

PATENTE DE INVENCION

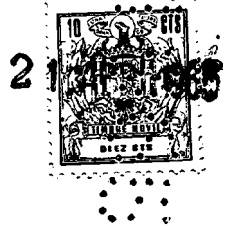
Your Case No. 34049/L-290-296 Comb.

312054

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la producción de etileno".



Solicitante: MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residentes -
en 800 North Londbergh Boulevard, St.Louis 66, Missou-
ri, EE. UU. de A.

Esta invención se relaciona con un perfec-
cionado procedimiento de producción de olefinas a -
partir de hidrocarburos saturados. Más particular-
mente, se relaciona con la producción de etileno a -
5. partir de etano.

312054



- Es bien sabido que pueden obtenerse olefinas por descomposición térmica de hidrocarburos derivados del petróleo. Puede obtenerse etileno, por ejemplo, por conversión térmica de hidrocarburos saturados ligeros tales como etano y/o propano. Sin embargo, en tal procedimiento el producto de conversión gaseoso contiene, además del deseado etileno, notables cantidades de otros productos tales como metano, propileno, acetileno, butenos y similares.
5. A fin de recuperar el etileno en forma suficientemente pura para su utilización, el producto de conversión técnica gaseoso ha de elaborarse mediante fraccionamiento en una serie de operaciones que requieren un equipo bastante complicado y operaciones que llevan tiempo. Además, simultáneamente con el etileno, se forman hidrocarburos no gaseosos tales como aceites y alquitranes e hidrocarburos normalmente cíclicos. Han de establecerse medios para la separación de tales contaminadores, porque conducen al ensuciado del aparato y equipo. Así, a pesar de extensos estudios que han sido realizados sobre el cracking de hidrocarburos ligeros para producir etileno, existen todavía ciertas desventajas en la producción comercial por este método.
10. Algunos de los problemas inherentes a la producción de etileno por técnicas de cracking pueden evitarse produciendo este hidrocarburo en un estado relativamente puro por deshidrogenación catalítica de etano. Sin embargo, el arte ha fallado hasta ahora en cuanto a proporcionar un procedimien
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- to continuo para la deshidrogenación de etano a etileno que no esté sujeto a una serie de desventajas. Los conocidos catalizadores para la deshidrogenación sufren de deficiencias en el sentido de que tienen -
5. por resultado una baja conversión a productos de deshidrogenación o unas bajas producciones de etileno o son deficientes en ambos aspectos. Los catalizadores del arte anterior también resultan fácilmente en
10. sucios con depósitos carbonosos que les restan eficacia en el procedimiento de deshidrogenación y requieren una regeneración frecuente y a veces costosa. Las ventajas de un procedimiento en el que la conversión de etano a etileno puede efectuarse con menos -
15. operaciones y menos formación de subproductos son por consiguiente inmediatamente evidentes.

- El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mediante el cual puede convertirse etano fácilmente en etileno en un proceso relativamente sencillo y con pérdida comparativamente pequeña en subproductos inútiles. Otras ventajas de la invención resultarán evidentes con la siguiente descripción.
- 20.

- De acuerdo con la presente invención, una mezcla de etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno o aire se pone en contacto a una temperatura elevada con alúmina activada sobre la que se deposita cloruro manganeso, cloruro cálcico o cloruro lítico, o un material silíceo, para producir una mezcla gaseosa -
25. efluente de la que puede recuperarse etileno con buena producción. Solo se producen pequeñas cantidades
- 30.

312054



de subproductos clorados que son fácilmente separables del etileno, se requieren menos operaciones para la recuperación de etileno que las empleadas en el arte anterior y el cloruro de hidrógeno empleado puede ser continuamente recirculado en el procedimiento.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos, que, sin embargo, no han de considerarse como limitativos de la misma en modo alguno.

10.

EJEMPLO 1

15.

20.

25.

30.

Se empleó como reactor un tubular de unos 1,829 metros de longitud y 60 mm de diámetro, envuelto con hilo de nicrono para calentar y cubierto con aislamiento de amianto. Se colocó centralmente en el reactor un pozo térmico conteniendo pares termoeléctricos para medir temperaturas, extendiéndose en toda su longitud. Se cargaron en el reactor aproximadamente 1000 gramos de alúmina activada (expendida por la Aluminum Company of America con la designación comercial de "F-1") y se fluidificaron pasando nitrógeno ascendentemente a través de la misma mientras se ponía el reactor a la temperatura de reacción. Seguidamente, se pasaron cloruro de hidrógeno y oxígeno, a ritmos aproximados de 1,7 y 0,85 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, a través de rotámetros en un colector común donde se mezclaron y desde el que fueron luego introducidos en la entrada inferior del reactor para establecer contacto con el catalizador fluidificado mante

312054

21



nido a una temperatura de 500 a 600°C aproximadamen-
 te. Se introdujo etano separadamente, a un ritmo -
 de 1,7 decímetros cúbicos por minuto aproximadamen-
 te, a través de un rotámetro y se inyectó simultá-
 neamente en el catalizador fluidificado en el reac-
 tor por un punto situado aproximadamente a 12,7 mi-
 limetros por encima de la entrada inferior. Mien-
 tras se introducían los reactivos, se redujo adécua-
 damente el flujo de nitrógeno de manera que la velo-
 cidad de los reactivos gaseosos entrantes ayudase a
 mantener el catalizador en estado fluidificado. El
 tiempo de contacto fué aproximadamente de 4,7 segun-
 dos.

Los gases efluentes de la parte su-
 perior del reactor fueron pasados directamente a un
 cromatógrafo de gas en fase vapor para su análisis.
 Por el análisis del producto de reacción recogido a
 varios niveles de temperatura, se calcularon la con-
 versión total de etano, la conversión de etano a -
 etileno y las producciones de etileno. Los resultados
 se indican en la siguiente tabla 1.

