

307764

PATENTE DE INVENCIO



=====

Your Case No. 33869/155-60

P Comb. A.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE DESHIDROGENACION
DE COMPUESTOS ORGANICOS"

- - - -

Solicitante: PETRO-TEX CHEMICAL CORPORATION,
entidad norteamericana, residente en
8600 Park Place Boulevard,
Houston, Texas, EE.UU. de A.

- - - -

Esta invención se relaciona con un procedimiento de deshidrogenación de compuestos orgánicos a elevadas temperaturas y en presencia de oxígeno y catalizadores particulares. Los catalizadores de esta invención contienen oxígeno, hierro y por lo menos otro

5.



elemento de los grupos II y VIII de la tabla periódica. También puede emplearse halógeno en los gases de reacción.

- Una de las ventajas de esta invención es la de que el halógeno puede añadirse también a los gases de reacción para dar excelentes resultados. La adición de halógeno a la alimentación es particularmente efectiva cuando el hidrocarburo a deshidrogenar es saturado. El halógeno alimentado a la zona de deshidrogenación puede ser halógeno elemental o cualquier compuesto de halógeno que libere halógeno bajo las condiciones de reacción. Adecuadas fuentes de halógeno son por ejemplo el yoduro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno; haluros alifáticos tales como yoduro etílico, bromuro metílico, 1,2-dibromo etano, bromuro etílico, bromuro amílico y bromuro alílico; haluros cicloalifáticos tales como el bromuro cicloexílico; haluros aromáticos tales como el bromuro bencílico, halohidrinas tales como bromohidrina etilénica; ácidos alifáticos halógeno-sustituídos, tales como el ácido bromoacético; yoduro amónico; bromuro amónico; cloruro amónico; sales de haluros aminos orgánicos, tales como el hidrobromuro metil-amónico; y similares. Pueden emplearse mezclas de varias fuentes de halógeno. Las fuentes preferidas de halógeno son el yodo, bromo y cloro y compuestos de ellos, tales como el bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro amónico, yoduro amónico, cloruro amónico, haluros alquílicos de 1 a 6 átomos de carbono y mezclas de ellos, siendo particularmente preferidos los compues
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307764



-3-

tos de yodo y bromo, habiéndose obtenido los mejores resultados con yoduro, bromuro o cloruro amónicos.

Cuando se emplean en la descripción y reivindicaciones

términos tales como materiales liberadores de halóge-

5. nos o materiales halógenos, tales materiales incluyen

cualquier fuente de halógeno tal como halógenos ele-

mentales, haluros de hidrógeno o haluros amónicos. La

cantidad de halógeno, calculada como halógeno elemen-

tal, puede ser tan pequeña como de 0,0001 ó menos mol

10. de halógeno aproximadamente, por mol del compuesto hi-

drocarburo a deshidrogenar, y tan elevada como de 3,2

ó 0,5. El nivel preferido es de 0,001 a 0,09 mol apro-

ximadamente de halógeno por mol del hidrocarburo a des-

hidrogenar.

15. Los hidrocarburos a deshidrogenar según el

procedimiento de esta invención son hidrocarburos que

tienen por lo menos dos átomos de carbono, por ejemplo

de 2 a 20 átomos de carbono. Los hidrocarburos de 4 a

7 átomos de carbono son preferidos como alimentación.

20. Preferiblemente, los hidrocarburos se seleccionan del

grupo consistente en compuestos aromáticos, cicloali-

fáticos, hidrocarburos saturados, monoolefinas, diole-

finas y mezclas de ellas de 4 a 5 ó 6 átomos de carbo-

no, que tengan una cadena recta de 4 átomos de carbo-

25. no por lo menos. Ejemplos de materiales de alimenta-

ción preferidos son el buteno-1, cis-buteno-2, trans-

buteno-2, 2-metilbuteno-1, 2-metilbuteno-2, 2-metil-

buteno-3, n-butano, butadieno-1,3, butano metílico,

cicloexano, cicloexeno, benceno etílico, 2-metilpenteno

30. -1, 2-metilpenteno-2 y mezclas de ellos. Por ejemplo

307764



-4-

- el n-butano puede convertirse en una mezcla de buteno-1 y buteno-2 o bien puede convertirse en una mezcla de buteno-1, buteno-2 y/o butadieno-1,3. Una mezcla de n-butano y buteno-2 puede convertirse en butadieno-1,3 ó en una mezcla de butadieno-1,3 junto con algún buteno-2 y buteno-1. El acetileno vinílico puede hallarse presente como producto, particularmente cuando se emplea butadieno-1,3 como material de alimentación. Los hidrocarburos cíclicos pueden deshidrogenarse en olefinas cíclicas y/o compuestos aromáticos. Así, el procedimiento de esta invención es útil para convertir hidrocarburos en hidrocarburos menos saturados, preferiblemente del mismo número de átomos de carbono. En una versión preferida, la proporción principal del hidrocarburo convertido será a hidrocarburos menos saturados del mismo número de átomos de carbono. Particularmente, los productos preferidos son el butadieno-1,3 y el isopreno. Las alimentaciones útiles pueden ser corrientes de hidrocarburos mezclados, tales como corrientes de refinería, o la mezcla de hidrocarburos que contienen olefinas, obtenida como producto de la deshidrogenación de hidrocarburos. En la producción de gasolina a partir de hidrocarburos más ligeros mediante cracking térmico o catalítico, puede producirse una corriente de hidrocarburos que contenga predominantemente hidrocarburos de 4 átomos de carbono, pudiendo comprender una mezcla de butenos, junto con butadieno, butano, isobutano, isobutileno y otros ingredientes en proporciones menores. Estos y otros subproductos de refinería que contienen hidrocarburos norma-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307764



