

16 MAY. 1963

P.- 23-927

Case Nº 61-8



283946

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION
formulado el 5 de enero de 1963, con el núm. 283-946

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de POLYMER CORPORATION LIMITED, entidad canadiense, establecida en Sarnia, Ontario, Canadá, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDROGENAR UN HIDROCARBURO"

Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos. Se refiere, particularmente, a mejoras en la deshidrogenación de hidrocarburos en procedimientos catalíticos en los que hay tendencia a la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador. En uno de sus aspectos más específicos, la invención se refiere a mejoras en la deshidrogenación de hidrocarburos, en presencia de catalizadores de deshidrogenación del tipo de fosfato de níquel y calcio.

La deshidrogenación catalítica de hidrocarburos en



en presencia de catalizadores de deshidrogenación es
bien conocida. Es bien sabido que pueden ser deshidro-
genados hidrocarburos alifáticos, tales como el butano,
poniéndolos en contacto a una temperatura adecuada con
un catalizador de óxido de cromo-alúmina. De manera si-
5 milar, se sabe que se pueden deshidrogenar monoolefinas, en
presencia de ciertos catalizadores en los que el ingre-
diente activo es óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de ma-
nesio o fosfato de níquel y calcio.

10 En la mayor parte de los procesos de deshidrogena-
ción catalizada las reacciones secundarias conducen a
la formación de un depósito carbonoso sobre el cataliza-
dor, originando una reducción gradual de su actividad.
Por lo tanto, para mantener la actividad del catalizador,
15 es necesario eliminar periódicamente los depósitos carbo-
nosos. Es una práctica general en tales procesos catali-
ticos, el utilizar operaciones cíclicas que comprenden
efectuar alternativamente la deshidrogenación del hidrocar-
buro y la eliminación de los depósitos carbonosos desde
20 el catalizador. La parte del ciclo durante la cual se des-
hidrogena el hidrocarburo, se denomina "periodo de trata-
miento", mientras que la parte en la que se oxida el de-
pósito carbonoso se denomina "periodo de regeneración".
El periodo de tratamiento se realiza normalmente a tempe-
25 raturas comprendidas entre unos 500°C y 700°C, haciendo
pasar el hidrocarburo a través de un lecho de cataliza-
dor, mientras que el periodo de regeneración, se realiza
a la misma temperatura aproximadamente, haciendo pasar
aire a través del lecho de catalizador. Hasta el presente,
30 ha sido práctica general en tales operaciones comerciales



de deshidrogenación, emplear periodos de tratamiento de
15 minutos o más largos. Durante el periodo de regenera-
ción, la temperatura del lecho del catalizador aumenta muy
bruscamente. Si éste aumento de temperatura es excesivo,
5 resulta perjudicial para la estabilidad de la operación
y afecta de manera adversa la vida activa del catalizador.
La magnitud del aumento de temperatura durante el periodo
de regeneración, es una función de la cantidad de depósitos
carbonosos acumulados sobre la superficie del catalizador,
10 la cual es a su vez una función de la duración del ciclo
y de la temperatura, así como de otras variables de la ope-
ración.

Debido a la tendencia de las reacciones de deshidro-
genación a producir productos secundarios, las reacciones
15 de deshidrogenación se realizan raramente hasta completar-
las, dependiendo la conversión real de consideraciones
económicas del proceso particular. En general, es conve-
niente obtener un rendimiento tan alto como sea posible
del producto de reacción deseado. El tanto por ciento de
20 selectividad se define aquí como el porcentaje del hidro-
carburo convertido en el producto deseado. La conversión
es el porcentaje de la alimentación del hidrocarburo que
es convertida. El rendimiento se define como el producto
de la conversión y del tanto por ciento de selectividad.
25 En las operaciones comerciales presentes, la conversión
de hidrocarburo por pasada es, generalmente, menor de un
50 por 100. Con el fin de obtener un producto sustancial-
mente puro y de no desperdiciar el hidrocarburo no conver-
tido, es necesario separar el compuesto deseado de la co-
30 rriente de producto de reacción, y reciclar esta última

283946



para su conversión posterior. La extracción del compuesto deseado desde la corriente de producto del reactor, se realiza normalmente a una temperatura relativamente baja y el hidrocarburo no convertido necesita ser recalentado antes de ser reciclado. Por lo tanto, se aprecia fácilmente que es conveniente efectuar la conversión tan elevada como sea posible para cada operación de contacto, a fin de mantener en un mínimo los requerimientos de energía y de calor, así como el coste del equipo utilizado para tratar los hidrocarburos de reciclo.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, crear un proceso mejorado para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos, en el cual se aumenta en gran manera el porcentaje de conversión.