TABLA I

| <u>Temperatura °C</u> | <u>%Conversión total C₂H₆</u> | <u>%Conversión a C₂H₄</u> | <u>% producción de C₂H₄</u> |
|-----------------------|---|---|---|
| 585 | 40.5 | 30.5 | 75.3 |
| 590 | 40.5 | 31 | 76.5 |
| 595 | 48 | 43.5 | 90. |

EJEMPLO 2

Se repitió el experimento del ejem-
 plo 1, manteniéndose el catalizador fluidificado a

312054



una temperatura de 530 a 590°C aproximadamente y el tiempo de contacto se incremento a 7,5 segundos empleando 2.000 gramos de catalizador en el reactor. Los resultados se indican seguidamente:

| Temperatura °C | % conversión total C ₂ H ₆ | % conversión a C ₂ H ₄ | % producción de C ₂ H ₄ |
|----------------|---|---|--|
| 570 | 47.5 | 35 | 74 |
| 580 | 48 | 38 | 79 |
| 585 | 49.5 | 42.5 | 86 |

5. EJEMPLO 3

Se cargó el reactor del ejemplo 1 con 1500 gramos de alúmina activada y, siguiendo el procedimiento de dicho ejemplo, se introdujeron cloruro de hidrógeno y oxígeno en el fondo del reactor con ritmos de 3,82 y 0,85 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, mientras se inyectaba etano por un punto situado aproximadamente a 254 milímetros por encima de la entrada inferior a un ritmo de 3,82 decímetros cúbicos por minuto en la alúmina fluidificada. El tiempo de contacto fué aproximadamente de 7,2 segundos y la relación molar entre etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno fué de 1:1:0,22. La temperatura en la zona de reacción catalítica se mantuvo entre 500 y 600°C. Los datos obtenidos mediante cálculo por análisis del gas efluente a las diversas temperaturas de este orden se indican seguidamente.

TABLA 3 2054

21



| Temperatura °C | % conversión total C_2H_6 | % conversión a C_2H_4 | % producción de C_2H_4 |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 520 | 23.5 | 15.8 | 67.0 |
| 550 | 19.9 | 16.7 | 84.0 |
| 575 | 21.1 | 17.9 | 84.5 |

EJEMPLO 4

Se repitió el experimento del Ejemplo, 3, con la excepción de que los ritmos de flujo de etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno se ajustaron en 4,389 2,18 y 1,09 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, para establecer una relación molar entre estos reactivos de 2:1:0,5, y un tiempo de contacto de 7,2 segundos. Los resultados obtenidos mediante cálculos basados en el análisis cromatográfico del gas producto se indican seguidamente.

TABLA 4

| Temperatura °C | % Conversión total C_2H_6 | % Conversión a C_2H_4 | % producción de C_2H_4 |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 525 | 25 | 21.5 | 86.6 |
| 590 | 32 | 27.7 | 86.6 |
| 625 | 31 | 27 | 87 |

EJEMPLO 5

Se repitió de nuevo el experimento del ejemplo 3 manteniéndose los ritmos de alimentación de etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno en 3,285, 3,285 y 1,09 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, para establecer una relación molar

312054

21



entre etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno de 1:1:0,3, y un tiempo de contacto de 7,2 segundos. Las conversiones y producciones obtenidas bajo estas condiciones se indican seguidamente.

TABLA 5

| Temperatura °C | % Conversión total C ₂ H ₆ | % Conversion a C ₂ H ₄ | % producción de C ₂ H ₄ |
|----------------|---|---|--|
| 520 | 28.8 | 25.4 | 88.1 |
| 550 | 30 | 26.1 | 87 |
| 600 | 33.3 | 28.4 | 86 |
| 625 | 38.1 | 34.5 | 90 |

5. EJEMPLOS 6 a 11

Se realizó una serie de reacciones - empleando un reactor tubular de unos 1,829 metros de longitud y 60 mm de diámetro, envuelto con hilo de - nicromo para calentar y cubierto con aislamiento de amianto. Se colocó centralmente en el reactor un pozo térmico conteniendo pares termoeléctricos para medir temperaturas, extendiéndose en toda su longitud.

10.

El catalizador se cargó en el reactor y se fluidificó pasando nitrógeno ascendentemente a través de él mientras se ponía el reactor a la temperatura de reacción.

15.

Seguidamente se pasaron cloruro de hidrógeno y oxígeno a través de rotámetros a un colector común donde fueron mezclados y desde el que se introdujeron luego en la entrada inferior del reactor para -

20.

establecer contacto con el catalizador fluidificado mantenido a la deseada temperatura de reacción. Se

312054



- introdujo etano separadamente a través de un rotámetro y se inyectó simultáneamente en el catalizador fluidificado del reactor por un punto situado, aproximadamente a unos 12,7 milímetros o más por encima de entrada inferior. Mientras se introducían los reactivos, se redujo adecuadamente el flujo de nitrógeno de manera que la velocidad de los reactivos gaseosos entrantes ayudase a mantener el catalizador en estado fluidificado.
- 5.
10. El catalizador, consistente en cloruro manganoso sustentado sobre alúmina activada, se preparó disolviendo el cloruro manganoso en metanol y saturando la alúmina activada con esta solución. La suspensión resultante se secó luego en un secador giratorio de vacío.
- 15.
- Los gases efluentes de la parte superior del reactor fueron pasados directamente a un cromatógrafo de gas en fase vapor para su análisis. Por el análisis del producto de reacción recogido a diversos niveles de temperatura, se calcularon las conversiones y producciones. La siguiente tabla muestra la conversión y producciones obtenidas con los dos catalizadores empleados bajo diversas condiciones. Estos datos muestran concluyentemente que las conversiones y/o las producciones obtenidas con cloruro manganoso depositado sobre la alúmina activada son superiores a las obtenidas cuando esta sal no se emplea con la alúmina.
- 20.
- 25.

742054

TABLA 6

| Ejemplo | Catalizador | Relación molar en la alimentación. | Temperatura reactor $^{\circ}\text{C}$ | Tiempo contacto (segundos) | % Conversión total de C_2H_6 | % Conversión a C_2H_4 | % producción C_2H_4 |
|---------|---|------------------------------------|--|----------------------------|--|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 6 | Alúmina activada (1000 gramos) | 1.0 | 585 | 4.7 | 40.5 | 30.5 | 75.3 |
| | " | " | 590 | " | 40.5 | 31 | 76.5 |
| | " | " | 595 | " | 48 | 43.5 | 90 |
| 7 | 6% Cl ₂ Mn sobre alúmina activada (1000 gramos) | 1.0 | 530 | 4.7 | 47 | 45 | 95 |
| | " | " | 550 | " | 49 | 46.5 | 95 |
| | " | " | 575 | " | 52 | 49.5 | 95 |
| | " | " | 590 | " | 55 | 53 | 96 |
| 8 | Alúmina activada (1500 gramos) | 2.0 | 520 | 7.2 | 23.5 | 15.8 | 67 |
| | " | " | 550 | " | 19.9 | 16.7 | 84 |
| | " | " | 575 | " | 21.1 | 17.9 | 84.5 |
| | " | " | 525 | " | 29.3 | 26.8 | 91.5 |
| 9 | 10% Cl ₂ Mn sobre alúmina activada (1500 gramos) | 2.0 | 550 | 7.2 | 33.0 | 30.2 | 92.5 |
| | " | " | 575 | " | 33.9 | 30.6 | 90 |
| 10 | Alúmina activada (1500 gramos) | 1 | 520 | 7.2 | 28.8 | 25.4 | 88.1 |
| | " | " | 550 | " | 30 | 26.1 | 87 |
| | " | " | 600 | " | 33.3 | 28.4 | 86 |
| 11 | 10% Cl ₂ Mn sobre alúmina activada (1500 gramos) | 1 | 530 | 7.2 | 35.8 | 32.2 | 90 |
| | " | " | 550 | " | 41.2 | 36.9 | 90 |
| | " | " | 575 | " | 42.6 | 38.1 | 90 |



312054



EJEMPLO 12

- Se empleó como reactor uno tubular de unos 1,829, metros de longitud y 60 mm de diámetro envuelto con hilo de nicromo para calentar y cubierto con aislamiento de amianto. Se colocó centralmente en el reactor, extendiéndose en toda su longitud, un pozo térmico que contenía pares termoelectrónicos para medir temperaturas. Se cargaron aproximadamente en el reactor 1000 gramos de un catalizador consistente en un 5% en peso de cloruro cálcico sustentado sobre alúmina activada y se fluidificaron pasando nitrógeno ascendente a través de él mientras se ponía el reactor a la temperatura de reacción. El catalizador había sido preparado disolviendo cloruro cálcico en metanol, saturando la alúmina activada con la solución y secando la resultante suspensión en un secador giratorio de vacío.
- Se pasaron cloruro de hidrógeno y oxígeno a ritmos aproximados de 1,7 y 0,85 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, a través de rotámetros a un colector común, donde se mezclaron y desde el que se introdujeron luego en la entrada inferior del reactor para establecer contacto con el catalizador fluidificado mantenido a una temperatura de 400 a 600°C aproximadamente. Se introdujo separadamente etano, a un ritmo de 1,7 decímetros cúbicos por minuto aproximadamente, a través de un rotámetro y se inyectó simultáneamente en el catalizador fluidificado del reactor por un punto situado aproximadamente a 127 milímetros por encima de la entrada inferior.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

312054

2



Mientras se introducían los reactivos, se redujo adecuadamente el flujo de nitrógeno de manera que la velocidad de los reactivos gaseosos entrantes ayudase a mantener al catalizador en estado fluidificado. El tiempo de contacto fué aproximadamente de 4,7 segundos.

Los gases efluentes de la parte superior del reactor fueron pasados directamente a un cromatógrafo de gas para su análisis. Por el análisis del producto de reacción recogido a diversos niveles de temperatura, se calcularon la conversión total de etano, la conversión de etano a etileno y las producciones de etileno. Los resultados se indican en la siguiente tabla 7.

15.

TABLA 7

| Temperatura °C | % Conversión total C_2H_6 | % Conversión a C_2H_4 | % producción de C_2H_4 |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 420 | 4.8 | 3.5 | 72 |
| 475 | 13.7 | 10.6 | 78 |
| 495 | 14.5 | 11.7 | 81 |
| 530 | 24.4 | 20.2 | 82.5 |
| 540 | 35.5 | 31.5 | 86 |
| 550 | 41.7 | 37.5 | 90 |
| 560 | 44.0 | 41 | 93 |
| 585 | 54.6 | 52 | 95 |

EJEMPLO 13

Se repitió el experimento del ejemplo 2, con la excepción de emplearse alúmina activa



- da en lugar del catalizador empleado en dicho ejemplo. La conversión media de etano, la conversión a etileno y la producción de etileno obtenidas usando alúmina activada dentro del orden óptimo de temperaturas de 550 a 590°C, se indican en la siguiente tabla 8. Al lado de estos valores se indican los valores medios obtenidos bajo condiciones de temperaturas óptimas comparables, consistiendo el catalizador en cloruro cálcico sustentado sobre alúmina activada empleada en el ejemplo 12. Estos datos proporcionan una convincente evidencia de que la impregnación de alúmina activada con una cantidad menor de cloruro cálcico tiene por resultado un catalizador altamente perfeccionado para la producción de etileno a partir de etano mediante reacción de este último con cloruro de hidrógeno y oxígeno. Además, este catalizador puede emplearse a temperaturas inferiores respecto a las correspondientes a la alúmina sola.
- 5.
- 10.
- 15.

