadieron los siguientes constituyentes sólidos solubles en agua en las cantidades que se indican:

2542 kg de  $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ , 381 kg de  $K_2Cr_2O_7$  y 381 kg de  $V_2O_5$

A esta disolución se le añadieron los siguientes componentes sólidos insolubles en agua, en forma de polvo y en las cantidades que se dan, y en la distribución de tamaños de partículas dada: 6616 kg de partículas en polvo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de un tamaño comprendido entre alrededor de 3 micras y alrededor de 49 micras; 2671 kg de partículas en polvo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de un tamaño comprendido entre alrededor de 2 micras y alrededor de 52 micras; 394,5 kg de cemento Portland de tamaño comprendido entre alrededor de 2 micras y 55 micras; 1942 kg. de partículas en polvo de METHOCCEL (marca de fábrica registrada de una clase particular de metil celulosa de The Dow Chemical Company), de un tamaño comprendido entre alrededor de 3 micras y alrededor de 250 micras; y 1882 kg de partículas de grafito en polvo de un tamaño comprendido entre alrededor de 1 micra y alrededor de 13 micras.

Se añadió más agua a la suspensión anterior, de modo que hubiera una proporción de sólidos a agua de 0,94:1 en la suspensión resultante.

Esta suspensión se introdujo después como alimentación en la bomba de entrada de alimentación de un secador de pulverización de tipo disco giratorio centrífugo a una temperatura de 30°C. El secador por pulverización se denomina Standard AAA Spray Machine según su fabricante, Bowen Engineering, Inc., cuyo principal centro de fabricación está en Sommerville, Nueva Jersey. El modelo usado tenía las siguientes características. Tenía una rueda de disco atomizadora con un diámetro de 127 mm. Esta rueda de disco estaba situada cerca de la parte superior de la cámara de secado del secador por pulverización. Esta cámara de

secado tenía forma cónica, y estaba soportada en posición vertical, con la parte mayor encima de la parte menor. Su diámetro mayor era de 2,1 m. y su altura era de 3,6 m. El flujo del aire de secado era concurrente con la caída, hacia abajo, de las partículas de microesferas.

La velocidad de alimentación al disco atomizador era de 2,93 litros/minuto. El disco se hizo girar a una velocidad de 21.600 RPM. La temperatura de entrada del aire de secado era de 260°C, mientras que su temperatura de salida era de 149°C.

Las microesferas secas se extrajeron de la cámara de secado por pulverización del secador por pulverización y se introdujeron en el colector de filtro de bolsa. Se observó que las microesferas eran tanto del tipo de superficie rota como de superficie lisa. Tenían una distribución de tamaños de partículas de desde 5 micras a alrededor de 27 micras de diámetro con una humedad de menos de 1% en peso.

Las microesferas se introdujeron después de una máquina de formación de tabletas. Esta máquina se denomina Model # 900-565-1 Stokes Ultra Press según su fabricante, la Stokes Division de la Pannwalt Corp. de Warminster, Pennsylvania. En la máquina de formación de tabletas, la microesferas se introdujeron en matrices de 5,1 mm de diámetro interior, y se comprimieron con machos a una presión de 2548 kg/cm<sup>2</sup>.

Las tabletas producidas por la máquina de formación de tabletas eran de forma cilíndrica. Tenían un diámetro de 5,33 mm y una longitud de 4,57 mm a 7,36 mm. Tenían una resistencia media al aplastamiento de 13,2 kg, medida

por medio de un instrumento Pfizer de ensayo de dureza.

Las tabletas se calcinaron después en un horno a temperaturas comprendidas entre 683°C y 732°C, con una temperatura media de 703°C, durante un tiempo de alrededor de 1 a 1,5 horas. Después de la calcinación, se observó que las tabletas tenían una resistencia media relativa al aplastamiento de 12,2 kg. medida en el mismo instrumento Pfizer usado anteriormente para medir las tabletas no calcinadas.

