

361517

-9



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK,

N.Y. 10017, EE.UU.

ENUNCIADO: "UN METODO PARA LA CONVERSION DE
UN N-ALCANO QUE CONTIENE DE 6 A
20 ATOMOS DE CARBONO EN SU N-ALQUE-
NO CORRESPONDIENTE"

Prioridad: Patente estadounidenses n.º 689.790 del 12-12-67.
689.811



1

Este invento se refiere a la conversión de hidrocarburos en olefinas.

5

En el pasado, las olefinas se han preparado a partir de hidrocarburos mediante diversos métodos. Uno de estos métodos se encuentra en la patente estadounidense 3.151.180 en la que las olefinas correspondientes se fabrican a partir de parafinas C_6 a C_{20} poniendo en contacto dichas parafinas con un catalizador constituido por una alfa-alúmina impregnada con

10

un metal del grupo del platino, en condiciones especiales de temperatura, presión y velocidad espacial del líquido. El soporte de alúmina es crítico para impedir la formación de compuestos aromáticos. Aunque los procedimientos como estos producen olefinas, tienen el inconveniente de estimular la producción de una importante cantidad de producto craqueado.

15

Para contrarrestar la tendencia al craqueo del platino sobre alúmina, se han puesto a punto otros procesos como el de la patente estadounidense 3.293.319 que envenenan el catalizador de deshidrogenación normal de platino-alúmina con una combinación de litio y un material tal como arsénico, antimonio o bismuto. Estos venenos suprimen prácticamente el craqueo de los hidrocarburos saturados y las reacciones de isomerización, formando con ello una importante cantidad de las olefinas correspondientes.

20

25

Los términos "olefinas correspondientes" o "alquenos correspondientes" en el sentido utilizado aquí se refieren a una n-olefina o un n-alqueno de igual longitud de cadena que la n-parafina de la que derivan.

30

Hemos descubierto un nuevo método catalítico para la conversión de n-parafinas (n-alcanos) de cadena lineal en las n-mono-olefinas (n-alquenos) correspondientes, práctica-



1 mente en ausencia de isomerización del esqueleto y sin for-
mación de subproductos aromáticos y craqueados indeseables.
Además, hemos descubierto un método mediante el cual pueden
5 obtenerse grandes conversiones al n-alqueno correspondiente
a temperaturas que provocan una elevada velocidad de reac-
ción, pero obteniendo un rendimiento del n-alqueno corres-
pondiente esencialmente superior al 80 % del producto total
de conversión.

El método del invento consiste en poner en contacto
10 una parafina de cadena lineal de 6 a 20 átomos de carbono
con un tamiz molecular de alúmino-silicato metálico crista-
lino con un tamaño de poros de unos 5 ó 10 Å y sobre el que
se ha impregnado entre 0,1 y 5 % en peso aproximadamente,
preferiblemente entre 0,5 y 1 % en peso aproximadamente, de
15 un metal del grupo del platino seleccionado entre el grupo
formado por platino, paladio y rodio, a una temperatura com-
prendida entre unos 800° y 950°F (427 y 510°C), preferible-
mente entre unos 850 y 910°F (454 y 488°C), bajo una pre-
sión comprendida entre 0 y 200 psig (0 y 14 kg/cm² manomé-
20 tricos) aproximadamente, preferiblemente entre unas 10 y
60 psig (0,7 y 4,2 kg/cm² manométricos), utilizando una ve-
locidad espacial de líquido comprendida aproximadamente en-
tre 0,5 y 10 LHSV (volumen de sustancia reaccionante/hora/
volumen de catalizador), preferiblemente entre 2 y 6 apro-
ximadamente. Si se desea, el contacto puede realizarse en
25 presencia de una alimentación de hidrógeno utilizando una
relación molar de hidrógeno a alcano reaccionante compendi-
da entre 0,5:1 y 15:1 aproximadamente, siendo la función
del hidrógeno la de prolongar la vida del catalizador su-
primiendo la formación de depósitos carbonosos sobre el ta-
30



1 miz de base. El hidrógeno funciona además reduciendo cual-
quier compuesto de platino sobre el tamiz a la forma metá-
lica.

