

P - 34.703

Nº 74.411
Application for Patent
Importation Based on
Luxembourg Patent nº 48.425



338052

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de MONSANTO COMPANYY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,
Missouri, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE DESHIDROGENAR HIDROCARBUROS SATURADOS
ACICLICOS"

8-5-67

- 1 -



Esta invención se refiere a la conversión catalítica de hidrocarburos. Particularmente, la presente invención se refiere a un catalizador y a un procedimiento con cuyo empleo los hidrocarburos acíclicos saturados son convertidos, por deshidrogenación, en hidrocarburos monoetilénicamente no saturados.

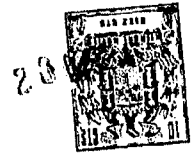
Han sido propuestos muchos catalizadores y procedimientos para llevar a cabo la deshidrogenación de hidrocarburos saturados, para producir hidrocarburos no saturados. Entre los catalizadores sugeridos se encuentran aquellos que contienen metales nobles, tales como el platino y el paladio, y un soporte o vehículo, tales como la alúmina sílice y sus combinaciones. La investigación de estos catalizadores particulares de la técnica anterior, tal y como son empleados en los procedimientos conocidos, ha revelado muchos casos de excesiva coquización o formación de carbono, y una rápida disminución de la actividad del catalizador. Además, y esto es más importante, se ha comprobado que estos catalizadores de la técnica anterior producen reacciones secundarias no deseadas, y particularmente aromatización, isomerización de la cadena principal o "esqueleto" de la molécula, y craqueo, y que producen cantidades no deseadas de hidrocarburos poli-insaturados, tales como dienos y trienos. Cuando el producto de deshidrogenación deseado es un hidrocarburo monoetilénicamente no saturado, se ha comprobado que las reacciones secundarias reducen en tal grado la eficiencia de los procedimientos, que los procedimientos en que tienen lugar, y los catalizadores empleados en ellos, no son económicamente practicables.

Otra desventaja encontrada en muchos catalizado-



res que contienen metales nobles de la técnica anterior, y que es de considerable importancia económica, es la imposibilidad de conseguir una utilización máxima de los componentes de metal noble del catalizador. En muchos casos, gran parte del metal noble presente en el catalizador está dispuesto de tal modo sobre el catalizador, y en el interior del mismo, que nunca es utilizado. Dado el elevado coste de los metales nobles, es muy deseable encontrar la forma en que pueda conseguirse la máxima utilización de los componentes del metal noble en las composiciones de catalizador.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador y un procedimiento para la conversión de hidrocarburos. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador y un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos acíclicos saturados, catalizador y procedimiento que minimizan de un modo significativo las reacciones secundarias no deseables, tales como el craqueo, la isomerización y la aromatización. Es también un objeto de la presente invención proporcionar un catalizador y un procedimiento con los que los hidrocarburos acíclicos saturados pueden ser deshidrogenados con una mínima formación de carbono, y con mantenimiento de una elevada actividad del catalizador. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador y un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos acíclicos saturados, para formar hidrocarburos monoetilénicamente no saturados. Un objeto conexo es proporcionar un catalizador y un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos acíclicos saturados para formar hidrocarburos monoetilénicamente



no saturados, manteniendo al mismo tiempo una mínima conver-
 sión en hidrocarburos polietilénicamente no saturados. Otro
 objeto de la presente invención es proporcionar un catali-
 zador que contiene metales nobles, y un procedimiento para
 5 su utilización en el que se obtiene una utilización máxima
 de los componentes de metal noble de los catalizadores.
 Otro objeto aún de la presente invención es proporcionar un
 catalizador y un procedimiento para la deshidrogenación de
 hidrocarburos parafínicos de cadena recta para formar hidro-
 10 carburos monoetilénicamente no saturados, con una mínima
 conversión en hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos po-
 lietilénicamente no saturados. Otros objetos más se deduci-
 rán de la siguiente Memoria descriptiva de la invención que
 se expone a continuación.

15 La presente invención, que satisface estos y
 otros objetos, consiste en un catalizador y un procedimien-
 to para la deshidrogenación de hidrocarburos acíclicos sa-
 turados, para formar hidrocarburos monoetilénicamente no
 saturados, que comprende poner en contacto dichos hidrocar-
 20 buros acíclicos saturados, en presencia de hidrógeno a una
 temperatura elevada, una presión y un tiempo de contacto
 suficientes para producir dichos hidrocarburos monoetilé-
 nicamente no saturados, con un catalizador que se compone
 de 0'02 a 2'0 por ciento en peso de un metal noble disper-
 25 sado en una alúmina de baja acidez que tiene un área super-
 ficial de al menos 10 metros cuadrados por gramo y un volu-
 men de macroporos de al menos 0'05 cc/g., estando dicho me-
 tal noble altamente disperso en dicho soporte de baja aci-
 dez y distribuido sobre dicho soporte, de un modo tal que
 30 se produce una concentración local tal de metal noble, que
 al menos el 50 por ciento en peso del metal noble total
 presente en una partícula de catalizador está presente en



una concentración local de no más del doble de la concentración total de metal noble en dicha partícula de catalizador. El catalizador y el procedimiento de la presente invención dan como resultado, tanto una mejor conversión de los hidrocarburos acíclicos saturados en hidrocarburos monoetilénicamente no saturados, como un buen rendimiento en hidrocarburos monoetilénicamente no saturados. Además las reacciones secundarias no deseables, tales como el craqueo, la isomerización de la cadena principal y la aromatización, así como la formación de hidrocarburos policíclicamente no saturados y de carbono, son reducidas sustancialmente por el procedimiento de la presente invención. Por medio del catalizador y el procedimiento de la presente invención se consiguen también periodos más largos de alta actividad de deshidrogenación.