Después se analizaron las tabletas calcinadas y se encontró que contenían 70,2% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4,6% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , 10,6% en peso de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 2,8% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 4,0% en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 3,3% en peso de cemento y 4,3% en peso de carbono.

#### EJEMPLOS COMPARATIVOS

Se hicieron dieciocho ensayos experimentales, de modo que pudieran hacerse nueve pares de comparaciones entre el rendimiento catalítico y la resistencia al aplastamiento de las tabletas de catalizador hechas por el procedimiento de la presente invención, y el rendimiento catalítico y la resistencia al aplastamiento de materiales extru-  
dos de catalizador hechos por extrusión convencional.

En cada par de experimentos comparativos hechos, los nódulos de catalizador (tabletas y materiales extru-  
dos) se hicieron a partir de la misma formulación y tenían el mismo diámetro. Se usaron tres formulaciones diferentes. Para cada formulación se usaron tres diámetros diferentes de los nódulos de catalizador. Para cada diámetro se usaron dos métodos diferentes de preparación de los nódulos. Las comparaciones se hicieron entre los pares de experimentos de la Tabla II cuyos nódulos de catalizador se hicieron a

partir de la misma formulación y que tenían el mismo diámetro.

5 En todos estos experimentos comparativos, el hidrocarburo deshidrogenado era etilbenceno (EB) y el producto específico perseguido era monómero de estireno. Los datos se reúnen en la Tabla II.

10 Las tres formulaciones diferentes usadas son catalizadores de deshidrogenación útiles, muy conocidos. Los constituyentes particulares de estas formulaciones y sus proporciones en peso (excluyendo agua libre) se dan en la Tabla I. Estas formulaciones específicas se denominan F-1, F-2 y F-3.

