

263589

263589



P.- 20.367

P. 267 Sp

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

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:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE HIDROCARBUROS ".

El invento se refiere a un procedimiento para la
deshidrogenación de hidrocarburos por medio de yodo.

Las reacciones de los hidrocarburos con yodo, en
las cuales se deshidrogenan los hidrocarburos y el yodo se
5 convierte en yoduro de hidrógeno, son ya conocidas. En estas
reacciones, se forman alquenos, alcadienos y alcapolienos, a
partir de alcanos, y se forman alcadienos y alcapolienos, a
partir de alquenos. Además, la escisión de hidrógeno puede ir
acompañada por la formación de enlaces entre átomos de carbo-
10 no. Así, por ejemplo, puede formarse un hidrocarburo aromáti-

263589



co o cíclico a partir de un hidrocarburo acíclico, y un hidrocarburo dicíclico a partir de un hidrocarburo monocíclico que tenga un grupo acíclico en la molécula. Dos radicales formados por escisión de hidrógeno pueden combinarse para formar una molécula nueva. Ejemplos de las reacciones dichas son la preparación de butenos y butadieno a partir de butano normal; de butadieno a partir de butenos; de isobuteno a partir de isobutano; de pentadienos a partir de pentanos y pentenos; de benceno a partir de hexano normal; de tolueno a partir de heptano normal; de naftaleno a partir de butil ciclohexano; de dialilo a partir de propeno; de dibencilo y estilbena a partir de tolueno, etc. En algunos casos, se producen otras reacciones al mismo tiempo que la deshidrogenación, p. ej. isomerizaciones, desalcoholaciones, e intercambio de átomos de hidrógeno o grupos alcoholos entre varios hidrocarburos.

Una de las consideraciones que han conducido al invento es que, en la reacción de un hidrocarburo con yodo, debe considerarse como importante desplazar el equilibrio lo más posible hacia el lado del hidrocarburo deshidrogenado y el yoduro de hidrógeno. En su sentido más amplio, el invento puede definirse como referente a la deshidrogenación de hidrocarburos por reacción con yodo, siendo su característica el que la reacción se realiza en presencia de uno o más materiales que fijan yoduro de hidrógeno. Ha de sobreentenderse que esta fijación de yoduro de hidrógeno abarca tanto la fijación de yoduro de hidrógeno presente en la mezcla de reacción como la fijación de hidrógeno y yodo sin que estos dos últimos se hayan unido previamente para formar yoduro de hidrógeno.

Una segunda ventaja de la fijación de yoduro de hi-



263589

drógeno es que, cuando la temperatura disminuye después de la deshidrogenación, la reacción no puede transcurrir en la dirección contraria, es decir, con nueva formación de hidrocarburo rico en hidrógeno y yodo y, además, el yoduro de hidrógeno no puede entrar en ninguna reacción subsiguiente indeseable. Para prevenir la reacción en la dirección contraria y las reacciones subsiguientes indeseables, se aplica el enfriamiento rápido en los procedimientos conocidos que, por consiguiente, pueden omitirse en el procedimiento de acuerdo con el invento.

Los materiales fijadores de yoduro de hidrógeno son usualmente compuestos metálicos p, ej. óxidos, hidróxidos o carbonatos. Como resultado de la reacción con yoduro de hidrógeno, estos compuestos se convierten en yoduros metálicos. Preferiblemente se emplean compuestos metálicos que dan yoduros a partir de los cuales puede recuperarse el yodo por tratamiento con oxígeno o gases que contienen oxígeno, en una operación separada.

Sin embargo, pueden usarse también otros materiales fijadores de yoduro de hidrógeno, por ejemplo, amoníaco.

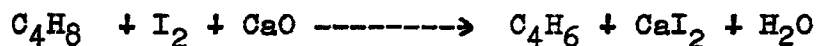
Se han obtenido resultados muy buenos cuando se ha hecho reaccionar yodo con hidrocarburos en presencia de óxidos o hidróxidos de uno o más de los siguientes metales: calcio, níquel, cinc, cadmio, indio, estaño y los metales de tierras raras. Estos metales dan yoduros que pueden convertirse con gran facilidad en óxidos mediante oxígeno o gases que contengan oxígeno. Cuando el tratamiento con oxígeno va acompañado o seguido de un tratamiento con vapor de agua, pueden formarse los hidróxidos en lugar de los óxidos. En ciertos casos, se forman hidróxidos durante la deshidrogenación por reac-

263589



ción de los óxidos con vapor de agua formado in situ.

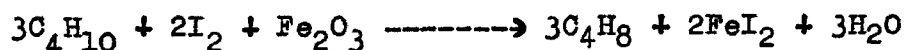
Cuando se usan como materiales de partida butano, yodo y óxido de calcio, se producen reacciones de acuerdo con las ecuaciones siguientes:



5 Se regenera yodo y óxido de calcio de acuerdo con la ecuación:



También pueden usarse compuestos de metales que tienen más de un estado de valencia, disminuyendo la valencia bajo las condiciones de la reacción de deshidrogenación y aumentando bajo las condiciones de la regeneración. Ejemplos de tales compuestos son los óxidos de hierro, cobalto, manganeso y cobre. Cuando se usan como materiales de partida butano, yodo y óxido férrico, las reacciones transcurren del modo siguiente:



15 Puede suponerse que se forma primeramente HI por deshidrogenación del hidrocarburo con el yodo y que este HI se oxida luego parcialmente a I_2 por el Fe_2O_3 , formándose también FeO que da FeI_2 con el HI restante. Por lo tanto, en este caso, el yodo se regenera parcialmente in situ. Exis-

20 te una posibilidad de que quede algo de FeO que no se convierta en FeI_2 .

263589

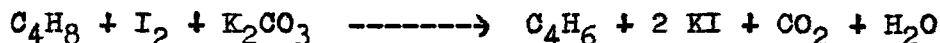
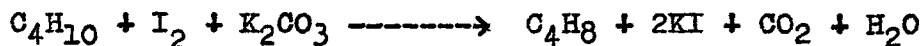


El Fe_2O_3 se regenera de acuerdo con la ecuación:



Los óxidos que, a semejanza del Fe_2O_3 , ejercen también una acción oxidante, y algunos otros óxidos, pueden dar lugar a reacciones secundarias indeseables, destruyendo como consecuencia, total o parcialmente, el hidrocarburo deshidrogenado que se desea obtener. Tales reacciones secundarias pueden suprimirse por mezclado del óxido metálico con compuestos de metal alcalino, metal alcalinotérreo y/o de amonio, particularmente óxidos, hidróxidos, carbonatos y haluros de los metales alcalinos, por ejemplo óxido sódico, óxido potásico y yoduro potásico.

También pueden ser compuestos metálicos fijadores de yoduro de hidrógeno las sales que reaccionan con yoduro de hidrógeno, con formación de un óxido ácido, en cuyo caso se forman yoduros que, por tratamiento con oxígeno y el óxido ácido pueden convertirse de nuevo en las sales originales. Son ejemplos los carbonatos o bicarbonatos de litio, sodio, potasio y estroncio en particular, e igualmente los carbonatos o bicarbonatos de rubidio, cesio, bario, talio y germanio. Cuando los materiales de partida son butano y carbonato potásico, las reacciones de deshidrogenación deben transcurrir de acuerdo con las ecuaciones siguientes:



y la regeneración, de acuerdo con la ecuación:





263589

5 Cuando se ha aludido anteriormente a óxidos metálicos, pueden usarse también en ciertos casos oxyoduros metálicos, como materiales fijadores de yoduro de hidrógeno, en lugar de estos óxidos o además de los mismos. Por otra parte, también pueden formarse oxyoduros metálicos en lugar de yoduros metálicos o además de los mismos en la reacción de deshidrogenación.

10 Para juntar el hidrocarburo que se quiere deshidrogenar, el yodo y el material fijador de yoduro de hidrógeno, pueden seguirse distintos órdenes en el mezclado. Por ejemplo se puede mezclar primeramente el hidrocarburo con yodo y poner en contacto la mezcla resultante con el material fijador de yoduro de hidrógeno, bien sea inmediatamente o después de que ha tenido lugar un cierto grado de deshidrogenación. El hidrocarburo, el yodo y el material fijador de yoduro de hidrógeno pueden introducirse cada uno en la mezcla de reacción, bien sea de una vez o gradualmente.

15 Como regla general, los materiales fijadores de yoduro de hidrógeno, en particular los óxidos metálicos, estarán presentes en la mezcla de reacción en forma sólida, por ejemplo, como lecho fijo o fluidizado. Sin embargo, el procedimiento puede realizarse también perfectamente con materiales fijadores de yoduro de hidrógeno en estado líquido, p. ej. presentes en forma de una fusión. Si se desea, pueden
20 añadirse materiales que no fijan por sí mismos yoduro de hidrógeno, pero que dan, a la temperatura que prevalece en el reactor, una solución o fusión con el material o materiales fijadores de yoduro de hidrógeno presentes. En algunos casos, los yoduros formados pueden dar también una fusión con los
25
30 óxidos.

263589



Si se desea, los materiales fijadores de yoduro de hidrógeno pueden usarse junto con vehículos o soportes que son inertes per se, tales como alúmina, magnesia y sílice. En tal caso, el material fijador de yoduro de hidrógeno se aplicará usualmente sobre la superficie del soporte en un estado finamente dividido. Son soportes convenientes en particular los materiales porosos.

Si se desea, puede incorporarse oxígeno en la mezcla en la que ha de producirse la deshidrogenación. Este oxígeno puede contribuir a la deshidrogenación y se fija al hidrógeno escindido del hidrocarburo. Probablemente este hidrógeno se fija de modo intermedio al yodo. Sin embargo, las cantidades grandes de oxígeno originan dificultades.

También pueden incorporarse sustancias que ceden oxígeno a la mezcla de reacción. Además, una posibilidad relacionada con esto es que, además del material fijador de yoduro de hidrógeno, haya presente un compuesto que no fije yoduro de hidrógeno, sino que solamente lo oxide. Este compuesto puede ser óxido de molibdeno, por ejemplo. Si se desea, la mezcla de hidrocarburo y yodo puede pasarse satisfactoriamente a través de dos reactores, uno de los cuales contiene el agente oxidante y el otro el material fijador de yoduro de hidrógeno.

Es aconsejable usar el material fijador de yoduro de hidrógeno en exceso con relación al hidrocarburo que se quiere deshidrogenar y el yodo. Este hidrocarburo y este yodo pueden mezclarse en una relación estequiométrica o también en relaciones tales que, después de completada la reacción, quede o bien hidrocarburo o bien yodo sin convertir. El yodo remanente en un caso tal puede fijarse por adición de otro

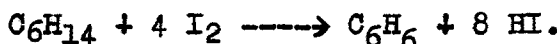
263589



2706

5 hidrocaburo que se deshidrogena también parcialmente, de preferencia un hidrocaburo que pueda separarse fácilmente, lo mismo que el producto de deshidrogenación del mismo, a partir del hidrocaburo que se quiere preparar, por ejemplo, utilizando la diferencia en los puntos de ebullición.

En algunos casos, se retira más hidrógeno del hidrocaburo que el hidrógeno que está fijado en forma de yoduro de hidrógeno al material fijador de yoduro de hidrógeno. En la deshidrociclización de hexano normal con ciertos óxidos metálicos, p. ej. óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de cobre, como material fijador de yoduro de hidrógeno, se produce más benceno que el calculado a partir de la ecuación



15 Probablemente, interviene un efecto catalítico. El factor catalítico (es decir, la cantidad de benceno realmente producida, dividida por la cantidad calculada de la ecuación anterior) puede ser considerablemente mayor de 1, por ejemplo, 2 o incluso más.

20 Las temperaturas a las que se deshidrogenan los hidrocaburos y se regenera el yodo están comprendidas usualmente entre los límites de 300° C. a 700° C. , usualmente 400 a 600° C. En ciertos casos, sin embargo, temperaturas menores de 300° C. pueden conducir también a resultados favorables, particularmente durante la reacción de regeneración (por ejemplo 150-300° C.). La presión empleada puede ser la atmosférica, aunque también pueden usarse presiones mayores o menores.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento se realizará en general de modo continuo, aunque puede efectuarse también de modo discontinuo.

263589



EJEMPLO I.

5 Se deshidrogenó butano en un tubo de cuarzo de 25 cm. de largo y que tenía un área de sección transversal de $0,9 \text{ cm}^2$. El tubo estaba dispuesto verticalmente en un horno eléctrico controlable.

Los 10 cm. del fondo del tubo se rellenaron con Fe_2O_3 impregnado con KI (7,2 gr. de Fe_2O_3 ; 2,8 gr. de KI). La mezcla se granuló en piezas de 0,5-2 mm. La parte superior del tubo se rellenó con trozos de porcelana.

10 La temperatura en el Fe_2O_3 era de 530°C . Se hizo pasar una mezcla constituida por 0,77 litros de butano, 2,45 litros de nitrógeno y 4,4 gramos de yodo, desde la parte superior hacia el fondo, en el transcurso de 50 minutos. Esta mezcla entraba en el tubo a una temperatura de 300°C . y luego se pre-trataba en el relleno de porcelana a 530°C .

15 Por la composición de la mezcla gaseosa que salía del fondo del tubo, se encontró que el 18 % del butano se había convertido en butenos; 29 % en butadieno; 41 % quedó sin convertir; 8 % resultó craqueado y 4 % se convirtió en CO , CO_2 y agua. En esta mezcla gaseosa no se observó yodo.

20 Calentado el relleno de la parte del fondo del tubo después de completado este ensayo en una corriente de aire a 600°C ., se recuperó por completo el yodo incorporado a la misma.

25 EJEMPLO II.

Excepto para las diferencias a que se alude más adelante, este ejemplo es idéntico al Ejemplo I.

30 En lugar de Fe_2O_3 impregnado con KI, se utilizó Fe_2O_3 puro (10 gramos). La temperatura en la parte del fondo del tubo fué por término medio 550°C . Se hizo pasar una mez-

263589



cla de 0,89 litros de butano, 2,63 litros de nitrógeno y 11 gramos de yodo, en el transcurso de una hora.

El 43 % del butano se convirtió en butenos y el 6 % en butadieno. Además, el 19 % se craqueó y el 13 % se convirtió en CO, CO₂ y agua, Quedó inalterado el 19 %. No se encontró yodo en la mezcla gaseosa que salía del reactor.

EJEMPLO III.

El aparato fué el mismo que en el Ejemplo I. El tubo se rellenó en una longitud de 20 cm. con 25 gramos de CaO en trozos de 0,5-2 mm.

La temperatura en la parte del fondo del tubo era por término medio de 520° C. Se hizo pasar a través del tubo una mezcla de 0,93 litros de butano, 2,54 litros de nitrógeno y 16 gramos de yodo desde la parte superior al fondo en el transcurso de 62 minutos.

El yodo se fijó completamente pasando a CaI₂ por el CaO.

Se convirtió el 8 % del butano en butenos, y el 72% en butadieno. Quedó sin transformar el 15 %. El 2 % resultó craqueado y el 3 % se convirtió en CO, CO₂ y agua.

Se regeneró CaO como en el ejemplo I. El CaO regenerado se utilizó nuevamente en la deshidrogenación. De esta manera se realizaron diez ciclos con el mismo material sin que hubiera ninguna diferencia significativa en los resultados.

EJEMPLO IV.

En este ejemplo, se emplearon 6 gramos de CaO soportados sobre 12 gramos de vehículo. Se utilizó como soporte kieselguhr sinterizado ("Sil-O-Cel") que tenía un tamaño de partícula de 0,2-0,5 mm.

263589



La temperatura en la parte del fondo del tubo (equipo como en el Ejemplo I) fué por término medio de 515° C. Se hizo pasar una mezcla de 1,13 litros de butano, 2,66 litros de nitrógeno y 11 gramos de yodo, desde la parte superior al fondo, en el transcurso de 65 minutos.

El yodo fué totalmente retenido por el CaO.

El 18 % del butano se convirtió en butenos y el 26% en butadieno; 49 % quedó inalterado; 3 % resultó craqueado y el 4 % se convirtió en CO, CO₂ y agua.

La regeneración se efectuó como en el Ejemplo I.

EJEMPLO V.

El reactor era un tubo de cuarzo que tenía un volumen de 200 ml. y una longitud de 25 cm. El reactor se colocó en un baño de sales fundidas cuya temperatura podía controlarse.

El reactor se rellenó con 18,1 gramos de NiO soportado sobre 80,1 gramos de piedra pómez. La temperatura en el reactor se varió desde 450 a 540° C. en 10 ciclos sucesivos.

En cada ciclo se hicieron pasar 3,8 litros de butano y 58,3 gramos de yodo en el transcurso de 52 minutos (sin nitrógeno).

En todos los ciclos el yodo se fijó prácticamente por completo. La regeneración se realizó con aire a las mismas temperaturas que la deshidrogenación.

Los resultados fueron sustancialmente iguales en todos los ciclos.

En el ciclo que se había realizado a 510° C., el 39 % del butano se convirtió en butenos y el 48 % en butadieno, quedando 9 % sin alterar. El 2 % resultó craqueado y otro 2 % se destruyó por oxidación.



263589

EJEMPLO VI.

El aparato fué el mismo que en el Ejemplo V. El tubo se rellenó con 13 gramos de Mn_3O_4 soportado sobre 93 gramos de piedra pómez. La temperatura en el reactor fué 515° C.
5 Se hizo pasar una mezcla de 1,4 litros de butano, 4,1 litros de nitrógeno y 24,2 gramos de yodo en el transcurso de 9 minutos.

El yodo fué totalmente fijado por el Mn_3O_4 .

10 El 11 % del butano se convirtió en butenos y el 51 % en butadieno. El 32 % quedó inalterado, el 2 % resultó craqueado y el 4 % se convirtió en productos alquitranosos, CO , CO_2 y agua.

La regeneración se realizó con aire a la misma temperatura que la deshidrogenación.

15 EJEMPLO VII.

Se convirtió hexano normal en benceno en un tubo de cuarzo que tenía un área de sección transversal de 1,33 cm^2 . El tubo se rellenó con 10 gramos de pómez que contenía 20 % de NiO . La temperatura en el reactor fué 520° C. Se hizo pasar a través del tubo una mezcla que contenía 11,5 % moles de hexano normal, 13,5 % moles de yodo y 75 % moles de nitrógeno.
20 El tiempo de contacto fué 1,3 segundos y la WHSV (velocidad espacial horaria en peso), es decir, la cantidad de hexano, expresada en gramos, que se hace pasar, por hora, a través
25 del material fijador de yoduro de hidrógeno, dividida por la cantidad (en gramos) de material fijador de yoduro de hidrógeno presente + soporte), fué 0,4.

Por la composición del producto de reacción se encontró que el 40,4 % del hexano se había convertido en benceno;
30 no; el 48,9 % quedó sin convertir; el 4 % se había craqueado;

263589



5,7 % se convirtió en CO, CO₂ y agua y 1,9 % se había convertido en materiales alquitranosos. El factor catalítico fué 1,35.

EJEMPLO VIII.

Excepto en lo que se refiere a las diferencias que se mencionan más adelante, este ejemplo es idéntico al Ejemplo VII. Se hizo pasar a través del reactor una mezcla que contenía 11,5 % moles de hexano normal, 13,5 % moles de yodo, 9,8 % moles de oxígeno y 65,2 % moles de nitrógeno, a una velocidad espacial horaria en peso de 0,4.

El 65,4 % del hexano normal se convirtió en benceno; el 14,3 % quedó inalterado; el 9,8 % resultó craqueado; el 8,2 % se convirtió en CO, CO₂ y agua y el 2,3 % se convirtió en materiales alquitranosos. El factor catalítico fué 2,18.

EJEMPLO IX.

Este ejemplo es idéntico al Ejemplo VII, excepto en lo que se refiere a las diferencias que se mencionan más adelante. Se hizo pasar a través del tubo una mezcla que contenía 23 % moles de hexano normal, 27 % moles de yodo y 50 % moles de nitrógeno. El tiempo de contacto fué 2,6 segundos y la velocidad espacial horaria en peso fué 0,4.

El 47,4 % del hexano normal se convirtió en benceno; el 40,0 % quedó inalterado; el 3,3 % resultó craqueado; el 6,9 % se convirtió en CO, CO₂ y agua y el 2,4 % se convirtió en materiales alquitranosos. El factor catalítico fué 1,58.

EJEMPLO X.

Este ejemplo es idéntico al Ejemplo VII, excepto en lo que se refiere a las diferencias que se mencionan más adelante. Se hizo pasar a través del reactor una mezcla que contenía 11,5 % moles de hexano normal, 13,5 % moles de yodo y 75% moles de nitrógeno. El tiempo de contacto fué 2,6 segun-

263589



27/12/59

dos y la velocidad espacial horaria en peso fué 0,2.

El 55,3 % del hexano normal se convirtió en benceno; el 27,5 % quedó inalterado; el 10,0 % resultó craqueado; el 5,2 % se convirtió en CO, CO₂ y agua y el 2,0 % se convirtió en materiales alquitranosos. El factor catalítico fué 1,84.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Holanda el 28 de Diciembre de 1.959, bajo el número 246.845 y se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- 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 la deshidrogenación de hidrocarburos haciendo reaccionar estos hidrocarburos con yodo, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de sustancias que fijan yoduro de hidrógeno en forma de yoduros inorgánicos.

2.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, caracterizado porque se usan compuestos metálicos como materiales fijadores de yoduro de hidrógeno.

3.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 2, caracterizado porque se usan compuestos metálicos que dan yoduros a partir de los cuales puede recuperarse

263589



se yodo por tratamiento con oxígeno o gases que contengan oxígeno.

5 4.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 3, caracterizado porque los compuestos metálicos que se emplean son óxidos o hidróxidos de uno o más de los siguientes metales: calcio, níquel, cinc, cadmio, indio, estaño y los metales de las tierras raras.

10 5.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 3, caracterizado porque se utilizan compuestos de metales cuya valencia se reduce durante la conversión en yoduros.

15 6.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2-5, caracterizado porque, además de los compuestos metálicos a que se alude en las reivindicaciones dichas, hay presentes compuestos de metal alcalino, compuestos de metal alcalinotérreo, compuestos amónicos o mezclas de compuestos de estos grupos.

20 7.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 2, caracterizado porque los compuestos metálicos usados son sales convertidas durante la reacción de hidrocarburo con yodo en yoduros metálicos, con formación de un óxido ácido, después de lo cual los yoduros metálicos se regeneran por tratamiento con oxígeno y el óxido ácido, con nueva formación de yodo, para dar otra vez la sal primeramente mencionada.

25

30 8.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque se usa yodo en una cantidad en exceso con relación a la que se necesitaría de acuerdo con el esquema de reacción para obtener el efecto deseado, y porque el exceso de yodo se retira

263589



posteriormente por adición de uno o más hidrocarburos de los cuales se retira también hidrógeno por el yodo, separándose físicamente del producto de deshidrogenación deseado estos últimos hidrocarburos y el producto de deshidrogenación obtenido de los mismos.

9.- Un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos.

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

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 27 DIC. 1950

P.A.

Alfonso de Elzabara
Ingeniero Químico

sv. *fe*