-5-

- les etilénicamente insaturados son útiles como materia
les iniciales. Aunque son útiles varias mezclas de hidrocarburos, la preferida alimentación de hidrocarburo contiene por lo menos un 50% en peso de un hidrocarburo seleccionado del grupo consistente en buteno-1, buteno-2, n-butano, butadieno-1,3, 2-metilbuteno-1, 2-metilbuteno-2, 2-metilbuteno-3 y mezclas de ellos, y más preferiblemente contiene por lo menos un 70% en peso de uno o más de estos hidrocarburos (basándose ambos porcentajes citados en el peso total de la composición orgánica de la alimentación al reactor). Cualquier resto puede ser por ejemplo hidrocarburos esencialmente alifáticos. Esta invención es particularmente útil para proporcionar una procedimiento en virtud del cual el producto principal del hidrocarburo convertido es un producto hidrocarburo deshidrogenado que tiene el mismo número de átomos de carbono que la alimentación de hidrocarburo.

- Esta invención es útil también para la formación de nuevos enlaces de carbono a carbono mediante la separación de átomos de hidrógeno, tal como la formación de un compuesto carbocíclico a partir de 2 compuestos hidrocarburos alifáticos o la formación de un compuesto dicíclico a partir de un compuesto monocíclico que tenga un grupo acíclico. Ejemplos de conversiones son la conversión de n-heptano a tolueno y de propeno a dialilo.

- El oxígeno se hallará presente en la zona de reacción en una proporción comprendida entre 0,2 y 5,0 moles aproximadamente de oxígeno por mol de compuesto

307764



-6-

- orgánico a deshidrogenar, y preferiblemente de 0,2 a 2,5 moles por mol. Generalmente, pueden obtenerse mejores resultados si se mantiene la concentración de oxígeno entre 0,25 y 1,6 moles aproximadamente de oxígeno por mol de compuesto orgánico a deshidrogenar, tal como entre 0,35 y 1,2 moles de oxígeno. El oxígeno puede alimentarse al reactor en forma de oxígeno puro, aire, aire enriquecido en oxígeno, oxígeno mezclado con diluentes, etc. Basado en la mezcla gaseosa total que penetra en el reactor, el oxígeno se hallará presente ordinariamente en una proporción del 0,5 al 25% en volumen de la mezcla gaseosa total y más corrientemente se hallará presente en una proporción del 1 al 15% en volumen del total. La cantidad total de oxígeno utilizada puede introducirse en la mezcla gaseosa que penetra en la zona catalítica y a veces se ha observado la conveniencia de añadir el oxígeno en incrementos, tal como a diferentes secciones del reactor. Las proporciones anteriormente expuestas de oxígeno empleado se basan en la cantidad total del oxígeno utilizado. El oxígeno puede añadirse directamente al reactor o bien mezclarse previamente, por ejemplo con un diluyente o vapor de agua.

- La temperatura para la reacción de deshidrogenación será superior a 250°C, por ejemplo superior a 300 ó 375°C y la temperatura máxima en el reactor puede ser de 650 ó 750°C aproximadamente o tal vez superior bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, se obtienen excelentes resultados dentro del orden de 300 a 575°C aproximadamente, por ejemplo de 325 a 525°C .

307764

-7-

-2 ENE 1964



5. aproximadamente. Las temperaturas se miden donde adquieren el valor máximo en el reactor. Una ventaja de esta invención es la posibilidad de emplear temperaturas de deshidrogenación inferiores a las que son posibles en los procedimientos convencionales de deshidrogenación. Otra ventaja consiste en que no tienen que añadirse grandes cantidades de calor a la reacción, como se requería anteriormente.

10. La reacción de deshidrogenación puede llevarse a cabo a presión igual, superior o inferior a la atmosférica. La presión total del sistema será normalmente igual o superior a la atmosférica, aunque también puede emplearse deseablemente una presión inferior a la atmosférica. Generalmente, la presión total estará
15. comprendida entre 0,281 y 7,03 ó 6,79 kilos/centímetro² absolutos aproximadamente. Preferiblemente, la presión total será inferior a 5,27 kilos/centímetro² absolutos aproximadamente, obteniéndose unos resultados excelentes a presión aproximadamente atmosférica.

20. La presión parcial inicial del hidrocarburo a deshidrogenar será preferiblemente equivalente o inferior a media atmósfera a una presión total de una atmósfera. Generalmente, la presión parcial combinada del hidrocarburo a deshidrogenar, junto con el oxígeno,
25. será también equivalente a menos de media atmósfera a una presión total de una atmósfera. Preferiblemente, la presión parcial inicial del hidrocarburo a deshidrogenar será equivalente a no más de un tercio de atmósfera o no más de 1/5 de atmósfera a una presión total de
30. una atmósfera. Asimismo, preferiblemente, la presión

307764



-8-

- parcial inicial del hidrocarburo combinado a deshidrogenar, mas el oxígeno, será equivalente a no más de un tercio o no más de $1/5$ de atmósfera a una presión total de una atmósfera. La referencia a la presión parcial
5. inicial del hidrocarburo a deshidrogenar indica la presión parcial del hidrocarburo al establecer por primera vez contacto con las partículas catalíticas. Una presión parcial equivalente a una presión total de una atmósfera significa que una presión total de una atmósfera es un punto de referencia y no implica el que la presión total de la reacción haya de establecerse al valor atmosférico. Por ejemplo, en una mezcla de un mol de buteno, tres moles de vapor de agua y un mol de oxígeno bajo una presión total de una atmósfera, el buteno
10. tendría una presión absoluta de un quinto de la presión total, o aproximadamente 152,4 milímetros de mercurio de presión absoluta. Un equivalente a estos 152,4 milímetros de mercurio de presión absoluta del buteno a presión atmosférica sería buteno mezclado con oxígeno
15. bajo un vacío tal que la presión parcial del buteno sea de 152,4 milímetros de mercurio absolutas. La combinación de un diluyente tal como nitrógeno, junto con el empleo de un vacío, puede utilizarse para conseguir la deseada presión parcial del hidrocarburo. Para esta finalidad de la invención, sería también equivalente a
20. las 152,4 milímetros de mercurio de presión absoluta del buteno a presión atmosférica, la misma mezcla de un mol de buteno, tres moles de vapor de agua y un mol de oxígeno bajo una presión total superior a la atmosférica, por ejemplo una presión total de 20 lpc absolu-
- 25.
- 30.

307764



-9-

- tas. Así, cuando la presión total en la zona de reacción es superior a una atmósfera, los valores absolutos de la presión del hidrocarburo a deshidrogenar serán incrementados en proporción directa al incremento en la presión total por encima de una atmósfera.
- 5.

- Las presiones parciales anteriormente descritas pueden mantenerse mediante el empleo de diluentes tales como nitrógeno, helio u otros gases. Convenientemente, el oxígeno puede añadirse como aire, actuando el nitrógeno como diluyente para el sistema. Pueden emplearse mezclas de diluentes. Pueden hallarse presentes como diluentes compuestos volátiles que no sean deshidrogenados o que lo sean solo en un grado limitado.
- 10.

- Preferiblemente, la mezcla de reacción contiene una cantidad de vapor de agua, siendo la proporción generalmente de dos a 40 moles aproximadamente de vapor de agua por mol de hidrocarburo a deshidrogenar. Preferiblemente, el vapor de agua estará presente en una proporción de 3 a 35 moles por mol de hidrocarburo a deshidrogenar, habiéndose obtenido unos resultados excelentes dentro del orden de 5 a 30 moles aproximadamente de vapor de agua por mol de hidrocarburo a deshidrogenar. Las funciones del vapor de agua son diversas y no se limita a actuar de diluyente. Generalmente los diluentes pueden emplearse en las mismas cantidades especificadas para el vapor de agua. Se obtienen excelentes resultados cuando la composición gaseosa alimentada al reactor consiste esencialmente en hidrocarburos, diluentes inertes y oxígeno como único agente oxidante.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307764



-10-

- Los reactivos gaseosos pueden conducirse a través de la cámara de reacción dentro de una gama bastante amplia de ritmos de flujo. El ritmo de flujo óptimo dependerá de variables tales como la temperatura de reacción, presión, tamaño de partícula y de que se emplee un reactor de lecho fluido o de lecho fijo. Los ritmos de flujo deseables pueden ser establecidos por un experto en la materia. Generalmente, los ritmos de flujo estarán comprendidos dentro del orden de 0,10 a 25 volúmenes líquidos aproximadamente del hidrocarburo a deshidrogenar por volumen de reactor conteniendo catalizador por hora (a lo que se hace referencia por LHSV), en los que los volúmenes de hidrocarburo se calculan en condiciones standard de 25°C y 760 mm de mercurio. Ordinariamente, el LHSV estará comprendido entre 0,15 y 5 ó 10 aproximadamente. Para el cálculo, el volumen de reactor que contiene catalizador es el volumen de espacio de reactor excluyendo el volumen desplazado por el catalizador. Por ejemplo, si un reactor tiene un volumen particular de metros cúbicos de espacio vacío, cuando tal espacio vacío se llena con partículas de catalizador, el espacio vacío original es el volumen de reactor que contiene catalizador a los efectos de cálculo del ritmo de flujo. La velocidad espacial horaria gaseosa (GHSV) es el volumen del hidrocarburo a deshidrogenar en forma de vapor, calculado bajo condiciones standard de 25°C y 760 mm de mercurio por volumen de espacio de reactor conteniendo catalizador por hora. Generalmente, la GHSV estará comprendida entre 25 y 6400 aproximadamente, habiéndose obtenido unos
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

307764



-11-

- excelentes resultados entre 38 y 3800 aproximadamente. Unos adecuados tiempos de contacto, son, por ejemplo, de 0,001 ó más a 4 ó 10 ó 20 segundos aproximadamente, obteniéndose resultados particularmente buenos entre
5. 0,01 y 3 segundos. El tiempo de contacto es el calculado tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción, suponiendo que los moles de mezcla producto sean equivalentes a los moles de mezcla de alimentación. A los efectos de cálculo de los tiempos de contacto, la zona de reacción es la porción del reactor que contiene catalizador y que se encuentra a una temperatura de 250°C por lo menos.

- La superficie catalítica descrita es la superficie que se expone en la zona de deshidrogenación al reactor, es decir si se emplea un vehículo de catalizador, la composición descrita como catalizador se refiere a la composición de la superficie y no a la composición total del revestimiento superficial más el vehículo. Pueden emplearse agentes aglutinantes o rellenadores del catalizador, pero éstos no excederán ordi-nariamente del 50 ó 60% en peso aproximadamente de la superficie catalítica. Estos agentes aglutinantes y rellenadores serán preferible y esencialmente inertes. Catalizadores adecuados son los que no contengan so-dio o potasio como aditivo, tales como los que contengan menos del 5 ó 2% en peso de sodio o potasio, basado en el peso total del catalizador. El catalizador se hallará presente, por definición, en una cantidad catalítica. La cantidad de catalizador estará ordina-riamente presente en un valor superior a 0,929 metros
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- cuadrados de superficie de catalizador por 0,028 metros cúbicos de zona de reacción conteniendo catalizador. Naturalmente, la cantidad de catalizador puede ser mucho mayor, particularmente cuando se empleen catalizadores de superficie irregular. Cuando el catalizador presenta la forma de partículas, sustentadas o no sustentadas, la cantidad de superficie catalizadora puede expresarse en términos del área superficial por unidad de peso de cualquier volumen particular de partículas de catalizador. La relación entre la superficie y el peso del catalizador dependerá de varios factores, incluyendo el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partícula, la densidad volumétrica aparente de las partículas, cantidad de catalizador activo revestido sobre el vehículo, densidad del vehículo, etc. Valores típicos de la relación de superficie a peso son por ejemplo los de 1/2 a 200 m² aproximadamente por gramo, aunque pueden emplearse valores superiores e inferiores.
20. El reactor de deshidrogenación puede ser del tipo de lecho fijo o lecho fluido. Los reactores convencionales para la producción de hidrocarburos insaturados son satisfactorios. Se han obtenido excelentes resultados relleno el reactor con partículas catalizadoras como método de introducción de la superficie catalítica. La superficie catalítica puede introducirse como tal o bien puede depositarse sobre un vehículo mediante métodos conocidos en el arte, tales como preparando una solución o dispersión acuosa de un material catalítico y mezclando el vehículo con la
- 5.
- 10.
- 15.
- 25.
- 30.

307764

-13-



- solución o dispersión hasta que los ingredientes acti
vos queden revestidos sobre el vehículo. Si se utili-
za un vehículo, varios útiles son el carburo de sili-
cio, pomez y similares. Cuando se emplean vehículos,
5. la cantidad de catalizador sobre aquellos será gene-
ralmente del 5 al 75% en peso aproximadamente respec-
to al peso total del material catalítico activo más el
vehículo. Otro método de introducción de la requerida
superficie consiste en utilizar como reactor un tubo
10. de diámetro pequeño cuya pared sea catalítica o esté
revestida de material catalítico. Pueden utilizarse
otros métodos para introducir la superficie catalíti-
ca, por ejemplo el empleo de barras, alambres, malla
o tiras y similares, de material catalítico.
15. De acuerdo con esta invención, el cataliza-
dor es auto-regenerativo y el procedimiento puede ser
continuo. Además, se forman pequeñas cantidades de al-
quitranes y polímeros en comparación de algunos proce-
dimientos del arte anterior.
20. Los catalizadores no se limitan a los ilus-
trados en los ejemplos. Pueden emplearse otros métodos
de preparación y otras composiciones. Se produjeron va-
lios catalizadores que comprendían como constitutivo
activo principal en la superficie catalítica expuesta
25. a los gases de reacción hierro, oxígeno y por lo menos
un elemento del grupo IIA, IIB ó VIII de la tabla pe-
riódica, tales como los seleccionados del grupo consis-
tente en magnesio, calcio, cadmio, cobalto, cinc, níquel,
bario, estroncio y mezclas de ellos. La tabla periódica
30. a la que se ha hecho referencia es la que figura en

307764

-14-



- las páginas 400-401 del "Handbook of Chemistry and Physics" (39ª edición, 1957, 8, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio). Los catalizadores preferidos son las ferritas. Los catalizadores tendrán
5. hierro en la superficie catalítica en una proporción del 20 al 95% y preferiblemente del 30 al 90% en peso, respecto al peso total de hierro en el segundo elemento o elementos metálicos combinados. Sin embargo, con los catalizadores individuales, la relación entre hierro
 10. y los otros elementos de los grupos IIA, IIB, y VIII estará preferiblemente comprendida dentro de ciertos valores. Por ejemplo, para los catalizadores de magnesio, incluyendo ferrita magnésica, los catalizadores tendrán preferiblemente del 75 al 97% en peso
 15. de hierro, basado en el peso total de hierro y magnesio. Análogamente, para los catalizadores que contienen hierro y uno de los elementos seleccionados del grupo consistente en calcio, cadmio y cobalto, el porcentaje en peso de hierro será preferiblemente del 30
 20. al 90%, basado en el peso total de hierro y el calcio, cadmio y/o cobalto. Para los catalizadores de cinc, incluyendo la ferrita de cinc, el porcentaje en peso de hierro estará comprendido preferiblemente entre el 20
 25. y el 95%, habiéndose obtenido buenos resultados con el 51 al 80% en peso de hierro, basado en el peso total de hierro y cinc. Para los catalizadores que contienen estroncio y/o bario, incluyendo ferrita de estroncio, y ferrita de bario y mezclas de ellas, el porcentaje en peso preferido de hierro será del 55 al 70%,
 30. basado en el peso total de hierro y estroncio y/o bario.

307764



-15-

- La superficie catalítica preferida tendrá generalmente máximos de difracción de rayos X a espaciamientos comprendidos dentro de 4,79 a 4,89, 2,92 a 3,01, 2,48 a 2,57, 2,05 a 2,14, 1,57 a 1,65 y 1,44 a 1,52 aproximadamente. Para los catalizadores de ferrita magnésica, el máximo más intenso caerá preferiblemente entre 2,50 y 2,54 aproximadamente. Para el catalizador de ferrita de níquel, el máximo más intenso entrará aproximadamente entre 2,50 y 2,53. Para los catalizadores de ferritas de cinc, el máximo más intenso entrará preferiblemente dentro de 2,96 a 3,00. Estas determinaciones de rayos X son adecuadamente realizadas con un tubo de cobalto.
- 5.
- 10.

- Las ferritas preferidas son las que tienen una estructura centrada de caras cúbicas. Ordinariamente, las ferritas no estarán presentes en la estructura cristalina más elevadamente orientada, porque se ha observado que pueden obtenerse resultados superiores con catalizadores en los que las ferritas están relativamente desordenadas. Los catalizadores deseados pueden obtenerse efectuando la reacción para formar la ferrita a temperatura relativamente bajas, es decir a temperaturas inferiores a algunas de las temperaturas muy elevadas que se emplean para la formación de ferritas preparadas para aplicaciones en semiconductores. Generalmente, la temperatura de reacción para la formación de los catalizadores que comprenden a las ferritas particulares será inferior a 1300°C y preferiblemente inferior a 1150°C. El tiempo de reacción a temperatura elevada en la formación de los ca-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3.7764



-16-

- talizadores puede ser preferiblemente de 5 minutos a 4 horas aproximadamente, a temperaturas suficientemente elevadas para causar la formación de la ferrita, pero inferiores a 1150°C aproximadamente. Cualquier hierro no presente en la forma de la ferrita estará deseablemente presente como óxido de hierro gamma predominantemente. El óxido de hierro alfa estará presente preferiblemente en una proporción no superior al 40% en peso de la superficie catalítica, por ejemplo no superior al 30% en peso.

- Puede obtenerse cierta mejora en la actividad catalítica reduciendo el catalizador de la invención. La reducción del catalizador puede efectuarse antes de la deshidrogenación inicial o bien puede reducirse el catalizador después de haberse empleado. Se ha observado que un catalizador usado puede regenerarse mediante reducción y de esta manera se obtiene una vida más prolongada aún del mismo. La reducción puede efectuarse con cualquier gas reductor efectivo, tal como hidrógeno, monóxido de carbono o hidrocarburos. Generalmente, el flujo de oxígeno se detendrá durante la operación de reducción. La temperatura de reducción puede variarse, pero el procedimiento es muy económico a temperaturas de unos 200°C por lo menos, siendo el límite superior de 750 ó 900°C aproximadamente o más aún, bajo ciertas condiciones.

- En los siguientes ejemplos, se verán versiones específicas de la invención y detalles empleados en la práctica de la misma. El porcentaje de conversión se refiere a los moles de hidrocarburo consumidos, ba-

307764



-17-

- sado en los moles de hidrocarburo introducidos en el reactor, el porcentaje de selectividad se refiere a los moles de producto formado, basado en los moles de hidrocarburo consumido, y el porcentaje de producción se refiere a los moles de producto formado, basado en los moles de hidrocarburo introducido.
- 5.

- EJEMPLO 1 - Se formó un catalizador de ferrita de cadmio como sigue: Se mezclaron íntimamente en forma seca 64,2 gramos de óxido de cadmio, 79,9 gramos de óxido férrico y 74,6 gramos de cloruro potásico. Luego se reaccionó la mezcla en un horno a 903°C durante un período de 3 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, el agua destilada caliente se empleó para extraer el cloruro potásico de la mezcla reaccionada hasta que el extracto estuvo libre de ion cloruro. Se obtuvo un sólido de ferrita de cadmio de color pardo rojizo.
- 10.
- 15.

- El catalizador de ferrita de cadmio fué suspendido en agua destilada, secado y la masa secada rota en partículas. Se empleó una fracción de 6 a 8 mallas como catalizador. Se deshidrogenó buteno-2 a presión atmosférica en un reactor de vidrio Vycor (914,4 x 25,4 milímetros de diámetro externo) que tenía un lecho de catalizador de 50 cm³ sustentado sobre una capa de 25,4 milímetros de profundidad de anillas "raschig" Vycor de 6,35 x 6,35 milímetros de diámetro externo. Se introdujeron buteno-2, oxígeno y vapor de agua y BrH en un adaptador situado encima del reactor de vidrio y los gases efluentes se pasaron a través de un condensador de agua fría para separar la mayor parte del vapor de
- 20.
- 25.
- 30.

307764



-18-

5. agua. Se retiraron muestras de los gases efluentes con una jeringa a la salida del condensador. Se analizaron en un cromatógrafo de vapor. El buteno-2 empleado era de grado C.P., en un mínimo del 99,0% molar; el oxígeno era de grado comercial, de pureza 99,5 más, y el vapor de agua se generó a partir de agua destilada.

10. Se introdujo en el reactor una mezcla de buteno-2, oxígeno, BrH y vapor de agua en una proporción de 0,85 mol de oxígeno, 20 moles de vapor de agua y 0,03 mol de bromo por mol de buteno-2 (calculado como Br₂). El LHSV era de 0,6. A una temperatura máxima en el reactor de 650°C, se obtuvo butadieno-1,3 a una selectividad superior al 80% molar.

15. EJEMPLO 2 - Se formó ferrita cálcica de acuerdo con el método descrito en el "Handbuck der Anorganischen Chemie" de Gmelin, 59 B4-5, página 1071. Se empleó óxido férrico como fuente de hierro y la relación atómica entre los átomos de hierro y los átomos de carbono fué de 2 a 1. La temperatura de reacción para formar la ferrita fué de 1000°C durante un período de una hora. La ferrita cálcica obtenida era un sólido pardo oscuro ligeramente magnético. La ferrita cálcica se suspendió en agua para formar una pasta, se secó y la masa secada se rompió en terrones. Se empleó como catalizador una fracción de 6 a 8 mallas. Se empleó el mismo método de ensayo que en el ejemplo 1, utilizándose los mismos ritmos de flujo de los reactivos. A una temperatura mínima en el reactor de 650°C, la producción de butadieno por pasada fué superior al 90% molar.

20.

25.

30.

307764



-19-

- EJEMPLO 3 - Se empleó como catalizador ferrita magnésica EG-1 de la Columbian Carbon Co. El producto de reacción de ferrita magnésica se aplicó como revestimiento sobre anillos Raschig Vycor de 6,35 por
5. 6,35 milímetros. Se deshidrogenó n-butano a presión atmosférica en un reactor de vidrio Vycor (914,4 x 25,4 milímetros de diámetro externo) con un lecho de catalizador de 101,6 milímetros de altura sustentado sobre una capa de una pulgada de altura de anillas
10. Raschig Vycor de 6,35 milímetros de diámetro externo. El n-butano empleado fué de grado C.P., 99,0% molar mínimo; el oxígeno era de grado comercial, pureza 99,5 + y el vapor de agua se generó a partir de agua destilada. El n-butano, el oxígeno y el vapor de agua se
15. introdujeron en un adaptador situado encima del reactor de vidrio y los gases efluentes se pasaron a través de un condensador de agua fría para separar la mayor parte del vapor de agua.
20. Se retiraron muestras de los gases efluentes con una jeringa a la salida del condensador. Se analizaron en un cromatógrafo de vapor Perkin-Elmer modelo 154.
25. La temperatura de reacción se midió con un par termoeléctrico Chromel a diferencia de uno Alumel, en un pozo térmico de acero inoxidable de 6,35 milímetros de diámetro externo, centralmente situado. Se suministró calor mediante un horno de 1400 vatios de 3 secciones, teniendo cada sección un árbol energético separado y la entrada de calor se controló manualmente.
- 30.

307764

--2 EN



-20-

Se introdujo en el reactor una mezcla de n-butano, una solución acuosa de BrH, oxígeno y vapor de agua en una proporción de 1,25 moles de oxígeno por mol de n-butano, 20 moles de vapor de agua por mol de n-butano y 0,08 mol de bromo (calculado como Br₂). El n-butano se introdujo a razón de 0,2 LHSV (basándose el cálculo en el volumen del reactor conteniendo catalizador, es decir la sección de catalizador de 101,6 milímetros). A una temperatura del reactor de 525°C, se convirtió un 67% molar del n-butano para una producción de un 51% molar de butadieno-1,3 y un 3% molar de buteno por pasada, basado en los moles de n-butano introducido.

Se realizó un espectro de difracción con rayos X de catalizador de ferrita magnésica antes de su empleo. Los aspectos de difracción en polvo se efectuaron con una unidad de difracción de potencial constante Norelco tipo nº 12215/0 equipada con un goniómetro de amplia capacidad tipo nº 42273/0, tubo de cobalto tipo nº 32119, contador proporcional tipo nº 52250/1; todos ellos acoplados al panel de circuitos Norelco tipo nº 12206/53. La radiación alfa K del cobalto se proporcionó utilizando el tubo a un potencial constante de 40 kilovoltios y una corriente de 30 miliamperios. Se empleó un filtro de hierro para separar la radiación beta K. El voltaje del detector era de 1660 voltios y el analizador de altura de impulsos se ajustó para aceptar impulsos con amplitudes comprendidas entre 10 y 20 voltios solamente. Las rendijas utilizadas tenían una divergencia de un grado, recibiendo

307764

-2E



-21-

- 0,152 milímetros y con diseminación de 1 grado. Se efectuaron anotaciones en la carta de cintas para identificación, con una velocidad de barrido de 1/4 de grado por minuto. Una velocidad de la carta de 3,18 milímetros por minuto, una constante temporal de 4 segundos y una escala completa de 10^3 cómputos por segundo. Bajo estas condiciones, se obtuvo la siguiente difracción de rayos X.

	<u>d</u>	<u>I/I₁</u>
10.	4.82	9
	3.67	muy débil
	2.96	32
	2.69	aproximadamente 7
	2.53	100
15.	2.21	muy débil
	2.09	28
	1.84	muy débil
	1.71	10
	1.69	muy débil
20.	1.61	30
	1.48	60

- EJEMPLO 4 - Se empleó el mismo catalizador de magnesio utilizado en el ejemplo 3. La relación entre los átomos de hierro y los átomos de magnesio en el catalizador era de 2 a 1. Se emplearon el mismo reactor e igual procedimiento general utilizados en el ejemplo 3, con las siguientes excepciones. Se empleó como material de alimentación buteno-2, el ritmo de flujo fué de 0,6 LHSV, se empleó oxígeno en una proporción de 0,8 mol por mol de buteno-2 y el BrH se introdujo en

3-7764



-22-

una proporción equivalente a 0,03 mol de Br_2 por mol de buteno-2 introducido. A una temperatura del reactor de 550°C, la producción de butadieno-1,3 fué del 73% molar.

5. EJEMPLO 5 - Se repitió el procedimiento general del ejemplo 3. Se deshidrogenó n-butano utilizando 1,0 mol de oxígeno por mol de n-butano, 12 moles de vapor de agua por mol de n-butano y 0,04 mol de yodo (calculado como I_2 , pero introducido como solución acuosa de IH). El n-butano se introdujo a un ritmo de 1,0 LHSV. A una temperatura máxima en el reactor de 550°C, se obtuvo una excelente producción de butadieno y butano.

10. EJEMPLO 6 - Se empleó el catalizador del ejemplo 3 para la deshidrogenación de n-butano a butadieno en ausencia de halógeno. Se obtuvieron buenas producciones de butadieno.

15. EJEMPLO 7 - Se formó un catalizador de ferrita de cobalto de la siguiente manera: Se disolvieron 119,0 gramos de cloruro cobaltoso y 135,2 gramos de cloruro férrico en 500 centímetros cúbicos de agua destilada. Se preparó una segunda solución disolviendo 110 gramos de hidróxido sódico en un litro de agua destilada. La solución de cloruro mezclada se añadió lentamente a la solución de hidróxido sódico con agitación. Se obtuvo un coprecipitado de hidróxidos cobaltoso y férrico. Luego se deshidrató la suspensión mediante filtración y se lavó con agua destilada hasta neutralizarla. La mezcla fué secada en un horno a una temperatura de 110°C. Después del secado, el sólido
- 20.
- 25.
- 30.

307764



-23-

- negro se reaccionó en un horno a una temperatura de 900°C durante un período de hora y media. Se obtuvo ferrita de cobalto, un sólido negro magnético. Se deshidrogenó buteno-2 a butadieno-1,3. Se introdujo oxígeno en una proporción de 0,6 mol por mol de buteno-2 y se utilizó vapor de agua en una proporción de 30 moles por mol de buteno-2. La velocidad espacial horaria líquida fué de 1,0. A una temperatura del reactor de 540°C, el buteno-2 fué convertido en butadieno-1,3 con una elevada selectividad.
- 5.
- 10.

- EJEMPLO 8 - Se repitió el procedimiento del ejemplo 7, con la excepción de que el catalizador de ferrita de cadmio utilizado en el ejemplo 1, fué empleado en lugar del catalizador de ferrita de cobalto del ejemplo 7. A una temperatura máxima en el reactor de 500°C, se deshidrogenó buteno a butadieno-1,3 a una selectividad superior al 80% molar.
- 15.

- EJEMPLO 9 - Se deshidrogenó n-butano a buteno y butadieno empleando un catalizador de ferrita de cinc (Columbian Carbon Co., EG-2). Se añadió también bromo a la mezcla de reacción en una proporción de 0,08 mol de Br₂ por mol de n-butano. Se introdujo oxígeno a razón de 1,25 moles de O₂ por mol de n-butano. Se empleó helio a razón de 20 moles por mol de n-butano. A un ritmo de flujo de 0,2 LHSV y a una temperatura del reactor de 575°C, se formó un 61% molar de butadieno junto con una pequeña cantidad de butano. La selectividad total a buteno y butadieno fué del 75% molar.
- 20.
- 25.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del



- invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a seis Solicitudes de Patente presentadas en Norteamérica numos. 335.343, 335.351, 335.352, 335.360, 335.364 y 335.365 todas ellas con fecha 2 de enero de 1964, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE DESHIDROGENACION DE COMPUESTOS ORGANICOS", caracterizándose por lo siguiente:
5. 10. 15. 20. 25. 30.
- 1.º.- Procedimiento de deshidrogenación de compuestos orgánicos, caracterizado porque comprende la puesta en contacto en fase vapor y a una temperatura elevada de una mezcla del citado compuesto orgánico y oxígeno con un catalizador que comprende oxígeno, hierro y por lo menos un elemento, aparte del hierro, de los grupos IIA, IIB u VIII de la tabla periódica para producir un material hidrocarburo deshidrogenado.
- 2.º.- Procedimiento según reivindicación 1, para la deshidrogenación en fase vapor de hidrocarburos, caracterizado porque comprende la puesta en contacto en fase vapor y a una temperatura elevada de una mezcla de dicho hidrocarburo, oxígeno y un halógeno con un catalizador de ferrita que comprende oxígeno, hierro y por lo menos un elemento, aparte del hierro, de los grupos IIA, IIB u VIII de la tabla periódica, y la

307764



-25-

separación de aquella de un producto hidrocarburo des-
hidrogenado.

5. 3º.- Procedimiento según reivindicación 1,
de deshidrogenación de hidrocarburos que tienen por
lo menos 4 átomos de carbono, caracterizado porque
comprende la puesta en contacto en fase vapor y a una
temperatura superior a 250°C de una mezcla del citado
hidrocarburo a deshidrogenar y de 0,2 a 2,5 moles de
oxígeno por mol del citado hidrocarburo, con un cata-
10. lizador de ferrita metálica que comprende oxígeno, hie-
rro y por lo menos un elemento, aparte del hierro, de
los grupos IIA, IIB u VIII de la tabla periódica, pa-
ra producir un material hidrocarburo deshidrogenado
con el mismo número de átomos de carbono que el refe-
15. rido hidrocarburo.

20. 4º.- Procedimiento según reivindicación 1,
de deshidrogenación de hidrocarburos alifáticos con 4
átomos de carbono por lo menos, caracterizado porque
comprende la puesta en contacto, en fase vapor y a una
temperatura superior a 325°C, de una mezcla del citado
hidrocarburo a deshidrogenar, de 0,2 a 2,5 moles de
oxígeno por mol del mencionado hidrocarburo y de 2 a
40 moles de vapor de agua por mol del referido hidro-
carburo, con un catalizador de ferrita que comprende
25. oxígeno, hierro y por lo menos un elemento, aparte del
hierro, de los grupos IIA, IIB u VIII de la tabla pe-
riódica, para producir un material hidrocarburo deshi-
drogenado con el mismo número de átomos de carbono que
el citado hidrocarburo.

30. 5º.- Procedimiento según reivindicación 3,

307734



-26-

caracterizado porque el catalizador de ferrita metálica es ferrita magnésica, ferrita cálcica, ferrita cadmica, ferrita cobaltica, ferrita cincica, ferrita de níquel, ferrita estróncica o ferrita bárica.

5. 62.- Procedimiento de deshidrogenación de compuestos orgánicos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

10.

Madrid,

PETRO-TEX CHEMICAL CORPORATION.

J. GOMEZ ACELO Y MODRY