

182512

P.- 6574.+

Case 681.-



20 FEB. 1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

182512

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LLEVAR A CABO REACCIONES CATALIZADAS"

---

Esta invención se refiere a procedimientos para llevar a cabo reacciones por catálisis y particularmente a las que ocurren bajo condiciones de fase sensiblemente vaporosa.

5

De un modo más específico, tiene que ver con un método de catalizar reacciones de fase vaporosa entre compuestos orgánicos y particularmente hidrocarburos, método



182512

que se aparta de manera considerable de los métodos que se emplean ordinariamente, en que en vez de pasar los vapores de las sustancias reaccionantes a través de capas fijas o estacionarias de materiales catalíticos granulares, se hace que los vapores arrastren catalizadores pulverizados finamente divididos, de manera que queda expuesta una superficie catalítica de más consideración y se aumenta en extremo la efectividad del catalizador. Si bien los principios de la invención que se van a exponer aquí se aplican más en particular para catalizar reacciones de fase vaporosa, estos principios se podrán aplicar con modificaciones apropiadas, más o menos evidentes, a reacciones de fase mixta o a reacciones de fase líquida.

La invención comprende además ideas originales en cuanto se refiere a la regulación precisa de las temperaturas de las zonas de reacción catalizadas sin el intercambio directo de calor entre dicha zona de reacción y sus contornos. Esto se lleva a cabo empleando el catalizador como un transportador del calor o como un depósito transitorio, de tal manera que fluya el calor procedente del catalizador a las sustancias reaccionantes para mantener la temperatura de una reacción endotérmica.

Si bien el presente procedimiento se puede aplicar a cualquier reacción de fase de vapor catalizada, se encamina más particularmente a reacciones catalizadas entre los hidrocarburos, tales como las fracciones gaseosas y líquidas de petróleo y también a compuestos de hidrocarburos individuales, los cuales pueden ser vaporizados en general a temperaturas y



182512

5 presiones ordinarias sin que haya descomposición de consi-  
deración. Estas reacciones podrán comprender la descompo-  
sición de fracciones de petróleo relativamente pesadas para  
producir de las mismas rendimientos de consideración de  
10 gasolina; la reformation de gasolina desintegrada o de pri-  
mera destilación de valor detonante relativamente bajo para  
mejorarlas en este sentido; reacciones de hidrogenación,  
tales como las reacciones de hidrogenación y deshidrogena-  
ción destructivas en las cuales, por ejemplo, el hidrógeno  
15 es separado de una parafina para producir la correspondien-  
te monocolefina y las reacciones de deshidrociclización en  
las que ocurren además de la deshidrogenación molecular  
otras reacciones más, las cuales comprenden la extracción  
de más hidrógeno y la ciclización de una cadena de compues-  
20 tos no saturados para formar compuestos anulares de un ca-  
rácter aromático saturado en parte o por completo. Otros  
tipos de reacciones de deshidrogenación catalizada que se  
pueden producir de acuerdo con este procedimiento incluyen  
la deshidrogenación de hidrocarburos nafténicos y la deshi-  
25 drogenación y la ciclización de hidrocarburos olefínicos o  
acetilénicos. Todos estos tipos de reacciones son de im-  
portancia primordial en la presente etapa del desarrollo de  
la industria petrolera, la cual depende de ellos para la  
utilización más completa de una fuente natural de importancia.

25 Los tipos de reacciones mencionados a los cuales  
se puede aplicar este procedimiento, pueden emplear una va-  
riedad de catalizadores. Por ejemplo, en la desintegración  
se podrán emplear cualesquiera catalizadores que sean apro-



182512

piados en cuanto se refiere al tamaño y a la gravedad específica de las partículas para facilitar el que sean arrastradas alrededor en el ciclo. Tales catalizadores podrán incluir, por ejemplo, varios materiales refractarios incluyendo los silicatos, tanto naturales como artificiales; arcillas naturales o tratadas por ácido; tierra de batán, kieselguhr y soportes refractarios metalizados, tales como por ejemplo, cualquier forma de sílice, tal como el níquel reducido de soporte del kieselguhr u otros metales de actividad catalítica semejante. Entre los catalizadores de deshidrogenación que han mostrado ser de utilidad para este procedimiento se cuenta con los metales del grupo férreo que incluye el hierro, el níquel y el cobalto; el grupo del platino que incluye el platino y el paladio, y en el caso de hidrocarburos, los compuestos y de preferencia los óxidos de los elementos de la columna de la izquierda de los grupos IV, V y VI de la Tabla periódica, los cuales se usan, de preferencia, en soportes relativamente inertes del carácter mencionado en el caso de catalizadores de descomposición. Estos catalizadores son efectivos también para producir compuestos cíclicos a partir de compuestos alifáticos en condiciones de operación sumamente exactas. Los catalizadores de deshidrogenación reconocidos incluyen los metales del grupo férreo y los óxidos de cromo, molibdeno y tungsteno.

