

P - 6.580.-

Case 637.-

182518



20 FEB. 1948

182518

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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, E.U.A., por:

" EN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION
DE HIDROCARBUROS "

Este invento se refiere al tratamiento de hidrocarburos alifáticos y nafténicos para deshidrogenarlos en presencia de materiales catalíticos seleccionados. Se refiere mas especialmente a reacciones deshidrogenantes de suficiente extensión para hacer que el ciclo de hidrocarburos alifáticos produzca de ellos



182518

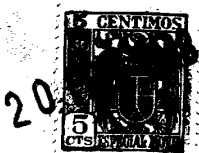
02518

hidrocarburos de estructura anular, principalmente aromáticos.

5 El procedimiento es más generalmente aplicable a hidrocarburos individuales de cadena recta que tienen de 6 a 12 átomos de carbono en disposición de cadena recta porque empezando con hidrocarburo con 10 átomos de carbono en dicha disposición hay creciente tendencia a producir hidrocarburos aromáticos polinucleares más bien que mononucleares de punto de ebullición y efusión mas altos que los deseados en combustibles de motor. Sin embargo, pueden tratarse hidrocarburos alifáticos de más alto peso molecular si se desea producir estas combinaciones polinucleares en rendimientos importantes.

15 El procedimiento es tambien aplicable a la llamada "aromatización" de fracciones de petroleo del campo de ebullición de la gasolina, en la cual se deshidrogenan naftenos antes de deshidrogenar y ciclizar los hidrocarburos alifáticos en la mezcla con ellos, o al propio tiempo que se realizan éstas operaciones.

20 La técnica está mas o menos familiarizada en la actualidad con los procedimientos que implican la deshidrogenación catalítica o la deshidrociclicación de hidrocarburos alifáticos para formar aromáticos de los mismos. Se ha empleado una gran variedad de catalizadores en condiciones variables de funcionamiento entre las cuales pueden mencionarse los metales



182518

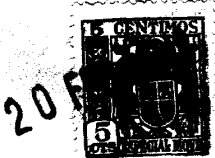
reducidos tales como los del grupo del hierro y particularmente níquel y un número de óxidos metálicos sometidos a oxidación y reducción alternadas, incluso óxidos de la columna izquierda del grupo VI de la

5 tabla periódica que comprenden cromo, molibdeno y tungsteno y en menor medida los correspondientes óxidos del grupo V y del grupo IV en orden decreciente de actividad. Aunque se ha comprobado que estos catalizadores funcionan bastante bien en condiciones cuidadosamente controladas de funcionamiento que dependen del hidrocarburo o mezclas de hidrocarburos particulares que se trate, aún se encuentran dificultades por el hecho de que hay un depósito gradual de

10 carbono en la superficie de las partículas catalizadoras que requieren periodos alternados de tratamiento y reactivación, durante los últimos de los cuales los depósitos carbonáceos se queman con gases oxidantes para restablecer el estado original de las superficies del catalizador y por tanto su actividad inicial.

20 El presente invento constituye una marcada mejora en los procedimientos de ésta índole y comprende un método de carácter básico aplicable virtualmente a todas las reacciones que implican la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos.

25 El presente invento ofrece la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos y particularmente la deshidro ciclización catalítica de hidrocarburos ali-



182518

fáticos en estado de vapor y en mezcla con hidrógeno a velocidades de masa relativamente altas sobre cierto valor crítico que está muy por encima de las velocidades de masa antes usadas en reacciones de ésta indole. Las velocidades de masa usadas según el invento son por lo menos de 5 mg, o mas por cm^2 por segundo.

He comprobado como resultado de considerable número de experimentos que el depósito de carbono en las superficies de los catalizadores de deshidrogenación o deshidrociclización se reduce marcadamente conforme las velocidades de masa ($M/A\theta$, donde M es masa, A es el área de sección transversal y θ es el tiempo; o la masa de hidrocarburo que pasa mas allá de una unidad de area de sección transversal por unidad de tiempo) aumentan por encima de cierta cifra, al paso que no hay disminución en la medida de la reacción de deshidrogenación o deshidrociclización. La extensión de ésta disminución se indicará en ejemplos subsiguientes. Puede emplearse cualquier velocidad de masa por encima de la cifra mínima citada aunque los límites superiores serán determinados en cierta medida por consideraciones prácticas ya que a mayores velocidades de masa hay mayores caidas de presión al través de los lechos de catalizador y se han de usar velocidades muy altas, se necesitará un equipo de diseño especial que tenga una gran superficie catalizadora y pequeña caída de presión.



