

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

151483



8 ABR

- 8 ABR. 1942

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INTRODUCCION
en
ESPAÑA
por DIEZ años

a nombre de la UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 310, South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS EN EL TRATAMIENTO DE HIDROCARBUROS".

==eoe=eoe-ooe=eoe=eoe=eoe=eoe=eoe=eoe=eoe-ooe-ooe=eoe==

Este invento se refiere al tratamiento de hidrocarburos parafínicos, especialmente a los que son normalmente gaseosos, incluyendo etano, propano y los butanos, aunque pueden tratarse hidrocarburos hasta el octa-



5 1483

5 no inclusive y homólogos más altos.

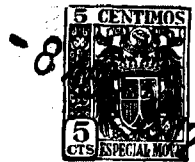
Más especialmente, el invento se refiere a un procedimiento para convertir los miembros de baja ebullición de la serie parafínica de hidrocarburos en sus correspondientes olefinas que contienen dos átomos de hidrógeno menos por molécula, y por consiguiente tienen un
10 doble enlace entre átomos de carbono.

Hay una gran producción comercial de hidrocarburos parafínicos gaseosos, que se dan en cantidades muy grandes en gas natural, particularmente los gases
15 relacionados con la producción de petróleo bruto y conocidos comúnmente como gases "casing-head", y esta cantidad se aumenta además con los gases producidos en el cracking de aceites para la producción de gasolina, aunque este último tipo de gas producido pirolíticamente
20 contiene importantes cantidades de olefinas, lo mismo que hidrocarburos parafínicos.

La mayor parte de la producción de gases parafínicos se emplea únicamente para fines de combustibles domésticos e industriales y no como una fuente de
25 derivados hidrocarbureados, por razón del carácter no reactivo de sus componentes en comparación con sus contrapartidas olefínicas. Una gran parte de la producción se desperdicia en la atmósfera.

En una realización específica, el invento comprende la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos gaseosos, particularmente los que contienen tres y cuatro átomos de carbono, como propano y los butanos, a elevadas temperaturas en presencia de catalizadores compues-

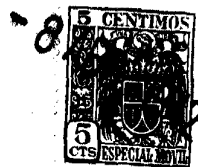
15³ 7483



35 tos esencialmente de óxido de aluminio que soporta canti-
dades menores de óxidos más bajos de vanadio. También
pueden tratarse según el procedimiento hidrocarburos lí-
quidos de punto de ebullición inferior, aunque debe en-
tenderse claramente que este tratamiento no es el equiva-
lente pleno del tratamiento de hidrocarburos gaseosos.

40 En el presente caso, los catalizadores prefe-
ridos para deshidrogenar selectivamente los hidrocarbu-
ros parafínicos de punto de ebullición más bajo se han
desarrollado como resultado de una gran cantidad de inves-
tigaciones con catalizadores que tienen un efecto deshi-
45 drogenante sobre varios tipos de hidrocarburos como los
que se encuentran en las fracciones producidas en la des-
tilación o en la pirolisis del petróleo y de otras mezclas
de aceites hidrocarbureados que se presentan naturalmen-
te, o en ambas. El criterio para juzgar si un cataliza-
50 dor deshidrogenante es aceptable es que debe separar hi-
drógeno sin producir una escisión excesiva de los enlaces
entre átomos de carbono o separación de carbono. En el
presente invento se emplean mezclas catalizadoras, que com-
prenden esencialmente cantidades mayores de óxido de alu-
55 minio y cantidades menores de óxidos de vanadio más bajo,
como por ejemplo V_2O_3 o V_2O_4 , y en algunos casos algo de
VO. El óxido aluminico por sí solo actúa en medida limita-
da como catalizador deshidrogenante en el sentido arriba
indicado, y la tendencia a la separación selectiva de hi-
60 drógeno, por una parte, ha resultado aumentar en gran ma-
nera, y la tendencia a la escisión del enlace carbono-a-
carbono por otra parte ha resultado en gran modo dismi-

15 1483⁴ -



65 nuída por el uso de los óxidos de vanadio mencionados,
de manera que la deshidrogenación se hace mucho más de-
finida y eficaz, el rendimiento de hidrocarburos olefí-
nicos es mucho mayor, y se alarga en gran manera la vi-
da de la combinación catalizadora.

70 Nuestras investigaciones han demostrado tam-
bién que la eficiencia catalítica de la alúmina aumenta
en gran manera por la presencia de óxidos de vanadio in-
cluso en pequeñas cantidades, usualmente del orden de
menos del 10 % de peso de la alúmina. Es práctica co-
mún utilizar catalizadores que comprenden de 2 a 5 % de
peso de estos óxidos de vanadio.