En el uso práctico de los catalizadores granulares existen limitaciones en cuanto a la pequeñez de las partículas de catalizador que se puedan emplear en una reacción dada, puesto que los materiales carbonosos que se forman y se



depositan como resultado de reacciones laterales no deseables son frecuentemente de un carácter gomoso o pegajoso y en el caso de gránulos extremadamente finos, tiende a unirse por cohesión una capa de catalizador y a aumentar grandemente la resistencia al flujo de los vapores por esa parte hasta un punto aún más alto que el que se ha experimentado previamente con catalizador finamente dividido. Por consiguiente entran en operación dos factores: uno con el fin de utilizar el catalizador finamente dividido para obtener el contacto máximo para un peso dado, y el otro para limitar el tamaño de las partículas con el objeto de reducir la baja de presión a través de las capas de catalizador y eliminar la tendencia de las partículas a pegarse unas con otras y producir acanalamiento y aumentar la resistencia al flujo. En el presente procedimiento, no solo se eliminan de consideración muchas de las características indeseables inherentes en el uso de capas fijas o estacionarias de catalizador granular, sino que se vencen en gran parte dificultades adicionales que exigen el empleo de más calor para mantener la temperatura de reacción apropiada.

En una forma específica, la presente invención comprende un procedimiento para catalizar reacciones que ocurren entre compuestos orgánicos y particularmente entre los hidrocarburos; procedimiento que comprende el calentar previamente las sustancias reaccionantes a la temperatura de reacción; el calentar previamente el catalizador pulverizado para la reacción a una temperatura por arriba de la temperatura de la sustancia reaccionante para que queden convertidas endo-



20

948

182512

térmicamente y hasta un grado que sea lo suficiente para mantener la temperatura de reacción deseada; el inyectar el catalizador pulverizado previamente calentado en la corriente de las substancias reaccionantes; el mantener contacto entre las substancias reaccionantes y el catalizador durante un período de tiempo suficiente para que se verifiquen por completo las reacciones deseadas; el separar el catalizador y los productos; y hacer circular de nuevo el catalizador ya separado para volver a usarlo.

Por lo que se ha manifestado en general anteriormente, se verá que en cuanto a lo que se refiere al tipo de procedimiento que comprende la presente invención, éste tiene una aplicación muy amplia y que en la práctica comercial se podrán emplear muchos tipos de aparatos. El diseño particular de tal aparato dependerá de muchos factores, los cuales incluyen el tipo de reacción, el catalizador empleado, la temperatura, la presión y el tiempo de contacto, los cuales se ha hallado ser los mejores para conseguir los mejores resultados; la cantidad de materiales carbonosos formados durante el curso de la reacción y los varios problemas que comprenden la corrección y el uso de distintos tipos de metales. Sin embargo, para hacer una ilustración, de una manera general, de un tipo de aparato que se puede emplear para llevar a cabo las etapas del procedimiento, se ha previsto el dibujo que se acompaña en el que se muestra esquemáticamente y sin tener en cuenta ninguna escala absoluta o relativa, una disposición de aparato en el cual se pueden llevar a cabo las operaciones características.