Un objeto mas de la invención, es proporcionar una conversión aumentada de hidrocarburos, mientras se mejora al mismo tiempo la estabilidad de la operación de deshidrogenación, y se aumenta la duración del catalizador.

Los inventores han descubierto ahora que el rendimiento de los hidrocarburos deseados en una operación cíclica de deshidrogenación, puede aumentarse mucho mediante el uso de periodos de tratamiento muy cortos.

Los objetos de la invención se consiguen en la deshidrogenación catalítica de un hidrocarburo en una operación cíclica de deshidrogenación del hidrocarburo en un periodo de tratamiento y, alternativamente regeneración del catalizador en un periodo de regeneración, mediante la mejora que consiste en limitar la duración del periodo de tratamiento a entre 30 segundos y 5 minutos.

En uno de sus aspectos mas especificos, se consiguen

283946



los objetos de la invención mediante el proceso de des-
hidrogenar una monocolefina que tiene por lo menos 4 átomos
de carbono en la cadena olefínica, en mezcla con vapor y
con de 5 a 40% de oxígeno no combinado, basado en el vo-
lumen de dicho hidrocarburo, y a una temperatura de 550 a 700
°C, en presencia de un catalizador de deshidrogenación,
cuyo ingrediente activo es fosfato de níquel y calcio,
en una operación ciclica que consiste en deshidrogenar
alternativamente el hidrocarburo en un periodo de trata-
miento y regenerar el catalizador en un periodo de rege-
neración, siendo la duración del periodo de tratamiento
de 30 segundos a 5 minutos.

En sus aspectos generales, la presente invención
puede ser utilizada para la deshidrogenación catalítica
de diversos hidrocarburos, en presencia de una diversidad
de catalizadores de deshidrogenación. Se puede utilizar
por ejemplo, para la deshidrogenación catalítica de hidro-
carburos alifáticos, que tienen por lo menos 4 átomos de
carbono, tales como butano, pentano normal e isopentano,
hexano y semejantes, así como hidrocarburos monocolefínicos
que contienen por lo menos 4 átomos de carbono en la cade-
na olefínica, tales como butilenos, penteno normal e iso-
penteno, y hexenos y compuestos aromáticos alcohilados
que contienen por lo menos 2 átomos de carbono en el gru-
po alcohilo, tales como etilbenceno. El butano normal pue-
de ser deshidrogenado a butilenos y butadieno, los butile-
nos normales puede ser deshidrogenados a butadieno-1,3, el
isopentano puede ser deshidrogenado a isopreno y el etil-
benceno puede ser deshidrogenado a estireno. Ejemplos de
los catalizadores de deshidrogenación que pueden ser uti-

283946



lizados, incluyen catalizadores de óxido de cromo y alú-
mina que se utilizan ahora comercialmente en la deshidro-
genación de butano normal para producir butilenos y bu-
tadieno-1,3. catalizadores del tipo de óxido de zinc y de
5 óxido de hierro que se utilizan comercialmente en la pro-
ducción de estireno a partir de etilbenceno, así como ca-
talizadores del tipo de fosfato de calcio y níquel que
se utilizan comercialmente para la producción de butadieno-1,
3 por deshidrogenación de n-butilenos. La invención es
10 particularmente ventajosa para la deshidrogenación de
hidrocarburos que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, uti-
lizando catalizadores de deshidrogenación en los que el
ingrediente activo es fosfato de níquel y calcio.

El catalizador de óxido de cromo y alúmina menciona-
15 do arriba, se utiliza en ausencia de vapor de agua, mien-
tras que los otros catalizadores se utilizan en presencia
de cantidades de vapor de agua relativamente grandes,
cuya cantidad puede variar ampliamente aunque, en gene-
ral, está entre aproximadamente 5 y 50 volúmenes, por vo-
lumen de vapor de hidrocarburo. La relación preferida de
20 vapor de agua a hidrocarburo está entre aproximadamente
15:1 y 25:1, sobre una base en volumen de catalizadores
del tipo de fosfato de calcio y níquel, y de 8:1 y 15:1
sobre una base en volumen para otros catalizadores con
25 los cuales se utiliza vapor de agua como diluyente, tales
como los del tipo de óxido de zinc y de óxido de hierro.

Por razones de conveniencia, la reacción de deshidro-
genación se realiza por lo general a la presión atmosféri-
ca aproximadamente, pero si se desea, se pueden utilizar
30 presiones más altas o más bajas. Para obtener los mejores

283946

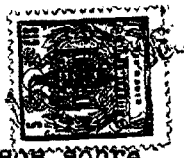


(16)

resultados, el tiempo de contacto del hidrocarburo con el catalizador es relativamente corto. Generalmente, es conveniente utilizar tiempos de contacto comprendidos entre aproximadamente 0,25 y 1,2 segundos, aunque se pueden utilizar tiempos fuera de este margen sin apartarse del alcance de la invención. El tiempo de contacto óptimo varía con el hidrocarburo particular que está siendo deshidrogenado, con la temperatura de reacción y con la edad del catalizador. La actividad de un catalizador de deshidrogenación disminuye gradualmente con la edad.

La duración o longitud del periodo de tratamiento y del periodo de regeneración, son, por lo general, aproximadamente las mismas y pueden ser reguladas a voluntad, aunque por lo general, el limite inferior viene determinado por las limitaciones mecánicas o de equipo asociadas a los problemas de interrumpir la circulación de hidrocarburo y purgar el lecho de catalizador al final del periodo de tratamiento y antes de empezar el periodo de regeneración; y de interrumpir la circulación de oxígeno y purgar de nuevo el reactor al final del periodo de regeneración y antes que empiece el siguiente periodo de tratamiento. De acuerdo con la presente invención, la duración del periodo de tratamiento debe ser de 5 minutos o menos. Los inventores han descubierto que el rendimiento más alto de producto deseado, se consigue con periodos de tratamiento de la duración mas corta posible. Se ha descubierto también que cuando se utiliza un catalizador que tiene tendencia a una rápida acumulación de carbono, y se opera con un periodo de tratamiento de menos de 30 segundos y con un periodo de regeneración de la misma du-

283946



duración, se acumulan gradualmente depósitos carbonosos sobre el de catalizador y destruyen su actividad. En estas condiciones, el carbón depositado sobre el catalizador, no se quema por completo durante el periodo de regeneración. Con el fin de se consigue la ventaja del rendimiento aumentado debido a los cortos periodos de tratamiento y también de permitir la eliminación completa el depósito carbonoso, la duración del periodo de tratamiento de acuerdo con la presente invención está entre aproximadamente 30 segundos y 5 minutos, siendo el margen preferido de 40 segundos a 2 minutos.

Se ha descubierto que la presente invención es particularmente ventajosa cuando se utiliza un catalizador de deshidrogenación en el que el ingrediente activo es fosfato de níquel y calcio. Este catalizador se utiliza en presencia de vapor, de agua. La cantidad de vapor de agua puede variar ampliamente y, generalmente, está entre 10 y 50 volúmenes por volumen de vapor de hidrocarburo que está siendo deshidrogenado. La relación preferida de vapor de agua a hidrocarburo está entre aproximadamente 15:1 y 25:1 sobre una base en volumen. En la práctica, el lecho de catalizador se calienta, generalmente, hasta la temperatura de reacción deseada, antes de la admisión del hidrocarburo, preferiblemente haciendo pasar a su través aire y vapor de agua recalentado a una temperatura adecuadamente alta. Sin embargo, puede también llevarse a la temperatura deseada, mediante la aplicación de calor exterior al reactor. El hidrocarburo y el vapor pueden ser calentados en hornos separados y mezclados a continuación, antes de ponerlos en contacto con el catalizador, el hidrocarburo hasta unos 450 a 550°C y el vapor de agua hasta unos 700°C a 850°C o más, de manera que una mezcla de

283946



los dos tenga la temperatura de reacción deseada de aproximadamente 550 a 700°C. El calor puede suministrarse también, formando la mezcla de vapor de agua hidrocarburo a una temperatura mas baja y haciendo pasar la mezcla a través de un precalentador para llevarla hasta la temperatura de reacción, o calentando exteriormente el reactor que contiene el catalizador.

Una característica mas de la invención comprende mejorar el proceso de deshidrogenar hidrocarburos, utilizando catalizadores en los que el ingrediente activo es fosfato de níquel y calcio. Se ha descubierto que se puede hacer pasar continuamente una mezcla de vapor de agua y oxígeno, a través del lecho de catalizador con la adición intermitente de hidrocarburo a esta mezcla, efectuando así una operación ciclica. Este proceso tiene la ventaja de no necesitar el purgado del reactor entre los dos periodos de la operación. Es particularmente ventajoso para la deshidrogenación de butilenos normales. En este procedimiento, el oxígeno puede ser introducido en el sistema de cualquier forma satisfactoria, en tanto esté presente en el reactor en forma de no combinada. Aquí, el oxígeno no combinado se define como oxígeno que no está combinado con ningún otro elemento, sino que existe como O, O₂ u O₃ en la zona del catalizador. Puede ser introducido en el reactor como oxígeno sustancialmente puro en aire atmosférico, en mezcla con un gas inerte tal como CO₂ o nitrógeno, o puede ser introducido en un compuesto, tal como un peróxido de hidrógeno u óxidos de nitrógeno, que libere oxígeno en las condiciones reinantes en el reactor. Evidentemente, no puede ser introducido en forma combinada en compuestos que formen por descomposición pro-

283946



ductos secundarios que sean perjudiciales un catalizador del tipo de fosfato de níquel y calcio. Los expertos en la técnica son capaces fácilmente de seleccionar compuestos que pueden ser utilizados como fuentes de oxígeno satisfactorias.

5

Los mejores resultados y la mayor parte de la ventajas de la invención, se realizan cuando se hace circular la mezcla de vapor de agua oxígeno a través del reactor de una manera continua, inyectándose intermitentemente en el reactor la alimentación de hidrocarburo. El proceso puede realizarse también haciendo circular el vapor de agua a través del reactor de una manera continua, e inyectando el hidrocarburo y el oxígeno de una manera intermitente. Sin embargo, el aumento de rendimiento de producto deseado que resulta de la operación cuando se inyectan intermitentemente el hidrocarburo y el oxígeno, es menor que el obtenido cuando se hace circular continuamente una mezcla de vapor de agua y oxígeno y se inyecta intermitentemente el hidrocarburo.

10

15

La cantidad de oxígeno que es conveniente que haya en el reactor, está generalmente entre aproximadamente 5 y 50 partes en volumen de oxígeno por 100 volúmenes de hidrocarburo. El margen preferido está entre 10 y 40 partes en volumen del hidrocarburo. La concentración óptima de oxígeno varía con las condiciones de trabajos, tales como la temperatura, la relación de vapor de agua a hidrocarburo, y con el catalizador particular que está siendo utilizado. En general, una cantidad excesiva de oxígeno aumentará la conversión, pero puede afectar adversamente la selectividad y conducir a una contaminación excesiva del producto mientras que la insuficiencia de oxígeno no eliminará todos los depósitos car-

20

25

30

283946



bonosos de la superficie del catalizador durante la regeneración, con el resultado de que estos depósitos se acumularán y provocarán un deterioro gradual de la actividad de la actividad del catalizador. La concentración óptima de oxígeno para un grupo dado de condiciones, puede ser fácilmente determinada por los expertos en la técnica.

Los siguientes experimentos ilustrarán mas la práctica y ventajas de la invención. El experimento A se incluye para ilustrar la práctica de la técnica anterior, y no es una ilustración de la presente invención. Los experimentos se realizaron utilizando 500 gramos de un catalizador de óxido de cromo y fosfato de calcio y níquel de tipo comercial, descrito en la patente de Estados Unidos número 2.442.320, expedida el 25 de mayo de 1948, y preparado de acuerdo con la patente de Estados Unidos número 2.542.813 expedida el 20 de febrero de 1951. El catalizador estaba en forma de píldoras cilíndricas con dimensiones de 0,5 x 0,5 cm. Un análisis típico de un catalizador como este, es: 5,0% de níquel; 30,3% de calcio; 53,2% de radical fosfato; 2,9% de óxido crómico; 2,4 % de grafito. El catalizador estaba contenido en un recipiente de reacción de cuarzo, que tenía una entrada por la parte alta y una salida por el fondo. Termopares situados en la parte alta, en la parte media y en el fondo del lecho de catalizador, haciendo posible medir las temperaturas a voluntad.

Experimento A

Se mezcló buteno-1 que circulaba a la velocidad de 645 ml/minuto, medida a la presión y temperatura normales, con vapor de agua que circulaba a la velocidad de 9.3 gramos/



minuto. Esta alimentación mixta se hizo circular continuamente durante 15 minutos a través de un calentador eléctrico tubular que llevó su temperaturas hasta 602°C, y a través del lecho. El producto se recogió en un matraz. Seguidamente, se regeneró el catalizador interrumpiendo la circulación de hidrocarburo e introduciendo oxígeno en su lugar, durante un periodo de 15 minutos, después de lo cual se deshidrogenó de nuevo buteno-1 durante un periodo de tratamiento de 15 minutos, y se recogió de nuevo el producto. La temperatura en la parte medida del lecho de catalizador descendió desde 602°C hasta 582°C, durante los periodos de tratamiento. Se analizó por cromatografía en gas el producto procedente de cada periodo del tratamiento, para determinar la cantidad de butadieno producido, mostrándose los resultados en la Tabla I.

Tabla I

Periodo	Temperatura de la alimentación mixta, (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
20 1	602	39.6	91.4	36.2
2	602	39.3	92.1	36.2

Ejemplo 1.

Se deshidrogenó buteno-1, utilizando el mismo catalizador que se utilizó en el Experimento A. Se hizo pasar continuamente durante cinco horas y media a través del lecho catalizador, una mezcla de vapor de agua y oxígeno que contenía 10 volúmenes de oxígeno por 100 volúmenes de hidrocarburo. La velocidad de circulación fué de 9.3 gramos de vapor por minuto. Se añadió buteno-1 a la mezcla de vapor de agua y oxí-

283946



geno, a la velocidad de 645 ml/minutos, en una operación
cíclica en la que se interrumpió la circulación de hidro-
carburo durante un intervalo de un minuto después de cada
periodo de circulación de un minuto. De esta manera, se rea-
lizó la deshidrogenación en una operación cíclica que tenía
5 periodos de tratamiento alternando con periodos de regene-
ración en un minuto de duración cada uno. La temperatura
de la alimentación mixta y la temperatura de la mezcla de
vapor de agua y oxígeno que entraba en el reactor en el
10 periodo de regeneración, fué de 602°C. Por introducción
de la alimentación de hidrocarburo en el primer periodo
de tratamiento, la temperatura de la parte media del lecho
de catalizador descendió rápidamente 2° C y permaneció
a este nivel durante el resto del experimento. El producto
15 se acumuló y se analizó como en el Experimento A al cabo
de una hora, de tres horas y de cinco horas de trabajo.
Los resultados se muestran en la Tabla II.

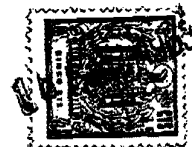
Tabla II

20	Momento de la toma de mues- tra	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
	1 hora	47.9	90.4	43.3
	3 horas	47.1	90.4	42.6
	5 horas	47.5	90.2	42.8

25 Comparando las cifras de la Tabla II con las de la
Tabla I, es evidente que hay un aumento muy sustancial en
la conversión del hidrocarburo y en el rendimiento de buta-
dieno.

Ejemplo 2

30 Se deshidrogenó buteno-1 como en el Ejemplo 1, con la



excepción de que se varió la temperatura de la alimentación
 mixta y la temperatura de la mezcla de oxígeno y vapor de
 agua utilizada en la regeneración. El primer periodo de
 tratamiento en cada margen de temperaturas fué de 15 minutos
 de duración y los periodos subsiguientes fueron de 1 minuto
 de duración. Los periodos de 15 minutos no están de acuerdo
 con la presente invención, pero los resultados de estos en-
 sayos se incluyen para ilustrar el valor de la invención so-
 bre la práctica de la técnica anterior. Se recogió y se ana-
 lizó el producto obtenido durante el periodo de 15 minutos.
 El producto fué acumulado durante la operación con periodos
 de tratamiento de 1 minuto, y se analizó al cabo de 3 horas
 y de 5 horas. Los resultados se muestran en la Tabla III.