182518

En general, al emplear hidrocarburos alifáticos de 6 a 8 átomos de carbono en disposición de cadena recta la velocidad especial del líquido empleada podrá variar de 0.1 a 20 volúmenes por hora por volumen de catalizador, al paso que las temperaturas varían desde 490 a 650^o C., aproximadamente, la presión desde la atmosférica a unas 70 atmósferas (aunque en ejemplos especificiosos se prefiere una presión de 1.7 a unas 7 atmósferas) y la proporción del volumen de hidrógeno añadido y el volumen de vapores de hidrocarburo varía de 0.5 a 40, aunque la proporción preferida usualmente varía de 1 a 10. Es evidente que variando las combinaciones particulares de velocidades de masa, velocidad especial, temperatura, presión y tipo de carga se puede realizar gran número de operaciones todas ellas comprendidas en la finalidad del invento. El procedimiento es especialmente aplicable a la producción de benceno, tolueno y xilenos, partiendo respectivamente de hexano normal, heptano normal y de octano normal o fracciones brutas de éstas combinaciones producidas en el extremo fraccionamiento de fracciones de petróleo altamente parafínicas. Similarmente, las correspondientes mono-olefinas y diolefinas de 6,7 y 8 átomos de carbono pueden someterse al ciclo o aromatizarse por el procedimiento que con reducida formación de carbono y mayor eficiencia en general, La única limitación al material de carga para el procedimiento es que los hidro-



182518

20

5 carburos cargados deben contener no menos de 6 átomos de carbono en disposición de cadena recta cuando se desean reacciones de deshidrociclización, ya que no ha sido posible producir ciclo-pentadieno por reac-

10 ciones de deshidrociclización, sobre pentano normal o sus derivados alquilizados. Evidentemente cuando se emplea mono-o di-olefinas, o naftenos tales como ciclohexano, metilciclohexano, etc., en lugar de hidro-

15 carburos parafínicos, las condiciones de temperatura, presión, velocidad de masa, velocidad especial y catalizador requerirán modificación si se han de obtener los resultados óptimos en cuanto al rendimiento y calidad de los productos y depósitos de carbono. Si se desean simples reacciones de deshidrogenación sin

20 importante deshidrociclización, se emplearán condiciones menos severas.

Ya se ha mencionado el uso de catalizadores de los óxidos de los elementos de los grupos IV, V y VI de la tabla periódica. Estos óxidos cuando se usan

25 como catalizadores en el presente procedimiento se emplean con preferencia en materiales de soporte relativamente inerte, por ejemplo los óxidos de aluminio, magnesio, o sílice, o soportes como ladrillo refractario triturado, tierra de batán, arcillas, montmorillonica, bentonita, y en general soportes refractarios silíceos o aluminosos. El uso de óxido de cromo sobre

alúmina preparada ofrece catalizadores de notable valor,



182518

20
5 y similarmente la alúmina que soporta los óxidos de vanadio o molibdeno o cerio son particularmente útiles, aunque debe decirse que ninguno de éstos óxidos debe considerarse como exactamente equivalente en su acción deshidrogenante sobre diferentes hidrocarburos o mezclas de los mismos.

10 Al poner en práctica el procedimiento, un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos tal como una fracción de gasolina se vaporiza, se mezcla con cantidades reguladas de hidrógeno, y se hace pasar sobre lechos de catalizadores granulares seleccionados a temperaturas y presiones, velocidades especiales y sobre todo velocidades de masa que den las conversiones óptimas con el mínimo depósito de carbono. Después
15 de pasar sobre el catalizador los productos se fraccionan para separar productos de las reacciones de deshidrogenación o deshidrociclización; o bién puede emplearse la extracción con disolventes o métodos químicos para separar los materiales deshidrogenados mas
20 reactivos y permitir la vuelta al ciclo de las porciones inconvertidas o insuficientemente convertidas de la carga para ulterior contacto con el catalizador en las mismas condiciones u otras revisadas. El paso de la mezcla de vapores de hidrocarburo y de hidrógeno
25 sobre el catalizador continúa hasta que la velocidad de conversión cae por debajo de un valor práctico, tiempo al cual la corriente de reactivo se desvía para



20

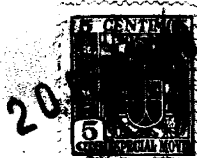
182518

activar los lechos catalíticos mientras se reactiva el material carbonizado.