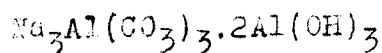
75 El óxido de aluminio a emplear como material
de base para la manufactura de catalizadores para el pro-
cedimiento se puede obtener de minerales u óxidos mine-
rales naturales, como bauxita, o carbonatos tales como
dawsonita por la debida calcinación, o puede prepararse
80 precipitando hidróxido aluminico de soluciones de sul-
fato aluminico o diferentes alumbres, deshidratándose
el precipitado de hidróxido aluminico al calor, y usual-
mente es deseable y ventajoso seguir tratándolo con aire
u otros gases o por otros medios, por ejemplo, lixiviao
85 do etc., con el fin de activarlo antes de usarlo.

Dos óxidos hidratados de aluminio se dan en
la naturaleza, a saber: bauxita, que tiene la fórmula
 $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, y diaspora, $Al_2O_3 \cdot H_2O$. En estos dos óxidos
el sesquióxido de hierro puede reemplazar parcialmente
90 al aluminio. Estos dos minerales o correspondientes óxi-
dos producidos de hidróxido aluminico precipitado y con-

15 1483 - 5 -



venientemente activado son aplicables a la manufactura del presente tipo de catalizadores, y en algunos casos han dado los mejores resultados entre todas las combinaciones cuyo uso se propone ahora. La dawsonita mine-
95 ral, que tiene la fórmula



es otro mineral que se puede emplear como una fuente de óxido aluminico. Debe entenderse, por supuesto, que es-
100 tos no son más que ejemplos de fuentes de la base cata-
lizadora de óxido aluminico, y que pueden también emplear-
se otras fuentes y tipos.

Al formar combinaciones catalizadoras del ca-
rácter y composición que según el presente invento han
105 resultado especialmente adecuadas para catalizar reaccio-
nes de deshidrogenación, el procedimiento más sencillo
y en general el preferido es el siguiente. Un mineral
de óxido aluminico o el hidróxido precipitado se calci-
na a temperaturas desde unos 600° C a 900° C para produ-
cir una mezcla que contiene un elevado tanto por ciento
110 de óxido aluminico. Luego el óxido se muele para produ-
cir gránulos de malla relativamente pequeña, y se hace
que dichos gránulos absorban combinaciones que última-
mente rendirán óxidos de vanadio, calentando a una tem-
115 peratura adecuada, agitándolas con soluciones acuosas
calientes de combinaciones de vanadio solubles, como el
metavanadato de amonio que tiene la fórmula NH_4VO_3 , y
que es lo bastante soluble en agua caliente para hacerlo
fácilmente utilizabile. También se puede emplear nitra-
120 to de vanadilo, preparándose una solución de esta sal

15 1483⁶ -



1942

añadiendo nitrato de plata o de bario a soluciones de cloruro o sulfato de vanadilo. El carbonato de vanadio ordinariamente no se empleará como fuente de los óxidos. Como ulterior alternativa para componer los presentes tipos de catalizadores, pentóxido de vanadio o los óxidos más bajos se pueden mezclar mecánicamente con la alúmina, o, si se desea, se pueden convertir primero en una pasta para asegurar el completo contacto y mezcla y luego secar, moler y calibrar la pasta.

El óxido de aluminio resultante de calcinación a las temperaturas mencionadas tiene una alta capacidad absorbente para soluciones y admite cantidades más bien grandes de soluciones acuosas sin dejar ningún exceso. Algunas de las sales de vanadio que son utilizables como una fuente del pentóxido primario, no son, sin embargo, en extremos solubles en agua, y para obtener una cantidad suficiente de los óxidos deseados depositado sobre la alúmina puede ser necesario en ocasiones añadir las soluciones acuosas en porciones sucesivas con períodos intermedios de desecación, más bien que añadir la alúmina a una solución acuosa diluida y depender de la capacidad absorbente para la extracción de la sal.

Los óxidos resultantes de la descomposición de muchas de las combinaciones solubles de vanadio son principalmente aquellos en que el vanadio muestra las valencias mayores, como el pentóxido de vanadio V_2O_5 . Pero estos óxidos se reducen con hidrógeno, o por los gases parafínicos y los otros gases resultantes de su descomposición en los primeros períodos de las reacciones des-

15 1483

- 7 -



155 hidrogenantes, de manera que los catalizadores esencia-
les para la mayor parte del periodo de servicio resul-
tan ser los óxidos más bajos.

