

2.9209

P.- 21.351
P. 7088 Sp.



269209

24 EN

24 ENL 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

1er. CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 17 de Julio de 1961, con el nº 269.209

en

E S P A Ñ A

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ
N.V. entidad holandesa, establecida en 30 Carel van By-
landtlaan, La Haya, Holanda

por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL"

Num.263.589, presentada el 27 de Diciembre de 1960, por:

"Un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos"

La solicitud de patente principal nº 263.589
se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación
de hidrocarburos haciendo reaccionar dichos hidrocarburos
con iodo en presencia de sustancias que aglutinan el yo
5 duro de hidrógeno en forma de yoduros inorgánicos.

La presente invención se refiere a condicio
nes especiales ventajosamente empleadas en el procedi-
miento de la solicitud de patente principal.

Conforme a la invención, las sustancias que
10 combinan el yoduro de hidrógeno se hallan presentes en



215 5-10 24 11

la zona de reacción finamente dispersas en una fase líquida que comprende los yoduros inorgánicos que se forman a partir de dichas sustancias cuando éstas reaccionan con el yoduro de hidrógeno.- Asimismo, conforme a la invención, en la zona de reacción hay presente oxígeno libre.- Este oxígeno libera constantemente iodo libre de los yoduros inorgánicos fundidos que forman parte al menos de la fase líquida en la cual se hallan finamente dispersas las sustancias que combinan el yoduro de hidrógeno.

El procedimiento de la presente invención se lleva a efecto ventajosamente introduciendo el oxígeno libre y el hidrocarburo en estado gaseoso, bien mezclados entre sí o bien por separado, en un cuerpo caliente de un yoduro metálico fundido que contiene una importante proporción del correspondiente óxido metálico.- Si así conviene, se puede emplear una mezcla de dos o más yoduros metálicos y óxidos correspondientes.- Puede haber presentes en la fase líquida otras sales fundidas, si así conviene, además del yoduro o de los yoduros metálicos, siempre que aquéllas sean inertes en las condiciones de reacción.

De preferencia, los yoduros se encuentran presentes en apreciable exceso.- Se prefiere que la proporción molar del yoduro fundido al hidrocarburo en la vasija de reacción, en un momento dado cualquiera, esté comprendida entre 2:1 y 100:1.- Se prefiere además que la proporción molar de óxido metálico a yoduro metálico se mantenga entre 0,01:1 y 0,5:1, para asegurar la conversión esencialmente inmediata del yoduro de hidrógeno en yoduro metálico, sin dejar de mantenerse al propio tiempo un sistema esencialmente flúido.- En su ma-

269209



5
10
15
20
25
30

por parte, los óxidos metálicos son sólidos y, por tanto, existirán en forma de suspensiones en el medio ambiente de sales fundidas.- Ahora bien, no hay inconveniente en que estos óxidos se encuentren en estado líquido, de modo que el sistema sea una emulsión, en lugar de una suspensión.- Los óxidos pueden asimismo encontrarse en forma de dispersión coloidal o molecular, de modo que el sistema sea un sol o una solución.- Como los carbonatos y los hidróxidos pueden reaccionar de la misma manera que los óxidos, ha de apreciarse que su empleo constituye una variante del procedimiento de la invención, comprendida por eso en el ámbito de protección de la patente que se solicita.

15
20
25
30

Una ventaja del procedimiento de la invención está constituida por el hecho de que, en tanto que la deshidrogenación como tal es endotérmica, el efecto de calor global es exotérmico, de modo que no se necesita caldeo externo alguno.- Todo exceso de calor es fácilmente transmitido desde la zona de reacción por la sal fundida.- Asimismo, la concentración de yoduro de hidrógeno en la zona de reacción es tan reducida que, como regla general, no hace falta enfriamiento rápido del efluente de la zona o vasija de reacción.- Además, la devolución del iodo, si no enteramente evitable, en todo caso se reduce apreciablemente.- La puesta en contacto con iodo formado "in situ" y del hidrocarburo es altamente eficaz, y éste último es llevado rápidamente a la temperatura de reacción deseada que, en general, es de al menos 200°C y a lo sumo de 1000°C, por contacto con la sal fundida.- La atrición de materias sólidas

269209



das no constituye ya problema.- Los puntos de fusión y las presiones de vapor de los yoduros tampoco son ya limitativos.- Además, si el revestimiento de la vasija - de reacción, que puede ser, por ejemplo, de material cerámico, se agrietara, la sal fundida, al escapar, se solidificaría, cerrando así herméticamente la grieta e impidiendo que los vapores corrosivos atacaran la envoltura exterior, normalmente de metal.