5 Entra también en la finalidad del invento el hacer funcionar cámaras de reacción al cualquier tipo de reactores tubulares de manera que se obtenga una distribución igual de carbono en todo un lecho fijo dado. Normalmente en las reacciones de deshidrogenación o deshidrociclización, el depósito de carbono aumenta hacia el extremo de salida del reactor, y para vencer ésta tendencia la temperatura
10 puede variar a lo largo de la línea de paso, pueden emplearse diferentes velocidades especiales o de masa cambiando la forma de los lechos, pueden usarse diferentes proporciones de hidrógeno añadido inyectando hidrógeno a lo largo de la línea de paso, o pueden
15 colocarse catalizadores de distinta actividad en diferentes puntos de reactor. Además pueden también controlarse las condiciones de funcionamiento volviendo al ciclo el hidrógeno no usado separado en la
20 operación de fraccionamiento que sigue al reactor, hidrógeno que puede contener menores cantidades de otros productos gaseosos.

25 Los siguientes ejemplos se dan para indicar el efecto sobre la formación de carbono del aumento de la velocidad de la masa por encima de los valores previamente usados en las reacciones de deshidrogenación, deshidrociclización o ambas.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



182518

EJEMPLO I.-

Una fracción de nafta Midcontinent de campo de ebullición 92-207º C., se aromatizó a 550º C., 0.5 de velocidad especial de líquido y 3.5 atmósfera de presión con un catalizador de 8% de Cr_2O_3 y 92% Al_2O_3 y 4 moles de hidrógeno añadido, a velocidades de masa de 4 y 22 mg, de hidrocarburo cm_2 por segundo. La variación en la formación de carbono en éstas circunstancias se presenta en el cuadro 1. Se verá que los gramos de aromático por gramo de carbono formados han aumentado en un 50% aproximadamente a la velocidad de masa mayor.

CUADRO I.-

P Proporción de hidrógeno, moles añadidas por mol de carga: 4

15 Catalizador pldras de 3 mm. de 8% Cr_2O_3 -92% Al_2O_3 .

Temperatura 550º C.

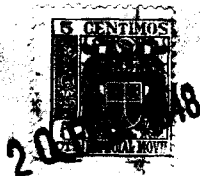
Tiempo de tratamiento: 6 horas.

20 Material de carga: fracción nafta Midcontinent 92-207º C.

Presión 3.5 atmósferas.

Velocidad de masa, mg, nafta/ cm_2 /seg.	4.22	21.8
Vel. especial líquido/hora	0,51	0,50
25 Rendimiento: peso % de carga		
hidrocarburo total	82.3	79.9
Gas, no condensado	15.7	15.6
" C_3 - C_4	0.9	0.8

182518



182518

	Carbono % de carga	2.3	1.8
	Rendimiento aromático		
	Peso % de carga	47.	52.
	Gramos aromáticos formados		
5	por gramo carbono	20.	29.

EJEMPLO II.-

Los experimentos hechos en las mismas condiciones que en el ejemplo 1 pero con 8 moles de hidrógeno añadido se resumen en el cuadro 2.

10

CUADRO II.-

Proporción de hidrógeno, moles añadidos por mol de carga: 8.

Catalizador: píldoras 3mm 8% Cr₂O₃-92% Al₂O₃.

Temperatura: 550° C.

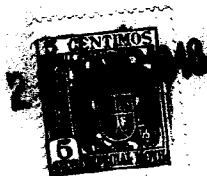
15

Tiempo de tratamiento: 6 horas.

Material de carga: fracción nafta Midcontinent 92-207° C.

Presión: 3.5 atmósferas.