182512

Haciendo referencia al dibujo, la tubería 1 se muestra como una tubería de entrada para los vapores o líquidos que se van a someter a reacción en presencia de catalizadores, tales como por ejemplo, vapores previamente calentados de hidrocarburos, los cuales se vayan a desintegrar. Conforme pasen los vapores o líquidos por la tubería, estos reciben a una proporción regulada el catalizador pulverizado procedente de la tubería 12 que lleva el transportador de tornillo 13. Mediante el ajuste de las proporciones de flujo de las sustancias reaccionantes y del catalizador y proporcionando la cantidad de catalizador, se fomentan o se incitan reacciones adicionales las cuales conducen a la formación de los productos deseados. Después de pasar los productos a través de la zona de reacción 2, entran en el separador 3 el que podrá ser de cualquier tipo conveniente, tal como un separador de tipo ciclón que produce un movimiento de remolino el que provoca la separación centrífuga de las partículas o el separador podrá ser en algunos casos del tipo de precipitación eléctrica. Con el objeto de reducir la temperatura de los productos hasta un punto por debajo de la temperatura de reacción, se muestra un serpentín de enfriamiento 4, el cual se ha provisto para templar los productos y detener las reacciones a cualquier punto deseado. Un cilindro 5 que forma parte integral con la parte superior del separador y que va abierto por su fondo, representa un deflector para dirigir hacia abajo los materiales de entrada y para aumentar la eficiencia de la separación, de tal manera que no se arrastren hacia arriba



943 182512

partículas de catalizador con los productos de la reacción,  
los cuales se extraen por la tubería 6 para su fraccionamiento  
o cualquiera otro propósito. El polvo catalizador que  
se indica con el número 7, después de haberse asentado en  
5 el fondo del separador, pasa a través de la tubería 8 a la  
tubería de retorno 12 desde la cual se devuelve a la zona de  
reacción como se ha mencionado antes. La tubería 12 podrá  
llevar un transportador de tornillo 13 el cual va montado  
en el eje 11 accionado por el motor 10. Con el objeto de  
10 impedir la carbonización de las substancias que se depositan  
en las partículas de catalizador durante su vuelta a la zona  
de reacción, se podrá obtener un efecto de transportación  
adicional mediante la introducción de un gas inerte en co-  
rriente constante y continua a través de la tubería 9.  
15 El número 14 muestra un calentador para restituirle al cata-  
lizador pulverizado la temperatura más apropiada y tal calen-  
tador podrá tener una tubería de entrada 17 y una tubería de  
salida 16 para la introducción y la expulsión de los fluidos  
calentadores.  
20 La descripción que antecede del método de opera-  
ción del procedimiento se ha dado en un trazado muy sencillo  
con el objeto de hacer claras las características básicas  
de la invención sin complicar el asunto introduciendo un sin-  
número de detalles de funcionamiento de los cuales se harán  
25 cargo fácilmente aquellas personas que están al corriente  
con estos tipos de operaciones. Por la descripción que an-  
tecede, se verá que la invención se refiere al empleo cíclico  
de catalizador pulverizado en reacciones orgánicas y particu-



182512

20  
larmente de hidrocarburos en las cuales el catalizador pulverizado, de por sí, se utiliza para mantener una temperatura de reacción de un promedio deseado.

5 Las proporciones de polvo y de gas son tales que la capacidad de calor del polvo es considerable comparada con la del gas. El polvo se calienta previamente o, si fuese necesario, se enfría de antemano cuando su temperatura es demasiado elevada como resultado de la regeneración, para  
10 ponerlo sensiblemente a la temperatura de reacción deseada; el gas se dispone por separado a la temperatura de reacción deseada, y entonces se entremezclan los dos en las proporciones apropiadas por medio de un inyector, por una alimentación por tornillo o cualquier otro dispositivo conveniente. El recipiente de reacción podrá consistir, por ejemplo, de  
15 un serpentín o de una hilera de tubos conectados en serie o de un solo recipiente grande. La capacidad grande de calor del polvo hace las veces de depósito de calor, de manera que el calor de la reacción no afecta de consideración la temperatura. Por lo tanto, no se necesita traspaso de  
20 calor a través de las paredes del recipiente de reacción. Este hecho permite el uso de tuberías o recipientes de diámetro grandes. La mezcla del gas y del catalizador que sale del recipiente de reacción se separa por el empleo de un precipitador electrostático, un separador de tipo ciclón o cualquier otro medio apropiado. El catalizador se hace  
25 circular de nuevo habiendo hecho las disposiciones adecuadas para que conserve su contenido de calor. Los gases de salida se someten a cualquier otro procedimiento que se desee.



182512

Como un ejemplo de la operación del procedimiento, el que sigue se da sin tener ninguna intención de limitar su alcance en la forma que se ha descrito anteriormente.