5 El método se realiza normalmente en fase de vapor,
recuperándose los productos mono-olefínicos del efluente del
reactor por los medios habituales, tales como extracción se-
lectiva con disolventes como furfural y SO₂, destilación ex-
tractiva selectiva, destilación azeotrópica, adsorción so-
bre tamices moleculares o separación cromatográfica.

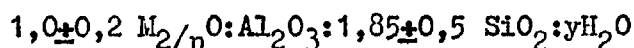
10 La reacción puede llevarse a cabo en cualquier tipo
normal de reactor en fase de vapor que se rellena con el ma-
terial catalítico. Para la producción a pequeña escala, el
medio de reacción puede estar rodeado de un mecanismo de
calefacción para mantenerlo a la temperatura deseada. En las
15 operaciones en fábrica, la carga del reactor (hidrocarburos
más hidrógeno) se calienta a la temperatura deseada antes
de entrar en el reactor. Como la reacción es endotérmica,
pueden emplearse dos o más reactores en serie, volviendo a
calentar entre los reactores.

20 Como ejemplos de las n-parafinas reaccionantes con-
sideradas aquí citaremos los siguientes: n-hexano, n-octano,
n-decano, n-undecano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradeca-
no, n-hexadecano, n-octadecano y n-eicosano y sus mezclas.
Los n-alquenos resultantes de las n-parafinas mencionadas
25 son n-hexeno, n-octeno, n-deceno, n-undeceno, n-dodeceno,
n-trideceno, n-tetradeceno, n-hexadeceno, n-octadeceno y
n-eicoseno y sus mezclas, respectivamente.

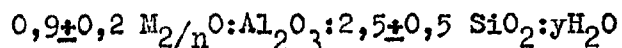
30 Los tamices moleculares de 5 y 10 Å que sirven de
base del catalizador son denominados respectivamente en la
bibliografía científica y de patentes tamices 5A y 13X. Los



1 tamices 5A y 13X pueden ser zeolitas sintéticas o naturales
con un tamaño medio de poro de unos 5 a 10 Å. La síntesis
y la caracterización detallada de los respectivos tamices
está descrita en las patentes estadounidenses 2.882.243 y
5 3.311.190. El tamiz A puede ser caracterizado por la fórmula
general:



donde M representa un metal, n es su valencia e y puede ser
cualquier valor hasta 6, dependiendo de M y del grado de hi-
dratación del cristal. El tamiz tipo X puede ser caracteri-
10 zado por la fórmula general:



donde M es un metal, n es su valencia e y oscila entre 6 y
8 aproximadamente, dependiendo de la identidad del metal y
15 del grado de hidratación del cristal.

Los tamices moleculares de base adecuados para uso
en este invento existen en el mercado y pueden ser produ-
cidos por diversos métodos. Un procedimiento adecuado de pre-
paración del tamiz 5A implica la mezcla de silicato sódico,
preferiblemente metasilicato sódico, con aluminato sódico
20 en agua, en condiciones cuidadosamente controladas. El si-
licato sódico empleado debe contener una relación de sosa a
sílice comprendida entre 0,8:1 y 2:1 aproximadamente. El vi-
drio soluble y otras soluciones de silicato sódico con una
relación de sosa a sílice menor no producen los cristales
25 adsorbentes selectivos a menos que sean sometidos a prolon-
gados periodos de calefacción, mojado o cristalización. Pue-
den emplearse soluciones de aluminato sódico con una rela-
ción de sosa a alúmina comprendida entre 1:1 y 3:1 aproxima-
damente. Se prefieren relaciones elevadas de sosa a alúmina
30



1 en el aluminato sódico. Se ha encontrado que son eminentemen-
te satisfactorias las soluciones en las que la relación de
sosa a alúmina es del orden de 1,5:1. Las cantidades de solu-
5 ciones de silicato sódico y aluminato sódico empleadas deben
ser tales que la relación de sílice a alúmina en la mezcla
final esté comprendida aproximadamente entre 0,8:1 y 3:1 y
preferiblemente entre 1:1 y 2:1.