	Vel. Masa, mg, nafta/cm ² /seg.	2.39	11.3	21.8
20	Velocidad especial líquido/hora	0.55	0.52	0.5
	Rendimientos: peso% de carga			
	Hidrocarburos totales	76.3	82.1	80.8
	Gas, no condensado	18.7	16.3	15.6
	" C ₃ -C ₄	1.2	0.9	0.4
25	Carbono % de carga	1.2	0.71	0.54
	Rendimiento de aromáticos:			
	Peso % de carga	47.	45.	46.



182518

	Gramos aromáticos formados			
	por g, de carbono	39.	63.	85.
	Composición de recuperación de			
	hidrocarburos, peso %			
5	Parafinas	20.	24.	22.
	Olefinas	18.	21.	21.
	Naftenos	0.	0.	0.
	Aromáticos	62.	55.	57.

10 Con 8 moles de hidrógeno añadido a una velocidad de masa de 22, la formación de carbono fué solo de 0.54% y se formaron 85 g, de aromáticos por cada gramo de carbono depositado.

15 La relación de (1) velocidad de masa y formación de carbono para 4 y 8 moles de hidrógeno añadido y (2) velocidad de masa y gramos de aromáticos por g, de carbono se ven en las curvas anexas diseñadas en las figuras 1 y 2 y dibujadas como un trazado de coordenadas semi-logarítmicas.

20 En la figura 1 se ve que los gramos de carbón depositados (ordenada Z) disminuyen progresivamente al aumentar la velocidad de masa (abscisa X, miligramos por centímetro cuadrado por segundo) y siendo similar la pendiente de las curvas A y B con 4 y 8 moles de hidrógeno respectivamente al paso que la curva B que muestra la relación cuando se emplean 8 moles de hidró-
25 geno es mucho mas baja para indicar un depósito mas bajo de carbono. La extrapolación de la curva inferior

20



182518

cortaría aparentemente la coordenada de velocidad de masa en cierto punto por encima de $100 \text{ mg./cm}_2/\text{seg}$, lo cual correspondería teóricamente a un depósito cero de carbono pero indudablemente correspondería también a una velocidad prohibitiva por razón de la gran caída de presión que la acompaña.

Las curvas de la figura 2 indican la relación entre el rendimiento de aromáticos por rendimiento de carbono, (ordenada Y, gramos de aromáticos por gramo de carbono) e indican que hay un sorprendente aumento de producción de aromático por unidad de peso de carbono cuando se rebasa cierta velocidad de masa (abscisa X). La curva B que corresponde al uso de 8 moles de hidrógeno es aparentemente asintótica de carácter e indica aproximadamente que a una velocidad de masa de $100 \text{ mg/cm}_2/\text{seg}$, el depósito de carbono sería despreciable de modo que se formarían aromáticos sin depósito de carbono. Sin embargo esto carece de confirmación experimental.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 12 de Agosto de 1.940, bajo el número 352.230, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.



182518

- N O T A -

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

5 1.- Un procedimiento de deshidrogenar hidrocarburos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono en disposición de cadena recta, que comprende combinar vapores de dichos hidrocarburos con hidrógeno y someter la mezcla a contacto con un catalizador deshidrogenante
10 de óxido metálico en condiciones de deshidrogenación y a una velocidad de masa de por lo menos 5 mmg por cm² por seg.

 2.- Un procedimiento de deshidrogenar hidrocarburos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono por molécula que comprende combinar vapores de dichos hidrocarburos con hidrógeno y someter la mezcla a contacto
15 con un catalizador deshidrogenante de óxido metálico, a la temperatura de 450^o a unos 650^o C., a velocidad especial del líquido por hora de 0.1 a 20 volúmenes
20 por volumen de catalizador y a velocidad de masa de por lo menos 5 mg, por cm² por seg.

 3.- El procedimiento reivindicado en el punto 2, caracterizado además porque el catalizador deshidrogenante de óxido metálico comprende un óxido de un



182518

elemento que aparece en la columna izquierda del grupo VI de la tabla periódica, seleccionado de la clase compuesto por cromo, molibdeno y tungsteno.

5 4.- Un procedimiento para producir aromáticos de hidrocarburos que tienen de 6 a 12 átomos por molécula, que comprende combinar vapores de dichos hidrocarburos con hidrógeno en la proporción molar de 0.5 a 40 volúmenes de hidrógeno por volumen de dichos hidrocarburos y someter la mezcla a contacto con un
10 catalizador deshidrogenante a temperatura de 450 a unos 650º C, velocidad especial de líquido por hora de 0.1 a 20 volúmenes por volumen de catalizador y a velocidad de masa de por lo menos 5 mg, por cm² por seg.