Tabla III

	Temperatura de la alimentación mixta (°C)	Periodo de tratamiento (minutos)	Momento del análisis	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
	620	15	Al cabo del primer periodo	45.6	90.8	41.5
20	620	1	Al cabo de 3 horas	54.3	88.5	48.0
	620	1	Al cabo de 5 horas	53.3	89.2	47.5
	630	15	Al cabo del primer periodo	47.0	89.7	42.2
	630	1	Al cabo de 3 horas	56.5	88.7	50.1
	630	1	Al cabo de 5 horas	56.2	88.6	49.8
25	650	15	Al cabo del primer periodo	55.2	87.8	48.5
	650	1	Al cabo de 3 horas	62.5	85.5	53.4
	650	1	Al cabo de 5 horas	62.4	85.9	53.6
	670	15	Al cabo del primer periodo	61.6	82.7	50.9
	670	1	Al cabo de 3 horas	69.7	82.0	57.1
30	670	1	Al cabo de 5 horas	68.6	83.4	57.2

283946



Ejemplo 3.

Se deshidrogenó buteno-1 como en el Ejemplo 2, con la excepción de que no se hizo pasar oxígeno a través del reactor durante el periodo de tratamiento. Hubo así una circulación alternativa de una mezcla de hidrocarburo y vapor de agua y de una mezcla de oxígeno y vapor de agua a través del catalizador. Se varió la duración del periodo de tratamiento, siendo de la misma duración los periodos de regeneración asociados. Se recogió y se analizó el producto de cada uno de los periodos de tratamiento. Los resultados se muestran en la Tabla IV, habiendo sido calculados la selectividad y el rendimiento para el butadieno producido.

Tabla IV

15	Temperatura de la alimentación mixta (°C)	Periodo de tratamiento (minutos)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
	620	15	43.3	91.1	39.5
	620	5	45.8	91.0	41.7
	620	1	49.3	90.7	44.3
20	650	15	53.7	87.7	47.1
	650	10	54.3	88.0	47.8
	650	5	55.4	88.0	51.1
	650	1	58.6	87.2	51.1
	670	15	60.9	84.7	51.6
25	670	1	63.9	86.0	55.0

Estos datos demuestran que el rendimiento de butadieno aumenta apreciablemente cuando se utiliza un periodo de tratamiento de 5 minutos o menos, en lugar de los periodos de tratamiento más largos de la práctica de la técnica anterior. Una sencilla representación gráfica de los datos demuestra

283946



que la conversión y el rendimiento aumentan muy rápidamente al disminuir el período de tratamiento por debajo de 5 minutos, y especialmente, por debajo de unos 2 minutos.

Ejemplo 4

5

Se deshidrogenó butano normal utilizando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, con la excepción de que la temperatura de la alimentación mixta fué de 652°C. El butano que circulaba a la velocidad de 235 ml/minuto, medida a presión y temperatura normales, se mezcló con vapor que circulaba a velocidad de 315 g/minuto y que tenía mezcla-
do con él oxígeno que circulaba a la velocidad de 23,5 ml/minuto. Se analizó el producto obtenido durante el período de tratamiento inicial de 15 minutos, tomando muestras rápidas a intervalos de dos horas durante las operaciones, utilizando los períodos de tratamiento subsiguientes en un minuto. Los resultados se muestran en la tabla V.

10

15

TABLA V

20	Período de tratamiento (Minutos)	Momento de la toma de muestra	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
	15	Al cabo del primer período	21,8	69,6	15,2
	1	Al cabo de 2 horas	24,7	65,6	16,2
	1	Al cabo de 4 horas	24,7	65,3	16,1
25	1	Al cabo de 6 horas	23,9	65,6	15,7

30

Se calculó la selectividad con respecto al total de compuestos C₄ no saturados producidos. A partir de estos datos se ve que en la deshidrogenación de n-butano de acuerdo con la presente invención, se aumenta la conversión sobre la de las operaciones de la técnica anterior.