Una de las combinaciones fácilmente dispo-
nibles y utilizables para reducir óxidos de vanadio a la
155 alúmina es el vanadato amónico mencionado en el párrafo
anterior. Esta combinación es suficientemente soluble
en agua caliente para hacerla utilizable, y después de
añadir la cantidad correspondiente a la cantidad de va-
nadio que se ha comprobado ser la más adecuada, los grán-
160 nulos se secan primero a 100° C durante unas dos horas
y luego a temperaturas del orden de 200 a 250° C duran-
te algunas horas más. Si se quiere, el pentóxido de va-
nadio presente en la alúmina puede luego reducirse por
hidrógeno antes de usar el catalizador compuesto en reac-
165 ciones deshidrogenantes. Las partículas de alúmina tie-
nen color amarillo pálido, posiblemente debido al V_2O_5
o a algún polivanadato de aluminio, y la reducción a los
óxidos ya mencionados de la formación de un color gris
azulado. Se hace un catalizador muy útil disolviendo
170 aproximadamente 15,4 partes de peso del metavanadato
amónico en 200 partes de peso de agua caliente, y aña-
diendo la solución en dos porciones sucesivas aproxima-
damente iguales a 250 partes de peso de alúmina activa-
da de 10-12 mallas de tamaño de partículas. El mejor
175 procedimiento es usualmente secar las partículas de alú-
mina a 100° C después de añadir la primera mitad de la
solución de vanadato, y luego añadir la otra mitad de
la solución al material seco al aire, con nueva deseca-

15 1483

- 8 -



1342

180 ción. El tanto por ciento de vanadio en las partículas de alúmina es entonces de 2,75 aproximadamente. Debe hacerse observar que los óxidos de vanadio son los catalizadores esenciales de la combinación, ya que sin ellos la alúmina tiene un poder deshidrogenante limitado.

185 Al practicar la deshidrogenación de gases parafínicos con arreglo al presente procedimiento, un catalizador compuesto sólido preparado con arreglo a los métodos brevemente expuestos más arriba, se emplea como relleno en un tubo o cámara de reacción en la forma de partículas de calibre graduado o pequeñas píldoras y el gas a deshidrogenar se hace pasar por el catalizador después de haberse calentado a la temperatura debida, usualmente comprendida entre unos 400° y 800° C. Pero las temperaturas más comúnmente usadas son de 195 unos 500° C a 600° C. El tubo de catalizador se calienta por fuera para mantener la debida temperatura de reacción. La presión empleada puede ser subatmosférica, atmosférica o ligeramente superatmosférica, del orden de 3,50 a 7 Kgs. por cm^2 . Aunque en algunos casos pueden emplearse presiones hasta de 35 Kgs. por 200 cm^2 , son generalmente preferidas las del orden atmosférico o inferiores. El tiempo durante el cual los gases están expuestos a condiciones deshidrogenantes en presencia de los catalizadores preferidos es relativamente corto, usualmente de menos de 20 segundos y con preferencia tan bajo como de 0,2 a 6 segundos. 205

15 148 3



Es un detalle importante del presente procedimiento que los gases a deshidrogenar estén libres de todo vapor de agua, salvo vestigios, ya que la presencia de cualesquiera cantidades importantes de vapor reduce la eficacia catalítica del catalizador compuesto en grado notable. En vista del estado empírico de la técnica catalítica, no se puede ofrecer una explicación completa de las razones de la perniciosa influencia del vapor de agua en el presente tipo de reacciones catalizadas, pero puede indicarse que la acción del vapor es la de determinar una hidratación parcial de la alúmina y de los óxidos de vanadio debida a absorción preferencial, de manera que en efecto los gases parafínicos se ven impedidos de llegar a la superficie catalíticamente activa o de ser absorbidos por ella.

Los gases de salida del tubo o cámara catalíticos pueden hacerse pasar al través de absorbentes selectivos para combinarse con la olefina o mezcla olefínica producidas o absorberlas, o las olefinas se pueden polimerizar selectivamente por catalizadores adecuados, o las puede hacer alquilizar otros hidrocarburos tales como aromáticos o parafinas, o tratarlas directamente con reactivos químicos para producir derivados deseables y de valor comercial. Una vez separadas las olefinas, los gases residuales pueden volver al ciclo para ulterior tratamiento de deshidrogenación, con separación de hidrógeno o sin ella.

Los presentes tipos de catalizadores son selectivos al separar dos átomos de hidrógeno de una molé-

15 1483

- 10 -



240 cula de parafina para producir la olefina correspondien-
te, sin favorecer en grado grande indeseables reacciones
laterales, y por esta razón muestran una conversión in-
245 solitamente alta de parafinas en olefinas, como se verá
en ejemplos posteriores. Cuando la actividad de estos
catalizadores empieza a disminuir, se regenera fácilmen-
te por el sencillo medio de oxidar con aire u otro gas
oxidante a temperatura moderadamente elevada, usualmen-
250 te de las empleadas en las reacciones deshidrogenantes.
Esta oxidación suprime eficazmente vestigios de depósi-
tos de carbono que contaminan la superficie de las partí-
culas y disminuyen su eficiencia. Es característico de
los presentes tipos de catalizadores el poder ser rege-
nerados repetidas veces sin importante pérdida de efi-
ciencia catalítica.

255 Durante la oxidación con aire u otra mezcla
gaseosa oxidante al regenerar material agotado en parte
hay pruebas que indican que los óxidos de vanadio tales
como V_2O_3 y V_2O_4 son en gran medida, si no completamen-
te, oxidados para formar V_2O_5 que se puede combinar con
la alúmina para formar cierta cantidad de diversos vana-
datos de aluminio. Se conoce la existencia de varios vana-
datos de aluminio, pero los análisis han indicado que
260 su composición es bastante indefinida, de modo que
pueden muy bien ser soluciones sólidas más bien que com-
binaciones químicas definidas. Estos vanadatos alumíni-
cos se descomponen más tarde por contacto con gases re-
ductores en los primeros periodos de servicio para refor-
265 mar los óxidos más bajos de vanadio y regenerar el ver-



15 1483

dadero catalizador y por tanto la actividad catalítica.

Muchos datos experimentales podrían aducirse para indicar los resultados que pueden obtenerse empleando el presente tipo de catalizador para deshidrogenar parafinas, pero el ejemplo siguiente es suficientemente característico.

Se preparó un catalizador disolviendo 15,4 partes de peso de metavanadato amónico en 200 partes de peso de agua caliente, y añadiendo la solución en dos porciones iguales sucesivas a 250 partes de peso de una alúmina activada de 10 a 12 mallas. Después de añadir la primera mitad de la solución las partículas estaban algo húmedas y se secaron a temperatura de vapor para separar el exceso de agua. Después de este calentamiento se añadió la segunda mitad de la solución y se repitió la deshidratación. Durante el periodo de calentamiento se desarrollaron amoníaco y agua dejando pentóxido vanádico depositado sobre las partículas de alúmina.

Las operaciones finales en la preparación del catalizador comprendieron calentar a 200-250° C durante varias horas, introduciendo las partículas en una cámara del catalizador en la que se pusieron a la temperatura necesaria de reacción para deshidrogenar la mezcla de gas parafínico en una corriente de aire y luego se sometieron a la acción de hidrógeno a la temperatura de funcionamiento, para producir los óxidos más bajos, yendo acompañado este cambio de un cambio de color de amarillo a gris azulado.

Se hizo pasar entonces butano normal puro por

15 1483



295 el lecho de catalizador a una temperatura de 500° C y presión atmosférica, y el siguiente cuadro resume los resultados obtenidos en dos obtenciones en las que se emplearon diferentes tiempos de contacto:

Análisis de gases de salida

300	Tiempo de contacto segundos	3.5	8
		por ciento	por ciento
	Butilenos	10.0	18.0
	Hidrógeno		18.0
	Metano		1.2
305	Etano		0.1
	Etileno	0.6	1.0
	butano normal		61.5
			<u>99.8</u>

310 Se verá por los datos anteriores que el tiempo más corto de contacto no fué bastante para deshidrogenar en medida práctica. Sin embargo, al tiempo de contacto de 3 segundos, la deshidrogenación fué adecuada y además distinta y selectiva, como demuestra el hecho de que el volumen de butilenos igualó al volumen de hidrógeno, dentro de la exactitud de los datos analíticos.

315

Después de un considerable periodo de tiempo el catalizador se contaminó con depósitos carbonáceos, pero pudo regenerarse con facilidad a su eficiencia original calentándolo en una corriente de aire a 500° C.

320

El carácter del presente invento y sus aplicaciones prácticas están suficientemente expuestos e ilustrados en la memoria anterior y ejemplos limitados.



15 1483

325

Sin embargo, ninguna sección debe interpretarse como indebidamente limitativa de su amplio y verdadero objeto.

=====

===== N O T A =====

=====

330

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

335

1º. Un procedimiento de tratar hidrocarburos parafínicos normalmente fluidos para producir los correspondientes hidrocarburos olefínicos, que comprende someter hidrocarburos parafínicos a la acción de un catalizador, compuesto esencialmente de una proporción mayor de óxido aluminico y una proporción menor de una combinación de vanadio, a temperatura adecuada para deshidrogenar y convertir dichos hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos olefínicos, y recuperar los hidrocarburos olefínicos así formados.

340

345

2º. Un procedimiento de tratar hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos, que comprende tratar dichos hidrocarburos parafínicos con un catalizador, compuesto esencialmente de una proporción mayor de alúmina activada y una proporción menor de un óxido de vanadio, a temperatura adecuada para deshidrogenar y convertir dichos hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos olefínicos, y recuperar los hidrocarburos olefíni-



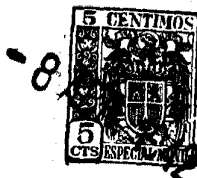
cos así formados. **15 1483**

350 3º. Un procedimiento de tratar hidrocarburos
parafínicos normalmente fluidos para producir los corres-
pondientes hidrocarburos olefínicos, que comprende some-
ter hidrocarburos parafínicos a la acción de un catali-
zador, compuesto esencialmente de una proporción mayor
355 de óxido de aluminio y una proporción menor de un óxido
de vanadio más bajo, a temperatura adecuada para deshi-
drogenar y convertir dichos hidrocarburos parafínicos
en hidrocarburos olefínicos, y recuperar los hidrocarbu-
ros olefínicos así formados.

360 4º. Un procedimiento de tratar hidrocarburos
parafínicos normalmente fluidos, para producir los corres-
pondientes hidrocarburos olefínicos, que comprende some-
ter hidrocarburos parafínicos a la acción de un catali-
zador, compuesto esencialmente de una proporción mayor
365 de óxido de aluminio y una proporción menor de una com-
binación de vanadio, a temperatura de 400º a 800º C, pa-
ra deshidrogenar y convertir dichos hidrocarburos parafi-
nicos en hidrocarburos olefínicos y recuperar los hidro-
carburos olefínicos así formados.

370 5º. Un procedimiento de tratar hidrocarburos
parafínicos normalmente fluidos, para producir los corres-
pondientes hidrocarburos olefínicos, que comprende some-
ter hidrocarburos parafínicos a la acción de un catali-
zador compuesto esencialmente de una proporción mayor de
375 óxido de aluminio y una proporción menor de una combina-
ción de vanadio, a temperatura de 500º a 600º C, para des-

15 1483



hidrogenar y convertir dichos hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos olefínicos, y recuperar los hidrocarburos olefínicos así formados.

380

6°. Un procedimiento de tratar hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos para producir los correspondientes hidrocarburos olefínicos, que comprende tratar dichos hidrocarburos parafínicos con un catalizador compuesto esencialmente de una proporción mayor de óxido de aluminio y cantidades menores de óxidos de vanadio más bajos, a temperatura de 400° a 800° C, para deshidrogenar y convertir los hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos olefínicos y recuperar estos últimos.

385

390

7°. Un procedimiento de tratar hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos para producir los correspondientes hidrocarburos olefínicos, que comprende tratar dichos hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos con un catalizador compuesto esencialmente de óxido de aluminio que contiene aproximadamente de 2 a 5 % de un óxido de vanadio, a temperatura de 500° a 600° C para deshidrogenar y convertir los hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos olefínicos, y recuperar estos últimos.

395

400

8°. Un procedimiento de tratar hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos para producir los correspondientes hidrocarburos olefínicos, que comprende tratar dichos hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos con un catalizador compuesto esencialmente de óxido de aluminio que contiene aproximadamente de 2 a 5 %



151483

405 de un óxido de vanadio, a una temperatura de 500 a 600°
C y por un periodo de tiempo mayor de 0.2 segundos y me-
nor de 10 segundos, para deshidrogenar y convertir los
hidrocarburos parafínicos en hidrocarburos olefínicos,
y recuperar estos últimos.

410 9°. Un procedimiento de tratar hidrocarbu-
ros parafínicos que comprende someterlos en condiciones
de deshidrogenación a la acción de una mezcla de una pro-
porción mayor de óxido de aluminio y una proporción me-
nor de un óxido de vanadio.

415 10°. Mejoras en el tratamiento de hidrocar-
buros.

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

420 Esta Memoria consta de diez y seis hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid a 8 ABR. 1942

F. A.
Alberto de Elzaburu
Por Poder