



N 43649

143649

Memoria descriptiva que se acompaña a la Solicitud de Patente de Invención por VEINTE años, a favor de Universal Oil Products Co., residente en Chicago (Estados Unidos de América), por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

5 El presente invento se refiere particularmente al tratamiento de deshidrogenación de hidrocarburos alifáticos o de cadena lineal, que son completamente saturados, como en el caso de los hidrocarburos parafínicos, o hidrocarburos de cadena lineal, que pueden ser no saturados, en el grado en que posean un enlace doble entre los átomos de carbono, como en el caso de los hidrocarburos monoclefínicos. El invento se propone principalmente el tratamiento de hidrocarburos alifáticos con menos de 6 átomos de carbono dispuestos en cadena lineal, comprendiendo, por consiguiente, el etano, etileno, 10 propano, propileno, butanos, butilenos, pentanos y amilenos aunque también puede aplicarse a hidrocarburos de más de 6 átomos de carbono.

15 En un sentido más específico, el invento se refiere a un nuevo tipo perfeccionado de procedimiento para aumentar controlablemente el grado de insaturación en hidrocarburos del carácter mencionado, de suerte que, por ejemplo, un hidrocarburo parafínico puede convertirse bien en su correspondiente monoclefina o diolefina, o un hidrocarburo monoclefínico pueda convertirse en una diolefina con un mínimo práctico de reacciones secundarias inconvenientes.

20 El invento presente se refiere a la utilización más eficaz de los hidrocarburos alifáticos de los tipos mencionados anterior-



mente, por convertirlos, por deshidrogenación, en compuestos de un carácter más reactivo que sean más fácilmente utilizables en la producción de polímeros y diversos derivados de hidrocarburos, utilizables en las industrias.

25 Al emplear completamente el petróleo, para formar rendimientos máximos de combustible para motores, se obtiene una producción considerable de hidrocarburos parafínicos gaseosos, que se disuelven en los aceites crudos, cuando se les produce y desarrolla como una fracción ligera en la producción de gasolina de obtención directa, y, además, existen otras cantidades de gases parafínicos similares producidos en conexión con las industrias del gas natural y de la gasolina natural. Estos gases son demasiado volátiles para utilizarlos directamente como combustibles para motores, a excepción de casos especiales, y, en la actualidad, su principal uso es como combustibles domésticos. Debido a su carácter generalmente no reactivo, existe dificultad para transformarlos en productos aumentados de combustible para motores, a no ser que se los convierta en sus correspondientes similares olefínicos por rotura de una molécula de hidrógeno. Después de esto, las olefinas resultantes pueden polimerizarse, bien mediante el calor solo, bien mediante calor y catalizadores, para formar polímeros del orden de ebullición de la gasolina, los cuales son de un elevado valor antidetonante y muy convenientes como fluido mezclador para aumentar el poder antidetonante de las gasolinas de obtención directa que, de ordinario, son inferiores bajo este respecto.

45 Aplicando el presente invento a la obtención de monolefinas partiendo de parafinas normalmente gaseosas, dicho invento se refiere a procedimientos que comprenden la utilización más completa de los gases producidos en relación con la producción y refinado del petróleo, ya que los gases olefínicos son fácilmente polimerizables por diversos métodos térmicos y catalíticos para producir polímeros líquidos con un número octano relativamente elevado y con punto de ebullición dentro del orden de la gasolina, y los cuales pueden



55 utilizarse como tales o hidrogenarse en correspondientes parafinas líquidas. Así, según el presente procedimiento, las parafinas residuales, que quedan después de haberse polimerizado las olefinas que se hallaban primero presentes en las mezclas gaseosas crackinizadas, pueden someterse a este tratamiento, para producir cantidades adicionales de olefinas polimerizables.

60 En el procedimiento para obtener diolefinas, de parafinas o de monoolefinas, según el presente procedimiento, el invento se relaciona con el problema de síntesis del caucho, en que los butadienos y sus derivados alquilados pueden obtenerse de hidrocarburos alifáticos de 4 y 5 átomos de carbono, y dichos butadienos pueden
65 polimerizarse para formar polímeros de elevado peso molecular muy parecidos al caucho natural.

Al ensayar los métodos y condiciones para convertir los hidrocarburos parafínicos en olefinas, por deshidrogenación, se ha examinado un gran número de materiales catalíticos, con mayor o menor
70 eficacia, habiéndose descubierto, en general, que pueden obtenerse los mejores resultados, en la producción de olefinas, sin la formación de productos secundarios líquidos y gaseosos, empleando catalizadores mejor que empleando sólo calor, y, además, que, con catalizadores convenientes, las temperaturas, presiones y los factores de tiempo son inferiores, de suerte que los aparatos resultan menos costosos y se logran mayores capacidades.
75

En una forma específica de ejecución del presente invento, éste comprende el tratamiento de hidrocarburos parafínicos o monoolefínicos, para deshidrogenarlos sometiéndolos, a temperaturas elevadas y presiones substancialmente iguales a la atmosférica o inferiores, al contacto con catalizadores sólidos granulares que llevan proporciones mayores o importantes, en peso, de materiales soporte con actividad catalítica relativamente pequeña u los cuales sirven de sostén a proporciones menores, en peso, de compuestos de los elementos de la columna de la izquierda del grupo IV del sistema periódico, y, preferentemente, los óxidos de los mismos, que po-
80
85



seen una actividad catalítica relativamente elevada, en el promover las reacciones de deshidrogenación directa.