Se puso en operación una instalación para la deshidrogenación catalítica de butano usando un catalizador de alúmina-cromo a una temperatura de unos 575°C. aproximadamente, a una velocidad espacial de 2000 volúmenes de gas a 15,6°C. y a una presión atmosférica por volumen de espacio de reacción por hora y a una conversión por pasada de 33,3%.

La zona de reacción consistía de un recipiente de un diámetro de 1,82 metros aproximadamente por 9,15 metros de largo, de manera que la velocidad lineal del gas era alrededor de 9,14 metros por minuto y la baja de presión era alrededor 1,27 centímetros de agua. A modo de comparación con el presente procedimiento, se halló que con el empleo de una capa fija de catalizador, se limitó el tamaño debido a la baja de presión y temperatura, a un tubo de 3,05 metros de largo poco más o menos y 6,67 centímetros de diámetro y la proporción mostró que hay que poner en operación continua unos

2000 tubos de esta clase para conseguir la capacidad deseada. Por otra parte, puesto que algunos de estos tubos tienen que someterse a regeneración, se necesitarían de 3000 a 6000 de ellos y se tropezó también con muchas dificultades en el trazado de la instalación y del horno.

En la operación de acuerdo con el presente procedimiento se mantuvo el contenido de polvo del gas a 10,75 kilogramos por centímetro cúbico de los vapores que representaban una circulación de 22,680 kilogramos por minuto y una capacidad



20

182512

total de calor alrededor de 3780 kilogramo-calorías por grado por minuto. La capacidad de calor del butano fué alrededor de 505 kilogramo-calorías por grado por minuto y el calor total exigido de reacción fué indicado por una baja de temperatura de 70°.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 30 de enero de 1929, bajo el número 253.484, se recoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial y los derivados de los Decretos de Moratoria del 7 de febrero y 4 de julio de 1947.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para llevar a cabo reacciones endotérmicas catalizadas a partir de compuestos orgánicos conforme pasan en contacto con un catalizador de conversión sólido a través de una zona de reacción; procedimiento que comprende el calentar exteriormente de dicha zona de reacción un catalizador de conversión sólido en forma subdividida, por lo menos a la temperatura de reacción de los hidrocarburos; el introducir en la zona de reacción el catalizador subdivi-



207E

182512

5 dido así calentado en una cantidad suficiente para proporcionar casi por completo todo el calor endotérmico de la reacción de conversión; el pasar el catalizador a través de la zona de reacción y mantener en ella las substancias reaccionantes orgánicas en contacto con el catalizador durante un período de tiempo lo suficiente para llevar a cabo su conversión endotérmica.

10 2.- El procedimiento según se ha expuesto en la reivindicación 1, caracterizado además por separarse de los productos flúidos de la reacción el catalizador; el regular de nuevo la temperatura del catalizador ya separado aproximadamente a la temperatura a la cual fué calentado antes de su introducción previa en la zona de reacción y devolver la zona de reacción el catalizador subdividido a su temperatura ya  
15 regulada.

20 3.- El procedimiento según se ha expuesto en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado además por el hecho de suministrar a la zona de reacción una corriente de la substancia reaccionante orgánica calentada previamente a una temperatura más baja que la temperatura del catalizador y devolver a dicha zona de reacción el catalizador a su temperatura nuevamente regulada y a una proporción regulada para mantener en ella una temperatura de conversión constante casi por completo.

25 4.- El procedimiento según se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además por someter en la zona de reacción un material de hidrocarburos a la conversión endotérmica catalítica; el calentar

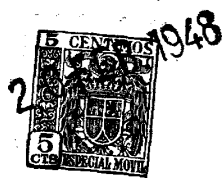


182512

fuera de la zona de reacción el catalizador finamente dividido; el introducir en la zona de reacción el catalizador calentado y en una cantidad suficiente para mantener en ella la temperatura de conversión de los hidrocarburos y proporcionar casi por completo todo el calor exigido para la reacción endotérmica; el mantener en movimiento el catalizador en la zona de reacción mediante la acción del material de hidrocarburos que pasa a través de esta zona y separar del catalizador los productos resultantes de la conversión de los hidrocarburos.