15 5.- Un procedimiento para mejorar el valor antidetonante del valor de la gasolina que comprende hidrocarburos con de 6 a 12 átomos de carbono por molécula que comprende combinar vapores de dicha gasolina con hidrógeno y someter la mezcla a contacto con un
20 catalizador deshidrogenante de óxido metálico a temperatura de 450 a unos 650º C., velocidad especial de líquido por hora de 0.1 a 20 volúmenes de volumen de catalizador y a una velocidad de masa de por lo menos 5 mg por cm² por seg.

25 6.- Un procedimiento de producir un hidrocarburo aromático de una parafina que tiene de 6 a 12 átomos de carbono por molécula que comprende poner en contacto los vapores de dicha parafina mezclados con



182518

hidrógeno en la proporción molar de 0.1 - 40 volúmenes de hidrógeno por volumen de dicha parafina con un catalizador que comprende esencialmente óxidos de cromo y óxidos de aluminio, a temperatura de unos 450 a
5 unos 560° C., presión superatmosférica hasta de unas 7 atmósferas, velocidad especial de líquido por hora de 0.1 a 20 volúmenes por volumen de catalizador y a velocidad de masa mayor de 5 mg por cm₂ por seg.

7.- Un procedimiento de deshidrogenar hidro-
10 carburos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono por molécula, que comprende combinar vapores de dichos hidrocarburos con hidrógeno y someter la mezcla a contacto con un catalizador deshidrogenante de óxido de molibdeno a temperatura de unos 450 a unos 650° C.,
15 velocidad especial de líquido por hora de 0.1 a unos 20 volúmenes por volumen de catalizador y a velocidad de masa de por lo menos 5 mg por cm₂ por seg.

8.- Un procedimiento de producir un hidrocar-
buro aromático de una parafina que tiene de 6 a 12 áto-
20 mos de carbono por molécula que comprende poner en contacto los vapores de dicha parafina mezclados con hidrógeno en la proporción molar de 0.1 - 40 volúmenes de hidrógeno por volumen de dicha parafina con un catalizador que comprenda esencialmente óxido de molibdeno
25 y óxido de aluminio a temperatura de unos 450 a unos 650° C., presión superatmosférica hasta unas 7 atmósferas, una velocidad especial de líquido por hora de

182518



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

0.1 a 20 volúmenes por volumen de catalizador y a una velocidad de masa mayor de 5 mg por cm^2 por seg.

5 9.- Un procedimiento para deshidrogenar naftenos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono por molé-
5 cula, que comprende combinar vapores de dichos naftenos con hidrógeno y someter la mezcla a contacto con un catalizador de deshidrogenación de óxido metálico refractario a temperatura de unos 450 a unos 650º C.,
10 20 volúmenes por volumen de catalizador y a una velocidad de masa de por lo menos 5 mg, por cm^2 por seg.

15 10.- Un procedimiento de deshidrogenar metilciclohexano que comprende combinar vapores del mismo con hidrógeno y poner la mezcla en contacto con un catalizador que comprende esencialmente óxido de molibdeno y óxido de aluminio, a temperatura de unos 450 a unos 650º C, velocidad espacial de líquido por hora de 0.1 a unos 20 volúmenes por volumen de catalizador, y a una velocidad de masa mayor de 5 mg. por cm^2 por seg.

20 11.- Un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos.