283946



Ejemplo 5

Se deshidrogenó 2 -metil buteno-2 de acuerdo con el procedimiento de los ejemplos anteriores, sobre un catalizador de deshidrogenación de fosfato de calcio y níquel de tipo comercial. Se efectuaron tres experimentos, utilizando periodos de tratamiento y de regeneración de 15 minutos de duración, y tres experimentos, utilizando periodos de un minuto de duración. En los experimentos que utilizaban periodos de un minuto, había presentes también en la alimentación 10 volúmenes de oxígeno por cada 100 volúmenes de hidrocarburo. El 2-metil buteno-2 se alimentó a la velocidad de 500 ml/minuto, y la circulación de vapor de agua fué de 10.0 gramos/minuto. La relación de vapor de agua a hidrocarburo sobre una base en volumen, fué de 25:1, y el tiempo de contacto fué de 0,7 segundos. Cada experimento fué de dos horas de duración, y el producto se acumuló y analizó. Los resultados se muestran en la tabla VI, calculándose la selectividad y el rendimiento para el isopreno producido.

Tabla VI

Ensayo N°	Temperatura de la alimentación mixta (OC)	Periodo de tratamiento (minutos)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
1	607	15	29.4	95.2	28.0
2	610	15	29.8	94.8	28.2
3	611	15	30.8	94.8	29.2
4	610	1	46.0	93.3	42.9
5	608	1	46.2	93.9	43.3
6	609	1	41.8	94.0	39.3

Aunque se ha ilustrado la invención utilizando un ca-

283946



talizador de deshidrogenación de fosfato de níquel y calcio, y es particularmente ventajosa con un catalizador como éste utilizando oxígeno mezclado con el hidrocarburo, se aplica en general, a operaciones cíclicas de deshidrogenación catalítica, en las que hay tendencia a la formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Canadá con fecha 6 de Enero de 1962, bajo el número 839.491, 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 esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1ª. - Un procedimiento de deshidrogenar un hidrocarburo que contiene por lo menos 4 átomos de carbono a una temperatura de deshidrogenación sobre un catalizador de deshidrogenación en una operación cíclica que comprende deshidrogenar el hidrocarburo en un periodo de tratamiento y alternativamente regenerar el catalizador en un periodo de regeneración, caracterizado por la mejora que comprende limitar la duración del periodo de tratamiento a entre 30 segundos y 5 minutos.

2ª. - El procedimiento según el punto 1, en el cual la duración del periodo de tratamiento es entre 40 segundos y dos minutos.

283946



32. - El procedimiento según los puntos 1 ó 2, en el cual el hidrocarburo se mezcla con vapor de agua.

42. - El procedimiento según el punto 3, en el cual el catalizador de deshidrogenación es uno en el que el ingrediente activo es fosfato de níquel y calcio.

52. - El procedimiento según los puntos 3 ó 4 en el cual se mezcla con el hidrocarburo y vapor de agua entre 5 y 40% de oxígeno no combinado referido al volumen del hidrocarburo.

10 62. - El procedimiento del punto 5, en el cual se mezcla con el hidrocarburo y vapor de agua entre 10 y 30% de oxígeno no combinado referido al volumen del hidrocarburo.

15 72. - El procedimiento de deshidrogenar un hidrocarburo que contiene por lo menos 4 átomos de carbono mientras está mezclado con vapor de agua y entre 5 y 40% de oxígeno no combinado referido al volumen de dicho hidrocarburo a una temperatura de 550 a 7000°C sobre un catalizador de deshidrogenación, cuyo ingrediente activo es fosfato de níquel y calcio, que comprende hacer pasar continuamente una mezcla de vapor de agua y oxígeno sobre dicho catalizador y
20 añadir intermitentemente dicho hidrocarburo a dicha mezcla efectuando con ello una operación ciclica que comprende, alternativamente, deshidrogenar dicho hidrocarburo durante un periodo de tratamiento y regenerar el catalizador durante
25 un periodo de regeneración, siendo la duración del periodo de tratamiento de entre 30 segundos y 5 minutos.

82. - El procedimiento de los puntos 1 a 7, en el cual el hidrocarburo es butano normal.

92. - El procedimiento de los puntos 1 a 7 en el cual
30 el hidrocarburo es una mono-olefina.

283946



10º. - El procedimiento según el punto 9 en el cual la mono-olefina es buteno-1.

11º. - El procedimiento del punto 9 en el cual la mono-olefina es 2-metil buteno-2.

5 12º. - Un procedimiento de deshidrogenar un hidrocarburo.

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

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

Madrid, 16 MAY. 1983
P.A.

Alberto de E. *[Handwritten Signature]*
P.A.

283946