90 El presente invento se caracteriza por el empleo de materiales catalíticos especiales y combinaciones convenientes de la temperatura, presión y el tiempo de contacto, para controlar el carácter y grado de la deshidrogenación de hidrocarburos alifáticos, para producir un mínimo de productos secundarios inconvenientes. Pueden emplearse temperaturas de aproximadamente 450 a 700°C, presiones desde la atmosférica moderadamente superada del orden de 3,5 a 95 7 at. hasta las del orden de 0,25.at. absolutas, y tiempos de contacto de aproximadamente 0,1 a 7 segundos. En el caso de la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos para producir las correspondientes monoolefinas, pueden emplearse temperaturas dentro del orden aproximado de 450a 650°C, la presión atmosférica, y tiempos de contacto del orden de 0,5 a 7 segundos. Si se producen diolefinas de monoolefinas, se prefieren temperaturas de 500 a 700°C, presiones absolutas de aproximadamente 0,25 at. y tiempos de contacto de menos de un segundo. Si se quiere producir diolefinas directamente de parafinas, sin una fase primaria que supone la producción y eliminación de las monoolefinas, pueden emplearse condiciones 105 intermedias de operación, que pueden ser más o menos fijadas por el peso molecular y los constituyentes de la parafina o mezcla de parafinas que se han de someter al tratamiento. En este caso, las condiciones preferidas son temperaturas del orden de 500-700°C. presiones inferiores a la atmosférica y tiempos de contacto del orden de 0,1 a 2 segundos. 110

En el presente caso, los catalizadores, que se prefieren para la deshidrogenación selectiva de hidrocarburos alifáticos, se han encontrado como resultado de un gran número de investigaciones con 115 catalizadores de acción deshidrogenante sobre varios tipos de hidrocarburos, por ejemplo los que se encuentran en las fracciones obtenidas en la destilación y/o pirólisis del petróleo y otras mezclas de aceites naturales de hidrocarburo. El criterio para



120 considerar aceptable el catalizador deshidrogenador es que desprenda el hidrógeno sin provocar la escisión de los enlaces entre los átomos de carbono ni la separación de éste.

Debe hacerse resaltar que en el campo de los catalizadores se tienen muy pocas reglas desarrolladas que permiten predecir qué
125 materiales habrán de catalizar una reacción dada. La mayor parte de los trabajos catalíticos se fundan en una base puramente empírica, si bien, a veces, ciertos grupos de elementos o compuestos se ha descubierto que son más o menos equivalentes para acelerar ciertos tipos de reacciones. Por ejemplo, los metales nobles platino y paladio se
130 ha descubierto que son eficaces en las reacciones de deshidrogenación particularmente en la deshidrogenación de naftenos para formar aromáticos, pero estos metales son caros y se corrompen fácilmente por trazas de azufre, de manera que su empleo se limita considerablemente en las reacciones de los hidrocarburos de petróleo.

135 El presente invento se caracteriza por el empleo de un grupo particular de materiales catalíticos compuestos, que emplean, como soportes o catalizadores base, ciertos óxidos refractarios y silicatos que, por sí mismos, poseen una pequeña actividad catalítica específica en las reacciones de deshidrogenación, pero que se mejoran notablemente en este respecto por la adición de ciertos promotores o activadores o catalizadores secundarios, en menores proporciones, los cuales, en el presente caso, comprenden los compuestos y, preferentemente, los óxidos, de los elementos de la columna de la izquierda del grupo IV del sistema periódico, incluso el titanio,
140 circonio, cerio, hafnio y torio. Los materiales soporte, para estos compuestos, son preferentemente de carácter áspero y refractario, capaces de resistir el uso rudo a que se someten los catalizadores en cuanto a la temperatura durante el servicio y en la regeneración por medio de aire u otras mezclas gaseosas oxidantes después que se
145 han ensuciado, con depósitos carbonosos, tras cierto período de servicio. Como ejemplos de materiales que pueden emplearse en forma granular, como soportes para las sustancias catalíticas preferidas,
150



TITANO:

Los compuestos que últimamente producirán catalizadores de titano, calentando a temperatura conveniente, se absorben agitando-
los con disoluciones acuosas calientes de compuestos solubles de
190 titano, por ejemplo el nitrato de titano, que tiene la fórmula
 $5\text{TiO}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el cual es suficientemente soluble en agua calien-
te para hacerlo fácilmente utilizable como fuente de óxidos de
titano. Otros compuestos solubles, que pueden utilizarse para ob-
tener depósitos catalíticos conteniendo titano, son los diversos
195 titanatos de metales alcalinos. Otros compuestos de ácidos de ti-
tano, comprendiendo compuestos de metales térreocalcalinos y pesa-
dos, pueden distribuirse sobre los vehículos, por mezcla mecánica,
bien en estado húmedo o en seco. Los óxidos inferiores son general-
mente los mejores catalizadores. El óxido, resultante de la des-
200 composición de los compuestos tales como el nitrato y el hexahidra-
to, es, por su mayor parte, el bióxido TiO_2 . Este óxido sin embar-
go se reduce por el hidrógeno o por los gases y productos vaporosos
resultantes de la descomposición de las monoolefinas tratadas en
las primeras fases de las reacciones, de suerte que el catalizador
205 esencial para la mayor parte del período de servicio es el sesqui-
óxido Ti_2O_3 .

CIRCONIO:

Los compuestos solubles de circonio, que pueden emplearse como
fuentes primarias de materiales catalíticos en disolución acuosa,
210 comprenden el fluoruro de amonio y circonio ligeramente soluble,
el tetracloruro, el fluoruro, el yoduro y, particularmente, el se-
leniato y sulfato, más solubles. El seleniato cristalino tiene la
fórmula $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y el sulfato, que es el más soluble de los
dos, tiene la fórmula $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Como en el caso de los otros
215 elementos alternativos, el tetrahidróxido puede precipitarse, de
una disolución del sulfato o de otra sal soluble, sobre la super-
ficie y dentro de los poros de un vehículo granular activo, por la



220 adición de precipitantes de carbonato o hidróxido alcalinos, después de lo cual, el hidróxido de circonio se calcina para producir el bióxido. El óxido principal de circonio es el bióxido, y sólo se tiene una pequeña probabilidad de la existencia de un monóxido, ya que el bióxido no es reductible por hidrógeno a temperaturas moderadas, y se ha comprobado que el carbono en el horno eléctrico reduce al bióxido directamente en el metal.

225 CERIO:

Un vehículo, convenientemente preparado y activado, se muele y clasifica para obtener gránulos de relativamente pocas mallas por centímetro, del orden aproximado de 1,6 a 8, y éstos se hace que absorban compuestos que, finalmente, producirán compuestos de cerio calentando a debida temperatura, agitándolos con disoluciones acuosas calientes de compuestos solubles de cerio, por ejemplo nitrato de cerio, que tiene la fórmula $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, el cual es suficientemente soluble en agua caliente para hacerlo fácilmente utilizable como fuente de óxidos de cerio. Otros compuestos solubles, 235 que pueden emplearse para obtener depósitos catalíticos que contengan cerio, son los diversos nitratos ceriosos de metales alcalinos, por ejemplo el nitrato cerioso de sodio, que tiene la fórmula $2NaNO_3 \cdot Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$. Otros compuestos de ácidos céricos, comprendiendo los compuestos de metales térreocalcalinos y pesados, pueden distribuirse sobre el vehículo por mezcla mecánica, bien en estado húmedo o en seco. Como regla general, los óxidos inferiores son los catalizadores mejores. El cerio forma cierto número de óxidos que comprenden el trióxido CeO_3 , el bióxido CeO_2 , el heptóxido Ce_4O_7 y el sesquióxido Ce_2O_3 . El bióxido resulta de la calcinación del nitrato cerioso, del sulfato, carbonato u oxalato ceriosos y, también, 245 de la calcinación del nitrato, sulfato o hidróxido céricos. El hidrógeno reduce al bióxido en heptóxido, y es probable que este óxido, más cierta cantidad de sesquióxido, sean catalizadores activos.

HAFNIO:

250 En general, las propiedades del hafnio, desde el punto de vis-



ta químico y en cierto grado catalítico, son intermedias entre las del circonio y el torio, aunque, en la mayor parte de las reacciones, los compuestos de hafnio se aproximan más a los del circonio. De él sólo se conoce un óxido, el bióxido HfO_2 , y este óxido no es fácilmente reductible, y, probablemente, existe como tal cuando se emplea, en pequeñas proporciones, como elemento de catalizadores compuestos, en reacciones de deshidrogenación de hidrocarburos. Los compuestos solubles de hafnio comprenden el oxiclорuro, con la fórmula $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, y el oxalato que es soluble en un exceso de ácido oxálico. El mezclar disolución de este oxalato con los diversos vehículos propuestos, y el evaporar la disolución, proporciona un material residual que puede calcinarse para dejar un residuo del bióxido. Los catalizadores de sulfuro de hafnio pueden prepararse calcinando compuestos de vehículos relativamente inertes y sulfato de hafnio, a temperaturas de unos 500°C . Debido a la rareza del hafnio, sus compuestos pueden raras veces utilizarse comercialmente, aunque en particular el óxido se ha comprobado que ejerce una buena influencia catalítica en los tipos de reacciones que nos ocupan.

270 TORIO:

El elemento torio proporciona cierto número de compuestos que pueden emplearse como fuentes primarias de material catalítico para depositar sobre los tipos de vehículos explicados. Los siguientes compuestos son suficientemente solubles en agua para habilitarlos a ser empleados en disolución acuosa, para saturar partículas preparadas de vehículos granulares: el bromuro ThBr_4 , el cloruro ThCl_4 , el yoduro ThI_4 y el nitrato $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, que se emplea más convenientemente como sal tetrahidratada o dodecahidratada. De cualquiera de las sales solubles indicadas, puede precipitarse el tetrahidróxido $\text{Th}(\text{OH})_4$, empleando carbonatos o hidróxidos alcalinos, y luego calcinarse para producir el bióxido. Los fosfatos y sulfatos y el sulfuro son relativamente insolubles y pueden incorporarse, a las partículas soporte, en estado húmedo o en seco. Sin duda,



el nitrato puede calcinarse directamente para producir el bióxido.

285 Aunque la identificación de otros óxidos de torio, como el pentatrióxido Th_2O_5 y el monóxido ThO se ha reivindicado así como un peróxido con la fórmula Th_2O_7 , se ha demostrado que el principal catalizador de óxido, en las operaciones que nos ocupan, es el bióxido ordinario. Debe hacerse resaltar que el óxido es el catalizador preferido, ya que, en general, presenta acción catalítica mayor y más selectiva que cualesquiera otros compuestos que pueden obtenerse sobre la superficie de los vehículos.

295 Atendiendo a los materiales catalíticos soporte que se emplean preferentemente según el presente invento, son necesarias ciertas precauciones para asegurar el que habrán de poseer las debidas características físicas y químicas, antes de que se los impregne con los promotores para hacerlos más eficaces. Por lo que se refiere al óxido de magnesio, que puede emplearse alternativamente, se le prepara más convenientemente por calcinación de magnesita mineral, 300 que más comúnmente se la encuentra en la variedad térrea o en masas, y raramente en forma cristalina, siendo de ordinario los cristales romboédricos. En muchas magnesitas naturales el óxido de magnesio puede estar reemplazado, en algunos tantos por ciento, por el óxido ferroso. El mineral es bastante frecuente y puede obtenerse con 305 facilidad, en cantidades a un precio razonable. El compuesto puro comienza a descomponerse, para formar el óxido, a una temperatura de 350°C , aunque el grado de descomposición sólo alcanza un valor práctico a temperaturas considerablemente más elevadas, usualmente del orden de 800°C a 900°C . La magnesita se relaciona con la dolomita, que es carbonato mixto de calcio y magnesio, y el cual, sin 310 embargo, no presta tan buenos servicios en el presente caso como la magnesita relativamente pura. El carbonato de magnesio, preparado por precipitación u otros medios químicos, puede alternativamente emplearse en lugar del mineral natural lo que permite emplear 315 lo como elemento activo de masas que contienen materiales espaciadores de carácter relativamente inerte, y, en algunos casos, permi-



te producir catalizadores de más alta eficacia y más larga vida. No es necesario que la magnesita se convierta totalmente en óxido, pero por regla general, es preferible que la conversión sea al me-
320 nos superior al 90%, esto es, que haya menos del 10% del carbonato remanente es el material calcinado.

El mismo óxido de aluminio, preparado por calcinación contro-
lada de carbonatos naturales y minerales de hidrato, o por métodos
químicos de precipitación, es por sí mismo, un catalizador bastan-
325 te bueno para acelerar el grado de deshidrogenación de parafinas,
en un orden considerable de temperatura. Sin embargo, mediante una
serie larga de experimentos, se ha demostrado que el poder catalíti-
co se aumenta grandemente por la adición de sustancias activadoras
en pequeñas cantidades, ordinariamente del orden de menos de 10%,
330 en peso, del óxido.

El óxido de aluminio, que se ha de emplear como material bá-
sico, para la obtención de catalizadores para el presente proce-
dimiento, puede obtenerse de minerales oxídicos naturales, tales
como la bauxita, o de carbonatos tales como la dawsonita, mediante
335 calcinación adecuada, o se le puede preparar precipitando hidrato
de aluminio de disoluciones de sulfato de aluminio o de diferentes
alumbres, deshidratándose por calor el precipitado de hidróxido de
aluminio, siendo, de ordinario, conveniente y ventajoso el seguir
tratándolo con aire u otros gases, o con otros medios, para activar-
lo antes de su empleo.
340

Dos óxidos hidratados de aluminio se encuentran en la naturale-
za, a saber: la bauxita, que tiene la fórmula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, y el diás-
poro $Al_2O_3 \cdot H_2O$. En estos dos óxidos, el sesquióxido de hierro pue-
de reemplazar parcialmente al aluminio. Estos dos minerales, u
345 óxidos correspondientes, obtenidos del hidrato de aluminio precipi-
tado y convenientemente activado, son adecuados para la obtención
del presente tipo de catalizadores, y, en algunos casos, han dado
los mejores resultados de cualesquiera de los compuestos, cuyo uso
se considera al presente. El mineral dawsonita, con la fórmula



350 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$, es otro mineral que puede utilizarse como fuente de óxido de aluminio.

Es una práctica excelente, en las fases finales de preparación del óxido de aluminio como catalizador básico, el calcinarlo durante algún tiempo a temperaturas dentro del mismo orden aproximado que las empleadas en la calcinación de la magnesita, a saber, de 800 a 900°C. Esto, probablemente, no corresponde a la deshidratación completa de los hidróxidos, pero, al parecer, proporciona un material catalítico de buena resistencia y porosidad, de suerte que puede resistir durante un largo período de tiempo los efectos destructores del servicio y los períodos de regeneración a que se somete. En el caso de las arcillas, que pueden servir como materiales catalíticos básicos para soporte de promotores, los mejores materiales son aquellos que se han tratado por ácido para hacerlos más silíceos. Estos pueden apelsonarse o moldearse de otra manera antes o después de incorporar el catalizador promotor, ya que, de ordinario, tienen tendencia a desmenuzarse bajo presión mecánica, para dar un elevado porcentaje de elementos finos. La adición de ciertos promotores ejerce, sin embargo, una influencia aglomerante, de suerte que los materiales formados pueden emplearse sin miedo de que en el servicio se deteriore su estructura.

El método más general de incorporar los materiales promotores a los catalizadores básicos preferidos que, si se preparan debidamente, poseen una elevada capacidad absorbente, es el agitar los gránulos, preparados de aproximadamente 1,6 a 8 ó 12 mallas por centímetro, dentro de disoluciones de sales, que, por calcinación en condiciones convenientes, proporcionarán los compuestos promotores perseguidos. En algunos casos, los gránulos pueden agitarse simplemente en disoluciones ligeramente calientes de sales hasta que los compuestos disueltos se retengan, por absorción u oclusión, sobre las partículas, después de lo cual éstas se separan, del exceso de disolvente, por sedimentación o filtración, se lavan con agua para eliminar el exceso de disolución, y, luego, se calcinan



para producir el promotor residual perseguido. En el caso de ciertos compuestos de solubilidad relativamente pequeña, puede ser necesario incorporar la disolución en porciones sucesivas al catalizador básico adsorbente, con caldeo intermedio para expulsar el disolvente y llegar a la cantidad requerida de promotor depositado sobre la superficie y en los poros del catalizador básico. Las temperaturas empleadas para secar y calcinar, después de la adición de los promotores de las disoluciones, dependerán enteramente de las características individuales del compuesto agregado, y no pueden señalarse para esta fase órdenes generales de temperatura.

En algunos casos, los promotores pueden depositarse, de la disolución, mediante adición de precipitantes que efectúan la deposición de los materiales disueltos, sobre los gránulos del catalizador. Como regla general, no son preferibles los medios de mixtura mecánica, aunque, en algunos casos, por ejemplo tratándose de compuestos hidratados o fácilmente fusibles, éstos pueden mezclarse con las debidas proporciones de catalizadores básicos y distribuirse uniformemente, mientras se encuentran en estado de fusión o fluidez.

Atendiendo a las proporciones relativas de los catalizadores básicos y de los materiales promotores, puede, en general, establecerse que estos últimos son de ordinario menos del 10%, en peso, de los compuestos totales. El efecto causado sobre la actividad catalítica de estos catalizadores básicos variando el porcentaje de cualquier compuesto o mezcla de compuestos dados depositados sobre ellos, no es asunto que se puede calcular exactamente, sino que, más bien, se ha de determinar mediante experimentos. Frecuentemente, puede lograrse aumentar, bien la eficacia catalítica mediante la deposición de tan poco como 1% ó 2% de un compuesto promotor, sobre la superficie y en los poros del catalizador básico, aunque el promedio general es de un 5%.

En la práctica de la deshidrogenación de hidrocarburos alifáticos según el presente procedimiento, un catalizador sólido com-



420 puesto y preparado según los métodos anteriores alternativos, se
emplea como sustancia de relleno en un tubo o cámara de reacción,
en forma de partículas de tamaño graduado o de partículas ligera-
mente comprimidas, como bolitas, y el gas o vapor de hidrocarburo,
que se ha de deshidrogenar, se hace pasar a través del catalizador,
después de haber sido calentado a la temperatura conveniente, a
una presión definida y durante un tiempo de contacto adecuado para
producir los resultados perseguidos. El tubo del catalizador puede,
si se quiere, calentarse exteriormente para mantener la debida tem-
425 peratura de reacción.

430 Como un método alternativo, y frecuentemente preferible, de
operar con los presentes tipos de catalizadores, éstos pueden utili-
zarse como un material refractario de relleno en la forma de ladril-
los o en formas especiales, o como una capa sobre ladrillos u otros
moldeados, en hornos del tipo regenerativo, que se insuflan alter-
nativamente y luego se utilizan como medios de caldeo para efectuar
las reacciones de conversión perseguidas. En esta operación, puede
rellenarse una cámara regenerativa con capas alternas de moldeados
refractarios ordinarios no catalíticos y capas de material catalí-
435 tico. En este método de operar, el calor necesario para las reac-
ciones de deshidrogenación se añade durante el período regenerador,
que, en todo caso, debe emplearse para eliminar, periódicamente,
los depósitos carbonosos de las superficies del catalizador.

440 Se ha descubierto ser esencial para la deshidrogenación eficaz
y selectiva de los hidrocarburos alifáticos, cuando se emplean
los presentes tipos de catalizadores, el que los materiales gaseo-
sos o vaporizados estén sustancialmente exentos de vapor de agua.
Si se hallan presentes cantidades apreciables de vapor, se afecta
inconvenientemente la actividad catalítica, de suerte que se abre-
445 via la vida activa, se presenta con más frecuencia la necesidad de
la regeneración y se llega más prontamente a un punto en que la re-
generación no es ya eficaz. Las razones de este fenómeno no están
completamente claras, pero es posible que se deba a cierto grado



450 de hidratación de los componentes catalíticos más activos de las mezclas, o a la hidratación de los soportes como los óxidos de aluminio o magnesio.

Los gases salientes del tubo o cámara pueden hacerse pasar a través de absorbentes selectivos, para combinarlos o para absorber los hidrocarburos no saturados producidos. Las monoolefinas pueden polimerizarse selectivamente mediante catalizadores adecuados, hacer que alquilicen otros hidrocarburos, como los aromáticos, o que se traten directamente con reactivos químicos, para producir derivados convenientes y comercialmente valiosos. Las diolefinas o los derivados de diolefina pueden condensarse o polimerizarse catalíticamente para formar productos de caucho sintético como ya se ha indicado. Después que se han eliminado las olefinas, los gases residuales pueden volverse al ciclo para su ulterior deshidrogenación, con o sin eliminación intermedia de hidrógeno.

Los miembros del presente grupo de catalizadores son selectivos para la eliminación de dos átomos de hidrógeno de las moléculas de hidrocarburos alifáticos, con objeto de originar los productos no saturados correspondientes de cadena lineal, sin activar en algún grado notable las reacciones secundarias inconvenientes, y, a causa de esto, presentan un extraordinariamente largo período de actividad en el servicio, como se verá en los siguientes ejemplos. Sin embargo, cuando su actividad comienza a disminuir, se les regenera fácilmente, mediante simple oxidación con aire u otros gases oxidantes, a una temperatura moderadamente elevada, ordinariamente dentro del orden empleado en las reacciones de deshidrogenación. Esta oxidación elimina eficazmente las trazas de depósitos de carbono que contaminan las superficies de las partículas y disminuyen su eficacia. Es característico de los presentes tipos de catalizadores el que pueden regenerarse repetidas veces sin pérdida material de la porosidad o de la actividad catalizadora.

Los siguientes ejemplos se aducen para indicar el carácter selectivo de las reacciones deshidrogenadoras producidas por los



catalizadores comprendidos dentro del presente grupo, aunque se han seleccionado únicamente de un gran número y no se señalan con intención de limitar indebidamente el objeto del invento.

485

EJEMPLO I:

El procedimiento general, de obtener el catalizador, fué el disolver nitrato de titanio en agua fría y utilizar esta disolución como medio de incorporar eventualmente óxidos de titanio a un vehículo. Se preparó una disolución saturada de nitrato de titanio en 490 100 partes de agua, y esta disolución se agregó luego a unas 250 partes, en peso, de alúmina activada, producida por calcinación de bauxita a la temperatura de unos 700°C, seguida de molienda y clasificación para obtener partículas de aproximadamente 3 a 5 mallas por centímetro. Empleando las proporciones establecidas, la 495 alúmina absorbe exactamente la disolución, y las partículas se secaron primeramente a 100°C durante unas dos horas, y, luego, la temperatura se subió a 350°C en un período de 8 horas. Después de este tratamiento calcinador, las partículas se colocaron en una cámara de reacción, y los óxidos de titanio se trataron en una corriente de hidrógeno a unos 500°C cuando estuvieron luego preparados 500 para el servicio.

Empleando las partículas granulares de catalizador, preparadas como arriba se ha descrito, se hizo pasar isobutano, a través de una torre de tratamiento que las contenía como material de relleno, 505 a la presión atmosférica y a la temperatura de unos 500-600°C, con una velocidad de 500 a 800 volúmenes por hora, por volumen de espacio catalizador. A las temperaturas empleadas, el bióxido se convirtió parcialmente en el sesquióxido. El gas saliente de la torre, a 600°C después de un tiempo de contacto de unos 4 segundos, estaba 510 constituido aproximadamente de 33% de butilenos, 35% de isobutano no descompuesto y 33% de hidrógeno. Así, el 50% esencialmente del isobutano primitivo se convirtió en butilenos e hidrógeno.

EJEMPLO II:

Se obtuvo un catalizador precipitado hidróxido de circonio



515 sobre partículas granulares de magnesita calcinada, agregando las
partículas a una disolución acuosa caliente de sulfato de circonio,
a la que se incorporó otra disolución diluída de carbonato de sodio,
agitando continuamente hasta que se precipitó el circonio. Luego
se filtraron las partículas de la disolución y se lavaron con agua
520 caliente, después de lo cual se calcinaron para producir un resi-
duo de bióxido de circonio sobre los gránulos del catalizador.

Empleando el catalizador preparado según se ha dicho, se hizo
pasar isobutano a través de una torre de tratamiento conteniendo los
gránulos como relleno, a la presión atmosférica y a temperaturas de
525 unos 600°C con una velocidad de 40 a 50 volúmenes por hora por volu-
men de espacio catalizador.

El siguiente cuadro presenta la naturaleza de los resultados
obtenidos por medio de análisis gaseosos efectuados a los tiempos
indicados desde el comienzo de la serie de ensayos:

530

COMPOSICION DE LOS GASES DESHIDROGENADOS

Tiempo después de empezar, horas	<u>40</u>	<u>80</u>	<u>150</u>	<u>250</u>
isobutileno, %	24,4	23,7	24,3	24,9
Otros butilenos, y propileno, %	6,1	5,4	5,1	6,2
Etileno, %	2,0	2,5	4,3	2,4
535 Parafinas (principalmente i-butano), %	34,8	37,3	35,1	38,7
Hidrógeno, %	21,7	32,1	29,7	29,3

De los anteriores datos, puede verse que la deshidrogenación
corresponde bastante aproximadamente a la mezcla de equilibrio
calculada a 600°C, la cual debería contener aproximadamente 33%
540 de hidrógeno, 33% de butano y 33% de butilenos. Esencialmente, el
50% del isobutano primitivo se convirtió en olefinas e hidrógeno.

Debe observarse, además, que la actividad catalítica se mantu-
vo esencialmente constante durante un período de trabajo, de, apro-
ximadamente, 10 días.

545

EJEMPLO III:

El modo de preparar el catalizador consistió en disolver nitra-
to cerioso en agua, y utilizar esta disolución como un medio de
incorporar óxidos de cerio a un vehículo. 20 partes, en peso, de ni-



550 trato cerioso se disolvieron en unas 100 partes, en peso, de agua,
 y la disolución se incorporó luego a unas 250 partes, en peso, de
 alúmina activada, producida por calcinación de bauxita, a una tem-
 peratura de unos 700°C, seguida de molturación y clasificación pa-
 ra producir partículas de aproximadamente 3-5 mallas por cm. Em-
 pleando las proporciones establecidas, la alúmina absorbe exacta-
 555 mente la disolución, y las partículas se sacaron primero a 100°C
 durante unas 2 horas, y, después, la temperatura se elevó a 350°C
 en un período de 8 horas. Después de este tratamiento calcinador,
 las partículas se colocaron en una cámara de reacción, y el bióxido
 de cerio se redujo en una corriente de hidrógeno a unos 500°C,
 560 para producir principalmente el óxido Ce_4O_7 , quedando entonces
 preparadas para servir.

Ahora se hizo pasar n-butano puro a través del lecho del ca-
 talizador a la temperatura de 500°C y a la presión atmosférica, y
 el siguiente cuadro resume los resultados obtenidos en dos series
 565 de operaciones, en las que se emplearon diferentes tiempos de con-
 tacto.

ANÁLISIS DE LOS GASES SALIENTES

	Tiempo de contacto	3,6	7,3 seg:
	butilenos, %	10,0	18,0
570	hidrógeno	-	18,0
	metano	-	1,2
	etano	-	0,1
	etileno	0,6	1,0
	n-butano	-	<u>61,5</u>
			99,8

575 Puede verse, de los anteriores datos, que el tiempo menor de contac-
 to no fué suficiente para deshidrogenar en un grado práctico. Sin
 embargo, con el tiempo de contacto de 7,3 seg. la deshidrogenación
 fué conveniente, y también distinta y selectiva, como se demuestra
 por el hecho de que el volumen de butilenos igualó al volumen de hi-
 580 drógeno dentro de la exactitud de los datos analíticos.



Después de un considerable período de tiempo, el catalizador se entrapó con depósitos carbonosos, pero fué posible regenerarlo fácilmente, devolviéndole su actividad primitiva, por caldeo en una corriente de aire a 500°C.

585

EJEMPLO IV:

Se preparó un catalizador mezclando un 3%, en peso, de bióxido de hafnio finamente dividido, con partículas de alúmina activada de un tamaño de 1,6-8 mallas por cm, agregando suficiente agua para formar una pasta, la cual, después, se secó, para hacer que el bióxido se precipitara sobre la alúmina.

590

Empleando el catalizador, preparado según se ha descrito, como partículas de relleno en una torre de tratamiento, se hizo pasar butano normal a una temperatura de 600°C y una velocidad de 500 volúmenes por hora por volumen de espacio catalizador, a la presión atmosférica. El gas saliente estaba constituido de, aproximadamente, 30% de butenos, 36% de butano no descompuesto y, aproximadamente, 30% de hidrógeno, lo que indica que aproximadamente el 47% de los butanos primitivos se había transformado en butenos e hidrógeno.

595

EJEMPLO V:

El catalizador, empleado para deshidrogenar un isobutano relativamente puro, se preparó incorporando una disolución de nitrato de torio, moderadamente saturada, a partículas de alúmina, activada con un tamaño de aproximadamente 4-12 mallas por cm. La concentración de la disolución se ajustó de manera que fuese posible humedecer uniformemente las partículas, sin ningún exceso apreciable de disolución. Dichas partículas se secaron luego cuidadosamente y se calcinaron a temperaturas moderadamente elevadas del orden de 300°C, para convertir el nitrato en bióxido de torio.

600

605

Empleando las partículas del catalizador granular, preparadas como antes se ha dicho, se hizo pasar isobutano a través de una torre de tratamiento que las contenía como material de relleno, a la presión atmosférica y temperaturas de unos 575-600°C con una

610



615 velocidad de 550 volúmenes por hora por volumen de espacio catalizador. A las temperaturas empleadas, el bióxido se convirtió parcialmente en el sesquióxido. El gas saliente estaba constituido de unos 33% de butilenos, 33% de i-butano no descompuesto y 33% de hidrógeno. Así, esencialmente el 50% del isobutano primitivo se convirtió en butilenos e hidrógeno.

EJEMPLO VI:

620 El mismo catalizador, constituido esencialmente de alúmina que sirve de sostén a una proporción menor de bióxido de titano como el empleado en el ejemplo I, se utilizó para deshidrogenar una mezcla de n-butenos constituida aproximadamente por partes iguales de compuestos alfa y beta. Se trabajó a una temperatura de, 625 aproximadamente, 600°C, una presión de 0,25 at. y un tiempo de contacto de 0,65 segundos. En los productos, condensados por enfriamiento a -80°C, se encontró presente 1,3-butadieno en la concentración de unos 34%, correspondiente a un rendimiento de unos 19%, calculado sobre materiales de carga. La identificación se hizo 630 por medio de la reacción con anhídrido maleico, y también se hizo la identificación formando el compuesto 1,2,3,4-tetrabromobutano..

EJEMPLO VII:

635 El catalizador, empleado en la deshidrogenación de una mezcla aproximadamente equimolecular de n-butenos, fué sustancialmente el mismo que se ha descrito en el ejemplo II, a excepción de que se utilizó alúmina activada en lugar de magnesita calcinada, y el compuesto últimamente preparado estaba constituida aproximadamente de 95% de esta alúmina y 5% de bióxido de circonio.

640 Empleando el catalizador preparado del modo anterior, la mezcla de butenos se deshidrogenó a una temperatura de 600°C, a la presión de 0,25 at. y un tiempo de contacto de 0,80 segundos. En los productos, condensados por enfriamiento a -80°C, se encontró presente 1,3-butadieno en una concentración de aproximadamente 32%, lo que corresponde a un rendimiento de unos 18% calculado sobre



645 los materiales de carga. La identificación se hizo por medio de la reacción con anhídrido maleico, y además también se hizo con la formación del compuesto 1,2,3,4-tetrabromobutano.