5.- El procedimiento según se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además por calentar el catalizador finamente dividido o pulverizado, y entremezclar con una corriente de hidrocarburos vaporesos y dispersar en la misma una cantidad tal del catalizador calentado, de manera que mantenga la temperatura de reacción en la zona de reacción y suministre casi por completo a dichos hidrocarburos vaporesos todo el calor exigido por la reacción endotérmica; el pasar la dispersión resultante del catalizador e hidrocarburos a través de la zona de reacción y mantenerla en ella durante un periodo de tiempo lo suficiente para efectuar la reacción endotérmica y separar después del catalizador los productos resultantes de la reacción de los hidrocarburos.

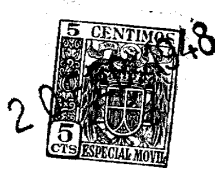
6.- Un procedimiento según se ha expuesto en la reivindicación 1, que comprende el introducir una corriente de hidrocarburos vaporesos en la zona de reacción y pasar dichos hidrocarburos por un recorrido no obstruido, generalmente hacia arriba, a través de dicha zona; el entremezclar con una corriente de vapor introducida en dicha zona y disper



182512

5 ser en ella un catalizador sólido finamente dividido o pulverizado, a una temperatura y en una cantidad lo suficiente para proporcionar de consideración todo el calor endotérmico de la reacción de conversión; el pasar por un recorrido no obstruido, generalmente hacia arriba, las partículas de catalizador por medio de la acción elevadora de los gases de los vapores de hidrocarburos; el mantener en la zona de reacción la dispersión del catalizador y los vapores durante un período de tiempo lo suficiente para efectuar casi por completo la conversión endotérmica de los hidrocarburos por la acción del calor y la acción catalizadora del catalizador; el separar de los vapores de hidrocarburos así sometidos a tratamiento las partículas de catalizador arrastrado, el calentar fuera de la zona de reacción las partículas de catalizador ya separado y devolver el catalizador calentado a dicha zona de reacción a una temperatura y a una proporción reguladas para mantener casi por completo una temperatura de conversión constante en la zona de reacción.

20 7.- El procedimiento según se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se deshidrogenan los hidrocarburos alifáticos para producir derivados no saturados a partir de los mismos, mediante el calentamiento previo de dichos hidrocarburos alifáticos a una temperatura de deshidrogenación; el introducir los hidrocarburos así calentados para ponerlos en contacto con un catalizador de deshidrogenación en forma subdividida, ya separado y mucho más calentado y mantener los hidrocarburos y el catalizador en la zona de reacción durante un período de tiempo lo suficien



182512

te para que se lleve a cabo la reacción de deshidrogenación por la acción del calor y la acción catalizadora del catalizador deshidrogenante.

5  
8.- El procedimiento según se ha expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se descomponen los hidrocarburos mediante el calentamiento previo de dichos hidrocarburos a una temperatura de descomposición; el introducir los hidrocarburos así calentados para ponerlos en contacto con un catalizador de descomposición en forma subdividida, ya separado y mucho más calentado y mantener los hidrocarburos y el catalizador en la zona de reacción durante un período de tiempo lo suficiente para llevar a cabo la reacción de descomposición por la acción del calor y la acción catalizadora del catalizador de descomposición.

15  
9.- Un procedimiento según se ha expuesto en la reivindicación 1, que comprende el producir rendimientos de consideración de gasolina y olefinas fácilmente polimerizables, a partir de un aceite de hidrocarburos por medio de la vaporización de dicho aceite; el calentar previamente los vapores del aceite a una temperatura de descomposición y entremezclarlos con un catalizador de descomposición finamente dividido calentado previamente a una temperatura sensiblemente por arriba de dicha temperatura de descomposición, siendo lo suficiente la cantidad del catalizador calentado así entremezclado para suministrar casi por completo todo el calor endotérmico de la reacción de descomposición; el pasar los vapores y el catalizador entremezclados a través de la zona de reacción y llevar a cabo en ella una descomposición de consideración



182512

de los vapores; el separar de los productos descompuestos vaporesos el catalizador; el regular de nuevo la temperatura del catalizador ya separado, aproximadamente a la segunda temperatura mencionada y devolverlo a la zona de reacción y fraccionar los productos de la descomposición para la recuperación de dicha gasolina y las olefinas polimerizables.

10.- Un procedimiento para llevar a cabo reacciones endotérmicas catalizadas a partir de compuestos orgánicos, sensiblemente como se ha descrito con referencia al dibujo que se acompaña.