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

25 La presente Memoria consta de dieciseis hojas escritas por una sola cara.

Madrid. 20 FEB. 1948
P. A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

P 6580



182518

23

FIG. 1

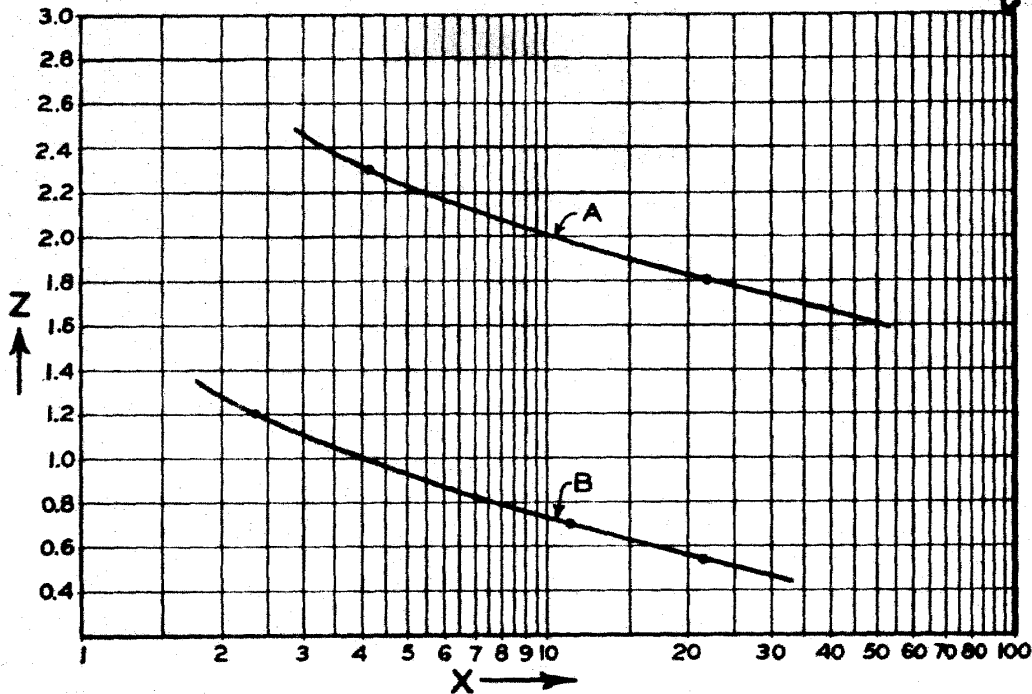
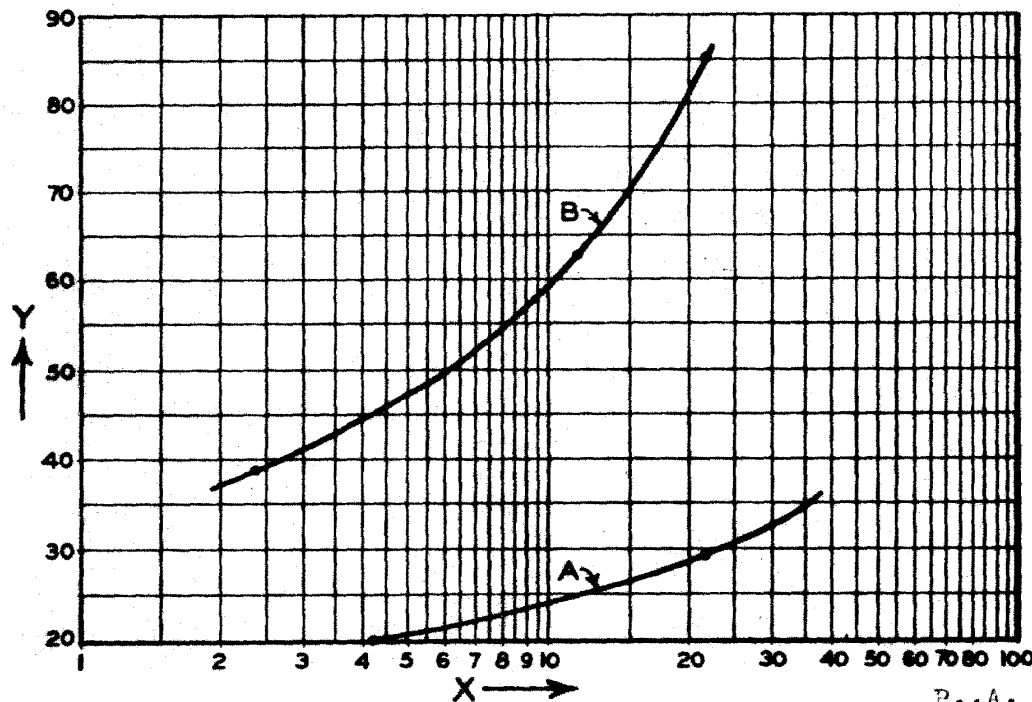


FIG. 2



P..A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder