



**336765**

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 13 de febrero de 1.967, con el núm. 336.765

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR MIXTO"

---

Esta solicitud se refiere a un catalizador y a un procedimiento en que se le usa para efectuar la deshidrogenación de hidrocarburos saturados para producir hidrocarburos insaturados. Más específicamente, el invento que aquí se describe está dirigido a un procedimiento catalítico para deshidrogenar un

5 hidrocarburo parafínico a un hidrocarburo olefínico, procedimiento que aumenta la cantidad de conversión de parafina mientras que disminuye simultáneamente el grado a que ocurren reacciones laterales indeseables, aumentando así la eficacia de la



5 conversión. Mediante el uso del novedoso catalizador mixto del presente invento, se permite un período prolongado de operación deshidrogenante y durante ese tiempo el catalizador exhibe una estabilidad aceptable como resultado de la reducción en el depósito de carbono que sobre él se forma.

10 El catalizador y el procedimiento del presente invento se aplican de la manera más ventajosa en la deshidrogenación de propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano y diversos hidrocarburos parafínicos que contienen seis o más átomos de carbono por molécula, incluyen do decano, undecano, dodecano, tridecano, y lo análogo, todos los cuales pueden ser deshidrogenados con éxito para formar hidrocarburos olefínicos. Similarmente, una diversidad de cicloparafinas pueden deshidrogenarse para producir cicloolefinas.

15 Los usos de varios hidrocarburos olefínicos son numerosos; pueden ser aplicados con éxito en una amplia variedad de industrias, incluso las industrias de petróleo, petroquímica, de química pesada, farmacéutica y plástica. Por ejemplo, el propileno se utiliza en la manufactura de alcohol isopropílico, dímero, trímero y tetrámero de propileno, cumeno, polipropileno, y en la síntesis de isopreno. El buteno-1, cis-buteno-2, y trans-buteno-2 se usan extensamente en gasolinas de polímeros y alquilatos, en la 20 manufactura de poli-butenos, butadieno, aldehidos, alcoholes, agentes de enlazamientos cruzados para polímeros, y en la síntesis de diversos derivados  $C_4$  y  $C_5$ . El isobuteno encuentra empleo en la producción de isooctano, goma de butilo, resinas de poli-isobuteno, cloruro butílico terciario, resinas de copolímeros con butadieno y acrí 25 30



lonitrilo. Los pentenos se emplean primordialmente en síntesis orgánicas, aunque el alfa-n-amileno (1-penteno) se usa a menudo como un agente de mezcla de componentes para combustibles de alto octano para motores. Las parafinas de cadena larga, que tienen de 6 a alrededor de 18 átomos de carbono por molécula, y especialmente las que tienen 10 a 14 átomos de carbono, pueden ser deshidrogenadas para formar una olefina intermediaria que se usa en la manufactura de detergentes biodegradables.

5

10           Para que un procedimiento de deshidrogenación pueda tener éxito comercial, se requiere el uso de un catalizador adecuado de deshidrogenación. La conversión térmica de las parafinas a las olefinas correspondientes, puede efectuarse a condición de que se emplee una temperatura

15           suficientemente alta. Sin embargo, debido a pirolisis por alta temperatura, la reacción principal es cracking, que resulta indeseable desde el punto de vista de la calidad y rendimiento del producto. A temperaturas suficientemente bajas para evitar las reacciones deletéreas de cracking, se

20           produce poca o ninguna conversión de las parafinas. El uso de catalizadores adecuados de deshidrogenación elude esta dificultad permitiendo una operación de deshidrogenación a temperatura relativamente baja, mientras evita un exceso de cracking. Se reconoce que los procedimientos anteriores

25           de la especialidad están repletos de sugerencias de numerosos catalizadores de deshidrogenación para promover la conversión a baja temperatura de parafinas a olefinas. Tales catalizadores consisten generalmente en uno o más componentes metálicos de los metales de los Grupos VI y VIII

30           de la Tabla Periódica, y compuestos de ellos. Estos cata-



lizadores se emplean sin soporte, generalmente en forma de polvo o de pequeñas partículas, o soportados en un material refractario adecuado de óxido inorgánico. En efecto, se ha propuesto catalizadores mixtos que comprenden uno o más  
5 componentes elegidos entre cromo, tungsteno, molibdeno, fierro, cobalto, níquel, platino, paladio, iridio, rutenio, rodio, osmio, y diversos compuestos de los mismos. Se les forma generalmente con un material portador que comprende uno o más óxidos inorgánicos del grupo de alúmina, sílice,  
10 óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de torio, óxido de hafnio, óxido de titanio y óxido de boro. No obstante, la amplia variedad de catalizadores conocidos para deshidrogenación, es evidente al observar la especialidad anterior, que los catalizadores conocidos poseen inherentemente uno o más inconvenientes que los hacen menos apropiados y aceptables. Algunos catalizadores son demasiado activos, al extremo de que promueven reacciones laterales indeseables aún a bajas temperaturas. Otros son demasiado inactivos a bajas temperaturas para promover un grado aceptable de deshidrogenación. Otros, aún, son insuficientemente estables, es decir, no son efectivos por un período de tiempo suficientemente prolongado y, por lo tanto, no favorecen un procedimiento comercialmente factible.

Entre las diversas dificultades involucradas para elegir un catalizador adecuado, está el aspecto de equilibrio de reacción que hay que considerar. La deshidrogenación se efectúa generalmente en condiciones que incluyen una temperatura en el intervalo de 400° C. a alrededor de 700° C., a una presión de 0 a 6,8 atmósferas manométricas, una velocidad de líquido por hora espacio en el  
25  
30



5 intervalo de alrededor de 1,0 a alrededor de 10,0 y en presencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 moléculas gramo de hidrógeno por molécula gramo de carga de parafina. Cuando se opera a conversión de equilibrio ó  
cerca de ésta, sin considerar el carácter del catalizador que se usa ni el grado en que promueve con éxito la deshidrogenación, también tienden a producirse diversas reacciones laterales, incluso algo de cracking por lo menos. Por ejemplo, en un procedimiento para la deshidrogenación  
10 de isobutano cerca de las condiciones de equilibrio, resulta un grado significativo de isomerización a n-butano. Esto, así como otras reacciones laterales, afectan perjudicialmente, por supuesto, la eficiencia de la conversión a iso-butileno, y tienden a afectar adversamente las consideraciones económicas del procedimiento.  
15

Un objetivo del presente invento es proveer un procedimiento de deshidrogenación de parafinas que puede funcionar cerca del equilibrio sin sufrir de un grado excesivo de reacciones laterales que tiendan a disminuir la eficiencia, de cracking excesivo que resulta en la sobreproducción de gases de desecho, o de depósito de carbono sobre o dentro del catalizador, enmascarando así las superficies activas y los centros del mismo para el material que se está tratando.  
20

Otro objetivo del invento es proveer un catalizador mixto, novedoso, de cuatro componentes que se presta de manera excelente para usarlo en el procedimiento mencionado de deshidrogenación.  
25

Por lo tanto, el presente invento provee un catalizador mixto que comprende alúmina, un metal alcalino,  
30



un componente metálico elegido en el Grupo VIII de la Tabla Periódica, y un componente metálico elegido en el grupo que consiste en arsénico, antimonio, bismuto y compuestos de estos.

5 El presente invento provee, además, un procedimiento para deshidrogenar un hidrocarburo saturado, que comprende someter dicho hidrocarburo a contacto, en condiciones de deshidrogenación, con un catalizador mixto que comprende alúmina, un metal alcalino, un componente metálico elegido en el Grupo VIII de la Tabla Periódica y un  
10 componente metálico elegido en el grupo que consiste en arsénico, antimonio, bismuto y compuestos de éstos, y recuperar el hidrocarburo deshidrogenado resultante.

Un catalizador especialmente preferido comprende alúmina litiada que contiene entre alrededor  
15 de 0,05% y alrededor de 5,0% en peso del metal noble del Grupo VIII, y especialmente platino. Aunque en el procedimiento en que se usa el catalizador, se obtiene buenos resultados a temperaturas de alrededor de 400°C. al alrededor de 700°C., se prefiere operar en un intervalo intermedio de temperatura de alrededor de 525°C. a 625°C.  
20 La presión de deshidrogenación será del orden de 0 a alrededor de 6,8 atmósferas manométricas, y de preferencia alrededor de 0,68 atmósferas por lo menos, pero no substancialmente más de 2,72 atmósferas manométricas. La presión  
25 es mantenida en la zona de reacción por reciclado de hidrógeno a presión en una cantidad tal que la razón molar entre hidrógeno y carga de hidrocarburo permanezca en el intervalo de alrededor de 1:1 a alrededor de 10:1, siendo la escala de carga de hidrocarburo suficiente para dar  
30 una velocidad de líquido por hora espacio (definida



como volúmenes de carga de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador presente en la zona de reacción) de alrededor de 1,0 a alrededor de 10,0.

5 Aunque el procedimiento que aquí se ha descrito es particularmente ventajoso para deshidrogenar hidrocarburos parafínicos de peso molecular relativamente bajo, es decir, que tienen de tres a cinco átomos de carbono, por molécula, se obtiene resultados extraordinariamente buenos cuando el stock de carga comprende las  
10 parafinas que contienen de seis a alrededor de dieciocho átomos de carbono por molécula. Como se indicará más adelante en ejemplos específicos, el undecano, dodecano y tridecano normales pueden ser deshidrogenados con éxito a olefinas.

15 Como se dijo anteriormente, el cuarto componente del catalizador mixto se elige en el grupo que consiste en arsénico, antimonio, bismuto y compuestos de éstos. Entre ellos, se prefiere arsénico y antimonio, y en particular se prefiere arsénico. Estos atenuadores catalíticos se emplean en cantidades basadas en la concentración del componente metálico del Grupo VIII que está  
20 presente. Por ejemplo, se desea que el arsénico esté presente en una cantidad del rango de 0,20 a 0,45 peso atómico por un peso atómico de platino.

25 En efecto, un catalizador mixto preferido comprende alúmina, litio, 0,05% a 5,0% en peso de platino, y arsénico en una proporción atómica con dicho platino de alrededor de 0,20 a alrededor de 0,45. Se entiende que sin considerar la forma precisa en que existen los diversos componentes catalíticos, las concentraciones se  
30



calculan como si existieran dentro del mixto como los metales elementales.

5 El catalizador de deshidrogenación especialmente preferido de acuerdo con el presente invento, utiliza un material portador refractario de óxido inorgánico no ácido y, especialmente, libre de halógeno. Se entiende que, en ciertas circunstancias, se puede considerar que la alúmina posee propiedades ácidas; por ejemplo, reacciona con bases fuertes. Sin embargo, el término "no ácido" está destinado a excluir el uso de compuestos halogénicos y de los óxidos inorgánicos que contribuyen con la función ácida característica de material que fomenta reacciones de cracking. Esta alúmina se combina con un componente de metal noble del Grupo VIII, un componente de metal alcalino, y un atenuador catalítico como antes se indicó. En algunos casos, el catalizador contiene un componente de metal alcalino térreo, incluso calcio, magnesio y/o estroncio, aunque los metales alcalinos cesio, rubidio, potasio, sodio, y especialmente litio, son preferidos. El metal noble del grupo VIII, paladio, iridio, rutenio, rodio, osmio, y especialmente platino, puede existir dentro del mixto en forma elemental, como un compuesto químico, o en asociación física con los otros componentes del catalizador. En todo caso, el metal del Grupo VIII está presente de preferencia en una cantidad del orden de alrededor de 0,05% a alrededor de 5,0%, calculada como si existiera como el metal elemental. Los metales alcalinos se utilizan en una cantidad que por lo general no excede de 5,0% en peso; para obtener un termino medio adecuado entre inhibir las reacciones laterales que pueden

10

15

20

25

30



ocurrir, e impartir el grado deseado de estabilidad, los metales alcalinos se usan en concentraciones significativamente más bajas que el metal del Grupo VIII. Por consiguiente, de preferencia están presentes en una concentración del orden de alrededor de 0,01% a alrededor de 1,5%  
5 en peso, calculados como el elemento. Se prefiere utilizar alúmina como el material portador, sin agregarle componentes acídicos que promueven reacciones de hidrocraeking. La utilización de cualquier otro óxido inorgánico, en combinación con la alúmina, depende de ordinario del deseo de impartir a esta ciertas características físicas y/o químicas.  
10

En la preparación del catalizador del presente invento, primero se prepara y se forma el material de alúmina portador, del tamaño y forma que se desea. El metal alcalino, o el metal alcalino térreo se agrega a la alúmina como una solución acuosa y puede comprender, por ejemplo, un cloruro, sulfato, nitrato o acetato, tal como nitrato de litio. Similarmente, el componente de platino puede prepararse de cualquier manera apropiada, siendo un método muy conveniente el uso de una solución impregnante de un compuesto de platino soluble en agua tal como ácido cloroplatínico. Entonces el portador impregnado es secado a una temperatura de 38°C. a 150°C., y después es sometido a un tratamiento de calcinación a temperaturas elevadas de 425°C. a alrededor de 595°C.  
15  
20  
25

Una característica esencial del presente invento involucra el uso simultáneo de un cuarto componente de catalizador con el platino y, preferentemente, alúmina litiada. Como ya se dijo, este cuarto compo-  
30



nente se elige en el grupo que consiste en arsénico, antimonio, bismuto, y compuestos de éstos. Entre ellos, parece que el arsénico da los mejores resultados en casi todas las situaciones, y posee una afinidad desusada con el platino, de manera que permanece dentro del catalizador mixto por un período de tiempo prolongado mientras se trata el stock de carga parafínico. En cambio, el que menos se prefiere es el bismuto porque parece ser el más propenso a salir del mixto durante el tratamiento.

10 Aunque se puede demostrar que los catalizadores sencillos, soportados, que contienen platino son muy activos para promover la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos, poseen inherentemente propiedades objetables adicionales, que provienen de la actividad y aptitud general que tiene el platino para promover reacciones de otro tipo. El componente de metal alcalino inhibe efectivamente una cantidad sustancial de las reacciones de cracking, neutralizándo por lo menos una porción de la función ácida inherente que posee el platino. Sin embargo, aún queda suficiente actividad de cracking, de tal manera que está excluido el uso de temperaturas más altas para aumentar la conversión. Además, aún está presente la aptitud inherente del platino de promover reacciones indeseables de isomerización. Esta dificultad se complica más por el hecho de que, si bien ahora se podría usar temperaturas más altas para aumentar la conversión sin un aumento substancial de cracking, siempre ocurrirá un aumento acompañante en la tendencia a promover la isomerización. En otras palabras, aunque la adición de litio para inhibir la actividad del cracking, puede permitir el



5 uso de temperatura más alta para aumentar la conversión del hidrocarburo parafínico, el resultado general no alcanza a la aceptabilidad económica debido a la tendencia incrementada a la isomerización, con la cual disminuye la eficiencia de la conversión a la olefina.

10 La función primordial del atenuador catalítico, arsénico, antimonio o bismuto, es doble en realidad, aunque el efecto buscado es el mismo. Es decir, el atenuador catalítico está destinado específicamente a envenenar el componente platino en un grado en que la actividad restante de cracking del platino se suprime en forma virtualmente completa, y la tendencia a promover reacciones de isomerización se elimina substancialmente. La cualidad sui generis de estos atenuadores reside en 15 el hecho de que la actividad deshidrogenadora del componente platino no es afectada. Como después se indicará en un ejemplo específico, la acción "estupefaciente" del atenuador es altamente selectiva en este aspecto. El atenuador no suministra, en realidad, actividad deshidrogenadora, sino más bien un efecto de estupefaciente o veneno dirigido hacia dos reacciones laterales específicas que de otro modo sería capaz de promover el componente platino. Cuando se preparó dos catalizadores, uno con 20 atenuador de arsénico, y el otro con la mitad de la cantidad de platino y sin atenuador, la conversión en el caso del segundo catalizador disminuyó más que el cracking, mientras que el catalizador atenuado inhibió el cracking sin disminuir la conversión. Además, hubo una disminución en el grado en que ocurrió isomerización del hidrocarburo parafínico. 25 30

336765



Otra ventaja del catalizador atenuado reside en la producción disminuida de diolefinas indeseables. El uso del atenuador modifica la proporción en que se efectúan las dos etapas de deshidrogenación, con lo cual la etapa primaria que conduce a la monoolefina no es afectada, pero la etapa secundaria, que tiene por resultado la diolefina, se reduce en intensidad. También ha una supresión de la tendencia de las mono-olefinas a experimentar polimerización, cuyos productos tienden a depositarse dentro y a través del catalizador mixto, enmascarando así los sitios catalíticamente activos para el material que se está tratando. La conversión aumentada resultante, la eficiencia incrementada de conversión a la mono-olefina, y la mayor estabilidad del catalizador mixto, producen efectos generales benéficos en la forma de un aumento en la vida efectiva del catalizador y mayor cantidad total de la olefina deseada producida.

Los ejemplos que siguen se presentan con el objeto de ilustrar el catalizador y el procedimiento del invento y de indicar los beneficios que se derivan de su utilización. No se intenta limitar el alcance del invento respecto de catalizador, condiciones de operación, concentraciones, stock de carga o lo análogo. Los expertos en el arte de operaciones de refinación de petróleo pueden modificar estas variables, dentro de los límites antes indicados, para obtener una ventaja económica óptima en una situación dada.

El stock de carga de bajo peso molecular empleado fué isobutano de calidad comercial; un análisis de este stock indicó un contenido de isobutano de 99,7%,



5 con 0,3% de butano normal presente. Los análisis de la corriente de gas de producto fueron hechos por cromatografía de gas, informándose sobre las concentraciones en moléculas gramo por ciento. Se obtuvo valores de conversión y eficiencia convirtiendo los  $C_3$  y componentes más livianos de la porción de hidrocarburo a sus valores equivalentes  $C_4$ , y ajustando los valores a una base de 100,0%. La conversión de isobutano se calcula como la diferencia entre el isobutano residual y 100, y la eficiencia es el isobutileno neto producido dividido por la conversión.

10 En los ejemplos que siguen, se dispuso el catalizador, en una cantidad de 25 cc., en un tubo de acero inoxidable de 2,2 cm. de diámetro interno, equipado con un precalentador interno en espiral. A menos que se indique de otra manera, las condiciones de operación incluían una temperatura de 575°C., una presión de 0,68 atmósferas manométricas, la velocidad de líquido por hora espacio fué 2,0 ó 4,0, y el hidrógeno se introdujo con la carga en una razón molar de 2:1, respecto de dicha carga. El catalizador no atenuado era un portador de alúmina vendido en el comercio, que había sido impregnado con ácido cloroplatínico y nitrato de litio para dar un catalizador terminado que contenía 0,75% ó 0,375% en peso de platino y 0,33% ó 0,5% en peso de litio. Cuando este catalizador fué envenenado con un atenuador, por ejemplo arsénico, se empleó una solución amoniaca de un óxido.  $As_2O_5$ , en una cantidad que diera la razón atómica deseada entre arsénico y platino. La incorporación del componente arsénico se hizo impregnando el



mixto de alúmina litiada-platino, secando en seguida a alrededor de 100° C. y calcinando en un horno de mufla por dos horas a una temperatura de 500° C.

### EJEMPLO I

5                    En este ejemplo, como en los que siguen inmediatamente, cada período individual de prueba fué de 21 horas de duración, y se hizo análisis durante la primera y la vigésima primera hora. Un primer período  
10 de prueba a 0,68 atmósferas absolutas, 575° C., una razón molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 2:1, y una velocidad de líquido por hora espacio de 2,0, usando un mixto de alúmina no litiada que contenía 0,75% en peso de platino, produjo una conversión de isobutano a  
15 isobutileno de 23,8% durante la primera hora. La eficiencia de conversión a isobutileno fué 57,1%, y se observó un cracking considerable a parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> porque, basándose en la alimentación, se obtuvo 3,5 moléculas gramo % de metano, 3,5 moléculas gramo % de etano y 10,9 moléculas gramo % de propano. Además, se depositó carbono sobre el catalizador en una cantidad de 3,61% en peso.

25                    Se efectuó una segunda prueba, sin cambiar las condiciones de operación, pero usando el catalizador de platino que contenía 0,33% en peso de litio. En este caso la conversión de isobutano a isobutileno fué 29,2% (durante la primera hora), acompañada por una eficiencia de conversión de 75,4%. Las parafinas livianas producidas incluyeron 2,4 moléculas gramo % de metano, 0,9 moléculas gramo % de etano y 6,2 moléculas  
30



5 gramo % de propano basándose en la alimentación. El análisis del catalizador indicó un depósito de carbono de 0,85% en peso. Tiene interés el hecho que, en la vigésima primera hora, la conversión a isobutileno sólo había disminuido a 29,0%, pero la eficiencia de conversión había aumentado a 91,5%. Además, las reacciones de cracking habían disminuido al extremo de que sólo se produjo 0,7% de metano, indicios de etano, y 2,0% de propano.

10 Se realizó una tercera prueba, en que el catalizador contenía 0,31 peso atómico de arsénico por peso atómico de platino, y este último se encontraba presente en una cantidad de 0,75% en peso de alúmina y 0,5% en peso de litio. Esta prueba se efectuó en las  
15 mismas condiciones de operación, con una excepción: el tiempo de residencia de la alimentación de isobutano se abrevió aumentando la velocidad de líquido por hora espacio a 4,0 de los 2,0 usados en los dos períodos de prueba anteriores. Durante la primera hora, la conversión de isobutano fué 30,0%, y esto sólo disminuyó a  
20 29,8% durante la prueba de veintiuna horas. El rendimiento de isobutileno durante la vigésima primera hora fué 29,1%, para una eficiencia de conversión de 97,7%. La adición del arsénico al catalizador de alúmina li-  
25 tiada-platino eliminó virtualmente la isomerización y las reacciones de cracking, porque el rendimiento total de parafinas livianas ( $C_1-C_3$ ), fué 0,7% y sólo se encontró 0,3% en peso de carbono sobre el cata-  
lizador.

30 Los resultados obtenidos durante el tercer



5 periodo de prueba son más sorprendentes todavía en vista del hecho que la velocidad de líquido por hora espacio fué el doble de la empleada durante los dos primeros periodos de prueba. La Tabla I que sigue resume los resultados durante la primera hora de estas tres pruebas:

TABLA I

10	<u>Prueba N°</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Componentes Catalíticos sobre			
	Alúmina	Pt.	Pt.-Li	Pt.-Li-As
	Conversiones, moléculas gramo %			
15	de Isobutano	---	---	30,0
	a Isobutileno	23,8	29,2	29,1
	Eficiencia de Conversión	57,1	75,4	97,7
	Productos de Parafinas Livianas,			
	moléculas gramo %			
20	Metano	3,5	2,4	)
	Etano	3,5	0,9	)0,7
	Propano	10,9	6,2	)
	Carbono sobre Catalizador, %	3,61	0,85	0,33

25 EJEMPLO II

30 Para determinar el efecto que tiene el atenuador sobre el componente platino, se realizó tres pruebas en condiciones de operación de 0,68 atmósferas manométricas, una temperatura de 575° C., una razón



molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 2,0 y una velocidad de líquido por hora espacio de 4,0. Los tres catalizadores empleados estaban soportados sobre alumina. Los resultados respectivos que se obtuvo se presentan en la Tabla II:

TABLA II

	Designación del Catalizador	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10	Platino, % en peso	0,75	0,75	0,375
	Arsénico, Pesos Atómicos por			
	Peso Atómico de			
	Platino	0,31	0	0
	Litio, % en peso	0,50	0,50	0,50
15	Conversiones, moléculas			
	gramo %			
	de Isobutano	29,8	23,2	15,7
	a Isobutileno	29,1	21,6	14,5
20	Eficiencia	97,7	93,2	92,4
	Parafinas Livianas Producidas,			
	moléculas gramo %	0,7	1,6	1,2
	Depósito de Carbono, % en			
25	peso	0,33	0,51	0,08

Los resultados que aparecen en la Tabla II son los obtenidos durante la vigésima primera hora de cada prueba. Comparando los catalizadores (B) y (C), cuando el contenido de platino se redujo a la mitad, se observa que

336765



la actividad general del catalizador disminuye, aunque no parece que la eficiencia sea substancialmente afectada, y que la conversión disminuye más que el cracking. Comparando los catalizadores (A) y (B), se ve que la adición de arsénico produce una disminución muy sustancial en cracking, pero no disminuye la conversión o la eficiencia. Esto lleva a la conclusión que el efecto del arsénico es muy selectivo, y no se limita a retirar platino de la acción catalítica total.

### EJEMPLO III

Se realizó cinco pruebas de veintiuna horas de duración cada una, en condiciones de operación de 0,68 atmósferas manométricas, una temperatura de 575°C., una razón molar entre hidrógeno e hidrocarburo de 2,0, y una velocidad de líquido por hora espacio de 4,0. Se probó cinco composiciones catalíticas diferentes, de las que cada una contenía 0,5% en peso de litio y 0,75% en peso de platino, pero que tenían concentraciones diferentes de arsénico. Los resultados se presentan en la Tabla III:

336765

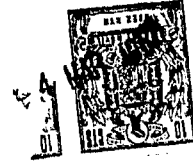


TABLA III

	Designación del Catali- zador	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>
5	Razón Atómica entre Arsénico/Platino	0	0,21	0,31	0,47	1,30
	Conversión, moléculas gra- mo %					
10	de Isobutano	23,2	27,4	29,8	22,6	15,8
	a Isobutileno	21,6	26,4	29,1	21,7	5,3
	Eficiencia	93,2	96,4	97,7	96,0	91,4
	Parafinas Livianas Pro- ducidas	1,6	1,0	0,7	0,9	0,5
20	Depósito de Carbono so- bre Catalizador	0,51	0,24	0,33	0,07	0,05

Los resultados que aparecen en la Tabla III son los obser-  
vados durante la última hora del período de prueba de  
21 horas. Cuando se considere la cantidad de isobutano  
convertido y la eficiencia de la conversión a isobuti-  
leno, se ve que el atenuador debe estar presente en  
una cantidad comprendida en el intervalo de alrededor  
de 0,20 a alrededor de 0,45 peso atómico de arsénico  
por peso atómico de platino. Tanto bajo como sobre  
este intervalo, la actividad y la eficiencia del ca-  
talizador son afectadas adversamente.

336765



#### EJEMPLO IV

5 Se cargó con undecano normal una zona de  
reacción a una temperatura aproximada de 430° C., mante-  
niendo la zona bajo una presión impuesta de hidrógeno de  
0,68 atmósferas manométricas. La escala de carga fué  
tal que la velocidad de líquido por hora espacio fué  
2,0, y el hidrógeno fué reciclado en una cantidad que  
proveía una razón molar de hidrógeno/hidrocarburo de  
4:1. El catalizador se componía de alúmina, 0,5% en  
10 peso de litio, 0,75% en peso de platino y 0,5 átomos  
de arsénico por átomo de platino. La eficiencia de  
conversión a olefinas fué 90,0%, y el resto, 10,0%, fué  
hidrocarburos aromáticos, y no hubo manifestaciones de  
que ocurrieran reacciones de cracking y/o isomerización.  
15 Se cree que estos resultados habrían mejorado si el ar-  
sénico hubiera estado presente en una concentración  
más baja de alrededor de 0,3 a alrededor de 0,45 áto-  
mos por átomo de platino.

#### EJEMPLO V

20 En este ejemplo, el stock de carga fué  
una mezcla de dodecano (61,0%) y tridecano (39,0%).  
El catalizador se componía de alúmina, 0,75% de plati-  
no, 0,5% de litio y 0,3 átomos de arsénico por átomo  
25 de platino. La zona de reacción se mantuvo bajo una  
presión impuesta de hidrógeno de 1,02 atmósferas mano-  
métricas, y la escala de reciclado de hidrógeno se efec-  
tuó en una cantidad que daba una razón molar de hidró-  
geno/hidrocarburo de 8,8. La escala de carga de para-  
30



5 fina fué de 7,4 volúmenes por hora, por volúmen de catalizador dispuesto dentro de la zona de reacción. La temperatura de operación, en la entrada del lecho de catalizador, fué 460° C. Se llegó a estas condiciones después que el catalizador mixto había estado tratando la mezcla de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> por 570 horas, y se mantuvieron a los niveles indicados por las seis horas siguientes. Los análisis del efluente producido en las seis horas mostraron una desaparición de 12,8% de C<sub>12</sub> y una desaparición de 14,4% de C<sub>13</sub>. La selectividad de conversión a mono-olefinas, a las 576 horas, fué 96,3%, siendo el 3,7% restante diolefinas C<sub>12</sub> y C<sub>13</sub>.

#### EJEMPLO VI

15 Como se dijo anteriormente, el procedimiento de deshidrogenación del presente invento es aplicable a la conversión de cicloparafinas a cicloolefinas. Para ilustrar esta realización especial, se considerará la conversión de metilciclopentano a metilciclopenteno. El metilciclopentano se presenta en grado significativo en los destilados más livianos de hidrocarburos, y se le considera valioso como un precursor de benceno. Aunque dicha reacción es deseable en un procedimiento reformador catalítico, usando un catalizador de platino-alúmina-halógeno, la conversión a benceno es una reacción lateral indeseable cuando se quiere que el producto sea metilciclopenteno.

Además de evitar la reacción lateral de benceno, un procedimiento bien logrado para deshidrogenar metilciclopentano tiene que evitar neces-

5 4 MAR 1967

5 riamente cracking, o apertura del anillo, y también isomerización a ciclohexano, e isomerización del metilciclopenteno a ciclohexano. La adición de litio a un catalizador no ácido de alúmina-platino inhibe efectivamente las reacciones de isomerización que conducen a la producción de ciclohexeno y benceno, mientras que la adición del atenuador, y especialmente arsénico, evita el cracking residual y en particular inhibe la apertura del anillo.

10 Se carga con metilciclopentano una zona de reacción que contiene un catalizador mixto de alúmina, 0,75% en peso de platino, 0,5% en peso de litio y una razón atómica entre arsénico y platino de 0,31:1, a una velocidad de líquido por hora espacio de 10,0  
15 aproximadamente. La zona de reacción se mantiene a una presión de 5,1 atmósferas manométricas porreciclado compresivo de hidrógeno en una cantidad que provee una razón molar de hidrógeno/hidrocarburo de 5:1. La temperatura de entrada al lecho de catalizador se mantiene  
20 a un nivel de 510° C. por un período de seis horas aproximadamente, y durante ese tiempo se obtiene una muestra mixta del eflujo de producto líquido. El análisis de la muestra mixta indica una eficiencia de conversión a metilciclopenteno de alrededor de 92,0%, siendo  
25 benceno el 8,0% restante. No hubo manifestación de que el metilciclopentano o el producto de metilciclopenteno sufrieran apertura del anillo y/o cracking.

30 Mediante el uso del procedimiento y el catalizador del presente invento, se puede efectuar la deshidrogenación de hidrocarburos saturados, o para-



fínicos, con un grado substancial de conversión y con alta eficiencia, por un período de tiempo prolongado.

5 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América el día 14 de febrero de 1.966 bajo el nº 527.051 y el día 8 de abril de 1.966, bajo el nº 541.066, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

15

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:

20

25

30

1.- Un procedimiento para preparar un catalizador mixto, que comprende preparar partículas de un material de alúmina portador, de tamaño y forma predeterminados; impregnar dichas partículas con una solución acuosa de un compuesto de un metal alcalino y con una solución acuosa de un compuesto de un componente metálico elegido en el Grupo VIII de la Tabla Periódica, usando cantidades de dichos metales que impartan al primer mixto una concentración de metal alcalino de alrededor de 0,01% a alrededor de 5,0% en peso (como metal), y una concentración de metal del Grupo VIII de alrededor de 0,05% a alrededor de 5% en peso (como metal); impregnar en seguida el mixto que contiene la alúmina, el metal alcalino, y el metal del Grupo VIII con una solución que contiene un compuesto de un metal



5 elegido en el grupo que consiste en arsénico, antimonio y bismuto, en una cantidad que imparta al catalizador terminado una cantidad del último metal mencionado que esté comprendida en el intervalo de 0,20 a 0,45 pesos atómicos por un peso atómico del metal del Grupo VIII, y después secar y calcinar el mixto resultante.

10 2.- Un procedimiento para deshidrogenar un hidrocarburo saturado que comprende someter dicho hidrocarburo a contacto, en condiciones de deshidrogenación, con un catalizador mixto compuesto de alúmina, un metal alcalino, un componente metálico elegido en el Grupo VIII de la Tabla Periódica, y un componente metálico elegido en el grupo que consiste en arsénico, antimonio, bismuto y compuestos de éstos, y recuperar el hidrocarburo deshidrogenado resultante.

15 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en que el metal alcalino consiste en litio.

20 4.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3, en que el catalizador mixto contiene el componente metálico del Grupo VIII en una concentración comprendida en el intervalo de 0,5 a 5% en peso, calculado como metal elemental.

25 5.- Procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en que el catalizador mixto contiene el metal alcalino en una concentración que no excede de 5,0% en peso, calculado como metal elemental.

30 6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en que el catalizador mixto contiene



el metal alcalino en una concentración comprendida en el intervalo de alrededor de 0,01% a 1,5% en peso, calculado como metal elemental.

5                   7.- Procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en que el catalizador mixto contiene platino como el metal del Grupo VIII.

10                   8.- Procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en que el catalizador mixto contiene arsénico en una concentración comprendida en el intervalo de 0,20 a 0,45 pesos atómicos por un peso atómico del componente metálico del Grupo VIII.

15                   9.- Procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en que el hidrocarburo saturado es sometido a contacto con el catalizador mixto a una temperatura comprendida en el intervalo de alrededor de 400° C. a alrededor de 700° C.

20                   10.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en que la temperatura de contacto está comprendida en el intervalo de 525° C. a 625° C.

25                   11.- Procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en que el hidrocarburo saturado es sometido a contacto con el catalizador mixto a una presión comprendida en el intervalo de 0 a 6,8 atmósferas manométricas, y en presencia de 1 a 10 moléculas gramo de hidrógeno por molécula gramo de carga de hidrocarburo saturado.

30                   12.- Procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 2 a 11, en que el hidrocarburo saturado es sometido a contacto con el



catalizador mixto a una velocidad de espacio de 1 a 10 volúmenes de dicho hidrocarburo por hora por un volumen de catalizador.

5

13.- Procedimiento de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en que el hidrocarburo saturado contiene de 3 a 18 átomos de carbono por molécula.

10

14.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en que el hidrocarburo saturado es un hidrocarburo parafínico normal que contiene 10 a 14 átomos de carbono.

15.- Un procedimiento para preparar un catalizador mixto.

15

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

Esta memoria consta de ventiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAR 1961

P.A.

Alberto de Echeburu  
Ros Pedes

336765

fb.