



P. 24.540

P. 691 Sp

287853

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 9 de mayo de 1963, con el núm. 287.853

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:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE HIDRO
CARBUROS POR REACCION CON YODO O BROMO"

En la patente británica 895.500 se describe
un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos por
reacción con yodo en presencia de sustancias que son capaces
de reaccionar con yoduro de hidrógeno para formar yoduros inor-
5 gánicos. De acuerdo con dicha patente, estas sustancias pueden
ser sólidas o líquidas. Si se desea, pueden estar soportadas
sobre soportes. Además, pueden estar presentes en forma de
un lecho de partículas sólidas cuyo lecho puede ser fijo o
fluidizado. Las partículas de estos lechos pueden estar
10 constituidas totalmente por sustancias sólidas que reaccionan

18 JUN



con yoduro de hidrógeno y por los yoduros formados en dicha
reacción. Sin embargo, puede haber también presente una sustan-
cia sólida o líquida capaz de reaccionar con yoduro de hidróge-
no y el yoduro sólido o líquido formado a partir de esta sustan-
5 cia, en estos lechos, en la superficie y/o en los poros de las
partículas del soporte.

En un lecho fijo, los granos descansan unos
sobre otros y ocupan una posición fija. En un lecho fluidizado,
los granos se elevan por medio de una corriente de gas ascen-
10 dente. Aunque los granos forman un lecho, este lecho se expan-
de por la corriente de gas ascendente; los granos están en
movimiento en el interior de este lecho y, como consecuencia,
están en contacto mútuo frecuente. Sin embargo, la velocidad
de la corriente de gas ascendente en el lecho fluidizado no
15 es tan alta que se retiren cantidades considerables de la
materia sólida del lecho por esta corriente de gas ascendente.

Los yoduros formados se tratan posteriormente
con oxígeno o gases que contengan oxígeno, como resultado de
lo cual se regenera yodo y, por otra parte, se forma una sus-
20 tancia capaz de reaccionar nuevamente con yoduro de hidrógeno.

Se ha encontrado ahora que se consiguen re-
sultados ventajosos si la deshidrogenación se realiza en una
cámara de reacción alargada haciendo pasar a través de dicha
cámara la corriente hidrocarbonada gaseosa y las partículas
25 sólidas finas que comprenden las sustancias que reaccionan
con yoduro de hidrógeno, los yoduros finamente divididos y
material soporte, si lo hay.

Por tanto, se proporciona un procedimiento
para la deshidrogenación de hidrocarburos con yodo o bromo,
30 en el que se hacen pasar a través de una cámara alargada, un



El flujo puede ser ascendente o descendente. En el caso de flujo ascendente, en elevadores, la velocidad lineal tiene que ser tan alta que, debido a esta velocidad, las partículas sólidas se suspendan. Por consiguiente, la velocidad gaseosa debe exceder de un valor crítico por debajo del cual es factible un lecho fluidizado. Este valor crítico depende del grado de finura, de la forma de los granos y del peso específico de la materia sólida. En tubos en los que se mueve materia en dirección descendente (descendedores) no existe, como es natural, la necesidad de un límite inferior crítico de la velocidad de gas.

En general, el procedimiento de acuerdo con el invento se realiza bajo las condiciones que se describen en la patente mencionada arriba, a excepción del hecho de que, en este caso, las partículas de yodo pasan por la cámara de reacción y que, en lugar de yodo solamente, en el procedimiento presente puede emplearse también bromo, en cuyo caso se forma bromuro de hidrógeno en lugar de yoduro de hidrógeno, y bromuros en lugar de yoduros. Así, por ejemplo, en el procedimiento presente, el halógeno se regenera preferiblemente a partir del haluro o haluros formados durante la reacción de deshidrogenación, por medio de oxígeno o de un gas que contenga oxígeno. Igualmente, la mejor manera de realizar esta regeneración es en una cámara alargada. Como ejemplo adicional, puede observarse que también en el presente procedimiento, las temperaturas a que se deshidrogenan los hidrocarburos y se regenera halógeno están comprendidas preferiblemente entre 300° C y 700° C., particularmente entre 400 y 600° C.



En ciertos casos, sin embargo, las temperaturas menores de 300° C. pueden conducir también a resultados favorables, particularmente durante la reacción de regeneración (por ejemplo 150 a 300° C.). La presión empleada puede ser la atmosférica, aunque pueden emplearse también presiones mayores o menores. Sin embargo, se sobreentenderá que la analogía con el procedimiento conocido arriba mencionado no se limita en modo alguno a los ejemplos que acaban de darse.

Al poner en práctica el procedimiento presente es aconsejable efectuar también la regeneración en una corriente de gas que transporta las partículas sólidas. También en este caso, el flujo puede ser ascendente o descendente.

Es particularmente atractivo un sistema en el que se hacen circular partículas sólidas en un circuito que tiene dos tubos colocados en una posición vertical o casi vertical, realizándose la deshidrogenación en un tubo y la regeneración en el otro. Preferiblemente, las direcciones de flujo son opuestas entre sí, y particularmente de tal modo que la regeneración se realiza en flujo ascendente y, por tanto, la deshidrogenación tiene lugar en flujo descendente. Alternativamente, la deshidrogenación puede realizarse en flujo ascendente y la regeneración en flujo descendente. Además, ambas reacciones puede conseguirse que se verifiquen convenientemente en flujo ascendente, después de lo cual se hace volver a caer el material sólido. Otra posibilidad es un flujo descendente para ambas reacciones.

Un circuito, tal como se ha mencionado arriba, consiste, en su forma más sencilla, en dos tubos



con conexiones en los extremos superior e inferior. En algunos casos, conviene colocar los dos tubos coaxialmente.

5 El dispositivo que, a título de ejemplo, se representa esquemáticamente en el dibujo de la figura 1, ha dado resultados muy satisfactorios.

10 El elevador 1 está envuelto coaxialmente por el descendedor 2, excepto en el extremo inferior. Los tubos comunican en los extremos superiores, donde hay también una línea de abastecimiento 3 para hidrocarburos. Los extremos inferiores de los tubos 1 y 2 descargan en el depósito 4, que, hasta un nivel por encima del extremo inferior del elevador 1, pero por debajo del extremo inferior del descendedor 2, está lleno de materia sólida
15 finamente dividida, una proporción importante de la cual está constituida por haluro metálico. El extremo inferior del elevador 1 está preferiblemente ensanchado en forma de un embudo. Aproximadamente a nivel de este extremo inferior está la línea de abastecimiento 5, cuya extremi-
20 dad tiene una forma anular, a través de la cual se suministra un gas inerte por medio del cual puede mantenerse la materia sólida contenida en el depósito 4 en el estado característico de un lecho fluidizado. Coaxialmente con el elevador, la línea de abastecimiento 6 para gas conteniendo oxígeno descarga en el depósito 4. El hidrocarburo deshidrogenado sale del aparato a través de la tubería de
25 descarga 7. Todos los hidrocarburos gaseosos que puedan todavía estar absorbidos sobre la materia sólida que cae en el lecho fluidizado son transportados por el gas inerte.

30 En otra realización particularmente atrac-



tiva del procedimiento de acuerdo con el invento se hacen
circular partículas sólidas en un circuito que tiene un
tubo colocado en una posición vertical o casi vertical,
realizándose la deshidrogenación en la parte superior del
5 tubo y la regeneración en la parte inferior, ambas en
flujo ascendente. En esta realización, se prefiere intro-
ducir la alimentación hidrocarbonada en el tubo por uno
o más lugares situados en su tercera parte central. En
algunos casos, puede ser conveniente que la parte inferior
10 del tubo tenga un diámetro menor que la parte superior,
mientras que la conexión entre las dos partes conviene
que sea en forma cónica.

Hay que advertir que, en general, en el
procedimiento del invento se prefiere que las partículas
15 sólidas que hay que transportar en sentido ascendente
sean suministradas como lecho fluidizado y, particular-
mente, que el lecho fluidizado sirva como un cierre
entre la zona de deshidrogenación y la zona de regenera-
ción. Se verá que estas disposiciones generalmente pre-
20 feridas se satisfacen también en el dispositivo arriba
descrito, evitando que los hidrocarburos se mezclen con
gas que contiene oxígeno.

Teniendo en cuenta que las ventajas del
invento están compensadas por el hecho de que la reacción
25 de haluro de hidrógeno con la sustancia finamente dividida
transcurre hasta un grado de totalidad ligeramente menor
que en un lecho fluidizado, puede eliminarse fácilmente
esta objeción poniendo en contacto por lo menos la parte
gaseosa del efluente del reactor de deshidrogenación con
30 una sustancia capaz de fijar haluro de hidrógeno en con-



tratamiento con oxígeno o un gas que contenga oxígeno, para lo cual se recomiendan temperaturas comprendidas entre 400 y 600° C.

5 En una realización alternativa, particularmente preferida, del procedimiento de acuerdo con el invento, el efluente del reactor de deshidrogenación se pone en contacto por lo menos con una base nitrogenada. En esta realización, no sólo se elimina por completo el haluro de hidrógeno de la mezcla de reacción sino que, además el halógeno libre, si está presente, es retenido
10 cuantitativamente. Se sobreentenderá que, en operaciones prácticas en las que se emplea yodo o bromo, el coste elevado de estos agentes, especialmente del yodo, será un factor predominante, si no decisivo, de manera que es de la máxima importancia el que las pérdidas sean mini-
15 mas.

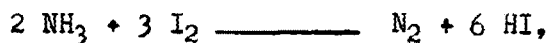
En la realización ultimamente mencionada, pueden emplearse varias bases nitrogenadas, por ejemplo, aminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. Son igualmente adecuadas las aminas secundarias o terciarias, así como las bases nitrogenadas inorgánicas. Prefe-
20 riblemente, se inyecta en el efluente del reactor una base nitrogenada que es gaseosa bajo condiciones normales (25° C., 1 atm.), por ejemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina o etilamina, o una solución de las mismas, aunque se prefiere emplear particularmente amoníaco. En los
25 casos en que se emplea una solución acuosa de una base nitrogenada, suele ser conveniente utilizar una mezcla de dicha solución y un disolvente orgánico, por ejemplo, un hidrocarburo tal como un hidrocarburo aromático, para
30 evitar la formación posible de una pequeña cantidad de.



productos alquitranosos.

En la realización preferida de que se trata ahora, es conveniente enfriar por lo menos algo de la mezcla formada al poner en contacto del efluente y la base nitrogenada, a una temperatura por debajo de 150° C., y, preferiblemente, a una temperatura comprendida entre 85 y 110° C.

Mediante este procedimiento, es decir, por contacto a temperaturas moderadamente elevadas y enfriamiento posterior de la mezcla resultante según acaba de mencionarse, es posible efectuar la eliminación completa del halógeno libre y del haluro de hidrógeno del efluente del reactor. Cuando se eligen favorablemente las condiciones, puede controlarse el procedimiento de tal manera que al poner el contacto del efluente con la base nitrogenada predomine fuertemente la reacción con halógeno libre, y el haluro de hidrógeno se fije completamente durante el enfriamiento subsiguiente. Así, por ejemplo, cuando se emplea yodo como agente deshidrogenante y el producto del reactor se pone en contacto con amoníaco como base nitrogenada, predomina la reacción siguiente a una temperatura de unos 350° C.:



mientras que la reacción entre NH_3 y HI para formar NH_4I no transcurre en su totalidad hasta que se enfría la mezcla resultante a unos 100° C. Preferiblemente, el enfriamiento se efectúa añadiendo agua, lo cual conduce a la formación de una solución acuosa del haluro de nitrógeno. Como es natural, el halógeno contenido en la última solución puede recuperarse de varios modos, pero, en general, conviene



poner en contacto la solución a una temperatura igual o ligeramente menor que la temperatura de deshidrogenación con que el material sólido finamente dividido se separara del efluente del reactor de deshidrogenación. A temperaturas tan altas, el haluro de nitrógeno se descompone instantáneamente; el haluro de hidrógeno resultante es aceptado por el material sólido en forma de haluro (o de haluros), del que puede recuperarse el halógeno, mientras que la base nitrogenada liberada se devuelve al sistema. Esto puede efectuarse convenientemente introduciendo la solución que contiene el haluro de nitrógeno directamente en la zona de regeneración pero, de modo más preferible, la solución de haluro se pone en contacto con el material sólido que acaba de mencionarse, en una vasija aparte, de donde la base nitrogenada liberada se devuelve al efluente del reactor de deshidrogenación y las partículas sólidas se trasladan a la zona de regeneración. En algunos casos, puede ser conveniente hacer pasar un gas inerte, p.ej. nitrógeno, a través de la vasija separada que acaba de mencionarse, en parte con el fin de facilitar el transporte de la base nitrogenada liberada.

La realización preferida a que se ha aludido arriba puede llevarse a cabo en cualquier equipo conveniente. Por ejemplo, estos resultados satisfactorios se obtienen en un aparato que se representa esquemáticamente a modo de ejemplo en el dibujo de la figura 2.

Aproximadamente a mitad de camino en sentido ascendente del ascendedor 1, en cuya parte inferior se efectúa la regeneración del halógeno por medio de oxígeno o gas conteniendo oxígeno que se suministra a través de la tubería 2, hay una tubería de abastecimiento 3 para el



18

hidrocarburo que se quiere deshidrogenar. El elevador está en comunicación abierta con un ciclón secundario 7 a través de la tubería 4, un ciclón primario 5, y la tubería 6. La base nitrogenada se suministra a través de la tubería 8 y, en la parte superior del ciclón secundario, hay una tubería 9 a través de la cual el gas presente pasa al refrigerador 10 que está en comunicación con el separador 12 a través de la tubería 11. Las tuberías de descarga 13 y 14 del fondo de los ciclones sirven para devolver al sistema las partículas sólidas separadas. El producto gaseoso se retira para tratamiento posterior a través de la tubería 15, y el líquido presente pasa a través de la tubería 16 a la vasija 17 que comunica con el elevador por medio del descendedor 18 provisto de válvula ajustable 19.

El invento se ilustra por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I

Se construyó el aparato de acuerdo con el dibujo de la figura 1. La longitud del elevador era de 135 cm. y el diámetro interno de 8 mm. La longitud sobre la cual se envolvió el elevador por el descendedor fué de 104 cm. El diámetro externo del elevador era de 10 mm. y el diámetro interno del descendedor 20 mm.

Se deshidrogenó butano mediante yodo. La sustancia sólida que reaccionaba con yoduro de hidrógeno era una mezcla de CaO y Mn_3O_4 en la relación molar de 6:1. Como soporte se empleó óxido de aluminio (alfa-alúmina). La relación ponderal entre las sustancias que reaccionaban con yoduro de hidrógeno y el soporte era 1:9.

287853



El gas conteniendo oxígeno era aire, y el gas inerte, nitrógeno.

Se añadieron, por hora: 45 l. de n-butano, 200 l. de aire, y 20 l. de nitrógeno. Las temperaturas al comienzo y al final del elevador fueron 350 y 510° C., respectivamente.

La mezcla gaseosa que salía del aparato por la tubería 7 contenía 0,1% de yodo, 0,36% de yoduro de hidrógeno y 0,34% de yoduros orgánicos (en los tres casos en volumen). A 380° C. se hizo pasar a través de un tubo relleno con un lecho fijo compuesto de 20,2 gr. de Mn_3O_4 , 2,2 gr. de K_2O y 202 gr. de $\gamma-Al_2O_3$. El tiempo de residencia del gas en el lecho fué de 0,9 segundos calculado con respecto al tubo vacío. En el gas que salía del lecho (224,6 l./h.) no pudo demostrarse ya la presencia de yodo libre ni de yoduro de hidrógeno, mientras que el contenido de yoduros orgánicos que quedaba era sólo de 0,012%, (en volumen). El lecho se regeneraba cada hora a 380° C. por medio de una corriente de aire. Durante una regeneración se transportaba por la corriente de aire una cantidad promedio de 10,6 gr. de yodo. Se introdujo en el elevador 1 a través de la tubería 6 una cantidad igual de yodo por hora.

La composición del gas que había sido liberado de yodo era (calculada como promedio durante un período de 380 minutos):

78,1% m. de nitrógeno

0,1% m. de oxígeno

0,9% m. de argón

20,9% m. de compuestos de carbono

Este último grupo de compuestos tenía la



18

siguiente composición:

	CO	0.7 a 0.2% _m
	CO ₂	9.2 a 9.4% _m
	CH ₄	2.1 a 1.9% _m
	C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	3.6 a 3.3% _m
5	C ₃ H ₆	2.7 a 2.6% _m
	n-C ₄ H ₁₀	21.4 a 21.3% _m
	C ₄ H ₈	4.0 a 5.5% _m
	C ₄ H ₆	56.3 a 55.8% _m

Estos resultados indican que la conversión de n-butano
10 variaba desde 75,8 a 76,1%_m, el rendimiento de butadieno calculado
sobre n-butano convertido variaba desde 83,8 a 82,3% m., el
rendimiento de butenos calculados sobre n-butano converti-
do variaba desde 6,0 a 8,2% m., y el rendimiento de buta-
dieno + butenos calculado sobre n-butano convertido varia-
15 ba desde 90,1 a 91,0% m.

EJEMPLO II

Cuando se emplea un aparato como el repre-
sentado en el dibujo de la figura 2 para la deshidrogena-
20 ción de n-butano, con yodo como agente de deshidrogenación,
amoníaco como base nitrogenada, un acceptor según se describe
en el Ejemplo I, una presión operatoria de 1,5 atm. abs. y
y temperaturas de trabajo promedias en el elevador 1, en la
tubería 8, en el separador 12, y en la vasija 17, de 510,
25 350, 96 y 500° C., respectivamente, se obtiene una conver-
sión de butano de 70-85%, con una selectividad, basada en
el butadieno, de 80-90%.

Esta solicitud que corresponde a las
presentadas en Holanda el día 11 de mayo de 1962, bajo
30 el núm. 278.333 y 25 de febrero de 1963 bajo el núm.



289.388 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5 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:

10 1.- Un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos por reacción con yodo o bromo, en el que se hacen pasar a través de una cámara alargada, un gas que contiene uno o más reaccionantes y/o productos, y uno o más aceptores sólidos finamente divididos capaces de fijar haluro de hidrógeno en forma de haluro o haluros
15 inorgánicos.

2.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que las partículas de aceptor presentes en la cámara son transportadas de modo total o casi total por la corriente gaseosa.

20 3. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en el que el halógeno se regenera del haluro (o haluros) formados durante la reacción de deshidrogenación, por medio de oxígeno o un gas conteniendo oxígeno en una cámara alargada.

25 4. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 3, en el que se hacen circular partículas sólidas en un circuito que tiene dos tubos colocados en una posición vertical o casi vertical, verificándose la deshidrogenación en un tubo y la regeneración en el otro.

30 5. Un procedimiento según se reivindica



en la reivindicación 4, en el que las direcciones de flujo son opuestas entre sí.

5 6. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 4 ó 5, en el que la regeneración se realiza en flujo ascendente.

7. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en el que los dos tubos están colocados coaxialmente.

10 8. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 3, en el que se hacen circular partículas sólidas en un circuito que tiene un tubo colocado en una posición vertical o casi vertical, verificándose la deshidrogenación en la parte superior del tubo y la regeneración en la parte inferior, ambas en flujo ascendente.

15 9. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 8, en el que la alimentación hidrocarbonada, se introduce en el tubo por uno o más lugares situados en su tercio central.

20 10. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 8 ó 9, en el que la parte inferior del tubo tiene un diámetro menor que la parte superior.

11. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 10, en el que la conexión entre las dos partes tiene forma cónica.

25 12. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 4-11, en el que las partículas sólidas que hay que transportar en sentido ascendente se suministran como lecho fluidizado.

30 13. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 12, en el que el lecho fluidizado

287853



sirve como cierre entre la zona de deshidrogenación y la zona de regeneración.

5 14. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que por lo menos la parte gaseosa del efluente del reactor de deshidrogenación se pone en contacto con una sustancia capaz de fijar haluro de hidrógeno bajo condiciones adecuadas.

10 15. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 14, en el que el contacto se realiza a temperaturas comprendidas entre 200 y 500° C,

16. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 15, en el que se emplea una temperatura comprendida entre 300 y 400° C.

15 17. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 14-16, en el que el efluente gaseoso se pasa a través de un lecho de uno o más aceptores sólidos finamente divididos.

20 18. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 17, en el que el aceptor es (o los aceptores son) igual que los que se emplean en la deshidrogenación.

25 19. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 14-16, en el que el efluente del reactor de deshidrogenación se pone en contacto por lo menos con una base nitrogenada.

30 20. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 19, en el que se inyecta en el efluente una base nitrogenada normalmente gaseosa o una solución de la misma.



21. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 20, en el que se emplea amoníaco.

22. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 20 ó 21, en el que se emplea una mezcla de una solución acuosa y un disolvente orgánico.

23. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 19-22, en el que la mezcla que se forma por el contacto se enfría por lo menos parcialmente a una temperatura por debajo de 150° C.

24. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 23, en el que la mezcla se enfría a una temperatura comprendida entre 85 y 110° C.

25. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 23 o 24, en el que el enfriamiento se efectúa añadiendo agua, con lo cual se forma una solución acuosa del haluro de nitrógeno.

26. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 25, en el que la solución se pone en contacto a una temperatura que es igual o algo menor que la temperatura de deshidrogenación con las partículas sólidas finamente divididas separadas del efluente del reactor de deshidrogenación.

27. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 26, en el que la solución se introduce en la zona de regeneración.

28. Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 26, en el que el contacto se efectúa en una vasija separada, de donde se devuelve la base nitrogenada liberada al efluente del reactor de deshidrogenación y las partículas sólidas se trasladan a la zona de regeneración.



ción.

29. Un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos por reacción con yodo o bromo.

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

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

Madrid,

10

18 JUN 1963
P.A.
[Handwritten signature]

287853

f.b.

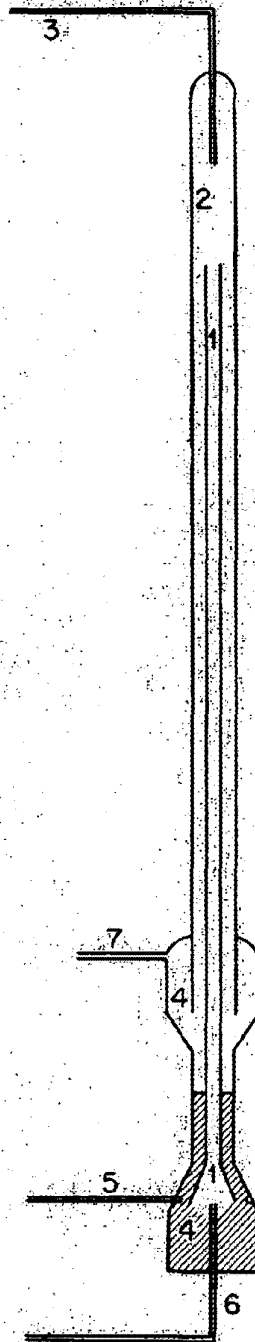
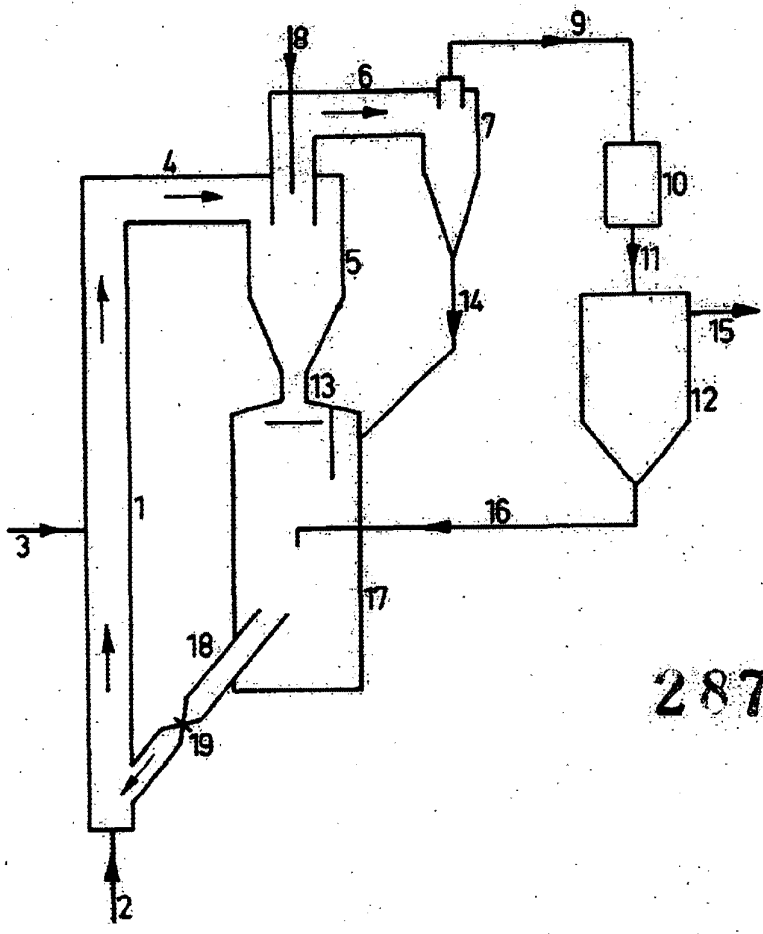


FIG. 1

287853

C.
Scherm Deel...
P. 2/11
[Handwritten signature]



287853

FIG. 2

Handwritten signature or initials