La expresión "metal noble", tal como se utiliza en la presente Memoria, significa un metal seleccionado del grupo que consta de platino, paladio, iridio, rutenio osmio y rodio. Aunque todos estos metales incluidos en el significado de la expresión "metal noble", como se ha definido anteriormente, son útiles para preparar las composiciones de catalizador de la presente invención, los metales nobles preferidos para poner en práctica la presente invención son el platino y el paladio. En la forma particularmente preferida de poner en práctica la presente invención, el metal noble que más frecuentemente es utilizado en las composiciones de catalizador es el platino.

La cantidad de metal noble presente en los catalizadores de la presente invención puede variar desde una cantidad tan pequeña como 0'02 por ciento en peso de la



composición total, hasta cantidad tan elevada como el 2'0 por ciento en peso de la composición total. En general, se evitan las cantidades de metales nobles de la presente invención que sobrepasan los límites anteriores, a causa del
5 coste relativamente elevado de estos metales. En general, las concentraciones de metales nobles inferiores a las definidas anteriormente no son de utilización práctica, a causa de las bajas conversiones. Usualmente, la composición de metal noble en la composición de catalizador de la presente invención está en el intervalo de 0'02 a 1'0 por cien
10 to en peso del catalizador total. En la práctica preferida de la presente invención, utilizando los metales nobles preferidos, el metal noble está presente en la composición de catalizador en la proporción de 0'1 a 1'0 por ciento en peso de la composición.
15

Para preparar la composición de catalizador de la presente invención, el metal noble es dispersado sobre un material de soporte de baja acidez. La acidez del soporte utilizable en la presente invención es de considerable
20 importancia, como se explica más adelante. Se ha comprobado que aunque los soportes de la presente invención son usualmente de baja acidez, como se demuestra por muchas de las técnicas ordinarias conocidas para determinar el equivalente de ácido de estos materiales de soporte, no
25 todos los soportes que tienen esta baja acidez han demostrado ser satisfactorios en la presente invención. Así pues, al definir las características de baja acidez de los soportes de la presente invención, se ha comprobado que es necesario utilizar métodos distintos a los más comúnmente
30 conocidos para determinar la acidez. Para conseguir este

338052



fin, se ha comprobado que el empleo de una reacción modelo proporciona un método satisfactorio de medir la acidez. El empleo de reacciones modelo para definir las limitaciones de un material catalítico es una técnica muy aceptada, y se discute en el Journal of the American Chemical Society, vol. 82, págs. 2471 y 2483 (1960). La acidez de los sopor-
tes de la presente invención se define en la presente Memoria en términos de un "factor de acidez". Este factor de acidez se determina colocando el vehículo o soporte en una pequeña cámara de reacción, en contacto con una mezcla de hidrocarburos de 92 por ciento en peso de n-dodecano y 8 por ciento en peso de n-alfa-dodeceno, e hidrógeno, en una relación molar de una parte de mezcla de hidrocarburos a dos partes de hidrógeno. Las condiciones en el dispositivo de reacción se mantienen a una temperatura de 435 a 440°C, una presión de la presión atmosférica ± 0.14 kg/cm², y una velocidad espacial de la mezcla de hidrocarburos de 4'65 LHSV (velocidad espacial horaria líquida). El producto de esta reacción modelo se hace pasar después a través de un cromatógrafo de gases, en el que la columna cromatográfica está rellena de un substrato adecuado para separar la mezcla de productos según el punto de ebullición y la polaridad, por ejemplo Chromosorb W, que es una tierra de infusorios calcinada con fundente, tratada con Carbowax 20 M más cantidades muy pequeñas de nitrato de plata, y que proporciona un substrato adecuado y preferido. La concentración porcentual de los materiales del producto que son eluidos del cromatógrafo de gases antes que el n-dodecano, representa el factor de acidez utilizado en la presente invención. Los materiales eluidos del cromatógrafo

338052



de gases antes que el n-dodecano, son componentes que hier-
ven a temperaturas inferiores al n-dodecano, y que no tie-
nen una polaridad tal como para ser retenidos por el adsor-
bente con preferencia al n-dodecano. Según la presente in-
5 vención, si la concentración en el producto de estos com-
ponentes eluidos antes que el n-dodecano es el 10 por cien-
to, el factor de acidez del soporte se expresaría como
10. En la práctica de la presente invención, los vehículos
o soportes para el catalizador son de baja acidez, no sien-
10 do generalmente mayor de 2'0 el factor de acidez. Preferi-
blemente, los soportes de alúmina de baja acidez de la pre-
sente invención tiene un factor de acidez de no más de 1'0.
Se considera que la medida del factor de acidez empleado
en la Memoria es crítica, ya que los soportes que tienen
15 factores de acidez que sobrepasan los límites anteriores
no encuentran utilidad práctica en los catalizadores de
la presente invención sin algún tratamiento preparatorio
adicional, aplicado o bien al soporte o al catalizador
acabado. Este tratamiento puede consistir en la incorpo-
20 ración de más de 0'01% en peso de un metal alcalino o al-
calinotérreo en el soporte, o bien otro de estos métodos.
Cuando estos soportes son incorporados a composiciones de
catalizador producen excesivas reacciones secundarias, par-
ticularmente isomerización de la cadena principal o esque-
25 leto carbonado, craqueo y aromatización, así como la for-
mación de carbono y de hidrocarburos polietilénicamente no
saturados.

Aunque en la exposición anterior se ha sugerido
la medida del factor de acidez del soporte de alúmina no
30 impregnado, está dentro del objeto de la presente invención,



naturalmente, el que el factor de acidez puede medirse en el catalizador acabado que contiene metal noble. La determinación del factor de acidez del catalizador acabado se realiza utilizando la reacción modelo anteriormente descrita. El factor de acidez del catalizador acabado es usualmente inferior a 4'0, y preferiblemente inferior a 2'5.

Además de las limitaciones de acidez de los soportes de alúmina de la presente invención, estos materiales han de satisfacer ciertos otros criterios. Los soportes utilizables en la presente invención tienen generalmente un área superficial de al menos 10 metros cuadrados por gramo. Preferiblemente, estos soportes tienen áreas superficiales de al menos 30 metros cuadrados por gramo. Generalmente, los soportes de la presente invención tienen un volumen macroporos de al menos 0'05 cc./gramo. Preferiblemente, no obstante, el volumen de macroporos de los soportes más útiles de la presente invención es de al menos 0'07 cc./g. El volumen de macroporos, tal como se utiliza en la presente invención, se refiere al volumen total de poros en el interior de la alúmina que tienen un radio de poro de más de 350 angstroms, por peso unitario de alúmina. El volumen de macroporos se expresa en la presente Memoria en términos de centímetros cúbicos, por gramo de alúmina, de poros que tienen un radio mayor de 350 angstroms. El uso de soportes que cumplen estas especificaciones o límites en cuanto al volumen de macroporos y al área superficial contribuye significativamente a conseguir la máxima utilización del metal noble de la composición de catalizador. Esta utilización máxima del metal noble reduce en muchos casos, en grado muy significativo, la canti-

338052



dad total necesaria de metal noble en la composición de catalizador. El volumen de macroporos es determinado por medio de un porosímetro de mercurio Aminco-Winslow, modelo 5-7107 (American Instrument Co.), o por medio de un aparato de penetración de mercurio equivalente, y representa el volumen interior penetrado entre 0 y 175 kg/cm² manométricos. En Industrial and Engineering Chemistry, 17, 787 (1945) se encuentra una exposición sobre la determinación del volumen de macroporos.

10 El soporte para la composición de catalizador de la presente invención comprende una alúmina. Se prefiere que la alúmina sea de un tipo estabilizado térmicamente. Estabilidad térmica quiere decir que la alúmina ha de resistir temperaturas en el intervalo de 400 a 500°C, durante 1 a 12 horas y en presencia de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno, sin que de esto resulte ninguna reducción significativa en el área superficial. Si en la preparación de los catalizadores de la presente invención se utilizan alúminas que no han sido previamente estabilizadas térmicamente, la calcinación final del catalizador, que se explica más adelante, produce la sinterización del catalizador y la oclusión de cantidades significativas de metal noble que impide su contacto activo con los reaccionantes del procedimiento de la presente invención, lo que da como resultado una inferior actividad del catalizador.

25 El método por el que son preparados los catalizadores de la presente invención, implica generalmente sumergir el soporte de alúmina del catalizador en una disolución que comprende una sal del metal noble disuelta en un disolvente adecuado. En la preparación del catalizador ha de te-

338052



nerse cuidado en asegurar una dispersión y distribución
uniformes del metal noble sobre el soporte del catalizador
y en mantener las características de baja acidez del soporte.
Prácticamente, cualquiera de las sales de metales nobles
5 puede ser disuelta en un disolvente adecuado, y utilizarse
para la impregnación del soporte del catalizador.
No obstante, generalmente se prefiere utilizar una sal de
metal noble que, o bien se descompone térmicamente, o bien
puede ser reducida, para producir un soporte de cataliza-
10 dor impregnado con metal noble, sustancialmente desprovisto
de iones ácidos. Las sales de metales nobles que contienen
halógenos, por ejemplo, tales como el ácido cloroplatí-
nico, son menos preferidas, aunque son útiles si el catali-
zador es tratado de forma que se elimine la acidez residual
15 y/o se asegure una elevada dispersión. La acidez residual
puede eliminarse por medio de técnicas conocidas tales como
el tratamiento con vapor de agua, el lavado con disolu-
ciones alcalinas, y similares. Con sales de metales nobles
tales como las sales de metales nobles que contienen halo-
20 genuros, el metal noble se concentra frecuentemente, de
modo no deseable, en la superficie exterior del soporte,
impidiendo así la dispersión uniforme a través de ambas
superficies, interior y exterior, del soporte. El empleo
de absorbatos competitivos, como sugiere R. W. Maatman
25 en Industrial and Engineering Chemistry, vol. 51, p. 913
(1959), proporciona un método con el que puede obtenerse
una dispersión más deseada del metal noble, a partir de
las sales de metales nobles que contienen halogenuros.
Asimismo, si se emplean periodos más largos de inmersión
30 de la alúmina en la disolución impregnadora, se mejora la



dispersión del metal noble sobre la alúmina con las sales de metales nobles que contienen halogenuros. A causa de este tratamiento adicional o tiempo adicional de inmersión necesarios, las sales de metales nobles que contienen halogenuros son algo menos preferidas en la preparación de los catalizadores de la presente invención. Las sales de metales nobles preferidas son, por ejemplo, el diaminodinitrito de platino, diaminodinitrito de paladio, tetraminohidróxido platinoso, dihidroxidiamina platinosa, dihidroxidiamina de paladio, y similares. Por reducción de estos compuestos se obtiene el metal sobre el catalizador, sin presencia de iones ácidos residuales. Los compuestos tales como los citados pueden ser disueltos en cualquier disolvente adecuado, preferiblemente que no de acidez al catalizador. Un disolvente particularmente útil para estas sales de metales nobles es una disolución acuosa de hidróxido de amonio.

El catalizador que contiene metal noble de la presente invención, es un catalizador en que el metal noble está alta y uniformemente dispersado sobre el soporte de alúmina de baja acidez. Se ha comprobado que la elevada dispersión del metal noble sobre el soporte de alúmina es relativamente crítica para la presente invención. Una elevada dispersión del metal noble sobre el soporte del catalizador contribuye a conseguir la máxima utilización del metal noble en la composición de catalizador, así como a aumentar la actividad del catalizador. Además, la actividad del catalizador se mantiene alta por la elevada dispersión de los componentes de metal noble, ya que la aglomeración del metal noble, que es una causa de disminución de la actividad, se reduce con ello sustancialmente.



En el catalizador acabado de la presente invención es también de importancia sustancial la distribución del metal noble en el interior de las partículas de catalizador. El metal noble ha de estar uniformemente distribuido en toda la masa de la alúmina. Para los fines de la presente invención, la distribución uniforme se define en términos de la concentración local de metal noble sobre el soporte de alúmina. Para satisfacer las normas de la presente invención, el catalizador acabado ha de tener al menos el 50 por ciento en peso del metal noble total presente en una partícula de catalizador, presente en una concentración local de metal noble que no es mayor de al menos el doble de la concentración total de metal noble en la partícula. Por ejemplo, si el contenido total de metal noble de una partícula de catalizador es de 0'1 por ciento en peso de la partícula, entonces al menos el 0'05 por ciento en peso del metal noble de esta partícula está distribuido de tal modo que en cualquier zona o punto dado de la partícula de catalizador, la concentración de metal noble en dicha zona o punto no es mayor de 0'2 por ciento en peso de dicha zona o punto. La concentración local de metal noble para cualquier zona dada de una partícula de catalizador puede ser determinada por microanálisis por sondeo electrónico, como se explica en

(1) "The Microscan X-Ray Analyzer Mark II", Cambridge Instrument Co., Ltd, Londres y Cambridge, Inglaterra (1961).

(2) "Proceedings of the X-Ray Colloquium Spectroscopicum Internationale", por V.E. Cosslett, Spartan Books, Washington D.C., págs. 357-381 (1963).

338052



(3) D. A. Melford y P. Duncomb, *Metallurgica*, 16, Nº 367, págs. 205-212 (mayo 1960).

La distribución uniforme del metal noble en el interior del soporte de alúmina contribuye sustancialmente a conseguir una mayor actividad del catalizador, así como una mayor duración del catalizador.

Hay métodos para conseguir la elevada y uniforme dispersión y distribución del metal noble en el catalizador acabado que son muy conocidos por la técnica. En muchos casos, estos métodos de la técnica anterior pueden producir la elevada y uniforme dispersión y la uniforme distribución del metal noble en el catalizador de la presente invención, como se define en la Memoria. Un método particularmente útil para preparar este catalizador es el que se expone en esta Memoria.

La preparación física de los catalizadores de la presente invención comprende, en la mayoría de los casos, poner en contacto el soporte del catalizador con una disolución de la sal del metal noble. La cantidad de sal del metal disuelta en el disolvente es, usualmente, la cantidad suficiente para colocar la cantidad deseada del metal sobre el soporte de alúmina. La determinación de esta cantidad de sal metálica puede hacerse fácilmente por los expertos en la técnica. En muchos casos, puede ser deseable agitar suavemente la disolución impregnadora, para ayudar al contacto entre la disolución impregnadora y el soporte de alúmina. Una vez que la alúmina ha sido puesta en contacto con la disolución impregnadora de disolvente y sal de metal noble hasta que ha sido absorbida la disolución, el soporte impregnado es secado después en aire o una atmósfera



similar, a una temperatura de 100 a 300°C. Después de este periodo de secado, el catalizador es usualmente calcinado en aire u otro gas que contiene oxígeno, a 300 a 600°C. Generalmente, la calcinación se completa en un periodo de 1 a 12 horas. Generalmente, el catalizador calcinado se somete a continuación a una reducción en presencia de hidrógeno u otro gas reductor, para obtener el metal noble en forma reducida. Las temperaturas de reducción que se utilizan más frecuentemente son de 300 a 450°C. Está comprendido en el objeto de la presente invención el que la reducción tiene lugar en la cámara de reacción bajo condiciones de reacción, ya que las condiciones del procedimiento de deshidrogenación de la presente invención son favorables a la reducción.

Para explicar aún más y para demostrar la presente invención, se presentan los ejemplos siguientes. Estos ejemplos no han de ser considerados en modo alguno como limitativos de la presente invención.

Ejemplo I

Se preparó un catalizador sumergiendo tabletas cilíndricas de 3'2 mm. de un soporte de alúmina que tenia un área superficial de 74 metros cuadrados por gramo, un volumen de macroporos de 0'12 cc./g. y un factor de acidez de 0'1, en una disolución de sal de diaminodinitrito de platino. La disolución de diaminodinitrito de platino fué preparada calentando una cantidad suficiente de esta sal para obtener una concentración de platino de 0'0030 gramos de platino por ml. de catalizador (volumen aparente) en

338052



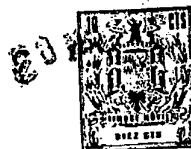
agua destilada, y añadiendo 10 ml. de hidróxido de amonio
concentrado por gramo de sal de platino presente, y, des-
pués de disolver la sal, ajustado el volumen de la disolu-
ción por adición de agua hasta una cantidad suficiente para
5 saturar totalmente la alúmina. Después de su inmersión, la
alúmina impregnada fué secada en aire a 120°C durante 12
horas. La alúmina impregnada fué después calcinada en aire
a 500°C durante 12 horas más, y reducida en hidrógeno puro
a 450°C. El catalizador así preparado contenía aproximada-
10 mente 0'3 por ciento en peso de platino. La concentración
local media de platino era de 0'3 por ciento. El factor de
acidez del soporte de alúmina fué determinado poniendo en
contacto la alúmina con una mezcla de hidrocarburos que
constaba de 92 por ciento en peso de n-dodecano y 8 por
15 ciento en peso de alfa-n-dodecano, en presencia de hidró-
geno, en una relación molar de hidrógeno a mezcla de hidro-
carburos de 2:1, a una temperatura de 435°C a 440°C, a pre-
sión sustancialmente atmosférica ($\pm 0'14 \text{ kg/cm}^2$), y a una
velocidad espacial horaria líquida de los hidrocarburos de
20 4'65. Los productos obtenidos fueron condensados a 20°C,
recogidos y analizados por cromatografía de gases como si-
gue: Se utilizó una columna cromatográfica de un diámetro
de 6'35 mm. y de una longitud de 3'6 metros, rellena con
18 por ciento de un polietileno glicol céreo conocido co-
25 mercialmente como Carbowax 20 M, más 1 por ciento de nitra-
to de plata, sobre un soporte de tierra de infusorios cal-
cinada con fundente, de un tamaño de grano de 250 a 595 mi-
cras, conocido comercialmente como Chromosorb W, con helio
como gas portador, y con una programación de temperaturas
30 de la columna cromotográfica de 110 a 230°C. Los componen-



tes que tenían un tiempo de retención inferior al del n-dodecano representaron el 0'1 por ciento del producto, y por ellos se dice que la alúmina tiene un factor de acidez de 0'1.

5 Para demostrar la utilidad de este catalizador, se introdujeron aproximadamente 29 gramos del catalizador en una cámara de reacción de aproximadamente 102 centímetros de longitud y 7'9 mm. de diámetro. Una mezcla de parafinas normales de C₁₁ a C₁₄, compuesta de 99'2 por ciento
10 de n-parafinas y 0'8 por ciento de hidrocarburos aromáticos, se introdujo después en la cámara de reacción, concurrentemente con hidrógeno, a una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 2:1. La temperatura en el interior de la cámara de reacción fué mantenida en el intervalo de
15 desde aproximadamente 420°C a 435°C, estableciéndose la temperatura inferior al comienzo del experimento, y la temperatura superior al final del mismo. En el interior de la cámara de reacción se mantuvo una presión de aproximadamente
20 0'31 kg/cm² manométricos. El tiempo de contacto del material de alimentación parafínico con el catalizador fué de aproximadamente 2 segundos, y la velocidad espacial superficial, de aproximadamente 0'14 metros por segundo. Después de aproximadamente 132 horas, la reacción fué terminada, y el producto total recogido y analizado. Este producto representaba una recuperación de líquido de 99'2 por ciento
25 en peso. Al analizar este producto líquido, se comprobó que representaba una conversión en mono-olefinas de aproximadamente 13'2 por ciento, y una producción media de 0'096 gramos de mono-olefina por gramo de catalizador por
30 hora

338052



El análisis de este producto líquido era como sigue:

	Tanto por ciento
Hidrocarburos parafínicos	82'0
Hidrocarburos mono-olefínicos	13'2
5 Hidrocarburos diolefínicos	1'6
Hidrocarburos triolefínicos e hidrocar-	
buros aromáticos	3'2

Ejemplo II

10 Para demostrar la influencia crítica del diluyen
te particular utilizado en el procedimiento de la presente
invención, se llevó a cabo un experimento de larga duración
variándose el diluyente utilizado a lo largo del experimen-
to. Los diluyentes sometidos a ensayo fueron hidrógeno, ni-
trógeno y agua en forma de vapor. En este experimento los
15 catalizadores eran los mismos que los descritos en el Ejem-
plo I, con una temperatura inicial de reacción de 420°C,
una presión de reacción de sustancialmente la presión at-
mosférica, y un tiempo de residencia de un segundo, y con
una relación molar de diluyente a hidrocarburo de 2:1. La
20 cámara de reacción utilizada en este experimento era de una
longitud de 30'5 cm. y un diámetro de 2'5 cm. En la tabla
siguiente se dan los resultados con diluyentes particula-
res, y la "edad" del catalizador en horas en el momento en
que se utilizó el diluyente.

338052



EFFECTOS DE LA DILUCION

	<u>Diluyente</u>	<u>Edad del catalizador (hr)</u>	<u>% de conversion en monoolefinas</u>
	H ₂	52-60	7,3
	N ₂	60-64	1,2
5	H ₂	64-72	7,1
	H ₂ O	72-82	1,5
	H ₂	82-102	6,6

Es de observar particularmente la disminución en el tanto por ciento de conversión de mono-olefinas cuando se utilizan diluyentes distintos al hidrógeno.

Para demostrar el efecto de la falta completa de diluyente en el procedimiento de la presente invención, el ensayo anterior fué continuado durante varias horas, con la excepción de que el tiempo de residencia fué de 1'9 segundos, y la dilución con hidrógeno fué interrumpida durante un corto periodo de tiempo. Los resultados de la continuación de este ensayo se dan en la tabla siguiente:

	<u>Diluyente</u>	<u>"Edad" del catalizador (horas)</u>	<u>Conversión en monoolefinas, tanto por ciento</u>
	Hidrógeno	186-194	7'5
20	Ninguno	194-202	1'5
	Hidrógeno	202-212	7'1

La influencia crítica de la presencia de hidrógeno como diluyente en el procedimiento presente queda claramente ilustrada por medio del experimento anterior. Se observará, además, que una vez que el hidrógeno fué intro-



ducido de nuevo en el dispositivo de reacción en las horas 202-212 de edad del catalizador, el grado de conversión de 7'5 por ciento anterior a la retirada de hidrógeno fué casi completamente restablecido, lo que indica que el hidrógeno es evidentemente más que un simple diluyente en el presente procedimiento.

Ejemplo III

Se preparó un segundo catalizador de la misma manera que la explicada en el Ejemplo I, con la excepción de que la alúmina fué impregnada con una disolución acuosa de ácido cloroplatínico. El secado, la calcinación y la reducción se llevaron a cabo como se ha explicado en el Ejemplo I. La actividad de deshidrogenación de este catalizador fué comparada con la del catalizador preparado en el Ejemplo I introduciendo 145 ml. de cada uno de los catalizadores en un dispositivo tubular de reacción de un diámetro de 35 mm. y una longitud de 50'8 cm. Se introdujo un material de alimentación que constaba de n-dodecano purificado, y se puso en contacto, concurrentemente con hidrógeno, con cada uno de los catalizadores, a una relación molar de hidrógeno a n-dodecano de 2:1. La temperatura de contacto se mantuvo a 440°C, y la presión a presión atmosférica sustancialmente. El producto procedente de cada una de las operaciones fué recogido continuamente, y analizado periódicamente durante los experimentos. En la tabla siguiente se muestra la conversión en mono-olefinas con cada uno de los catalizadores, a varias edades de catalizador

338052



	<u>Catalizador</u>	<u>Edad(horas)</u>	<u>Conversión (%)</u>
	Catalizador del Ejemplo I, pre-	8	12'5
	parado a partir de diaminodini-	12	12'1
	trito de platino	16	11'8
5		24	11'3
	Catalizador del Ejemplo II,	8	10'4
	preparado a partir de ácido	12	9'7
	cloroplatínico	16	9'3

De la tabla anterior se deduce que el cataliza-
dor preparado a partir de diaminodinitrito de platino es
algo superior al preparado a partir de ácido cloroplatíni-
co. La actividad inicial de deshidrogenación del cataliza-
dor preparado según la práctica preferida de la presente
invención es significativamente mayor que la del cataliza-
dor preparado a partir de ácido cloroplatínico, y la acti-
vidad se mantuvo superior a lo largo de todo el experimen-
to.

Ejemplo IV

Se prepararon varios catalizadores sobre varios
soportes de alúmina, con el fin de mostrar el efecto del
factor de acidez, el volumen de macroporos y el área super-
ficial del soporte en la conversión de hidrocarburos aci-
clicos saturados en hidrocarburos acíclicos monoetilénica-
mente no saturados. En todos los casos, el catalizador fue
preparado de la forma explicada en el Ejemplo I. Todos los
catalizadores fueron preparados para que contuvieran 0'003
gramos de platino por ml. de catalizador. Para demostrar



la eficacia de estos catalizadores, se colocaron 145 ml. de cada uno de los catalizadores en un dispositivo cilíndrico de reacción de 50'8 cm. de longitud y 35 mm. de diámetro. Una mezcla de n-dodecano e hidrógeno, en una relación molar de n-dodecano a hidrógeno de 0'5, fué puesta en contacto con el catalizador a una temperatura de aproximadamente 440°C, y a presión sustancialmente atmosférica. El tiempo de contacto fué de 0'3 segundos. El soporte, su factor de acidez, su volumen de macroporos, su área superficial, y los resultados en cuanto a conversión y rendimiento del catalizador que contiene platino preparado a partir de cada soporte, se exponen en la tabla siguiente:

	<u>Alúmina</u>	<u>Factor de acidez</u>	<u>Volumen de macroporos (cc/g)</u>	<u>Area superficial m²/g.</u>	<u>Conversion Total (%)</u>	<u>Produccion de monocole finas (tanto por ciento)</u>
15	A	0,2	0,227	202	17,7	74,0
	B	0,1	0,108	83	16,3	75,4
	C	0,1	0,119	72	16,9	74,5
	D	0,5	0,054	160	15,1	71,0
20	E	0,7	0,027	268	14,7	70,1
	F	0,3	0,014	175	13,5	65,2
	G	2,9	0,107	292	12,5	60,8
	H	6,9	0,160	438	18,5	31,9

La observación de los resultados obtenidos con los catalizadores preparados a partir de las alúminas G y H demuestra la influencia crítica del factor de acidez en el catalizador de la presente invención. Con la alúmina G, tanto la conversión como el rendimiento son inferiores a los de los catalizadores que cumplen los requerimientos de acidez de los catalizadores de la presente invención, mien



5 tras que con la alúmina H se reducen mucho los rendimien-
 tos. Los resultados de los catalizadores en los que se em-
 plean las alúminas D, E y F ilustran el efecto del volumen
 de macroporos, ya que tanto la conversión como los rendi-
 mientos son significativamente inferiores cuando el volumen
 de macroporos del soporte es inferior a los límites defini-
 dos en la presente invención. Los catalizadores preparados
 a partir de las alúminas A, B y C producen conversicnes y
 rendimientos en mono-olefinas significativamente mejores
 10 que los preparados a partir de cualquiera de las demás alú-
 minas.

Ejemplo V

Tres catalizadores, cada uno de los cuales conte-
 nia 0'3 por ciento de platino sobre soporte de alúmina, pe-
 15 ro teniendo cada uno diferentes concentraciones locales de
 platino, fueron sometidos a ensayo para determinar la efi-
 ciciencia de deshidrogenación, de la misma forma y con el
 mismo material de alimentación que en el Ejemplo IV. En la
 siguiente tabla se expone la concentración local media de
 20 platino y el tanto por ciento de conversión en mono-olefi-
 nas para cada uno de los tres catalizadores.

	<u>Catalizador</u>	<u>Concent. local de platino</u>	<u>Tanto por ciento de conversión</u>
	A	0'3	12'7
	B	0'4	11'4
25	C	0'9	8'0

Como la cantidad de platino en el catalizador es del 0'3

338052



por ciento en peso, la concentración local de platino no puede exceder de 0'6 por ciento, según la definición de distribución uniforme aplicada a la presente invención. Los catalizadores A y B están dentro del alcance de la presente invención, mientras que el catalizador C cae fuera del alcance de la presente invención. La comparación de los resultados obtenidos con el catalizador C con los obtenidos con los catalizadores A y B demuestra la influencia crítica de la distribución del metal noble sobre el soporte de alúmina en los catalizadores de la presente invención.

El procedimiento de deshidrogenación de la presente invención se pone en práctica generalmente a elevadas temperaturas. En la mayoría de los casos, la temperatura está en el intervalo de desde aproximadamente 400 a 500°C. A temperaturas inferiores a este intervalo, las conversiones son tan bajas que la reacción se hace impracticable, mientras que a temperaturas superiores a este intervalo tienen lugar excesivas reacciones secundarias. Las temperaturas preferidas para poner en práctica el procedimiento de deshidrogenación de la presente invención están en el intervalo de desde aproximadamente 420°C a 480°C.

La presión a la que el procedimiento de la presente invención puede ser puesto en práctica es algo crítica para la presente invención. Pueden emplearse presiones desde una presión inferior a la atmosférica hasta 7 kg/cm² manométricos, y superiores. No obstante, en la mayoría de los casos se utilizan presiones sustancialmente atmosféricas, es decir, de 0 a 0'7 kg/cm² manométricos. Las presiones elevadas son menos preferidas que las presio



nes inferiores, ya que a presiones superiores las conversiones del catalizador son significativamente reducidas.

El tiempo de contacto del hidrocarburo acíclico saturado con el catalizador de la presente invención es muy pocas veces superior a 5'0 segundos o inferior a 0'05 segundos. Con tiempos de contacto inferiores a este intervalo, la reacción es incompleta y las conversiones son bajas. Con tiempos de contacto superiores a este intervalo, hay una excesiva formación de compuestos aromáticos, poli-olefínicos y productos craqueados. En la práctica de la presente invención se utiliza preferiblemente un tiempo de contacto de 0'1 a 2'0 segundos.

Una de las importantes limitaciones de procedimiento de la presente invención se encuentra en el empleo de un diluyente con el material de alimentación hidrocarbonado que ha de ser deshidrogenado. El diluyente más comúnmente empleado es el hidrógeno. El hidrógeno está presente usualmente en una relación molar con respecto al material de alimentación de hidrocarburos acíclicos saturados de desde aproximadamente 0'5:1 hasta 5:1. No obstante, para poner en práctica la presente invención se prefiere utilizar una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 1:1 a 3:1

El catalizador y el procedimiento de la presente invención tiene su utilización en la deshidrogenación de hidrocarburos acíclicos, es decir, hidrocarburos parafínicos de cadena recta y de cadena ramificada. No obstante, una aplicación efectiva de la presente invención se encuentra en la deshidrogenación de hidrocarburos de cadena recta. Se ha comprobado que, de un modo por completo inespera-



do, los productos de la deshidrogenación de los hidrocarburos de cadena recta proporcionan un alcoholado para la preparación de composiciones detergentes de sulfonatos alcohil aromáticos que son sustancialmente biodegradables.

5 Aunque el procedimiento de deshidrogenación de la presente invención lleva a cabo la deshidrogenación de hidrocarburos acíclicos de practicamente cualquier peso molecular, su mayor efectividad está en la deshidrogenación de hidrocarburos que tienen de 6 a 30 átomos de carbono. En su utiliza-
10 ción preferida, la presente invención produce la deshidrogenación de hidrocarburos acíclicos de 8 a 20 átomos de carbono por molécula.

Los hidrocarburos acíclicos saturados adecuados para su empleo según la presente invención pueden ser obtenidos a partir de fracciones de petróleo, tales como el
15 queroseno o una nafta parafínica que hierve en el intervalo de 125°C a 250°C, por medio de un tratamiento de separación selectiva, tal como la sorción sobre un tamiz molecular o la aducción con urea. Sin embargo, no es importante
20 la fuente del material de partida de hidrocarburos acíclicos saturados, y pueden ser empleados adecuadamente hidrocarburos acíclicos saturados procedentes de cualquier origen.

Los productos del procedimiento de deshidrogenación de la presente invención son hidrocarburos monoetilénicamente no saturados. La deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos que son sustancialmente de cadena recta
25 proporciona un producto particularmente útil en la preparación de detergentes biológicamente degradables. En cualquier caso, los productos del presente procedimiento son
30



5 únicos porque son de pureza sustancialmente mayor que los
preparados por medio de los métodos y catalizadores de la
técnica anterior. El contenido en compuestos aromáticos y
poliolefínicos es sustancialmente inferior, y se forman me-
nos isómeros de la cadena principal o esqueleto carbonado
por las reacciones de deshidrogenación.

10 Cuando los hidrocarburos monoetilénicamente no
saturados preparados según esta invención se utilizan para
la alcoholación de hidrocarburos aromáticos tales como el
benceno, puede emplearse cualquier procedimiento normal de
alcoholación, y se puede, por ejemplo mezclar simplemente
el hidrocarburo no saturado con un reaccionante aromático,
utilizando preferiblemente un exceso del reaccionante aro-
mático, en presencia de un catalizador adecuado, tales co-
15 mo el ácido fluorhídrico, cloruro de aluminio, ácido fosfó-
rico o trifluoruro de boro, a una temperatura de reacción
adecuada, que depende del catalizador particular empleado,
y recuperar después el material alcoholarílico deseado a
partir de la mezcla de reacción. Por medio de este proce-
20 dimiento, empleando hidrocarburos monoetilénicamente no
saturados que tienen de 8 a 17 átomos de carbono y benceno
como reaccionante, pueden prepararse alcohol bencenos, que
después pueden ser sulfonados utilizando ácido sulfúrico,
ácido sulfúrico fumante, ó SO_3 , y neutralizados, por ejem-
25 plo con hidróxido de sodio o carbonato de sodio, para pro-
ducir excelentes materiales activos detergentes sintéticos.

30 Las velocidades espaciales superficiales de los
reaccionantes dentro de los dispositivos de reacción de
deshidrogenación utilizados para llevar a cabo la presente
invención, se encuentran generalmente en el intervalo de

338052



alúmina de baja acidez que tiene un índice o factor de acidez de no más de 2'0, teniendo dicha alúmina una superficie específica de al menos 10 m^2 por gramo y un volumen de macroporos de al menos $0'05 \text{ cm}^3/\text{gramo}$, estando dicho metal noble fuertemente dispersado sobre dicho soporte de baja acidez, y distribuido sobre dicho soporte en proporción suficiente para dar una concentración local tal de metal noble, que al menos el 50% en peso del total de metal noble presente en una partícula de catalizador está presente en una concentración local que no sobrepasa el doble de la concentración total de metal noble en la partícula de catalizador.

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la relación molar de hidrógeno:hidrocarburo está dentro del intervalo de 0'5:1 a 5:1.

3.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la presión está dentro del intervalo de desde una presión inferior a la atmosférica hasta 7 Kg/cm^2 monométricos.

4.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la alta temperatura está dentro del intervalo de aproximadamente 400 a 500°C .

5.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el metal noble está seleccionado del grupo que consta de platino y paladio.

6.- Un método según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la proporción de metal noble presente en el catalizador es de 0'02 a 1'0% en peso de la composición total.

7.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el índice de acidez del soporte



del catalizador no es mayor de 1'0, y el soporte tiene una superficie específica de al menos 30 m²/g y un volumen de macroporos de al menos 0'07 cm³/g.

5 8.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los hidrocarburos acíclicos saturados tienen de 6 a 30 átomos de carbono por molécula.

9.- Un método según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que los hidrocarburos acíclicos saturados son hidrocarburos n-parafinicos.

10 10.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el metal noble es platino.

11.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el tiempo de contacto es de 0'05 a 5'0 segundos.

15 12.- Un método de deshidrogenar hidrocarburos saturados acíclicos.

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

20 Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola de sus caras

20 MAY 1967

Madrid,

P.A

[Handwritten signature]
Director

338052