11.- Un procedimiento para llevar a cabo reacciones catalizadas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de dieciséis hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 20 FEB. 1948

P. A.

Alberto de Elizaburu

Dir. Poder

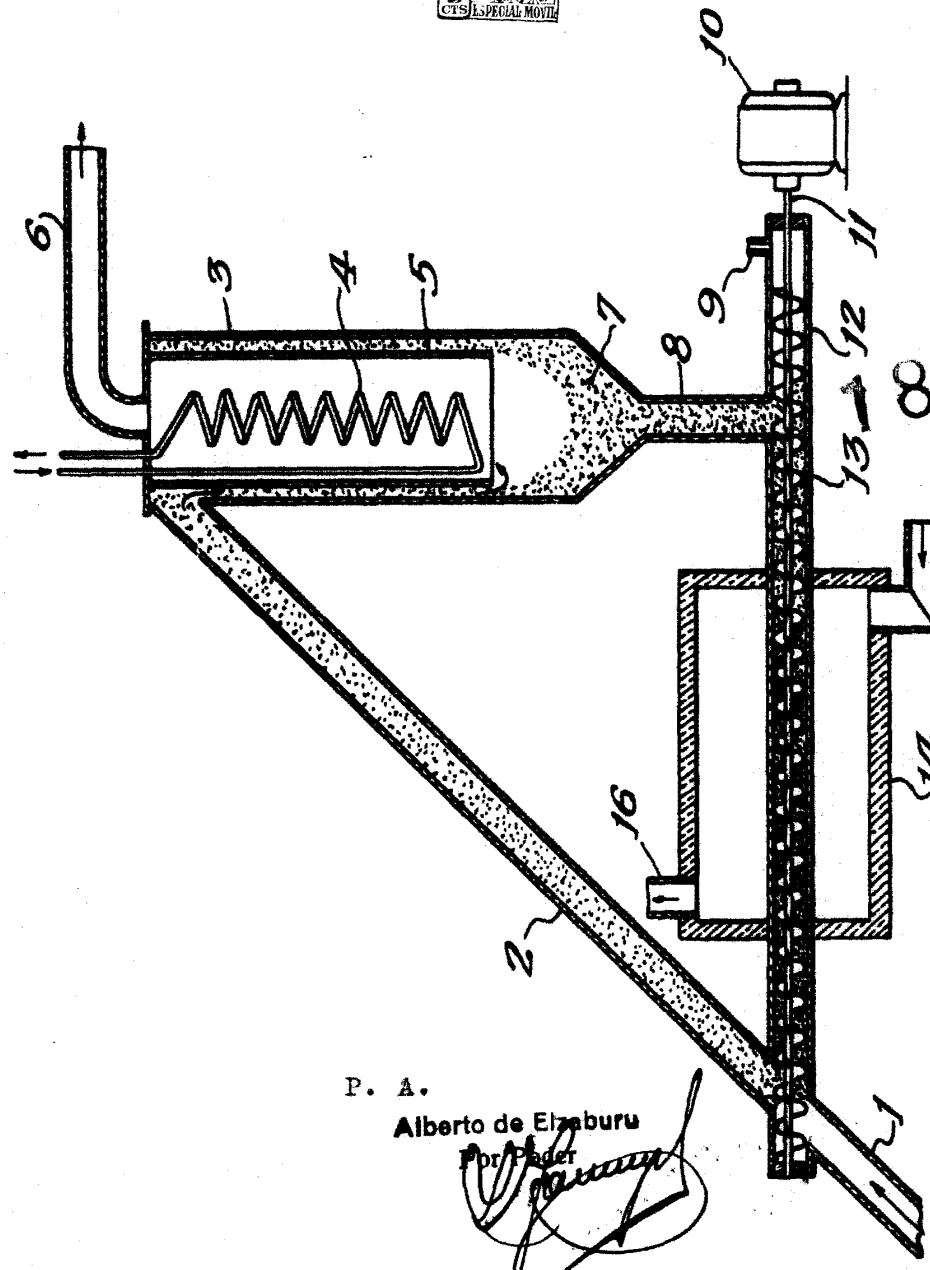
182512

182512

ESCALA VARIABLE.- UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY.- I/I.-



1948



182512

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder