

143721



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 CONVERSION DE HIDROCARBUROS ALIFATICOS", presentada en el Ministerio de Industria y Comercio.

El presente invento se refiere más particularmente a la conversión de hidrocarburos alifáticos o de cadena recta en hidrocarburos cíclicos o de cadena cerrada.

Más específicamente, se refiere a un procedimiento que comprende el empleo de catalizadores especiales y condiciones específicas de operar, por lo que toca a la temperatura, presión y al tiempo de reacción, con el que los hidrocarburos alifáticos pueden convertirse eficazmente en hidrocarburos aromáticos.

En la pirolisis directa de hidrocarburos puros o mezclas de hidrocarburos, como los que se encuentran en las fracciones del petróleo u otras mezclas de hidrocarburos, naturales o producidos sintéticamente, las reacciones correspondientes, que producen aromáticos de parafinas y olefinas, son de un carácter excesivamente complicado y no pueden controlarse fácilmente.

En general, se reconoce que en la descomposición térmica de compuestos de hidrocarburos o de mezclas de éstos con un orden de ebullición relativamente pequeño, cualesquiera reacciones intermedias que se originen hay una pérdida general de hidrógeno, una tendencia a separar carbono y un orden de ebullición generalmente más amplio en los productos líquidos totales, comparando con la carga primitiva. En condiciones suaves de cracking, que suponen



temperaturas relativamente bajas y presiones pequeñas y tiempos breves de exposición a las condiciones del cracking, es posible, en algún grado, controlar las reacciones de este último, de manera que se limiten a descomposiciones primarias y se produzca, una pérdida mínima de hidrógeno y una producción máxima de fracciones de bajo punto de ebullición constituidas por compuestos que representan fragmentos de los compuestos primitivos de elevado peso molecular.

30 Cuando las condiciones de la pirolisis aumentan en rigor, empleando temperaturas más altas y tiempos más largos de exposición a las condiciones pirolíticas, se presenta un aumento progresivo en las pérdidas de hidrógeno y un gran aumento en reacciones secundarias que suponen la recombinación de los radicales primarios, para formar polímeros, y alguna ciclización para formar naftenos y aromáticos, aunque los mecanismos, comprendidos en estos casos, son de naturaleza tan complicada que se han podido recoger muy pocos datos, a pesar de un gran número de experimentos que se han hecho y del gran número de teorías propuestas. Sin embargo, puede, en general, decirse que, partiendo de hidrocarburos parafínicos representantes del más alto grado de saturación, estos compuestos se cambian progresivamente en olefinas, naftenos, aromáticos, y finalmente en carbono e hidrógeno y otros gases fijos ligeros. No se ha de pretender inferir de lo dicho que se haya logrado cualquier resultado particular en la conversión de un hidrocarburo parafínico dado u otro hidrocarburo alifático en un hidrocarburo aromático del mismo número de átomos de carbono, sirviéndose de las fases progresivas indicadas. Si esto resulta, es de ordinario con rendimientos muy pequeños que, en la práctica, son de importancia muy exigua.

La búsqueda de catalizadores, para controlar y acelerar específicamente las reacciones de conversión perseguidas entre hidrocarburos, ha tropezado con las dificultades usuales que se presen-



tan al buscar catalizadores para otros tipos de reacciones, ya
55 que no existen leyes o reglas básicas para predecir la eficacia
de los materiales catalíticos, y, en su conjunto, este estudio se
encuentra en un estado más o menos empírico. Empleando cataliza-
dores en las reacciones de conversión entre hidrocarburos puros
y particularmente en conexión con la conversión de destilados
60 y residuos relativamente pesados, disponibles para el cracking,
se aprecia una tendencia general en las reacciones de descomposi-
ción a efectuarse con gran rapidez, necesitándose utilizar facto-
res de tiempo extraordinariamente breves y un control de la tem-
peratura y presión muy cuidadoso, para evitar que la descomposi-
65 ción sea demasiado extensa. Se encuentran otras dificultades para
mantener la eficacia de los catalizadores empleados en la pirolisis,
ya que, de ordinario, se presenta una deposición rápida de
materiales carbonosos sobre la superficie y en los poros de aqué-
llos.

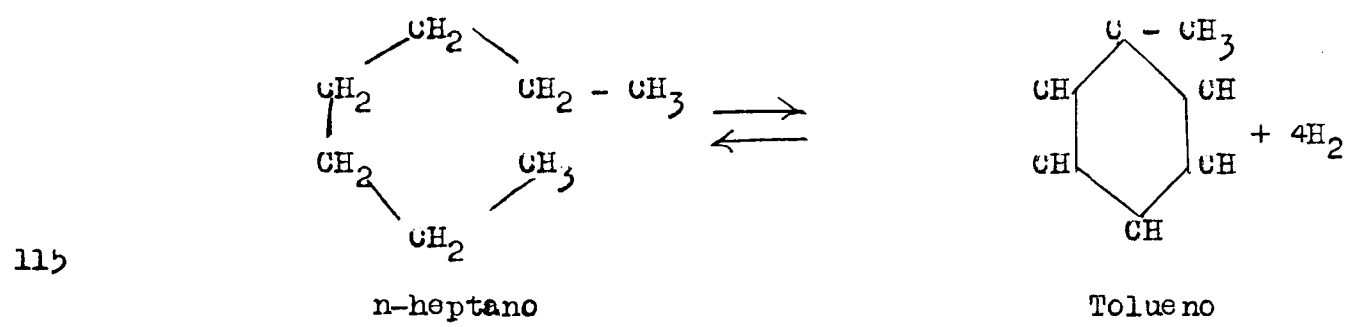
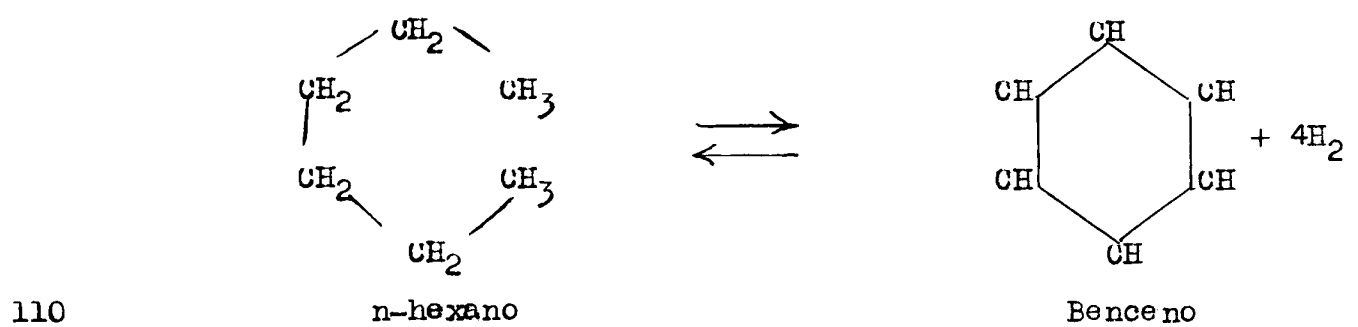
70 Las breves notas anteriores, sobre la naturaleza de la piro-
lisis de los hidrocarburos, se han traído para suministrar una ba-
se general que sirva para señalar las mejoras del procedimiento
que constituye el objeto del presente invento, el cual puede apli-
carse al tratamiento de hidrocarburos parafínicos u olefínicos pu-
ros, a mezclas de hidrocarburos conteniendo porcentajes importantes
75 de hidrocarburos parafínicos, como las fracciones relativamente
próximas obtenibles en la destilación del petróleo, y otras frac-
ciones análogas que contienen hidrocarburos no saturados como tam-
bién hidrocarburos saturados de cadena recta, como las que resul-
tan del cracking sobre las fracciones más pesadas del petróleo.
80

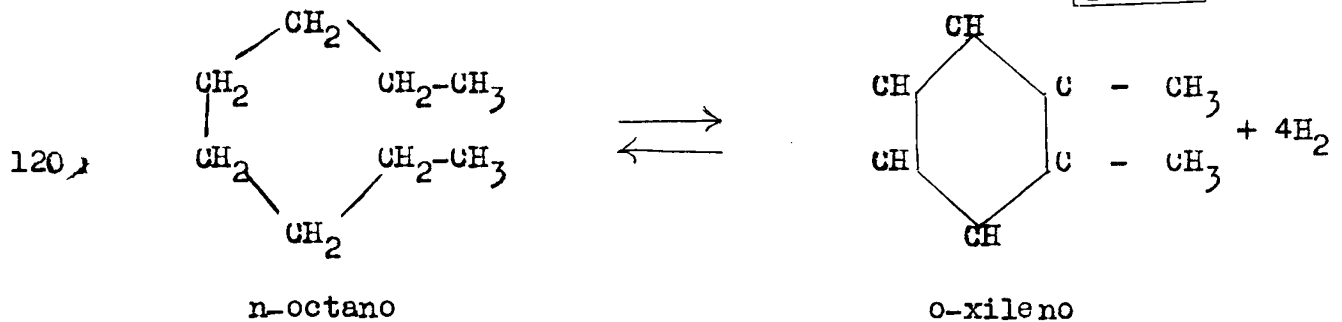
En una forma específica de ejecución, el presente invento com-
prende la conversión de hidrocarburos alifáticos, incluidos los
parafínicos y olefínicos, en hidrocarburos aromáticos, sometién-
los, a elevadas temperaturas del orden de 400-700°C, al contacto,
85 durante tiempos definidos, del orden de 6-50 segundos, con mate-
riales catalíticos que comprenden mayores proporciones, en peso,



de soportes que tienen una actividad catalítica relativamente baja, y sirven de soporte a menores proporciones, en peso, de compuestos de elementos seleccionados de los contenidos en la columna de la izquierda del grupo VI del sistema periódico, compuestos que poseen una actividad catalítica relativamente elevada.

Por el procedimiento del presente invento, los hidrocarburos alifáticos o de cadena recta, con 6 ó más átomos de carbono dispuestos estructuralmente en cadena, se deshidrogenan específicamente de tal manera que la cadena de átomos de carbono experimenta un cierre en anillo, produciendo, en el caso más sencillo, benceno, de n-hexano o n-hexeno, y, en el caso de parafinas de peso molecular más elevado, diversos derivados alquílicos del benceno. En condiciones de tiempo de contacto, de temperatura y presión, debidamente controladas, pueden obtenerse rendimientos muy elevados, del orden de 75 a 90%, en benceno o compuestos aromáticos, los cuales superan bastante a los obtenidos antes en la industria, con o sin catalizadores. Con objeto de ilustrar y dar ejemplos de los tipos de reacciones transformadoras de hidrocarburos, que se aceleran específicamente en las condiciones preferidas, gracias a los presentes tipos de catalizadores, se traen las siguientes ecuaciones estructurales:





En el anterior cuadro, las fórmulas estructurales de los hidrocarburos parafínicos primarios se han representado como un anillo casi cerrado en lugar de disponerlas, como de ordinario, linealmente, con objeto de indicar los posibles mecanismos en cuestión. No se ha atendido a indicar la posible existencia intermedia de monocolefinas, diolefinas, exametilenos o exametilenos alquilados, que podrían resultar de la pérdida de diversas cantidades de hidrógeno.

130 En la actualidad, se desconoce si el cierre anular tiene lugar con la pérdida de una molécula de hidrógeno, o si deshidrogenación se presenta en los carbonos de la cadena, de suerte que el primer compuesto anular formado sea un aromático, por ejemplo benceno o uno de sus derivados. Las tres ecuaciones anteriores son de un carácter

135 relativamente sencillo e indican generalmente el tipo de reacciones comprendidas, pero en el caso de n-parafinas o monocolefinas, de peso molecular más elevado que el octano representado, y en el caso de compuestos de cadena ramificada, que contienen varios grupos alquílicos sustituyentes en diferentes posiciones a lo largo de la

140 cadena de seis átomos de carbono, se producirán reacciones más complicadas. Por ejemplo, en el caso de un compuesto primario como el 2,3-dimetilhexano, el producto principal resultante es, al parecer, el o-xileno, aunque conjuntamente se producen cantidades definidas de compuestos tales como el etilbenceno, lo que indica una isomeri-

145 zación de dos grupos metílicos sustituyentes. En el caso de los nonanos, representados por el compuesto 2,3,4-trimetilhexano, no sólo se presenta la formación de mesitileno sino, también, la de compuestos como el metiletilbenzol y diversos benzoles propílicos.



De lo anterior, puede deducirse que el objeto del presente in-
150 vento se limita preferentemente al tratamiento de hidrocarburos ali-
fáticos que contienen al menos 6 átomos de carbono dispuestos en
cadena recta. En el caso de hidrocarburos parafínicos conteniendo
menos de 6 átomos de carbono en disposición lineal, puede verificarse
alguna formación de aromáticos, a causa de reacciones primarias
155 de isomerización, aunque es evidente que el grado de éstas variará
considerablemente con el tipo de compuestos y las condiciones de
operar. El procedimiento puede aplicarse fácilmente a parafinas,
desde el hexano al dodecano, y a sus correspondientes olefinas. Al
aumentar el peso molecular más allá de este punto, tiende también
160 a aumentar el porcentaje de reacciones secundarias inconvenientes,
y los rendimientos en aromáticos alquilados perseguidos decrecen
proporcionalmente.

El presente invento se caracteriza por el empleo de un grupo
particular de materiales catalíticos compuestos que, como sus cata-
165 lizadores básicos, utilizan ciertos óxidos refractarios y silicatos
que, en sí mismos, pueden poseer una propiedad catalítica específi-
ca pequeña en las reacciones de deshidrogenación y ciclización,
pero que se mejoran grandemente, bajo este respecto, por la adición
de ciertos promotores o catalizadores secundarios en menores propor-
170 ciones. Estos materiales básicos de soporte son preferentemente de
estructura áspera y refractaria capaces de resistir el rudo empleo
a que los catalizadores se someten, por lo que toca a la tempera-
tura, durante el servicio, y en la regeneración por medio de aire
u otras mezclas gaseosas oxidantes, después que se han estropeado
175 por depósitos carbonosos, tras cierto período de servicio. Como
ejemplos de materiales que pueden emplearse en forma granular como
soportes de las sustancias catalíticas preferidas, citaremos los
siguientes:

	Oxido de magnesio	Arcillas de montmorillonita
180	Oxido de aluminio	Tierra de infusorios
	Bauxita	Ladrillo refractario triturado



Arcillas de bentonita Sílice triturada
Glauconita (Arena verde)

185 Debe hacerse resaltar que, en el campo de los catalizadores,
existen muy pocas reglas que permitan predecir qué materiales ha-
brán de catalizar una reacción dada. La mayor parte de los trabajos
catalíticos se han hecho sobre una base puramente empírica, aunque,
a veces, ciertos grupos de elementos o compuestos se ha encontrado
ser más o menos equivalentes en ciertos tipos de reacciones acele-
190 radoras.

Por lo que toca a los materiales catalíticos básicos, que se
emplean preferentemente según el presente invento, se requieren
algunas precauciones para asegurar el que posean las debidas ca-
racterísticas físicas y químicas, antes de que se los impregne con
195 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 la magnesita mine-
ral, que generalmente se encuentra formando masas o en variedad
terrosa y raras veces en forma cristalina, siendo, de ordinario,
200 los cristales romboédricos. En muchas magnesitas minerales, el óxi-
do de magnesio puede, en algunos tantos por ciento, estar reempla-
zado por el óxido ferroso. El mineral se encuentra bastante fre-
cuentemente y puede obtenerse con facilidad en cantidad y en bue-
nas condiciones. El compuesto puro comienza a descomponerse, para
205 formar el óxido, a una temperatura de 350°C, aunque la descomposi-
ción sólo alcanza un valor práctico a temperaturas considerablemen-
te más elevadas, ordinariamente del orden de 800°C a 900°C. La mag-
nesita se relaciona con la dolomita, el carbonato mixto de calcio
y magnesio, el cual, sin embargo, no presta tan buenos servicios,
210 en el presente caso, como la magnesita relativamente pura. El car-
bonato de magnesio preparado por precipitación u otros métodos
químicos puede emplearse alternativamente en lugar del mineral na-
tural, lo que permite utilizarlo como elemento activo de masas que



215 contienen materiales espaciadores de carácter relativamente inerte,
y, en algunos casos, permite producir catalizadores de más efica-
cia y de más larga vida. No es necesario que la magnesita se con-
vierta completamente en óxido, sino que, en regla general, es pre-
ferible que la conversión llegue por lo menos a ser superior al
90%, esto es, que quede menos del 10% de carbonato remanente en
220 el material calcinado.

El óxido de aluminio, que generalmente se prefiere como mate-
rial básico para obtener catalizadores del presente procedimiento,
puede obtenerse de minerales naturales de óxido de aluminio, tales
como la bauxita, o de carbonatos tales como la dawsonita, mediante
225 conveniente calcinación, o puede prepararse, por precipitación
de hidrato de aluminio, de disoluciones de sulfato de aluminio o
diferentes alumbres, y deshidrogenación del precipitado de hidró-
xido de aluminio, mediante el calor, y, ordinariamente, conviene
y ofrece ventajas tratarlo luego con aire u otros gases o por otros
230 medios, para activarlo antes de emplearlo.

Dos óxidos hidratados de aluminio se encuentran en la natura-
leza, a saber, la bauxita, con la fórmula $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, y el aiáspero
 $Al_2O_3 \cdot H_2O$. En estos dos óxidos, el sesquióxido de hierro puede
reemplazar parcialmente a la alúmina. Estos dos minerales u óxidos
235 correspondientes, producidos de hidróxido de aluminio precipitado,
son adecuados para obtener el presente tipo de catalizadores, y,
en algunos casos, han dado los mejores resultados de cualesquiera
de los compuestos básicos cuyo empleo estudiamos. El mineral
dawsonita con la fórmula $Na_3Al(CO_3)_3 \cdot 2Al(OH)_3$, es otro mineral que
240 puede emplearse como fuente de óxido de aluminio.

En la práctica, es lo mejor, en las fases finales de prepara-
ción del óxido de aluminio como catalizador básico, el calcinar-
lo durante algún tiempo a temperaturas dentro del mismo orden apro-
ximado a las empleadas en la calcinación de la magnesita, a saber,
245 de 800 a 900°C. Esto, probablemente, no corresponderá a la des-
hidratación completa de los hidróxidos, pero, al parecer, propor-



250 ciona un material catalítico de buena resistencia y porosidad, de manera que es capaz de resistir durante un largo período de tiempo los efectos destructores de los períodos de servicio y de regeneración a que se le somete. En el caso de las arcillas, que pueden servir como materiales catalíticos básicos para soportes de los promotores, los mejores materiales son aquéllos que se han tratado por ácido para hacerlos más silíceos. Estos pueden convertirse en bolitas o moldearse de cualquier otra manera, antes o después de agregar el catalizador promotor, y-a que, de ordinario, poseen un elevado porcentaje de porciones finas. La adición de ciertos promotores, sin embargo, ejerce una acción aglutinante, de suerte que los materiales moldeados pueden emplearse sin miedo de que en el servicio se deteriore su estructura.

260 Nuestras investigaciones han demostrado, también, ciertamente que la eficacia catalítica de sustancias como la alúmina, óxido de magnesio y arcillas, que pueden poseer alguna capacidad catalítica por sí mismas, se aumenta grandemente por la presencia de compuestos de los elementos preferidos en cantidades relativamente pequeñas, ordinariamente del orden de menos del 10%, en peso, del vehículo. La práctica más común es utilizar catalizadores con 2 a 5%, en peso, de estos compuestos, particularmente de sus óxidos inferiores.

270 Los promotores, que se emplean según el presente invento para producir catalizadores activos de los materiales básicos, comprenden, en general, compuestos y más particularmente óxidos de los elementos contenidos en la columna de la izquierda del grupo VI del sistema periódico, que comprende los elementos cromo, molibdeno, volfranio y urano. En general, todos los compuestos de los elementos preferidos poseerán, en la práctica, alguna actividad catalítica, aunque, de ordinario, los óxidos, y particularmente los óxidos inferiores, son los mejores catalizadores. Los compuestos catalíticos pueden prepararse utilizando compuestos solubles de los elementos, en disoluciones acuosas, de las que se absorben



280 por los vehículos granulares preparados, o de las que se depositan
sobre el vehículo, por evaporación del disolvente. El invento com-
prende, además, el empleo de compuestos catalizadores obtenidos
por mezcla de compuestos relativamente insolubles con vehículos
en estado húmedo o seco. En los siguientes párrafos, se señalan
285 algunos de los compuestos de los elementos antes citados, que son
solubles en agua y que pueden utilizarse para incorporar el mate-
rial catalítico a los vehículos. También se citan los óxidos co-
nocidos de estos elementos.

CROMO:

290 Los catalizadores preferidos en el caso del cromo comprenden
esencialmente mezclas de mayores cantidades de vehículos inertes y
menores cantidades de compuestos de cromo tales por ejemplo como
los óxidos CrO_3 , CrO_2 , y particularmente el sesquióxido Cr_2O_3 que
resulta de la reducción de los óxidos más elevados. Los óxidos
295 citados son particularmente eficaces como catalizadores para los
presentes tipos de reacciones, aunque el invento no se limita a su
empleo sino que pueden utilizarse cualesquiera de los compuestos
catalíticamente activos de cromo, los cuales pueden depositarse,
sobre los vehículos, de disoluciones acuosas u otras en el curso
300 de la preparación de los compuestos, o pueden mezclarse meca-
nicamente con ellos, en estado húmedo o seco. Los compuestos como el
ácido crómico H_2CrO_4 , preparado por disolución del trióxido en
agua, y el nitrato de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ son fácilmente solubles en
agua a temperatura ordinaria, y sus disoluciones pueden por eso
305 utilizarse para incorporar compuestos a los diversos vehículos que
después se podrán calcinar para dejar un residuo de trióxido que,
fácilmente, puede reducirse por hidrógeno a 250°C , para formar el
sesquióxido verde, y, de ordinario, se reduce en la primera fase
de la operación, al pasar los vapores de los hidrocarburos para-
310 fínicos. Alternativamente, si se quiere, pueden los hidróxidos de
cromo precipitarse, de disoluciones acuosas sobre partículas sus-
pendidas de vehículos, empleando precipitantes como los hidróxidos



315 y carbonatos de los metales alcalinos o del amonio. Entre los compuestos solubles que pueden incorporarse a los vehículos de disolución acuosa mencionaremos el sulfato de cromo y amonio, los cloruros de cromo, el fluoruro de cromo, el cianuro de potasio y cromo, los sulfatos de cromo, las sales dobles de cromo en los metales alcalinos, como el sulfato de potasio y cromo, y las sales de metales alcalinos de los diversos ácidos del cromo.

320 MOLIBDENO:

La práctica común es utilizar catalizadores que contienen de 2 a 5%, en peso, de los óxidos inferiores del molibdeno, como el sesquióxido Mo_2O_3 y el bióxido MoO_2 . Aunque los óxidos citados son particularmente eficaces como catalizadores para los presentes tipos de reacciones, el invento no se limita a su empleo, sino que pueden emplearse otros compuestos de molibdeno. Numerosos compuestos fácilmente solubles de este último pueden utilizarse, en disolución, para incorporar los catalizadores a los vehículos. Como ejemplos de estos compuestos solubles, pueden citarse el pentacloruro de molibdeno en disolución de ácido clorhídrico, el óxido molíbdico disuelto en amoníaco^{acuoso} o ácido nítrico y molibdato de amonio. Otros compuestos solubles son el tetrabromuro, el oxicloriguro y tiocianato básico. Compuestos del molibdeno insolubles en agua u otros disolventes ordinarios pueden mezclarse mecánicamente con la alúmina, en estado seco o húmedo.

335

VOLFRAMIO:

Los óxidos de volframio, como el sesquióxido W_2O_3 y el bióxido WO_2 , que resultan de la reducción del trióxido WO_3 , son particularmente eficaces como catalizadores para los presentes tipos de reacción, aunque el invento no se limita a su empleo, sino que pueden emplearse otros compuestos de volframio. El trióxido de éste último se disuelve fácilmente en disoluciones acuosas de amoníaco, y puede, así, utilizarse convenientemente como fuente última de ácidos volfrámicos, que corresponden a los diversos grados de hi-

340



345 dratación del trióxido, y los cuales pueden calcinarse para obtener este trióxido. Alternativamente, los ácidos volfrámicos pueden precipitarse de disoluciones en agua empleando hidróxidos o carbonatos de amonio o metales alcalinos, como precipitantes, calcinándose, luego, el hidróxido, para obtener mezclas de trióxido y bióxido, que pueden someterse a la reducción por hidrógeno o los gases y vapores en contacto con el catalizador, en la práctica normal del procedimiento.

URANO:

355 Por lo que se refiere al urano, que es el miembro más pesado del presente grupo natural de elementos, cuyos compuestos se prefieren como catalizadores, puede únicamente decirse que, aunque este elemento proporciona compuestos catalíticos con un grado de actividad relativamente elevado, su carestía y coste excluye en la práctica, naturalmente, el extenso empleo del mismo. El urano presenta una serie de óxidos que comprende el bióxido UO_2 , un trióxido UO_3 , un peróxido hidratado $UO_4 \cdot 2H_2O$ y un óxido U_3O_8 característico de la pechblenda. Cualquiera de estos óxidos puede emplearse como catalizadores lo mismo que algunos de los otros compuestos de este elemento.

365 La práctica más general de incorporar los materiales promotores a los catalizadores básicos preferidos, que, si se preparan bien, poseen una elevada capacidad adsorbente, es la de agitar los gránulos, preparados de, aproximadamente, 16 a 8 mallas por centímetro, dentro de disoluciones de sales que proporcionarán los compuestos promotores deseados, mediante calcinación en debidas condiciones. En algunos casos, los gránulos pueden simplemente agitarse en disoluciones ligeramente calientes de sales, hasta que los compuestos disueltos queden detenidos sobre las partículas, por absorción u oclusión, después de lo cual dichas partículas 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

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, con objeto de 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 incorporar los promotores de las disoluciones, dependerán enteramente de las características individuales del compuesto incorporado, y, para esta fase, no pueden señalarse órdenes generales de temperatura.

En algunos casos, los promotores pueden depositarse de la disolución agregando precipitantes que efectúen la deposición de precipitados sobre los gránulos de catalizador. Por regla general, los métodos de mezcla mecánica no son preferibles, aunque algunas veces, en el caso de compuestos hidratados o fácilmente fusibles, pueden éstos mezclarse con las debidas proporciones de catalizadores básicos y distribuirse uniformemente mientras se encuentran en estado de fusión o fluidez.

Por lo que toca a las proporciones relativas del catalizador básico y de los materiales promotores, puede, en general, establecerse que estos últimos son generalmente menos del 10%, en peso, de los compuestos totales. El efecto sobre la actividad catalítica de los catalizadores básicos producidos al variar el porcentaje de cualquier compuesto o mezcla de compuestos dados, depositados sobre ellos, no es asunto que pueda calcularse exactamente, sino que debe determinarse por experimento. Frecuentemente, pueden obtenerse buenos aumentos en la actividad catalítica por deposición de tan poco como 1 ó 2% de compuestos promotores sobre la superficie y en los poros del catalizador básico, aunque el promedio general es de unos 5%.

Se ha encontrado ser esencial para obtener elevados rendimientos en aromáticos partiendo de hidrocarburos alifáticos, cuando se



410 emplean los tipos preferidos de catalizadores, que, según el hidro-
carburo alifático o de la mezcla de hidrocarburos tratada se emplea-
ran temperaturas de 400-700°C, tiempos de contacto de aproximada-
mente 6 a 50 segundos y presiones aproximadas a la atmosférica. El
empleo de presiones inferiores a la atmosférica, del orden de 1/4
415 atmósferas, puede ser conveniente, ya que las presiones reducidas
favorecen generalmente las reacciones de deshidrogenación selecti-
va, aunque, por otro lado, las presiones moderadamente superiores
a la atmosférica, ordinariamente del orden de menos de 7 atmósferas,
tienden a aumentar la capacidad de la instalación industrial, de
420 suerte que, en la práctica, habrá que compensar estos dos factores.
Los tiempos de contacto más comúnmente empleados con hidrocarburos
n-parafínicos o monoolefínicos, con 6 a 12 átomos de carbono en la
molécula, son del orden de 6 a 20 segundos. Por los entendidos en
los trabajos de conversión de hidrocarburos en presencia de catali-
425 zadores podrá apreciarse fácilmente que los factores de temperatu-
ra, presión y tiempo se deberán muchas veces ajustar por los resul-
tados de experimentos previos, para obtener los mejores resultados
en cualquier caso dado. El criterio para juzgar los rendimientos
aromáticos servirá para fijar las mejores condiciones de operar. En
430 sentido general, las relaciones entre el tiempo, la temperatura y
la presión se ajustan preferentemente de manera que se empleen más
bien condiciones rigurosas, de suficiente severidad para asegurar
un máximo de reacciones de ciclización con un mínimo de reacciones
secundarias inconvenientes. Si se emplean tiempos de contacto de-
435 masiado breves, las reacciones de conversión no llegarán más allá
de las de simple deshidrogenación, y los rendimientos en olefinas
y diolefinas preponderarán sobre los de aromáticos.

Aunque el presente procedimiento puede aplicarse especialmen-
te a la producción de los correspondientes aromáticos, partiendo
440 de un hidrocarburo alifático o de una mezcla de hidrocarburos
alifáticos, el invento puede también emplearse para producir aromá-



445 ticos de mezclas de hidrocarburos alifáticos, como los destilados de petróleo parafínico o de petróleo crudo mezclado. En este caso, el carácter aromático de los destilados se aumentará, y, por regla general, el número octano será más elevado. Si se quiere y se encuentra factible sobre una base de concentración, los aromáticos, producidos en la mezcla de hidrocarburos, podrán obtenerse, como tales, por destilación en fracciones de orden conveniente de ebullición, seguida de tratamiento químico con reactivos capaces
450 de reaccionar selectivamente con ellos. Otro método de concentración aromática será el de emplear disolventes selectivos tales como anhídrido sulfuroso líquido, alcoholes, furfural, clorex, etcétera.

En la práctica del procedimiento, la forma general de actuar
455 es evaporar los hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos, y, después de calentar los vapores a temperatura conveniente dentro de los órdenes antes especificados, hacerlos pasar a través de masas estacionarias de material catalítico granular en columnas cilíndricas verticales de tratamiento o en bancos de tubos, conteniendo el
460 catalizador, en acoplamiento paralelo. Como las reacciones son endotérmicas, puede ser necesario aplicar algún calor exteriormente para mantener la temperatura óptima de reacción. Después del paso a través de la zona catalítica, los productos se someten al fraccionamiento para obtener fracciones que contengan el producto aromático perseguido, separando los gases fijos, los hidrocarburos
465 no transformados y los materiales residuales más pesados, lo cual puede disponerse en cualquier forma conveniente, dependiendo de su composición. El rendimiento general en aromáticos puede aumentarse volviendo al ciclo los hidrocarburos no transformados de cadena
470 recta, para tratarlos nuevamente con material de refresco, aunque ésta es una medida más o menos obvia, y no es específicamente característica del presente invento.

Es una característica importante del presente procedimiento el que los vapores sometidos a la deshidrogenación deben estar



475 libres, por completo, de vapor de agua a no ser pequeñas trazas,
ya que la presencia de cualesquiera cantidades importantes de vapor
reduce la selectividad catalítica de los catalizadores compuestos,
en un grado notable. Dado el estado empírico de los trabajos cata-
líticos, no se ha de pretender dar una explicación completa de las
480 causas de la influencia deletérea de vapor de agua en el transcur-
so de las reacciones catalizadas del presente tipo, aunque puede
insinuarse que la acción del vapor es la de producir una hidrata-
ción parcial de los vehículos básicos, como la alúmina y el óxido
de magnesio, y algunos de los compuestos catalíticamente activos,
485 hidratación debida a la adsorción preferente, de suerte que, de
hecho, los hidrocarburos se ven impedidos de llegar a la super-
ficie catalíticamente activa o de ser adsorbidos por ella.

Los presentes tipos de catalizadores son particularmente efica-
ces para quitar el hidrógeno de los compuestos de cadena de tal mo-
490 do que se activa la ciclización sin quitar dicho hidrógeno de los
átomos de carbono extremos, de tal manera que tanto los grupos
alquílicos extremos como los laterales puedan aparecer como susti-
tuyentes en los anillos de benceno, y se ha descubierto que, operan-
do en debidas condiciones, no tendrán tendencia a favorecer en can-
495 tidad notable las reacciones secundarias inconvenientes que condu-
cen a la deposición de carbono o materiales carbonosos, y, por es-
te motivo, presentan su poder reaccionante durante períodos de
tiempo relativamente largos. Cuando su actividad comienza a dis-
minuir, después de cierto período de servicio, se los puede rege-
500 nerar fácilmente por el simple medio de oxidarlos con aire u otros
gases oxidantes, a temperatura moderadamente elevada, ordinaria-
mente dentro del orden empleado en las reacciones de deshidrogena-
ción y ciclización. Esta oxidación elimina eficazmente las trazas
de depósitos de carbono que contaminan la superficie de las partí-
505 culas y disminuyen su actividad. Es característico de los presen-
tes tipos de catalizadores el que puedan regenerarse repetidas ve-



ces con sólo una pérdida muy gradual de su actividad catalítica.

En la regeneración del material parcialmente gastado mediante oxidación con aire u otra mezcla gaseosa oxidante, hay evidencia
510 que, cuando se emplean los óxidos inferiores, éstos se oxidan en alto grado, si no completamente, en los óxidos más elevados, los cuales se combinan con los vehículos básicos para formar compuestos de composición variable. Estos compuestos se descomponen luego por contacto con los gases reductores en las primeras fases del
515 servicio para volver a formar los óxidos inferiores y regenerar el catalizador efectivo, y, por tanto, la actividad catalítica.

EJEMPLO I:

Un n-hexano, obtenido mediante fraccionamiento cuidadoso de un aceite crudo de Pensilvania, se encontró que poseía un punto
520 de ebullición de 68,8°C y un índice de refracción de 1,3768 que corresponde bastante a las propiedades del compuesto puro.

Este material se evaporó y se hizo pasar sobre un catalizador granular que contenía una base soporte de alúmina sirviendo de sostén a unos 4%, en peso, de sesquióxido de cromo, empleando una
525 temperatura de 550°C, una presión esencialmente la atmosférica y un tiempo de contacto de 20 segundos. El rendimiento en benceno puro con un solo paso en estas condiciones fué de 50%, en peso, del n-hexano normal de la carga. Fraccionando convenientemente los productos y volviendo al ciclo el material no transformado, el rendimiento
530 efectivo en benceno se elevó finalmente a 80%.

EJEMPLO II:

Se trató n-heptano con el mismo tipo de catalizador que en el ejemplo I, a una temperatura de 550°C, esencialmente a la presión atmosférica y 10 segundos de tiempo de contacto. El rendimiento
535 en tolueno con un solo paso fué de 50%, en peso, y, volviendo al ciclo el n-heptano no transformado, se encontró de nuevo que el rendimiento en tolueno pudo elevarse últimamente a 80%.



EJEMPLO III:

El procedimiento general de obtener el catalizador fué disol-
540 ver molibdato de amonio en amoniaco concentrado, y utilizar esta
disolución como medio para incorporar óxidos de molibdeno a un
vehículo. Se disolvieron 20 partes, en peso, de molibdato de amo-
nio en unas 50 partes, en peso, de amoniaco acuoso concentrado, y,
luego, la disolución se diluyó agregando aproximadamente un volu-
545 men igual de agua. A continuación, la disolución se incorporó a
unas 250 partes, en peso, de alúmina activada, obtenida por calci-
nación de bauxita a una temperatura de unos 700°C, seguida de mol-
turación y tamización, para obtener partículas de aproximadamente
3-5 mallas por cm. Empleando las proporciones establecidas, la
550 alúmina absorbió exactamente la disolución, y las partículas se se-
caron primero a 100°C durante 2 horas, y, luego, la temperatura se su-
bió 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 molibdeno se redujeron en una corriente de hidró-
555 geno a unos 500°C, quedando, así, preparados para el servicio.

Se hicieron pasar los vapores de n-hexano sobre el catalizador
a una temperatura de 505°C y esencialmente a la presión atmosféri-
ca, en una proporción correspondiente a un tiempo de contacto de
unos 16 segundos. El rendimiento en benceno puro, en estas condi-
560 ciones, fué de 50%, en peso, del n-hexano normal de la carga. Vol-
viendo al ciclo el material no transformado, el rendimiento defi-
nitivo en benceno se elevó a 80%.

EJEMPLO IV:

Se trató n-heptano con el mismo tipo de catalizador que en
565 el ejemplo III, a una temperatura de 555°C, esencialmente la pre-
sión atmosférica y 11 segundos de tiempo de contacto. El rendimien-
to en tolueno en un solo paso fué de 50%, en peso, y volviendo al
ciclo el n-heptano no transformado, se elevó el rendimiento en to-
lueno últimamente a 80%.

570

EJEMPLO V:

575

580

585

El modo se proceder para obtener el catalizador fué disolver volframato de amonio en agua, y utilizar esta disolución como medio de incorporar óxidos de volframio a un vehículo. 15 partes, en peso, de volframato de amonio 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 obtenida por calcinación de bauxita a una temperatura de unos 700°C, seguida de molturación y tamización para obtener partículas de aproximadamente 3-5 mallas por cm. Empleando las proporciones establecidas, la alúmina absorbió exactamente la disolución, y las partículas se seccionaron primero a 100°C durante unas 2 horas, y, luego, 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 los óxidos de volframio se redujeron en una corriente de hidrógeno a unos 500°C, quedando, luego, preparados para el servicio.

590

Se evaporó hexano normal, y se hizo pasar sobre el catalizador granular, empleando una temperatura de 520°C, esencialmente la presión atmosférica y un tiempo de contacto de 20 segundos. En estas condiciones, el rendimiento en benceno puro fué de 46%, en peso, del hexano normal de la carga. Volviendo al ciclo el material no transformado, el rendimiento definitivo en benceno se elevó a 76%.

595

EJEMPLO VI:

600

Se trató n-heptano con el mismo tipo de catalizador que en el ejemplo V, a una temperatura de 570°C, esencialmente la presión atmosférica y 20 segundos de tiempo de contacto. El rendimiento en tolueno con un solo paso fué de 46%, en peso, y, volviendo al ciclo el n-heptano no transformado, se encontró de nuevo que, dicho rendimiento en tolueno se elevó, últimamente, a 76%.



EJEMPLO VII:

Para ilustrar los resultados obtenibles en la transformación directa de las olefinas en aromáticos, puede examinarse la conversión de 1-hexeno en benzol. Empleando un catalizador preparado generalmente según el ejemplo I, se hizo pasar el hexeno sobre el material granular a una temperatura de aproximadamente 500°C, la presión atmosférica y un tiempo de contacto de unos 16 segundos, con lo que, en un solo paso, se obtuvo un rendimiento en benzol de aproximadamente 75%. Por fraccionamiento y reciclización, dicho rendimiento se elevó, por último, a más de 90%.

EJEMPLO VIII:

Este ejemplo se trae para ilustrar la formación directa de tolueno a partir de n-hepteno, conversión que se realizó utilizando el catalizador análogo al descrito en el ejemplo II, una temperatura de 510°C, la presión atmosférica y un tiempo de contacto de aproximadamente 20 segundos. El rendimiento en tolueno, con un solo paso, fué de 76%, y el rendimiento definitivo fué alrededor de 93-95%, volviendo al ciclo la olefina no transformada.

La anterior descripción que ilustra el carácter del invento y los datos numéricos limitados señalados en los ejemplos serán suficientes para demostrar su importancia práctica, aunque el objeto principal del mismo invento no deberá considerarse indebidamente limitado por ninguno de los dos.

: :-: -: -: -: -: -: -: -: N O T A : -: -: -: -: -: -: -:

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Un procedimiento para la conversión de hidrocarburos alifáticos en hidrocarburos cíclicos, y particularmente en hidrocarburos aromáticos, caracterizado por que dichos hidrocarburos alifáticos se someten, a temperaturas de conversión, al contacto con catalizadores granulares sólidos, que comprenden mayores proporciones, en peso, de vehículos con actividad catalítica relativa-



635 mente pequeña, los cuales sirven de soporte a menores proporciones, en peso, de compuestos metálicos con una actividad catalítica relativamente elevada, seleccionados del grupo constituido por compuestos de los elementos de la columna de la izquierda del grupo VI del sistema periódico.

640 2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos, a temperaturas elevadas del orden de 400-700°C, presiones desde unas 0,25 at. absolutas hasta 7 at, y durante tiempos de contacto de aproximadamente 6-50 segundos, se someten al contacto con catalizadores granulares sólidos, que comprenden mayores proporciones, en peso, de vehículos con actividad catalítica relativamente pequeña, seleccionados del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de 645 magnesio, bauxita, arcillas de montmorillonita, arcillas de bentonita, tierra de infusorios, sílice, ladrillo refractario y glauconita, los cuales sirven de soporte a menores proporciones, en peso, de compuestos de los elementos contenidos en la columna de la izquierda del grupo VI del sistema periódico, constituida por el 650 cromo, volframio y urano, compuestos que poseen una actividad catalítica relativamente elevada.

655 3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten, a la presión substancialmente atmosférica, al contacto con los catalizadores granulares sólidos, que comprenden mayores proporciones, en peso, de vehículos con una actividad catalítica relativamente pequeña, y los cuales sirven de soporte a menores proporciones, en peso, de compuestos seleccionados con actividad catalítica relativamente elevada.

660 4.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con catalizadores granulares sólidos que comprenden mayores proporciones, en peso, de vehículos



665 con actividad catalítica relativamente pequeña, los cuales sirven de soporte a menores proporciones, en peso, de óxidos de los elementos contenidos en la columna de la izquierda del grupo VI del sistema periódico, a saber del cromo, volframio y urano, los cuales óxidos poseen una actividad catalítica relativamente elevada.

670 5.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos alifáticos se someten al contacto con el catalizador granular sólido que comprende una mayor proporción, en peso, de óxido de aluminio con actividad catalítica relativamente pequeña, el cual sirve de soporte a una menor proporción, en peso, de un óxido seleccionado del grupo constituido por los óxidos de cromo, volframio y urano, óxidos que poseen actividad catalítica relativamente elevada.

680 6.- 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 en forma de gránulos preparados con un tamaño del orden de 1,6-8 mallas por cm.

685 7.- 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 en forma de partículas moldeadas, por ejemplo bolitas.

690 8.- 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 de actividad catalítica relativamente pequeña, los cuales sirven de soporte a compuestos seleccionados de actividad catalítica elevada, en una cantidad de menos del 10%, y preferentemente de unos 2-5%, en peso, del catalizador total.

695 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de



los puntos precedentes, caracterizado por que hidrocarburos para-
fínicos o monoolefínicos, con 6 a 12 átomos de carbono en la molé-
cula, se someten al contacto con los catalizadores granulares
sólidos que comprenden mayores proporciones en peso de vehículos
de actividad catalítica relativamente pequeña, los cuales sirven
de soporte a menores proporciones de los compuestos seleccionados
de actividad catalítica relativamente elevada.

10.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera
de los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos
alifáticos, en estado de vapor y sustancialmente en ausencia de
vapor de agua, se someten al contacto con los catalizadores granu-
lares sólidos.

11.- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de
los puntos precedentes, caracterizado por que los hidrocarburos
alifáticos, que se han de transformar, se evaporan, los vapores
se calientan a la temperatura de conversión, y los vapores calen-
tados se hacen pasar luego, a través de masas estacionarias de
los catalizadores granulares sólidos contenidos en columnas cilín-
dricas y verticales de tratamiento, o en bancos de tubos acoplados
en paralelo.

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

Madrid, 22 de JUNIO de 1937.

A handwritten signature in black ink, appearing to be "J. Font", written over a horizontal line.