

258.028

P - 19.551.-

P. 366 Sp.



258028

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E            D E            I N V E N C I O N

formulada el 12 de Mayo de 1960, con el número 258.028

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

«PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE OLEFINAS NORMALMENTE GASEOSAS»

---

La invención se refiere a un procedimiento para preparar olefinas normalmente gaseosas, tales como etileno, propileno y análogos, por craqueo de hidrocarburos mediante una sal fundida de temperatura elevada como medio de transmisión del calor.

5            La preparación de tales olefinas por medio de una sal fundida es ya conocida. Los procedimientos de este tipo consisten en hacer pasar el material base que se quiere tratar a través de un baño de sal, de la superficie del cual escapan los productos de reacción, y se someten después, si es necesario, a otro tratamiento en  
10            otra zona, manteniendo la sal fundida a la temperatura adecuada por medio de alguna fuente calorífica.



258028

Sin embargo, tales procedimientos se ha encontrado que dan lugar a serias dificultades, debido al hecho, por ejemplo, de que la sal fundida está muy contaminada. En realidad, si las reacciones de los constituyentes carbonáceos contenidos en la sal duran demasiado, se forma carbono libre como consecuencia de la eliminación continuada de hidrógeno de los materiales carbonáceos. Este carbono debe ser eliminado de la sal, p. ej. por oxidación, la cual, sin embargo, es muy difícil, si no imposible. El carbono libre corre el riesgo de ser retenido en la sal de tal manera que es ocluido por dicha sal totalmente, o al menos de modo parcial, quedando así inaccesible al oxígeno y a su efecto oxidante; generalmente, luego ya no es posible regenerar la sal, que no puede emplearse después como medio de transferencia térmica. Esto puede ocasionar obstrucciones de las tuberías del equipo y otros trastornos inconvenientes que impiden un funcionamiento adecuado.

Estos inconvenientes pueden afectar también a los productos finales. El hecho de que los productos de reacción distan mucho, en general, de ser estables a las temperaturas reinantes, contribuye considerablemente a esto. En los procedimientos conocidos, esto puede conducir a la formación de varios productos secundarios indeseables y de una cantidad excesiva de subproductos, debido al hecho de que las condiciones de reacción adecuadas, tales como los límites de temperatura, el tiempo de contacto, etc., están aparentemente restringidas a límites más estrechos que los que pueden realizarse con los baños salinos conocidos. (Con la expresión "subproductos" se alude a aquellos productos de reacción que se forman inevitablemente además del producto principal que se quiere preparar pero que, sin embargo, son todavía útiles desde el punto de vista económico; los "productos secundarios son los que no tienen valor económico y pueden incluso ejercer una influencia des-



258028

favorable en la reacción\*. Por lo tanto, resulta claro que hay que adoptar medidas especiales para que las reacciones en cuestión puedan llevarse a cabo con resultados satisfactorios en cuanto a los productos finales preparados y a la clase y grado de contaminación originados en la sal.

Es por estas razones, según se sabe, por lo que los procedimientos arriba mencionados no se han aplicado en escala industrial.

Los solicitantes han encontrado ahora las medidas que hay que aplicar para que el procedimiento antes citado pueda dar resultados satisfactorios. De acuerdo con la invención, estas medidas consisten en hacer pasar el material base en mezcla con la sal fundida arrastrada, a velocidad elevada, a través de una cámara de reacción tubular, separando después los productos de reacción gaseosos y la sal en una zona de separación, y descargar luego los productos de reacción de la zona de separación.

Haciendo pasar el material base con la sal a través de la cámara de reacción a velocidad elevada y separando la sal de la misma inmediatamente después, se puede controlar el tiempo de contacto del material base y de la sal completamente, y regularlo así de tal modo que se obtenga el resultado óptimo para una reacción determinada, ya que las dimensiones de la cámara de reacción son, naturalmente, conocidas. Esto se refiere a la pureza de los productos preparados así como al estado de la sal.

De acuerdo con la invención, se selecciona la cantidad y la velocidad del material básico que hay que pasar por la cámara de reacción, preferiblemente de tal manera que se asegure que el tiempo promedio de permanencia en la cámara de reacción de los medios que toman parte en la reacción no sea mayor de 0,02 segundos y, preferiblemente, no mayor de 0,01 segundos. La diferencia que tiene lugar entre los medios de reacción y la sal al pasar a



258028

través de la cámara de reacción, es pequeño, y no mayor que el mismo orden de magnitud que los tiempos de permanencia arriba indicados.

5 Eligiendo la temperatura que mejor conviene para la reacción deseada, pueden evitarse sustancialmente las reacciones secundarias, o por lo menos reducirse a un mínimo, puesto que las condiciones mejores para estas reacciones secundarias corresponden a otra temperatura. Así, pues, es posible, por ejemplo en el craqueo de hidrocarburos, suprimir por completo la polimerización,  
10 gracias al tiempo de permanencia promedio breve.

Las impurezas que puede haber todavía contenidas en la sal en el procedimiento de la invención son principalmente de tal naturaleza que pueden separarse fácilmente de la misma por oxidación.

15 Preferiblemente, esto se realiza de tal modo que la sal que sale de la zona de separación se pasa a una zona de regeneración, donde la sal se regenera por la acción de un gas oxidante. Esta zona sirve también para calentar la sal a la elevada temperatura necesaria, después de lo cual se devuelve por último  
20 con el material básico a la cámara de reacción, con lo cual el procedimiento de regeneración se hace continuo.

Se ha encontrado que, regenerando la sal inmediatamente después de la reacción, se ejerce una influencia favorable sobre su estado, y que la regeneración es entonces lo más completa posible,  
25 puesto que de esta manera se previene además la formación de carbono libre que es muy difícil de eliminar.

Para asegurar una regeneración muy rápida después de la reacción, la velocidad de retorno de la sal separada de la zona de separación a la zona de regeneración se regula preferiblemente  
30 de manera que dé a la sal un tiempo de permanencia de 0,5 segundos, como máximo, en la zona de separación. Este resultado se con-



25028

sigue fácilmente dando dimensiones apropiadas al espacio que forma la zona de separación y a sus orificios de descarga. Cuanto menor es la temperatura de reacción, tanto mayor debe ser el tiempo de permanencia de la sal en la zona de separación, puesto que esto permite separar la mayor cantidad posible de productos de reacción gaseosos de la sal. En la práctica, cuando interviene el craqueo de hidrocarburos pesados (en cuyo caso la temperatura de reacción requerida es menor que la que se necesita para el craqueo de hidrocarburos ligeros), se adopta, pues, el valor máximo arriba mencionado. El tiempo de permanencia en la zona de separación puede ser mucho más breve en el caso de reacciones con hidrocarburos más ligeros, por ejemplo, gas natural, y puede ser, por ejemplo, 0,1 segundos, o incluso menos, descendiendo hasta 0,05 segundos.

El gas oxidante puede ser aire o aire enriquecido con oxígeno, que oxida los constituyentes carbonáceos absorbidos por la sal; el calor liberado de este modo sirve para recalentar la sal.

Como es natural, es posible que la cantidad de calor transmitida de este modo a la sal no sea suficiente para que alcance la temperatura necesaria para la reacción. Esta dificultad puede superarse, por ejemplo por calentamiento indirecto, introduciendo en la zona de regeneración, además del gas oxidante, un gas combustible, o gases de combustión calientes desde una unidad de combustión exterior a la instalación, en cantidades reguladas, etc. En comparación con otros agentes de transferencia térmica, tal como metales fundidos, la sal tiene la ventaja de su capacidad mojan- te muy elevada, que le da un gran poder para absorber materiales carbonáceos. En lo que se refiere a las sales que hay que emplear en este procedimiento, hay que advertir que han de tener a la vez una conductividad satisfactoria y una baja presión de vapor



258028

a la temperatura operatoria predominante, con el fin de evitar en cuanto sea posible el arrastre de la sal por los productos de reacción gaseosos. Además, las sales deben ser de tal índole que no ataquen a los materiales de construcción del aparato.

5           La sal sirve únicamente como medio de transferencia térmica y, por tanto, no debe reaccionar con el material básico ni tampoco con los productos de reacción. En muchos casos pueden emplearse satisfactoriamente sales dobles o mezclas de sales. En el caso de mezclas binarias o múltiples, las proporciones de los componentes deben elegirse preferiblemente de tal manera que correspondan al punto eutéctico.

10           Se emplean preferiblemente sales que comprendan un cloruro alcalino o alcalino-térreo, especialmente cloruro de bario o una mezcla de cloruro potásico y cloruro sódico. Es conveniente una sal potásica o una mezcla que contenga sal potásica, cuando, debido a la naturaleza del material básico hidrocarbonado y a las condiciones de reacción que hay que elegir en relación con el mismo, es probable que se forme carbono libre durante la reacción, puesto que el carbono es menos difícil de separar de las sales potásicas que de otras sales.

15           Materiales hidrocarbonados que son particularmente convenientes como materiales básicos para el procedimiento de acuerdo con la invención son materiales no residuales, tales como materiales normalmente gaseosos, por ejemplo gas natural o gas de refinera, y gasolinas con límites de ebullición entre unos 35° y unos 200° C., preferiblemente que no excedan de unos 100° C. Con materiales hidrocarbonados no residuales de este tipo, la temperatura de la sal fundida debe estar comprendida entre unos 800° C. y 1000° C.

20           Otros materiales básicos especialmente adecuados son los acei-



353028

tes residuales que tienen un punto de ebullición inicial de unos 350° C., por lo menos. En este caso, pueden usarse temperaturas de sal algo menores, a saber, desde unos 750° C. a 900° C. Los aceites crudos pueden servir también como materiales básicos.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse convenientemente en un aparato en el que la zona de separación está adyacente a la zona de regeneración, que rodea completamente la cámara de reacción tubular o un cierto número de dichas cámaras dispuestas en círculo, un cierre líquido está dis-  
10 puesto entre las dos zonas, que impide, por un lado, que los productos de reacción gaseosos penetren en la zona de regeneración y, por otro, que el medio de regeneración o los productos de combustión se mezclen con los productos de reacción gaseosos. Las zonas se siguen una a otra inmediatamente, conduciendo directa-  
15 mente una a la otra, y eligiéndose las posiciones relativas de la cámara o cámaras de reacción, zona de separación y zona de regeneración de tal manera que, por lo menos la mayor parte de la cámara de reacción esté rodeada por sal fundida.

Las cantidades de sal arrastrada pueden variar dentro de  
20 amplios límites. Seleccionando la velocidad de entrada adecuada para el material básico, pasando la sal con este material a la cámara de reacción por la acción de un eyector y, controlando, por tanto, simultáneamente la velocidad de entrada de la sal fundida, puede controlarse el tiempo promedio de permanencia de los reac-  
25 cionantes y la sal en la cámara de reacción, puesto que pueden darse a esta cámara las dimensiones apropiadas. Las posibilidades de control pueden aumentarse todavía más empleando orificios de entrada de sal de sección transversal graduable.

El tiempo de permanencia de la sal en la cámara de separa-  
30 ción puede mantenerse en el valor deseado disponiendo en la cáma-



2028

ra de separación un cierre líquido que tenga orificios de descarga en la cámara de regeneración de sección transversal graduable. Debe evitarse que entre en la cámara de reacción sal sin regenerar; en el aparato arriba mencionado, esto se efectúa proveyendo la cámara de regeneración de una tubería de entrada, por lo menos, para el gas oxidante que entra en la sal fundida, en una posición localizada entre la salida de sal que parte de la cámara de reacción y la salida de sal de la cámara de separación, y con una salida para el gas de combustión por encima de la sal.

El producto final, que en general no es estable a la temperatura que reina en la cámara de separación, puede enfriarse bruscamente, preferiblemente lo más cerca posible al punto en que la sal y los productos de reacción gaseosos se separan realmente (y directamente detrás de dicho punto), de manera que los productos de reacción se han enfriado ya cuando pasan a través de una parte de la cámara de separación cuyas paredes no son mojadas por la sal. Esto impide que se deposite materia sólida, por ejemplo carbono, sobre la parte de la pared en cuestión, lo cual podría conducir a paralizaciones operatorias. El agente de enfriamiento puede ser agua o vapor.

La invención se ilustrará con más detalle por los ejemplos que se describen a continuación. Estos experimentos se realizaron en un aparato constituido por una cámara de reacción tubular que tenía un diámetro de 15 mm. y una longitud de 300 mm. Los resultados experimentales son los siguientes:

#### Ejemplo 1

Para examinar la conveniencia del empleo de gas natural o de gas de refinería como material básico para el procedimiento, se preparó etileno a partir de propano.

Los ensayos se realizaron a caudales de paso de 1000, 1500 y



258028

2000 litros de propano, por hora, respectivamente siendo las temperaturas de reacción, de 800 a 1000° C.

El caudal volumétrico específico (esta expresión denota el número de m<sup>3</sup> presión y temperatura normales) del material básico cargado por hora, dividido por el volumen del reactor en m<sup>3</sup>) es del orden de magnitud de 30.000. Este valor característico sería de un orden de magnitud no mayor de 200-500 en un reactor corriente al que el calor se transmite solamente por intercambio térmico a través de sus paredes.

En la siguiente tabla se dan los resultados de varios ensayos:

TABLA I

	Velocidad de alimentación, l/h	1500			
	grado de conversión, peso % x)	75		90	
15	temperatura de la sal, ° C.	905		950	
	Composición del producto final gaseoso	vol.%	peso%	vol.%	peso%
	H <sub>2</sub>	17,1	1,4	20,6	2,0
	CH <sub>4</sub>	23,8	15,6	30,3	23,5
20	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	-	0,6	0,7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	30,2	34,5	34,7	46,8
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,5	5,5	2,7	4,0
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10,5	18,0	6,4	13,0
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	13,9	25,0	4,7	10,0
25		<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

x) Todos los porcentajes, lo mismo que los de las pruebas siguientes, se refieren a la cantidad de material básico.

Ejemplo II

El material básico está constituido por una mezcla de propano-



258028

propileno, y las otras condiciones son las mismas que las del ejemplo primero. Los resultados de varias pruebas son los siguientes:

TABLA II

5	Velocidad de alimentación, l/h		1500		
	grado de conversión, peso %	75		90	
	temperatura de la sal, ° C.	955		1000	
	composición del producto final gaseoso	vol. %	peso %	vol. %	peso %
10	H <sub>2</sub>	20,6	2,0	25,0	2,8
	CH <sub>4</sub>	31,7	24,6	34,9	31,2
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,8	1,0	1,4	2,0
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	33,3	45,3	33,3	52,0
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,4	2,1	1,2	2,0
15	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9,3	19,0	3,2	7,5
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,9	6,0	1,0	2,5
		<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Las dificultades causadas por este material básico en un reactor corriente por una coquificación excesiva, no existen ya.

20 Ejemplo III

Los materiales básicos son, respectivamente, butano normal y gasolinas ligeras procedentes de crudos del Oriente Medio. En estos ensayos, se forma un pequeño porcentaje de material carbónico, que se quema fácilmente en la cámara de regeneración. Los resultados de algunos ensayos son los siguientes:



258028

TABLA III

butano normal

Velocidad de alimentación, l/h	1500			
grado de conversión, peso %	75		90	
temperatura de la sal, ° C.	910		955	
composición del producto final				
gaseoso	vol. %	peso %	vol. %	peso %
H <sub>2</sub>	13,8	1,0	15,5	1,3
CH <sub>4</sub>	24,6	14,3	28,2	18,9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,3	0,3	0,6	0,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	30,7	31,2	36,2	42,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,2	3,5	2,9	3,6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14,1	21,6	10,7	18,8
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1,5	3,1	1,8	4,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	11,8	25,0	4,1	10,0
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

TABLA IV

Gasolina con límites de ebullición de 35-100° C.

alimentación, gr/h.	5050		2040	
temperatura de la sal, ° C.	840		935	
composición del producto final				
gaseoso x)	vol. %	peso %	vol. %	peso %
H <sub>2</sub>	23,2	2,0	23,7	2,5
CH <sub>4</sub>	22,4	15,5	32,4	27,3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	-	1,3	1,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	29,1	35,5	34,8	51,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,5	5,9	2,0	3,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	15,6	28,4	4,5	10,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,2	12,7	1,3	3,9
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>



153028

porcentaje de <sup>xx)</sup>  
producto final condensable  
(C<sub>5</sub> +) 35 indicios

x) Porcentajes de los componentes basados sobre la cantidad total de productos finales gaseosos.

xx) Porcentaje referido a la cantidad de material básico.

TABLA V

Gasolina con límites de ebullición de 35-200° C.

alimentación, gr/h.	2350		2300	
temperatura de la sal, ° C.	745		925	
composición del producto final gaseoso x)	vol. %	peso %	vol. %	peso %
H <sub>2</sub>	21,0	1,7	23,5	2,5
CH <sub>4</sub>	20,2	13,2	31,9	26,7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	-	1,2	1,6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	29,7	34,2	35,4	51,9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,0	7,4	2,1	3,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	16,8	29,0	4,5	9,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,3	11,5	1,4	4,1
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

porcentaje de <sup>xx)</sup>  
producto final condensable (C<sub>5</sub> +) 50 aproximadamente 10

(contenido de aromáticos aprox. 97%)

Composición del producto final condensable xxx)	peso %
Benceno	25
tolueno	14
xilenos y etilbenceno	6,5
estireno	6
C <sub>9</sub> -estireno e indeno	16,5
naftaleno	24



258028

	anterior	92,0
más pesados que naftaleno		<u>8</u>
		100,0

x) Los porcentajes de los componentes se basan en la cantidad total de productos finales gaseosos.

5 xx) Porcentaje referido a la cantidad de material básico.

xxx) Los porcentajes de los componentes se basan en la cantidad total de producto final condensable.

10 Por la última parte de la tabla V, se ve que el método de craqueo térmico de la invención para preparar etileno a partir de gasolina da como subproducto una gasolina muy aromática, constituida por un número de componentes relativamente pequeño. Esto se compara muy favorablemente con la gasolina subproducto obtenida en los procedimientos conocidos para preparar etileno a partir de aceites hidrocarbonados ligeros (craqueo con vapor de agua), que  
15 es una sustancia muy inestable debido a su elevado contenido en diolefinas y alquinos.

20 Cuando el producto final condensable se separa en dos fracciones que hierven por encima (48,5 % en peso) y por debajo (51,5 % en peso), de 150° C., respectivamente, especialmente la de punto de ebullición menor es un material muy interesante, por ejemplo, como gasolina para motor o como componente de mezcla para la misma.

#### Ejemplo IV

Craqueo de fracciones de petróleo con un punto de ebullición mayor de 350° C., de crudos de Oriente Medio (aceites residuales).

25 El tubo de inyección que suministra el material básico a la cámara de reacción comprende en este caso una camisa de vapor, pero, por lo demás, el equipo es análogo al de los ejemplos anteriores.

Los resultados son como sigue:



TABLA VI

253028

	temperatura de la sal, ° C.	780	
	material básico de alimentación, gr./h	1062	
5	composición del producto final gaseoso x)	vol. %	peso %
	H <sub>2</sub>	18,3	1,5
	CH <sub>4</sub>	20,6	13,5
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,7	0,7
10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	38,1	43,6
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,5	3,1
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	13,8	23,8
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6,0	13,8
		<u>100,0</u>	<u>100,0</u>
15	porcentaje de xx) producto final condensable (C <sub>5</sub> +)		aprox. 50
	composición del producto final condensable xxx)	peso %	
	benceno	18,5	
	tolueno	10,5	
20	xilenos	5	
	estireno	6	
	C <sub>9</sub> -estireno	24	
	naftaleno	<u>36</u>	
		100,0	
25	x) Los porcentajes de los componentes se basan en la cantidad total de productos finales gaseosos.		
	xx) porcentaje referido a la cantidad de material básico.		
	xxx) los porcentajes de los componentes se basan en la cantidad total de producto final condensable.		
	En este caso, también la gasolina obtenida como subproducto		



253028

se ve que no es complicada, es muy aromática y estable. Especialmente la fracción que hierve por debajo de 150° C. (C<sub>8</sub>-) es una gasolina para motor valiosa, o componente de la misma.

Aparte de las fracciones de petróleo de obtención directa a que se ha hecho referencia en los ejemplos III y IV, otros materiales básicos adecuados para el procedimiento presente de preparación de olefinas son los materiales craqueados y reformados, tanto térmica como catalíticamente. A continuación se da un ejemplo del empleo de estos materiales.

#### Ejemplo V

Una gasolina craqueada catalíticamente que hervía por debajo de 170° C., se trató en un aparato análogo al empleado según los otros ejemplos, pero cuya cámara de reacción tenía una longitud de 610 mm.

Los resultados se indican en la siguiente

TABLA VII

Temperatura de la sal, ° C.	882
Material básico de alimentación, gr./h	8400
Composición del producto final gaseoso x)	peso %
H <sub>2</sub>	1,6
CH <sub>4</sub>	33,3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	39,7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,1
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	12,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5,6
	<u>100,0</u>



3028

porcentaje de producto final condensable (C<sub>5</sub> +) xx) 39

composición del producto final condensable xxx)

saturados 2,0

5 x) los porcentajes de los componentes se basan en la cantidad total de productos finales gaseosos.

xx) porcentaje referido a la cantidad de material básico

xxx) los porcentajes de los componentes se basan en la cantidad total de producto final condensable.

	benceno	27,8
10	tolueno	13,2
	etilbenceno	0,8
	para- y meta-xileno	5,3
	orto-xileno	1,5
	estireno	4,4
15	componentes que hierven entre 150-250° C	15,9
	residuo que hierve por encima de 250° C.	29,1
		<u>100,0</u>

20 Una fracción de producto, constituida por sustancias condensables que hierven por debajo de 150°, se ve nuevamente que es de composición sencilla, muy estable y muy aromática. Se ha encontrado, en realidad, que posee un número de octano (F-1 libre) de 110,7.

25 Los ejemplos muestran que, al aumentar el grado de conversión, aumenta la proporción de etileno en el producto final, así como también el porcentaje de metano. Pero la cantidad de propileno disminuye progresivamente, mientras que la de los otros componentes del producto final varía sólo ligeramente. El grado de conversión aumenta cuando aumenta la temperatura de reacción y/o des-  
30 ciende el caudal. Se observa que, cuando se varía la capacidad de



la instalación descrita, por ejemplo desde 1000 a 2000 litros por hora, como se ha indicado en el primer ejemplo, apenas varía la composición del producto final, de lo cual puede deducirse que la relación de las cantidades de sal y del material básico no originan dificultades de control dentro de amplios límites de capacidad, y que, en algunos casos, es innecesario un control especial.

Los resultados favorables logrados con el procedimiento de acuerdo con la invención son debidos principalmente al corto tiempo de contacto del material básico y el medio de transferencia térmica y a su mezclado íntimo, puesto que uno de ellos está en estado de dispersión muy fina en el otro. Teniendo en cuenta la composición del producto final resultante, se comprende claramente que la variación en el tiempo de permanencia en la cámara de reacción es también muy pequeña.

De lo anteriormente expuesto se desprende que el procedimiento de la invención es de gran flexibilidad de manera que es adecuado, en principio, para un gran número de métodos diferentes de preparación de olefinas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 14 de mayo de 1959, bajo el número 794.669, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

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

1ª.- Procedimiento para la preparación de olefinas normalmente gaseosas, tal como etileno, propileno y análogas, por craqueo

258028



de hidrocarburos con ayuda de un medio de transferencia térmica consistente en una sal fundida, caracterizado porque se hace pasar un material básico hidrocarbonado, mezclado con sal fundida arrastrada, a gran velocidad, a través de una cámara de reacción tubular, se separan los productos de reacción de la sal en una zona de separación, descargando luego los productos de reacción de la zona de separación.

2º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se seleccionan la cantidad y la velocidad del material básico que pasa por la cámara de reacción de tal manera que se asegura que el tiempo promedio de permanencia en esta cámara de los materiales que participan en la reacción no es mayor de 0,02 segundos y, preferiblemente, no mayor de 0,01 segundos.

3º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la 2, caracterizado porque la sal se pasa desde la zona de separación a una zona de regeneración, donde se regenera por la acción de un gas oxidante y también se calienta a la elevada temperatura necesaria, y la sal se retorna finalmente con el material básico hidrocarbonado.

4º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la velocidad de retorno de la sal separada que sale de la zona de separación y llega a la zona de regeneración se regula de tal manera que el tiempo promedio de permanencia de la sal en la zona de separación no es mayor de 0,5 segundos.

5º.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de la sal fundida está comprendida entre unos 800 y 1000º C., siendo el material básico hidrocarbonado un material no residual.

6º.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el material hidrocarbonado no residual es un ma-

258028



terial normalmente gaseoso, tal como gas natural o gas de refinera.  
ría.

5 7<sup>o</sup>.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el material hidrocarbonado no residual es una gasolina, que tiene límites de ebullición entre unos 35 y 200<sup>o</sup> C., teniendo preferiblemente un punto de ebullición final no mayor de unos 100<sup>o</sup>C.

10 8<sup>o</sup>.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la temperatura de la sal fundida está comprendida entre unos 750 y 900<sup>o</sup> C., siendo el material básico hidrocarbonado un aceite residual que tiene un punto de ebullición inicial de unos 350<sup>o</sup> C., por lo menos.

15 9<sup>o</sup>.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal empleada como medio de transferencia térmica comprende un cloruro alcalino.

10<sup>o</sup>.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque la sal está constituida por cloruro de bario o por una mezcla de cloruro potásico y cloruro sódico.

20 11<sup>o</sup>.- Procedimiento para la preparación de olefinas normalmente gaseosas.

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

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de Mayo de 1960

P. A.