El procedimiento de la invención puede uti-
lizarse en general para efectuar todas aquellas reacciones de deshidrogenación a las cuales es aplicable el procedimiento de la patente principal.- Puede, por ejemplo, aplicarse a la deshidrogenación de hidrocarburos alifáticos normalmente gaseosos tales como el propano, butano y buteno.- Naturalmente, la carga de alimentación - de hidrocarburo no necesita constar de un solo compuesto, sino que puede ser también una mezcla de compuestos, tal como una mezcla industrial de un punto de ebullición comprendido en el margen de las gasolinas.

Los yoduros a utilizar en el procedimiento de la invención han de ser química y térmicamente estables a la temperatura de deshidrogenación, aparte de -- ser fácilmente convertibles en los óxidos correspondientes por reacción con oxígeno.- Por otra parte, los óxidos han de formar fácilmente yoduros por reacción con - yoduro de hidrógeno, y de preferencia también con cualesquiera compuestos orgánicos con contenido de iodo que - puedan formarse como subproductos.- Estas condiciones se satisfacen especialmente con los yoduros y óxidos de arsénico, antimonio, plomo, cinc, cadmio, cobre, níquel,

26 9 2 0 0

24 EN



5 cobalto, manganeso, calcio, litio, cerio y metales de -
las tierras raras.- Con la inyección de dióxido de car-
bono más oxígeno en la zona de reacción pueden emplear-
se sistemas que constan de carbonatos de bario o sodio y
sus yoduros correspondientes.- La formación o inyección
adicional de agua hace posible el uso de la combinación
de hidróxido y yoduro de litio.

10 Como la velocidad de la reacción depende en
gran parte de la concentración de iodo libre, la cual a
su vez depende de la proporción de oxígeno, se ve que -
el proceso puede ser regulado haciendo variar la propor-
ción de oxígeno introducido en la masa de yoduro fundi-
do.- Esta proporción puede variar desde 0,1 moles has-
15 ta tanto como 100 moles, por mol de hidrocarburo, según
los resultados que se deseen.- Por ejemplo, si la carga
de entrada es una gasolina y se desea convertir en pro-
ducto aromático sólo una parte limitada de la misma, la
entrada de oxígeno se restringe entonces de modo corres-
20 pondiente.- Puede emplearse oxígeno esencialmente puro,
pero también mezclas de oxígeno con diluyentes inertes,
tales como el nitrógeno o el vapor de agua, y, en parti-
cular, puede emplearse aire.

25 Naturalmente, cuando la carga de hidrocarbu-
ro es llevada por separado a la mezcla de reacción, pue-
de también, si así conviene, comprender mezclas inertes,
tales como, por ejemplo, nitrógeno o vapor de agua.

30 En la zona o vasija de reacción pueden in-
yectarse iodo o compuestos de iodo adecuados, bien por-
separado o bien mezclados con el oxígeno y/o con la car-

269209

24 ENE



ga de hidrocarburo, para reponer toda pérdida de contenido de iodo que pueda producirse.- El efluente, que es extraído por la parte de encima de la zona que comprende la sal fundida, consta principalmente del producto de deshidrogenación deseado y de agua, con una proporción de iodo libre o de compuestos que contienen iodo, siempre en pequeña cantidad que, incluso, puede despreciarse.- No obstante, si se estima que puede ser provechoso, pueden adoptarse medidas para recuperar el iodo, el cual puede entonces devolverse a la zona de reacción.

El efluente de la zona de reacción se envía, para mayor ventaja, a un separador en el cual el producto orgánico se separa de una fase acuosa restante, comprendiendo esta última esencialmente todo el iodo que pueda haber escapado.- Este iodo puede recuperarse tratando la fase acuosa, después de separada del producto orgánico, con un aceptor de iodo que puede ser, por ejemplo, el mismo óxido metálico presente en la zona de reacción de sal fundida, o bien, como alternativa, un metal tal como el cobre, que inmediatamente reacciona con el iodo. En este último caso, puede recuperarse iodo elemental por regeneración de la mezcla de yoduros de cobre formada, y ser devuelto este iodo a la zona de reacción de sal fundida.

Una manera específica de poner en práctica el procedimiento de la invención consiste en hacer pasar una mezcla vaporizada, de una carga de hidrocarburo con al menos 0,1 mol (de preferencia al menos 0,5 mol) de iodo elemental por mol de hidrocarburo, a la sal fundida que al menos en parte llena el recipiente o vasija -

269209



de reacción y es mantenida a una temperatura superior a 200°C. y de preferencia comprendida entre 450°C y 800°C. Simultáneamente, se agrega a la zona de reacción un gas que contiene oxígeno, tal como oxígeno puro o aire, bien en mezcla con la carga de hidrocarburo o bien por separado en uno o más puntos repartidos en la zona de sal fundida.- El tiempo de permanencia del hidrocarburo en la zona de reacción de sal fundida está comprendido entre aproximadamente 0,01 y 60 segundos.

E J E M P L O I

Se utilizó un número de diferentes yoduros metálicos en la deshidrogenación del propano para formar propileno.- Las condiciones de reacción y los resultados se reflejan en la tabla siguiente.

Sal	Carga de sal (g)	Caudal de propano (cc/min)	Aire (cc/min)	Temp. de la zona de reacción (°C)	Tiempo de la operación (min)	Conversión (% molar)	Selectividad (% molar)
LiI	34	20	50	450	5	79	88
					21	75	90
					84	67	91
					165	62	95
					200	60	96
PbI ₂	30	20	50	510	40	50	89
					60	52	91
					80	53	86
ZnI ₂	48	20	50	430	15	34	69
CdI ₂	100	20	50	480	104	48	87

EJEMPLO II

263209



Se deshidrogenó etano utilizando tres sistemas distintos de sal y óxido.- Las condiciones de reacción y los resultados se indican en la Tabla que sigue, en la cual las cantidades LiI indicadas se refieren al trihidrato,-
5 60,0 g del cual dan 43,0 de LiI al ser calentados.

24 ENE 1982


 27

269209

		CdI ₂	CdI ₂
	Sal		
	Carga (g)	40,0	40,0
5	Caudal de alimenta etano (cc/min)	20	20
	Caudal de aire (c	50	50
	Tiempo cumulativo ración (min)	120-180	240
10	Temperatura de la reacción (°C)	565	595
	Productos (% molar		
	Metano	0,3	0,7
	Etileno	17,5	31,2
	Etano	79,5	64,8
15	Propileno	0,1	0,1
	Propano	0,3	0,4
	Butadieno	0,1	0,1
	CO	1,0	1,5
	CO ₂	1,2	1,2
20	Conversión (% molar	21	35
	Selectividad (% mol	85	89
	Oxígeno utilizado (23	38

E J E M P L O I I I

24 ENE 1968
208210



Se convirtió etano en etileno empleando yoduro de litio y yoduro de plomo, respectivamente.- Las condiciones de reacción y los resultados se reflejan en la Tabla siguiente:

Sal	LiI	LiI	PbI ₂	PbI ₂
Carga (g)	155 (trihidrato)	155 (trihidrato)	300	300
Oxido	Li ₂ O	Li ₂ O	PbO	PbO
Carga (g)	15,6 (originalmente agregados como hidróxido)	15,6	25	25
Caudal de carga de etano (cc/min)	53	75	35	70
Caudal de aire (cc/min)	125	110	130	110
Exceso de etano (% molar)	5	70	-33	60
Temperatura de la zona de reacción (°C)	595	595	595	595
Tiempo de la operación (min)	90	45	90	120
Productos (% molar)				
Metano	2,0	1,4	1,5	1,5
Etileno	93,7	56,4	64,5	54,3
Etano	2,5	41,4	7,6	40,3
Propileno	0,3	0,2	-	0,2
Propano	-	-	-	1,4
Butadieno	0,8	0,3	0,3	-
CO	-	-	2,4	-
CO ₂	0,7	0,3	3,7	2,3
Conversión (% molar)	98	59	92	60
Selectividad (% molar)	96	96	91	91
Pérdida de HI (% molar)	0,10	0,10	0,08	0,04
Oxígeno utilizado (% molar)	100	100	91	97

EJEMPLO IV

26 9209



Se utilizó una mezcla de yoduro de litio -
fundido que contenía en suspensión óxido de litio, para
la deshidrogenación de butano normal, isobutano, isopen-
5 tano y 2-metilbutenol-1 respectivamente.- Las condicio-
nes de reacción y los resultados se indican en la Tabla
que sigue:

269209



	LiI	LiI	LiI
Sal			
Carga (g)	111	111	111
Oxido	Li ₂ O	Li ₂ O	Li ₂ O
Carga (g)	8,9	8,9	8,9
5 Carga de hidrocarburos	isopentano	isopentano	2-Metil-buteno-1
Caudal de alimentación	20	30	70
Caudal de aire (cc)	250	250	225
Temperatura de la reacción (°C)	540	565	565
10 Producto (% molar)			
Metano	2,3	4,1	0,6
Etileno	2,2	4,1	0,5
Etano	0,4	0,6	1,0
Propileno	3,6	4,1	-
15 Propano	-	-	-
Butadieno	-	-	-
Butilenos	8,3	10,3	1,6
Isobutano	0,4	0,5	0,3
n-butano	-	-	-
20 Isoamilenos	5,8	12,2	28,7
Isopentano	26,3	5,3	-
Isopreno	47,4	55,2	65,3
Ciclohexeno	-	-	-
Benceno	1,3	0,8	0,3
25 Tolueno	0,3	-	-
CO	0,6	2,8	1,5
CO ₂	1,1	-	0,2
Conversión (%)	74	95	71
Selectividad (%)			
30 Butadieno	-	-	-
Butilenos	-	-	-
Isopreno	64	58	92
Isoamilenos	8	13	-
Total	72	71	92
Oxígeno utilizado	100	100	98

24 EN



E J E M P L O V

Se utilizó propano, y en una operación propileno, como material de carga a deshidrogenar.- Las condiciones de reacción y los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla que sigue:

269209



	LiI	LiI	LiI
Sal			
Carga (g)	25	25	25
Oxido			
Carga (g)	Li ₂ O 1,3	Li ₂ O 1,3	Li ₂ O 1,3
5 Carga de hidrocarburo	Propano	Propano	Propano
269209			
10 Caudal de carga alimentación (cc)	20	20	20
Caudal de aire (cc/	100	100	100
		60	120 Caudal de He (cc/min)
Temperatura de la zona de reacción (°C)	565	565	565
15 Productos (% molar)			
Metano	1,0	1,6	1,6
Etileno	3,7	3,2	3,4
Etano	0,3	0,3	0,3
Propileno	52,1	54,6	53,6
20 Propano	25,7	19,0	19,0
Butadieno	0,5	0,3	0,2
Ciclohexeno	-	-	-
Benceno	8,6	11,3	12,2
CO	2,7	3,7	3,5
25 CO ₂	4,8	6,0	6,2
Conversion (% molar)	74	81	81
Selectividad (% molar)			
Propileno	70	68	66
Benceno	12	14	15
Total	82	82	81
30 Oxígeno utilizado (%)	100	100	100

269209

24 EX



EJEMPLO VI

Se trataron varias cargas de alimentación -
con oxígeno en una mezcla de yoduro de litio y óxido de
litio fundida.- Las condiciones de reacción y los re-
5 sultados se reflejan en la Tabla que sigue:

269209

24



Carga de alim.	n-heptano	Hexeno-1	Ciclohe- xano	Ciclohe- xano	Etil benceno	
5	Temperatura (°C)	540	530	525	565	345
	Presión (ata)	1,14	1,15	1,20	1,20	1,16
	Composición de la mezcla en fusión:					
	Li ₂ O (% en peso)	0	0,5	0,5	0,5	0,5
	Li ₂ I (% en peso)	100	99,5	99,5	99,5	99,5
10	N ₂ (cc/min)	60	60	170	170	60
	O ₂ (cc/min)	50	58	69	45	24
	Caudal de alim. (cc/hora)	13,3	16,04	16,04	16,04	16,04
	Relación molar de oxígeno a carga alim.	1,5	1,05	1,5	1,0	0,45
15	Composición de productos (% mo- lar)	Alifáti- cos C ₅ y C ₆ en mezcla 6,0				
		Benceno 15	Benceno 90	Benceno 64	Benceno 45	Etil- Benceno 23
20		n-heptano 28	Ciclohe- xeno 1	Ciclohe- xano 36	Ciclohe- xano 52	Estireno 77
		Tolueno 51	{Hexenes {Hexanes 9		Metilci- clopent- tano 3	
25						

269209



Esta solicitud, que corresponde a la presen
tada en E.U.A., el 18 de Julio de 1960, bajo el número_
45647, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de ésta Patente de In
vención en España, son los siguientes:

15

1.- Mejoras introducidas en el objeto de -
la Patente Principal Nº 263.589, o sea, en "Un procedi-
miento para la deshidrogenación de hidrocarburos", ha-
ciendo reaccionar dichos hidrocarburos con iodo en pre-
sencia de sustancias que combinan el yoduro de hidróge-
no en forma de yoduros inorgánicos, caracterizadas por_
el hecho de que las sustancias que combinan el yoduro -
de hidrógeno se hallan presentes en la zona de reacción
finamente dispersas en una fase líquida que comprende los
yoduros inorgánicos que se forman a partir de dichas --
sustancias cuando éstas reaccionan con el yoduro de hi-
drógeno, y que en la zona de reacción hay también pre-
sente oxígeno libre.

20

25

2.- Mejoras conforme a la reivindicación 1,
caracterizadas por el hecho de que se hacen pasar oxígeno

30

269209



24 E

así como el hidrocarburo a deshidrogenar, en estado gasoso, a través de un cuerpo caliente de un yoduro metálico fundido que contiene una importante proporción de un compuesto metálico, de preferencia, el óxido que puede reaccionar con yoduro de hidrógeno con formación de dicho yoduro metálico.

3.- Mejoras conforme a la reivindicación 1 ó a la 2, caracterizadas por el hecho de que la proporción molar del yoduro fundido al hidrocarburo en la zona de reacción, en cualquier momento dado, se mantiene comprendida entre 2:1 y 100:1.

4.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que la proporción molar del óxido metálico respecto al yoduro metálico en la zona de reacción se mantiene comprendida entre 0,01:1 y 0,5:1.

5.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que el hidrocarburo a deshidrogenar, así como el oxígeno, son inyectados bien en el mismo lugar o bien por separado en el medio ambiente de sal fundida.

6.- Mejoras conforme a la reivindicación 5, caracterizadas por el hecho de que la proporción de oxígeno inyectada está comprendida entre 0,1 y 100 moles por mol de hidrocarburo inyectado.

7.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que la temperatura de la zona de reacción está comprendida entre 200°C y 1000°C, y de preferencia entre 450°C y 800°C.

269209

24 EX



8.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que el contenido de iodo de la zona de reacción se mantiene al nivel deseado inyectando proporciones suplementarias de iodo o de compuestos de iodo adecuados, -
5 bien por separado o en mezcla con el oxígeno y/o con el compuesto a deshidrogenar.

9.- Mejoras conforme a la reivindicación 8, caracterizadas por el hecho de que esencialmente todo -
10 el iodo que pueda haber escapado de la zona de reacción con el efluente es recuperado y devuelto a la zona de reacción.

10.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que el yoduro empleado es elegido de entre el --
15 grupo consistente en yoduros de arsénico, antimonio, -- plomo, cinc, cadmio, cobre, níquel, cobalto, manganeso, calcio, litio, cerio y metales de las tierras raras.

11.- Mejoras conforme a la reivindicación -
20 10, caracterizadas por el hecho de que el yoduro empleado es yoduro de plomo.

12.- Mejoras conforme a la reivindicación -
10, caracterizadas por el hecho de que el yoduro empleado es yoduro de litio.

25 13.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por el hecho de que el compuesto a deshidrogenar es butano.

14.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas por el hecho de
30 que el compuesto a deshidrogenar es heptano.

269209 24 ENE



15.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas por el hecho de que se somete a deshidrogenación un hidrocarburo comprendido en el margen de ebullición de las gasolinas, o una mezcla de tales hidrocarburos.

16.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" Nº 263.589, presentada el 27 de Diciembre de 1960, por: "Un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos".

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

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

Madrid, 24 ENE. 1962

J. A.
Alberio de Elizaburu
Por Poder