15

20

25

30  
18069

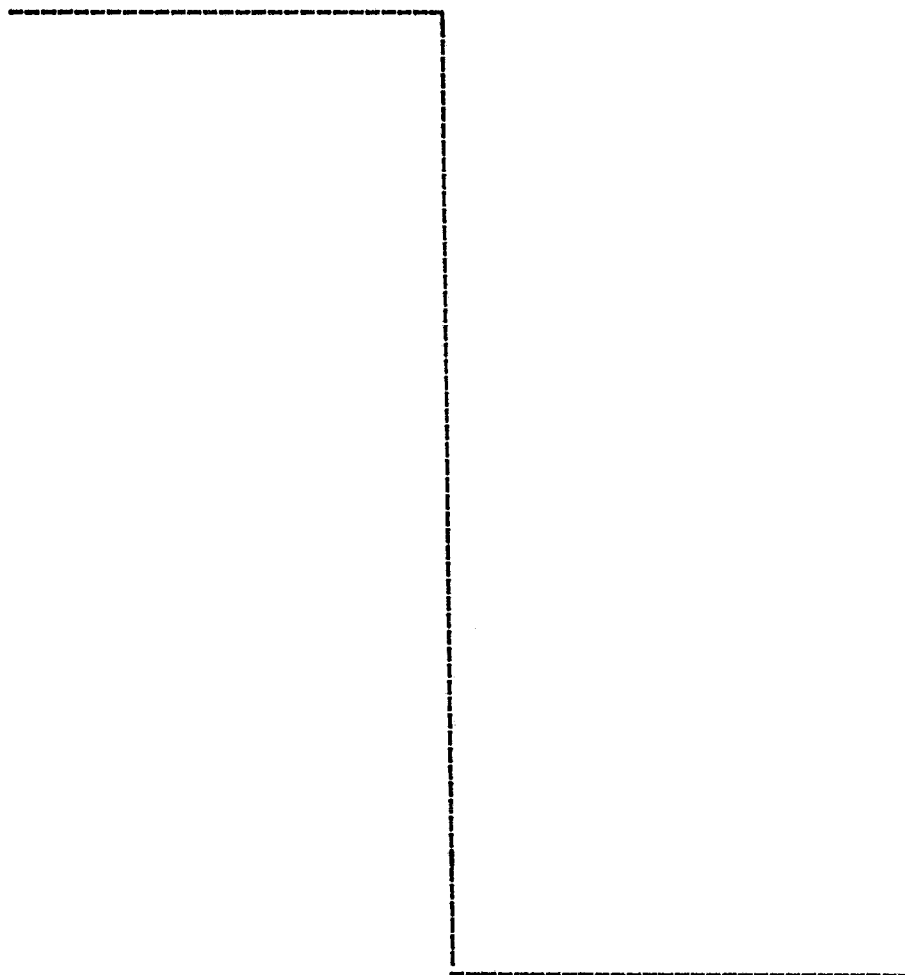


TABLA I

Catalizador	Formulaciones en suspensión (% en peso)							METHOCEL #	Grafito
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·3/2 H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cemento		
F-1	79,7	---	18,0	---	2,3	---	---	---	
F-2	50,6	12,6	17,9	2,7	---	2,7	3,0	8,9	
F-3	9,6	64,4	20,5	2,2	---	---	3,3	---	

\* METHOCEL es una marca de fábrica registrada de una clase particular de metilcelulosa de The Dow Chemical Company.

Los tres diámetros diferentes de nódulo elegidos para ensayar cada formulación eran 3,17 mm, 4,76 mm, y 12,7 mm. Anteriormente, los diámetros de los nódulos de catalizador convencionales estaban comprendidos entre alrededor de 3,17 mm y alrededor de 6,35 mm. Es sabido que los nódulos de menor diámetro son normalmente más activos y tienen mayor resistencia al aplastamiento que los grandes. Los nódulos de diámetros mayores tienen la ventaja de producir menos pérdida de carga en el reactor. Una menor pérdida de carga en el interior de un reactor de monómero de estireno permite que la presión absoluta dentro del reactor sea menor que en caso contrario. Y una presión absoluta menor en un reactor produce una mayor conversión del etilbenceno a estireno. Así pues, anteriormente se ha empleado un compromiso entre el uso de un menor nódulo de catalizador, que tiene mayor actividad catalítica, y el uso de un mayor nódulo de catalizador, que permite una menor presión de trabajo.

Con la presente invención ha de alcanzarse aún tal compromiso, pero con el descubrimiento de esta invención pueden usarse mayores nódulos de catalizador, sin enfrentarse a una pérdida tan grande de actividad catalítica y resistencia al aplastamiento como la encontrada anteriormente al usar nódulos hechos convencionalmente, tales como materiales extruídos.

En los ejemplos comparativos que siguen, la resistencia al aplastamiento se determinó en un valor medio de 20 nódulos (tabletas y materiales extruídos) de cada uno de los dieciocho lotes hechos, usando un instrumento de ensayo de dureza Pfizer. Este instrumento da una lectura pro

porcional a la fuerza total, en unidades de kilogramos fuerza, lo que hace que estos nódulos se desmembruen.

Los dos métodos diferentes de preparación de catalizador usados para cada diámetro de cada formulación fueron (1) el método convencional de extruir una pasta en materiales extruídos en nódulos y calcinar después los materiales extruídos, y (2) secar por pulverización una suspensión que contiene los constituyentes del catalizador, comprimir suficientemente las microesferas en una máquina de formación de tabletas, para formar tabletas de los mismos diámetros e iguales formulaciones que los materiales extruídos, y después calcinar las tabletas. Después de la tabla II se da una descripción detallada de esos dos métodos para preparar los materiales extruídos y las tabletas de catalizador.