TABLA 8

| | <u>Alúmina ac- tivada.</u> | <u>Cl₂Ca sobre alúmina ac- tivada.</u> |
|--|--------------------------------|---|
| % conversión total C ₂ H ₆ | 43.0 | 46.8 |
| % conversión a C ₂ H ₄ | 35.0 | 43.5 |
| % producción C ₂ H ₄ | 80.6 | 92.7 |

EJEMPLO 14

20. Se empleó como reactor uno tubular de 1,829 metros aproximadamente de longitud y 60 mm de diámetro envuelto con hilo de nicromo para calentar y

312054



- cubierto con aislamiento de amianto. Se colocó centralmente en el reactor, extendiéndose en toda su longitud, un pozo térmico que contenía pares termoeléctricos para medir temperaturas. Se cargaron en
5. el reactor aproximadamente 1000 gramos de un catalizador consistente en un 5% en peso de cloruro lítico sustentado sobre alúmina activada y se fluidificó pasando nitrógeno ascendentemente a través de él mientras se ponía el reactor a la temperatura de reacción. El catalizador había sido preparado disolviendo cloruro lítico en metanol, saturando la alúmina activada con la solución y secando la resultante suspensión en un secador giratorio de vacío.
10. Se pasaron cloruro de hidrógeno y oxígeno, a ritmos aproximados de 1,7 y 0,85 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, a través de rotámetros a un colector común, donde se mezclaron y desde el que se introdujeron luego en la entrada inferior del reactor, para establecer contacto con el catalizador fluidificado mantenido a una temperatura de 400 a 600°C aproximadamente. Se introdujo separadamente etano, a un ritmo de 1,7 dm³ por minuto aproximadamente, a través de un rotámetro y se inyectó simultáneamente en el catalizador fluidificado del
15. reactor por un punto situado a 12,7 milímetros aproximadamente por encima de la entrada inferior. Mientras se introducían los reactivos, se redujo adecuadamente el flujo de nitrógeno de manera que la velocidad de los reactivos gaseosos entrantes ayudase a
20. mantener al catalizador en estado fluidificado. El
- 25.
- 30.

312054



tiempo de contacto fué aproximadamente de 4,7 segundos.

5. Los gases efluentes de la parte superior del reactor fueron pasados directamente a un cromatógrafo de gas para su análisis. Por el análisis del producto de reacción recogido a diversos niveles de temperatura, se calcularon la conversión total de etano, la conversión de etano a etileno y las producciones de etileno. Los resultados se indican en la siguiente tabla 9.

TABLA 9

| Temperatura °C | % Conversión total C_2H_6 | % conversión a C_2H_4 | % producción de C_2H_4 |
|----------------|--|--|---|
| 400 | 7.2 | 5.8 | 81 |
| 460 | 24.3 | 21.0 | 86.5 |
| 520 | 41.6 | 33 | 80.6 |
| 525 | 38.9 | 34.3 | 88 |
| 560 | 47.6 | 43.3 | 91 |

EJEMPLO 15

15. Se repitió el experimento del ejemplo 14, con la excepción de emplearse solo alúmina activada en lugar del catalizador empleado en dicho ejemplo. La conversión media de etano, conversión de etileno y producción de este obtenidas a temperaturas de 585 a 595°C aproximadamente, se indican en la siguiente tabla 10.

312054



TABLA 10

| | |
|-----------------------------|------|
| % total conversión C_2H_6 | 43.0 |
| % conversión a C_2H_4 | 35. |
| % Producción de C_2H_4 | 80.6 |

5. Una comparación de estos resultados con los indicados en la tabla 9 para una temperatura comparable (560°) demuestra que la impregnación de alúmina activada con una cantidad menor de cloruro lítico tiene por resultado un catalizador notablemente perfeccionado para la producción de etileno a partir de etano mediante reacción de este último con cloruro de hidrógeno y oxígeno. El presente catalizador, también, es mas efectivo a inferiores temperaturas que la alúmina activada sola y así cabría esperar exhibiese una mayor duración del catalizador.

10. Tal como se emplea en la presente descripción y en las reivindicaciones, la expresión "material silíceo" se define como incluyendo las diversas formas de sílice, tales como gel de sílice, cuarzo, arena, tierra de diatomeas y similares; silicatos metálicos tales como de hierro, cobalto, níquel y manganeso y similares; minerales silíceos o silicatos minerales tales como pomez, granates, circonios, micas y similares; y mezclas de estas sustancias. Particularmente preferidos como catalizadores en la práctica de la invención, son el silicato de hierro, usado aisladamente o sustentado sobre otro material silíceo tal como gel de sílice, y si-



312054

licatos minerales del grupo de granate de hierro, - especialmente la variedad comúnmente conocida por an dradita. Este aspecto de la invención se ilustra en los siguientes ejemplos.

5. EJEMPLO 16

Se preparó un catalizador de silicato de hierro como sigue. Se diluyeron aproximadamente 500 ml de una solución acuosa de silicato sódico al 40% con dos litros de agua y se añadieron 50 gramos de cloruro férrico disueltos en 100 ml de agua, con agitación, a aquella solución. El precipitado que se formó se dejó sedimental durante una hora aproximadamente y luego fué lavado por decantación. La suspensión decantada fué secada a 85°C y 30 mm de Hg y el producto secado se cribó para recuperar material del tamaño de 40 a 100 mallas.

El catalizador (500 ml) se cargó en un reactor de vidrio tubular de unos 1,219 metros de longitud y 40 mm de diámetro, envuelto con hilo de nicromo para calentar y cubierto con aislamiento de amianto. Se situó centralmente en el reactor, extendiéndose en toda su longitud, un pozo térmico que contenía un par termoeléctrico para medir temperaturas. El catalizador fué fluidificado pasando nitrógeno ascendentemente a través de él mientras se ponía el reactor a la temperatura de reacción, se pasaron sucesivamente etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno a unos ritmos aproximados de 0,68, 1,57 y 0,765 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, para proporcionar una relación molar aproximada de



- 1:2:1, a través de rotámetros a un colector de mezclado y luego al fondo del reactor, donde se pusieron en contacto con el catalizador fluidificado mantenido a una temperatura del orden de 400 a 550°C -
5. aproximadamente. Mientras se introducían los reactivos, se redujo proporcionalmente el flujo de nitrógeno de manera que la velocidad de los reactivos gaseosos entrantes ayudase a mantener el catalizador en estado fluidificado.
10. Los gases efluentes de la parte superior del reactor fueron pasados a través de un separador relleno de lana de vidrio para la separación de toda partícula de catalizador arrastrada, y desde aquel a una serie de trampas de hielo seco. Se
15. efectuaron análisis de la fase vapor y de los productos líquidos mediante cromatografía gaseosa. Los cálculos basados en los datos obtenidos mostraron una conversión total de etano del 79,5% a unos 540°C, una conversión a etileno del 27,3% y una producción de -
20. etileno del 34,3%.

EJEMPLO 17

- Se repitió el experimento del ejemplo 16, alimentándose etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno a unos ritmos de 1,189, 1,388 y 0,623 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, para proporcionar una relación molar aproximada de 1:1:0,5 y un tiempo de contacto de 3,3 segundos. La temperatura de reacción en esta operación se mantuvo entre 540 y 545°C aproximadamente. La conversión total
25. de etano fué del 70,5%, la conversión a etileno fué
- 30.

312054 21



del 36,3% y la producción de etileno fué del 51.5%.

EJEMPLO 18

5. Se preparó un catalizador consisten
te en silicato de hierro sobre gel de sílice al 10%
mezclando 64 gramos de cloruro férrico disueltos en
agua con 1000 gramos de gel de sílice (40 a 100 ma-
llas) y añadiendo a la resultante suspensión 90 gra-
mos de una solución acuosa al 40% de silicato sódico
y agua adicional, mientras se agitaba la masa -
10. continuamente. Después de lavar con agua y decantar,
se secó la resultante suspensión sobre un evaporador
giratorio.

15. Se cargaron aproximadamente 1000 gra-
mos del silicato de hierro sustentado sobre sílice
preparado de la manera anterior, en un reactor tubu-
lar de unos 1,829 metros de longitud y 60 mm de diá-
metro, envuelto con hilo de nicromo para calentar y
cubierto con aislamiento de amianto. Se situó cen-
tralmente en el reactor, extendiéndose en toda su -
20. longitud, un pozo térmico que contenía pares termoe-
léctricos para medir temperaturas. El catalizador fué
fluidificado pasando nitrógeno ascendentemente a tra-
vés del mismo mientras se ponía el reactor a la tem-
peratura de reacción. Seguidamente, se pasaron a -
25. través de rotámetros cloruro de hidrógeno y oxígeno
a unos ritmos aproximados de 3,285 y 1,09 decímetros
cúbicos por minuto, respectivamente, a un colector -
común donde se mezclaron y desde el que se introduje
30. ron luego en la entrada inferior del reactor para es-
tablecer contacto con el catalizador fluidificado -

32054

2



mantenido a una temperatura de 500 a 600°C aproximadamente. Se introdujo separadamente etano, a un ritmo de 3,285 decímetros cúbicos por minuto aproximadamente, a través de un rotámetro y se inyectó simultáneamente en el catalizador fluidificado del reactor por un punto situado a unos 15,2 mm por encima de la entrada inferior. Mientras se introducían los reactivos, se redujo adecuadamente el flujo de nitrógeno de manera que la velocidad de los reactivos gaseosos entrantes ayudase a mantener al catalizador en estado fluidificado.

5.

10.

Los gases efluentes de la parte superior del reactor fueron pasados directamente a un cromatógrafo de gas en fase vapor para su análisis.

15.

Por el análisis del producto de reacción recogido a diversos niveles de temperatura, se calcularon la conversión total de etano, la conversión de etano a etileno y la producción de etileno. Estos datos se indican en la siguiente tabla 11.

20.

TABLA 11

| Temperatura °C | % Conversión total C ₂ H ₆ | % Conversión a C ₂ H ₄ | % producción de C ₂ H ₄ |
|----------------|---|---|--|
| 530 | 43.7 | 37.8 | 87 |
| 550 | 46.1 | 41.5 | 89 |
| 575* | 51.5 | 47.0 | 91.5 |
| 600* | 54.5 | 50.5 | 93 |

* Punto de inyección del etano a 12,7 milímetros por encima de la entrada inferior.

312056



EJEMPLO 19

Se cargó el reactor del ejemplo 18 con 2000 gramos de un granate identificado y comercialmente obtenible como granate Florida grado "C" de la Continental Mineral Processing Corp. de Cincinnati (Ohio). Basado en su análisis químico, se trataba de un granate común del grupo de hierro conocido por Andradite. El catalizador se fluidificó y el reactor se puso a la temperatura de reacción como se describe en el ejemplo 3. Seguidamente, como en el ejemplo anterior, se introdujeron en el reactor cloruro de hidrógeno y oxígeno a ritmos de 3,794 y 1,246 decímetros cúbicos por minuto, respectivamente, mientras se inyectaba etano en el reactor por un punto situado a 12,7 mm por encima de la entrada de los otros reactivos, a un ritmo de 3,794 decímetros cúbicos por minuto. La temperatura de reacción se mantuvo entre 500 y 600°C aproximadamente. Las conversiones y producciones obtenidas a las diversas temperaturas empleando este catalizador se indican en la siguiente tabla 12.

TABLA 12

| <u>Temperatura °C</u> | <u>% Conversión total C₂H₆</u> | <u>% conversión a C₂H₄</u> | <u>% producción de C₂H₄</u> |
|-----------------------|--|--|---|
| 510 | 32.8 | 26.0 | 80 |
| 550 | 43.3 | 37.0 | 85.5 |
| 575 | 49.5 | 42.5 | 86 |
| 600 | 45.8 | 39.0 | 85.2 |

342054



EJEMPLO 20

5. Se repitió el experimento del ejemplo 19 con la excepción de inyectarse etano en el catalizador por un punto situado a unas 17,7 mm por encima de la entrada de los otros reactivos. Los resultados bajo estas condiciones difieren poco de los del ejemplo 19, como puede verse por los siguientes datos obtenidos.

TABLA 13

| <u>Temperatura °C</u> | <u>% Conversión total C₂H₆</u> | <u>% conversión a C₂H₄</u> | <u>% producción de C₂H₄</u> |
|-----------------------|--|--|---|
| 525 | 41 | 32.7 | 80 |
| 550 | 47.3 | 38.8 | 82 |
| 575 | 49.0 | 41.5 | 85 |

EJEMPLO 21

10. Se reaccionaron etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno en una relación molar de 1:1:0,5 en contacto con 1000 gramos de pomez como catalizador a una temperatura del orden de 400 a 650°C aproximadamente, empleando el reactor del ejemplo 18 y siguiendo el procedimiento descrito en él. Las conversiones totales de etano, la conversión de etano a etileno y las producciones de etileno a diversos niveles de temperatura se indican en la siguiente -

15. tabla 14.

312054

2



TABLA 14

| Temperatura °C | % conversión total C_2H_6 | % Conversión a C_2H_4 | % producción de C_2H_4 |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 520 | 17.5 | 4.5 | 26 |
| 550 | 31.0 | 13.5 | 43.5 |
| 605 | 40.0 | 24 | 60 |
| 615° | 45.5 | 30.0 | 67 |
| 625° | 47.5 | 37.5 | 79 |

* Alimentación de oxígeno reducida en un 25%

EJEMPLO 22

5. Se repitió el experimento del ejemplo 21 con 1000 gramos de arena de playa (< 60 mallas) que se empleó en lugar del pomez como catalizador. Los resultados se indican en la tabla 15.

TABLA 15

| Temperatura °C | % conversión total C_2H_6 | % Conversión a C_2H_4 | % producción de C_2H_4 |
|----------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 520 | 31.3 | 14.7 | 47.0 |
| 560 | 33.0 | 22 | 66.6 |
| 585 | 35 | 30 | 86 |

EJEMPLO 23

10. Se repitió de nuevo el experimento del ejemplo 21 empleando 1000 gramos de una tierra de diatomeas calcinada expandida con el nombre comercial de "Chromosorb (Red)" por John Manville -

Corp., en lugar de pomez como catalizador. Se emplearon temperaturas del orden de 500 a 600°C. Los resultados se indican en la siguiente tabla 16.

TABLA 16

| Temperatura °C | % conversión total C ₂ H ₆ | % conversión a C ₂ H ₄ | % producción de C ₂ H ₄ |
|----------------|---|---|--|
| 520 | 29.5 | 15.0 | 51 |
| 550 | 32.5 | 25.5 | 78.5 |
| 570 | 37.5 | 26.5 | 71.0 |

EJEMPLO 24

5. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 21, se introdujeron etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno en el reactor descrito en dicho ejemplo en la misma relación molar empleada en el mismo, pero en contacto con 1000 gramos de gel de sílice como catalizador (fabricado por Girdler Catalysts Department of Chemetron Chemicals, División de Chemetron Comporation, bajo la designación comercial de T-869). La temperatura de reacción se mantuvo en el orden de 400 a 600°C. Los datos calculados a partir de los resultados de los análisis del producto fe reacción recogidos a diversas temperaturas de reacción se indican en la siguiente tabla 17.
- 10.
- 15.

Temperatura °C

TABLA 17

| Temperatura °C | % conversión total C ₂ H ₆ | % conversión a C ₂ H ₄ | % producción de C ₂ H ₄ |
|----------------|---|---|--|
| 500 | 46.5 | 33.5 | 72.0 |
| 560 | 53.5 | 38.5 | 72.0 |
| 575 | 55.0 | 40.0 | 73.0 |
| 590 | 57.2 | 40.7 | 71.1 |

21



742054

Los anteriores ejemplos 16 a 24 -

5. muestran claramente la posibilidad de producir etileno con excelentes rendimientos a partir de etano reaccionando este último con cloruro de hidrógeno y aire u oxígeno en contacto con un material silíceo solo o una mezcla de materiales silíceos.

10. Es fácilmente evidente la posibilidad de introducir diversas modificaciones en las condiciones de reacción indicadas en los ejemplos, sin apartarse del ámbito de la invención. En la versión preferida de ésta, el catalizador se emplea en estado fluidificado o pseudolíquido. Se mantiene en un estado fluido o suspendido mediante los propios reactivos gaseosos o, discrecionalmente, mediante el uso de un adicional gas inerte introducido desde una fuente externa. Sin embargo, el uso de una operación con capa fija no queda excluido.

15. Los catalizadores silíceos del procedimiento son en general fácilmente obtenibles como materiales de producción natural o como productos sintéticos que pueden obtenerse comercialmente o prepararse con facilidad. El silicato de hierro, por ejemplo, puede prepararse reaccionando una solución acuosa de sal soluble de hierro tal como cloruro de hierro, nitrato de hierro, sulfato de hierro o similares. El líquido sobrenadante es retirado y la sal residual es lavada del silicato de hierro precipitado mediante sucesiva suspensión con agua y decantación o cualquier otra técnica común de lavado.

20. Después del lavado, la suspensión se -

25.

30.



- seca por medio convencional, tal como en una secadora giratoria o evaporador de vacío y se disocia en tamaños de partículas adecuados para la fluidificación. Cuando se desea usar el catalizador de silicato de hierro sobre un soporte, éste es saturado con una solución acuosa de una sal de hierro soluble y la solución del silicato soluble se añade a la resultante suspensión. Como variante, el soporte puede saturarse con la solución del silicato soluble y añadirse la solución de la sal de hierro soluble a la resultante suspensión. Sin embargo, el primer método mencionado es el preferido, porque proporciona una dispersión más íntima del silicato sobre el soporte. Adecuados soportes incluyen materiales tales como gel de sílice, pomez, kyselguhr, tierra de batan, y sustancias análogas. Los otros silicatos metálicos anteriormente descritos como adecuados pueden prepararse de manera análoga. Generalmente, se depositan sobre el soporte cantidades del silicato de hierro u otros silicatos metálicos que oscilan entre el 1 y el 15% aproximadamente en peso de la composición total. Preferidas composiciones catalizadoras contienen del 5 al 10% aproximadamente en peso de silicato de hierro u otro silicato metálico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los catalizadores del procedimiento descrito en los ejemplos 6 a 15 son fácilmente preparados saturando alúmina activada con una solución, acuosa o distinta, de cloruro manganeso, lítico o cálcico y filtrando y secando la alúmina impregnada.

30.



- Puede efectuarse un adicional secado por medio de un flujo de nitrógeno (u otro gas inerte), cloruro de hidrógeno y/o aire a través de la masa de catalizador, mientras se calienta a temperatura de reacción después de haberse cargado en el reactor.
5. Se prepara un catalizador más activo con una solución metanólica del cloruro. Probablemente puede conseguirse una mejor actividad catalítica con un catalizador preparado y secado bajo vacío. Generalmente, son sustentadas sobre la alúmina activada unas cantidades de cloruro manganoso, lítico o cálcico del 1 al 15% aproximadamente en peso de la composición catalizadora total. Las preferidas composiciones catalizadoras contienen del 6 al 10% aproximadamente de cloruro manganoso o del 5 al 10% aproximadamente de cloruro lítico o cálcico.
- 10.
- 15.

- El método preferido de introducción de los reactivos es el ejemplificado, es decir se introducen el cloruro de hidrógeno y el oxígeno o aire en el fondo del reactor mientras se inyecta etano por un punto situado algo por encima del punto de entrada inferior. El punto de inyección del etano está adecuadamente situado a una distancia del 5 al 20% aproximadamente de la longitud del reactor por encima de la entrada de los otros reactivos. Se obtienen unos resultados óptimos inyectándose el etano por un punto situado del 7 al 10% aproximadamente de la longitud del reactor por encima de la entrada inferior. La reacción puede efectuarse mezclando el etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno y
- 20.
- 25.
- 30.

312054



aire y pasando la mezcla al reactor o introduciendo oxígeno o aire en una mezcla de etano y cloruro de hidrógeno. Sin embargo, estos últimos métodos son mucho menos satisfactorios que el preferido. -

- 5. Deberán adoptarse precauciones para evitar el mezclado de etano y oxígeno en ausencia de cloruro de hidrógeno a fin de evitar la creación de posibles condiciones peligrosas.

Como resulta evidente por los ejemplos

- 10. plos, las proporciones relativas de los reactivos pueden variar considerablemente. Pueden emplearse unas relaciones entre etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno que varíen de 1:0,5:0,2 a 1:2:1. Se entiende que el oxígeno para la reacción puede suministrarse, naturalmente, en forma de aire, y cuando se emplea éste, la relación molar entre etano, cloruro de hidrógeno y aire puede variar de 1:0,5:1 a 1:2:5. Preferiblemente, cuando se emplea oxígeno, la relación molar se mantiene aproximadamente en 1:1:0,3 y correspondientemente en 1:1:1,5 cuando se emplea aire. Como se consume poco cloruro de hidrógeno en la reacción, solo han de introducirse pequeñísimas cantidades de cloruro de hidrógeno, si es que se introduce alguna, una vez que la reacción ha sido iniciada, si se disponen medios para la circulación del cloruro de hidrógeno.

El tiempo de contacto no es una variable crítica y puede variar entre 1 y 30 segundos aproximadamente. Los preferidos tiempos de contacto son los de 5 a 20 segundos aproximadamente.

- 30.



312054

La temperatura de reacción es un factor crítico. Cuando se emplean los catalizadores de cloruro manganeso, la temperatura ha de mantenerse por encima de 490°C aproximadamente para efectuar la reacción. Generalmente, un orden adecuado de temperaturas para la reacción es de 500 a 600°C, aunque pueden emplearse temperaturas de hasta 625 ó 650°C. Sin embargo, a temperaturas demasiado elevadas, empieza a depositarse carbono sobre el catalizador. Preferiblemente, la temperatura de la reacción se mantiene entre 550 y 575°C aproximadamente.

5. Cuando se emplea alúmina activada - sola como catalizador, la temperatura ha de mantenerse por encima de 490°C aproximadamente, para efectuar la reacción. Generalmente, un adecuado orden de temperaturas para la reacción es de 500 a 650°C. A temperaturas demasiado elevadas, empieza a depositarse carbono sobre el catalizador. Preferiblemente, la temperatura de la reacción se mantiene entre 550 y 625°C.

15. Cuando se emplean los catalizadores de cloruro lítico y cálcico, la temperatura ha de mantenerse por encima de 390°C aproximadamente para efectuar la reacción. Generalmente, un adecuado orden de temperaturas para la reacción es de 400 a 600°C; aunque pueden emplearse temperaturas de hasta 625 ó 650°C aproximadamente. Sin embargo, a temperaturas demasiado elevadas, empieza a depositarse carbono sobre el catalizador. Preferiblemente, la temperatura de la reacción se mantiene de 550 a 590°C aproximadamente.

312054²¹



ximadamente en el caso del catalizador cálcico, y de 500 a 560°C aproximadamente en el caso de litio.

Cuando se emplean los catalizadores silicios, la temperatura ha de mantenerse por encima de 400°C aproximadamente, para efectuar la reacción.

5. Generalmente, un adecuado orden de temperaturas para la reacción es de 500 a 650°C. A temperaturas demasiado elevadas, empieza a depositarse carbono sobre el catalizador. Preferiblemente, la temperatura de la reacción se mantiene entre 550 y 600°C aproximadamente.

10. El procedimiento se lleva a cabo - preferiblemente a presión atmosférica. Sin embargo, pueden emplearse presiones superiores o inferiores a la atmosférica, aunque no parece obtenerse ninguna ventaja mediante su empleo.

N O T A

15. 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 unas solicitudes de Patentes presentadas en Norteamérica con fechas 21 de abril de 1.964, bajo los números Ser. Nos. 361.541, 361.563, 361.589, 361.590 y fecha 21 de mayo de 1964 bajo el número 369.285, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia -
- 20.
- 25.
- 30.



del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para la producción de etileno, caracterizado porque se ha ce reaccionar una mezcla de etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno con alúmina activada o cloruro manganoso sustentado sobre alúmina activada a una temperatura superior a unos 490°C; con cloruro cálcico sustentado sobre alúmina activada ó cloruro lítico sustentado sobre alúmina activada a una temperatura superior a unos 390°C; ó con un material silíceo a una temperatura superior a unos 400°C.

10.

15.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar entre etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno es del orden de 1 : 0,5 : 0,2 a 1 : 2 : 1 aproximadamente.

20.

3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar entre etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno es de 1 : 1 : 0,3.

25.

4ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1-3 caracterizado porque comprende el paso de etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno a través de una capa fluidificada de catalizador introduciendo cloruro de hidrógeno, mezclado con oxígeno, en el fondo de la citada capa mientras se inyectan etano en esta capa por un punto que se encuentra del 5 al 20 % aproximadamente de la longitud del reactor por encima del fondo de dicha capa.

30.



5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque el catalizador es alúmina activada y la temperatura del orden de 500°C a 650°C.

5.

6^a.- Procedimiento según reivindicación 5^a, caracterizado porque la temperatura es del orden de 550 a 625°C aproximadamente.

10.

7^a.- Procedimiento, según reivindicaciones 1-4 caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente de cloruro manganoso sustentado sobre alúmina activada y la temperatura es del orden de 500°C a 600°C aproximadamente.

10.

8^a.- Procedimiento, según reivindicación 7^a, caracterizado porque el catalizador contiene de 1% a un 15 % en peso aproximadamente de la composición de catalizador de cloruro manganoso total.

15.

9^a.- Procedimiento, según reivindicación 7^a, caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente de un 6 % a un 10 % en peso aproximadamente de cloruro manganoso sustentado sobre alúmina activada y la temperatura es del orden de 530° a 575°C aproximadamente.

20.

10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4^a, caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente de cloruro cálcico sustentado sobre alúmina activada y la temperatura es del orden de 400°C a 600°C aproximadamente.

25.

11^a.- Procedimiento, según reivindicación 10^a, caracterizado porque el catalizador contiene de un 1 % a 15 % en peso aproximadamente de la composición de catalizador de cloruro cálcico total.

30.



- 5. 12ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente de un 5 % a un 10 % en peso aproximadamente de cloruro cálcico sustentado sobre alúmina activada y la temperatura es del orden de 550°C a 590°C aproximadamente.
- 10. 13ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-4ª caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente de cloruro lítico sustentado sobre alúmina activada y la temperatura es del orden de 400°C a 600°C aproximadamente.
- 15. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque el catalizador contiene de un 1 % a un 15 % en peso aproximadamente de la composición de catalizador de cloruro lítico,
- 20. 15ª.- Procedimiento, según reivindicación 13ª, caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente de un 5 % a un 10 % en peso aproximadamente de cloruro lítico sustentado sobre alúmina activada y la temperatura es del orden de 500°C a 560°C aproximadamente.
- 25. 16ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque el catalizador es un material silíceo y la temperatura es del orden de 500°C a 650°C aproximadamente.
- 30. 17ª.- Procedimiento según reivindicación 16ª, caracterizado porque el catalizador es seleccionado del grupo consistente en arena, tierra de diatomeas, pómez, granate, gel de sílice, silicato de hierro y silicato de hierro sustentado so-

31 20 31 ABR



bre gel de sílice.

5.

18ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1 ó 4, caracterizado porque el etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno se hacen reaccionar en una relación molar de aproximadamente 1 : 1 : 0,5 con silicato de hierro a una temperatura de unos 500°C.

10.

19ª.- Procedimiento según reivindicación 16ª, caracterizado porque el catalizador consiste esencialmente de un 1 % a un 15 % en peso aproximadamente de silicato de hierro sustentado sobre gel de sílice y la temperatura es del orden de 550ª a 600ªC.

15.

20ª.- Procedimiento según reivindicación 16ª caracterizado porque el catalizador es granate y la temperatura de orden de 550ªC a 600ªC aproximadamente.

20.

21ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª ó 4ª, caracterizado porque el etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno se hacen reaccionar en una relación molar de aproximadamente 1 : 1 : 0,5 con arena a una temperatura del orden de 550ªC a 600ªC.

25.

22ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª ó 4ª, caracterizado porque el etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno se hacen reaccionar en una relación molar de aproximadamente 1 : 1 : 0,5 con tierra de diatomeas a una temperatura del orden de 550ªC a 600ªC aproximadamente.

30.

23ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª ó 4ª, caracterizado porque el etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno se hacen reaccionar en una relación molar de aproximadamente 1 : 1 : 0,5 con gel

31 2054



de sílice a una temperatura del orden de 550°C a 600°C.

5.

24ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª ó 4ª, caracterizado porque el etano, cloruro de hidrógeno y oxígeno se hacen reaccionar en una relación molar de 1 : 1 : 0,5 con piedra pomez a una temperatura del orden de 500°C a 650°C.

101

25ª.- Procedimiento para la producción de etileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y seis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

MADRID,

21 ABR. 1930

MONSANTO COMPANY.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

Firmado: F. Hernández Ruiz