EJEMPLO VIII:

650 El catalizador empleado fué substancialmente el mismo que se utilizó en el ejemplo III, constituido principalmente de heptóxido de cerio, Ce_2O_7 , depositado sobre partículas de bauxita calcinada.

655 Una mezcla de metiletileno asimétrico y trimetiletileno, obtenida por deshidratación de alcohol amílico terciario, se deshidrogenó haciéndola pasar sobre el catalizador a una temperatura de 610°C , una presión de 0,25 at, y un tiempo de contacto de 0,5 segundos. El rendimiento de un solo paso fué de 22% de isopreno, representando una transformación de aproximadamente el 50% de la mezcla de penteno de la carga. El isopreno se identificó definitivamente por la preparación del producto de adición de su anhídrido maleico, el anhídrido cis-5-metil \triangle 4 tetrahidroftálico, punto de fusión $62,5^\circ\text{C}$ a $63,5^\circ\text{C}$. La producción de isopreno indica reacciones concomitantes de isomerización, durante el decurso de la deshidrogenación, y demuestra que existe una tendencia para los 665 amilenos isómeros a producir cantidades importantes de isopreno. Los productos líquidos proporcionaron un material análogo al caucho, por tratamiento con sodio y otros catalizadores convenientes para esta reacción.

EJEMPLO IX:

670 El mismo catalizador descrito en el ejemplo IV, constituido de óxido de hafnio y partículas de aluminio, se empleó para la deshidrogenación selectiva de monoolefinas normalmente líquidas.

675 Una mezcla de metiletileno asimétrico y trimetiletileno obtenido por deshidratación de alcohol amílico terciario, se deshidrógeno haciéndola pasar sobre el catalizador a una temperatura de 605°C , una presión de 0,25 at. y un tiempo de contacto de 0,65



- 710 ciones, en peso, de vehículos de actividad catalítica relativamente pequeña, y que sirven de soporte a menores proporciones, en peso, de compuestos metálicos con actividad catalítica relativamente elevada seleccionados del grupo de compuestos de los elementos contenidos en la columna de la izquierda del grupo IV del sistema periódico, constituida por el titanio, circonio, cerio, hafnio y torio.
- 715 2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con catalizadores granulares sólidos que comprenden esencialmente mayores proporciones, en peso, de vehículos con actividad catalítica relativamente pequeña seleccionados del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de magnesio, bauxita, arcillas de montmorillonita, arcillas de bentonita, tierra de infusorios, sílice, ladrillo refractario y glauconita, que sirven de soporte a menores proporciones, en peso, de los compuestos seleccionados de actividad catalítica relativamente elevada.
- 720
- 725 3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con catalizadores granulares sólidos que comprenden esencialmente mayores proporciones, en peso, de los vehículos que sirven de sostén a menores proporciones, en peso, de óxidos metálicos con actividad catalítica relativamente elevada, seleccionados del grupo de óxidos de los elementos contenidos en la columna de la izquierda del grupo IV del sistema periódico, constituido por titanio, circonio, cerio, hafnio y torio.
- 730
- 735 4.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con los catalizadores granulares sólidos, a temperaturas elevadas del orden de 450-700°C, presiones absolutas del orden de 0,25 a 7 at, y tiempos de contacto del orden de 0,1-7 segundos.
- 740 5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que se deshidrogenan



745

hidrocarburos parafínicos en las correspondientes monoolefinas, sometiendo al contacto con los catalizadores granulares sólidos, a temperaturas dentro del orden aproximado de 450-650°C, a una presión aproximadamente la atmosférica, y a tiempos de contacto del orden de 0,5-7 segundos.

750

6.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por que se producen diolefinas, de monoolefinas, sometiendo éstas al contacto con los catalizadores granulares sólidos, a temperaturas elevadas de unos 500-700°C, presiones inferiores a la atmosférica del orden de 0,25 at. absolutas, y tiempos de contacto de menos de 1 segundo.

755

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por que se producen diolefinas, de hidrocarburos parafínicos, sometiendo éstos al contacto con catalizadores granulares sólidos a temperaturas elevadas del orden de 500-700°C, presiones inferiores a la atmosférica y tiempos de contacto del orden de 0,1-2 segundos.

760

8.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con un catalizador granular sólido que comprende esencialmente una mayor proporción, en peso, de óxido de aluminio con actividad catalítica relativamente pequeña y que sirve de soporte a un óxido con actividad catalítica relativamente elevada seleccionado del grupo constituido por los óxidos de titanio, circonio, cerio, hafnio y torio.

765

770

9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto de los catalizadores sólidos en forma de gránulos preparados con un tamaño aproximado de 1,6-12. mallas por cm.

10.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con los catalizadores sólidos



775 en forma de partículas comprimidas, por ejemplo de bolitas.

780 11.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con los catalizadores granulares sólidos que comprenden mayores proporciones, en peso, de vehículos con actividad catalítica relativamente pequeña, y que sirven de soporte a compuestos seleccionados con actividad catalítica relativamente elevada, en una cantidad inferior al 10%, en peso, de los catalizadores totales.

785 12.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con los catalizadores granulares sólidos, en estado de vapor, y, esencialmente, en ausencia de vapor de agua.

Esta Patente recae sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS", como queda descrito en la presente Memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid, 24 de Mayo de 1937.