Los materiales extruídos y los nódulos en forma de tabletas preparados para cada diámetro de cada formulación se ensayaron para determinar su rendimiento en mini-reactores. El reactor usado, tanto para los materiales extruídos como para las tabletas secadas por pulverización de 3,17 mm y de 4,76 mm, era parte de una tubería de acero 316 de 89 cm de longitud y 2,54 cm de diámetro. El reactor usado para los materiales extruídos y las tabletas secadas por pulverización de 12,7 mm de diámetro requería una tubería de 3,81 cm de diámetro. Por lo demás, los mini-reactores eran iguales.

Las tuberías de ambas clases de mini-reactores se colocaron verticalmente. Ambos reactores se equiparon con un calentador de resistencia perlada y medios de control del calentador para controlar la temperatura en sus

zonas de reacción. Ambos reactores estaban bien aislados. En todos los experimentos de comparación, tanto el reactor de 2,54 cm como de 3,81 cm de diámetro, los nódulos de catalizador, tanto materiales extruídos como tabletas secadas por pulverización, se instalaron en los mini-reactores formando un lecho de catalizador de 17,8 cm de altura. Por debajo del lecho de catalizador, pero aún en la tubería, se instalaron 28 cm de separadores para soportar los nódulos de catalizador. Por encima del lecho de catalizador, pero aún en la tubería, una sección de 43,2 cm de la tubería se usó como zona de precalentamiento y de mezcla. Esta zona contenía sillas Berl de porcelana, un tipo conocido de relleno de columnas usado en columnas de destilación.

La sección del precalentador tenía también un calentador de resistencia perlada enrollado alrededor del mismo, tal como el calentador de la sección de reacción de la tubería descrito antes.

En este precalentador se introdujeron etilbenceno (EB) de 99% de pureza y agua. A medida que el EB y el agua atravesaban la etapa de precalentamiento, se calentaron a una temperatura que se acercaba a la temperatura de reacción. Esta temperatura es superior a la fase de formación de vapor del EB y el agua. Las sillas Berl y la acción de ebullición del EB y el agua hicieron que el EB y el agua se transformaran en un vapor mixto bien mezclado. En este estado de vapor la mezcla entró en la zona del reactor de la tubería, en la que estaban situados los nódulos de catalizador (materiales extruídos o tabletas).

La velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) (definida como el flujo volumétrico de fluido por hora di

vidido por el volumen de catalizador presente) de la mezcla de EB vapor de agua se mantuvo en 1,0 vol/vol/hora. La proporción en peso del vapor de agua usado al EB usado se mantuvo en 2,0:1.

5                    Para cada lote de nódulos ensayados, la temperatura de trabajo del reactor se mantuvo constante para cada uno de los experimentos de una formulación particular, es decir todos los experimentos con la formulación F-1 se hicieron a 575°C, los experimentos con F-2 a 610°C, y los  
10                    experimentos con F-3 a 600°C.

                    El rendimiento catalítico medido, es decir la conversión de etilbenceno en estireno, de estos experimentos, se muestran en la Tabla II.

15

20

25

5

10

15

20

25

30  
18069

TABLA II

Experimentos comparativos hechos a temperaturas para cada formulación

Experi- mento Nº.	Formu- lación (1)	Diámetro del nódulo 10 mm.	Tipo de nódulo	Resistencia media al aplastamien- to, Kg.	Temperatu- ra de tra- bajo, °C	% de conversión de EB en esti- reno
1	F-1	3,17	EX <sup>(2)</sup>	8,6	575	38,86
2	F-1	3,17	SDF <sup>(3)</sup>	16,8	575	48,82
3	F-1	4,76	EX	5,9	575	40,30
4	F-1	4,76	SDF	15,9	575	41,14
5	F-1	12,7	EX	16,8	575	9,13
6	F-1	12,7	SDF	16,8	575	17,24
7	F-2	3,17	EX	9,1	610	57,49
8	F-2	3,17	SDF	9,1	610	61,24
9	F-2	4,76	EX	7,3	610	50,39
10	F-2	4,76	SDF	13,6	610	57,49

TABLA II (continuación)

Experi- mento nº.	Experimentos comparativos hechos a temperaturas para cada formulación					
	Formu- lación (1)	Diámetro del nódu- lo mm.	Tipo de nódu- lo	Resistencia media al aplastamien- to, Kg.	Temperatu- ra de traba- jo, °C	% de conversión de EB en esti- reno
11	F-2	12,7	EX	16,3	610	29,32
12	F-2	12,7	SDT	16,3	610	35,64
13	F-3	3,17	EX	9,5	600	55,38
14	F-3	3,17	SDT	9,5	600	58,40
15	F-3	4,76	EX	2,7	600	50,89
16	F-3	4,76	SDT	7,3	600	56,44
17	F-3	12,7	EX	6,8	600	33,13
18	F-3	12,7	SDT	6,8	600	38,24

(1)

Véase Tabla I para detalles de formulación de F-1, F-2 y F-3

(2)

EX significa material extruído; es decir nódulos hechos por métodos convencionales de extrusión de catalizador

(3)

SDT representa tableta secada por pulverización; es decir tabletas hechas por el método de esta invención.

De la tabla II puede decurirse que el rendimiento catalítico y la resistencia al aplastamiento de las tabletas secadas por pulverización preparadas por el método de esta invención eran iguales o mejores que los de materiales extruídos hechos convencionalmente para una formulación y un diámetro dados. Específicamente, en la tabla II puede verse que en todos los casos la tableta hecha por el método de esta invención convertía más etilbenceno en monómero de estireno que los materiales extruídos preparados convencionalmente a partir de la misma formulación y que tenían el mismo diámetro. Puede verse que la resistencia al aplastamiento de la tableta secada por pulverización hecha por el procedimiento de esta invención es tan buena o mejor que los materiales extruídos hechos convencionalmente.

PREPARACION DE LAS TABLETAS Y LOS MATERIALES EXTRUIDOS PARA LOS EXPERIMENTOS COMPARATIVOS MOSTRADOS EN LA TABLA II.

Nódulos de materiales extruídos.

Los nódulos extruídos de las formulaciones usadas se hicieron por el método de extrusión convencional. Este método es como sigue.

Primero, los componentes solubles que van a formar los materiales extruídos para cada lote particular se disolvieron en agua. Los componentes insolubles estaban en forma de polvo y se mezclaron a fondo.

Los constituyentes solubles de las formulaciones de la Tabla I eran  $K_2CO_3 \cdot 3/2H_2O$ ,  $K_2Cr_2O_7$  y  $V_2O_5$ .

Las pequeñas partículas de constituyentes insolubles en agua de la formulación que se estaba usando se

añadieron después a la disolución de constituyentes solubles de esa formulación y se mezclaron bien, para formar una suspensión que tenía alrededor de 75% en peso de material sólido. Este tanto por ciento de material sólido se calcula considerando como sólido tanto el material soluble como el insoluble.

A continuación, las suspensiones resultantes mixtas se secaron en una estufa a alrededor de 110°C, hasta que el contenido de agua libre de cada mezcla se disminuyó a alrededor de 10 a 12% en peso, de modo que se formaba una pasta.

La pasta de cada formulación y cada uno de los tres diámetros usados, 3,17 mm, 4,76 mm y 12,7 mm, se extruyó después usando un molino de nódulos usado comúnmente para tales fines, fabricado por The California Pellet Mill Company, de San Francisco, California.

Los materiales extruídos formados por este molino de nódulos tenían una longitud comprendida entre alrededor de 3,17 mm y alrededor de 12,7 mm para cada uno de los tres diámetros de nódulos extruídos producidos, tendiendo los nódulos de mayor diámetro a tener las mayores longitudes. Estos fragmentos se formaron a medida que al material extruído continuo de pasta que salía de la boquilla de nodulización se cortaba con una cuchilla.

Los nódulos extruídos se calcinaron después a una temperatura de alrededor de 700-900°C durante 3 horas.

Preparación de tabletas secadas por pulverización para experimentos comparativos.

Los diferentes lotes de tabletas secadas por pul

5 verización hechas para los experimentos comparativos de la  
Tabla II se hicieron poniendo primero los constituyentes de  
la formulación particular en suspensión en agua del mismo  
modo que la mezcla usada para formar la pasta para los nú-  
10 dulos extruídos convencionales anteriores. Así pues, los  
constituyentes solubles en agua se añadieron a agua, y es-  
ta disolución se mezcló bien con los componentes insolubles  
obtenidos de la misma fuente a partir de la cual se obtu-  
vieron los constituyentes insolubles. La suspensión conte-  
15 nía alrededor de 35% en peso de material sólido. El tanto  
por ciento en peso de material sólido de la suspensión se  
calculó incluyendo los constituyentes solubles en agua, así  
como los constituyentes insolubles en agua.

15 La suspensión se introdujo en un secador por pul-  
verización de tipo disco de laboratorio, fabricado por  
Anhydro, Inc., de North Attleboro, Massachussetts. En este  
secador por pulverización, la suspensión se condujo desde  
un depósito a la parte superior del atomizador, donde se  
hizo descender a través de un tubo de alimentación a una  
20 rueda atomizadora. La suspensión entraba en el interior de  
la rueda, y gracias a la elevada velocidad de giro de la  
misma (40.000 rpm) era arrojada al exterior a una gran ve-  
locidad en forma de gotitas. Estas gotitas produjeron una  
niebla muy fina y uniforme. Esta niebla entraba en la cáma-  
25 ra de secado del atomizador desde la periferia de la rueda  
atomizadora. La rueda atomizadora tenía un diámetro de 63  
milímetros. El aire de secado en la entrada de la cámara  
de secado se mantuvo a 210°C. La temperatura en el filtro  
de ciclón se mantuvo en 90°C. La velocidad de alimentación  
al atomizador se mantuvo en aproximadamente 1000 gramos/ho-

ra. Las microesferas secadas por pulverización producidas en todos los experimentos comparativos usando tabletas secadas por pulverización contenían alrededor de 2% de humedad. Sus diámetros estaban comprendidos entre alrededor de diez micras y alrededor de cincuenta micras, teniendo la mayoría de las microesferas un diámetro próximo a treinta micras. Con un microscopio electrónico se observó que algunas de estas microesferas eran del tipo de esfera rota hueca.

Las microesferas se introdujeron después en una Prensa de nódulos Parr de funcionamiento manual, fabricada por Parr Instrument Co., de Moline, Illinois. En esta prensa se usaron matrices que tenían el mismo diámetro interior que los diámetros deseados para las tabletas a formar, es decir 3,17 mm, 4,76 mm y 12,7 mm. Las matrices usadas se llenaron con las microesferas secadas por pulverización. Se usaron en las matrices suficientes cantidades de microesferas para que la longitud de las tabletas formadas fuera sustancialmente la misma que su diámetro. Las tabletas eran de forma cilíndrica, con extremos ligeramente redondeados.

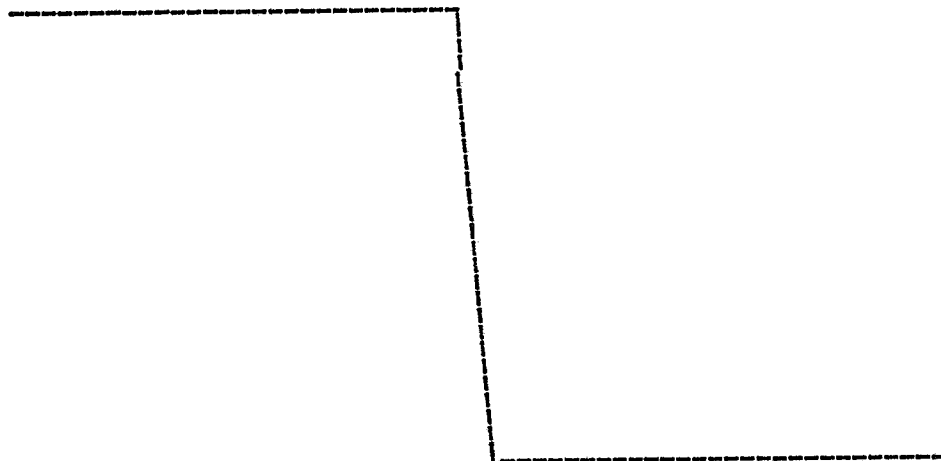
Se determinó que el operario de esta prensa, o máquina de formación de tabletas, estaba ejerciendo una fuerza bastante constante sobre las microesferas de la matriz a través del punto de aplicación del macho, para los tres diámetros de las tres formulaciones transformadas en tabletas secadas por pulverización para estos ejemplos comparativos. Esta fuerza era desde alrededor de 320 kg a alrededor de 749 kg. Para las tabletas de 3,17 mm de diámetro, esta fuerza se transforma en una presión de compresión

sión de desde alrededor de 4112 kg/cm<sup>2</sup> a alrededor de 9625 kg/cm<sup>2</sup>. Para las tabletas de 4,76 mm de diámetro, esta fuerza se transforma en una presión de compresión de desde alrededor de 1785 kg/cm<sup>2</sup> a alrededor de 4186 kg/cm<sup>2</sup>. Para las tabletas de 12,7 mm de diámetro, tal fuerza se transforma en una presión de compresión de desde alrededor de 252 kg/cm<sup>2</sup> a alrededor de 589,5 kg/cm<sup>2</sup>.

Después de ejercer esta presión sobre las microesferas, formaron una tableta sólida que tenía las dimensiones y la forma de las matrices cilíndricas usadas.

Después de la transformación en tabletas de las microesferas secadas por pulverización, las tabletas formadas se calcinaron del mismo modo que los anteriores materiales extruídos hechos convencionalmente; es decir estas tabletas secadas por pulverización se calentaron a una temperatura de alrededor de 700º a alrededor de 900ºC durante unas 3 horas.

La resistencia al aplastamiento de estas tabletas secadas por pulverización usadas en la Tabla II se midieron después de la calcinación de las tabletas secadas por pulverización.



pg

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ AÑOS, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método para fabricar una tableta de precursor de catalizador de lecho fijo que es capaz de ser una tableta útil y mejorada de catalizador de lecho fijo por posterior tratamiento, método que comprende: a) formar microesferas secando por pulverización una suspensión de constituyentes de la fuente de catalizador, y b) formar la tableta comprimiendo una cantidad seleccionada de las microesferas con una presión de compresión de al menos 215 kg/cm<sup>2</sup>.

15

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en donde después de la etapa (b) la tableta de precursor se calcina para formar la tableta de catalizador de deshidrogenación soportado y acabado.

20

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en donde en la etapa (b) las microesferas se forman a partir de una suspensión de constituyentes de la fuente de catalizador de los óxidos de hierro, potasio y cromo, y la tableta a calcinar la tableta a una temperatura de al menos 500°C.

25

4ª.- Un método según la reivindicación 2ª, en el que la presión de compresión es mayor de 1.070 kg/cm<sup>2</sup>.

30

26079

1

5a.- Un método para fabricar una tableta de precursor de catalizador de leche fijo.

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

5

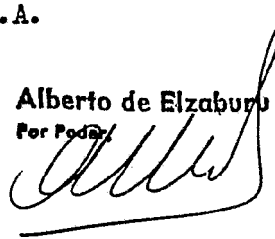
Esta Memoria consta de TREINTA Y UNA hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 03.AGO.1979

P.A.

10

Alberto de Elzaburu  
Per Poder



15

20

25

30

26079

VAL