Las sustancias reaccionantes se mezclan de forma que
produzcan un precipitado con una composición muy uniforme.
10 Un método preferido de combinarlas es añadir el aluminato al
silicato a la temperatura ambiente, utilizando una agitación
rápida y eficaz para producir una mezcla homogénea. A conti-
nuación la mezcla se calienta a una temperatura comprendida
entre 180° y 210°F (82 y 99°C) aproximadamente y se mantie-
15 ne a esta temperatura durante un periodo comprendido entre
unas 0,5 y 3 horas o más. Los cristales pueden ser formados
a temperaturas más bajas, pero en ese caso se requieren pe-
riodos de reacción más largos. A temperaturas superiores a
unos 250°F (121°C) no se obtiene una composición cristalina
20 con el tamaño de poro uniforme requerido. Durante la crista-
lización el pH de la solución debe ser mantenido en el in-
tervalo alcalino, alrededor de 12 o más. A valores de pH más
bajos, no se forman fácilmente cristales con las propiedades
de uniformidad deseadas.

25 Los cristales preparados en la forma antes descrita
tienen un diámetro de poro de unos 4 Å. Para convertir es-
tos cristales en cristales con poros de 5 Å, es necesario
emplear una reacción de cambio de base para sustituir parte
del sodio por calcio, magnesio, cobalto, níquel, hierro o
30 un metal similar. El magnesio, el cobalto, el níquel y el



1 hierro tienen una actividad de craqueo catalítico mayor que
 el calcio y se prefieren menos.

 La reacción de cambio de base puede llevarse a cabo
 lavando con agua los cristales de alúmino-silicato sódico
5 y añadiendo los mismos a una solución que contiene los
 iones sustituyentes deseados. Por ejemplo, puede utilizarse
 una solución acuosa de cloruro cálcico al 20 % en peso apro-
 ximadamente para preparar la forma cálcica del tamiz 5A.
 Después de un tiempo de contacto que puede oscilar entre
10 unos 5 minutos y 1 hora, el producto 5A se filtra de la so-
 lución y se lava para eliminar los líquidos cambiados. Du-
 rante estas reacciones de cambio de base se sustituye nor-
 malmente alrededor del 50 al 75 % del sodio en los crista-
 les.

15 El tamiz molecular X de alúmino-silicato sódico
 (13X) de un tamaño de poro de unos 10 Å puede ser preparado
 convenientemente mezclando las siguientes cantidades en mo-
 les en una solución acuosa mantenida a 100°C:

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	3-5:1
20	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	-	1,2-1,5:1
	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	-	35-60:1

 Estas sustancias reaccionantes se mezclan generalmen-
 te en forma de silicato sódico, aluminato sódico y agua,
 para producir un precipitado con una composición uniforme.
25 Un método preferido de combinarlas es agregar aluminato só-
 dico al silicato sódico, al que puede añadirse hidróxido só-
 dico, a la temperatura ambiente y utilizando una agitación
 rápida y eficaz para producir una mezcla homogénea. A con-
 tinuación la mezcla se calienta a una temperatura compren-
30 dida entre 180° y 210°F (82° y 99°C) y se mantiene a esta



1 temperatura durante un periodo de unas 0,5 a 3 horas o más.
Los cristales pueden ser formados a temperaturas más bajas
pero en este caso se requieren periodos de reacción más
prolongados. A temperaturas superiores a unos 250°F (121°C)
5 no se obtiene una composición cristalina con el tamaño de
poro uniforme requerido. Durante la cristalización, el pH
de la solución debe ser mantenido en el intervalo alcalino,
es decir alrededor de 12 ó más. Esto se consigue utilizando
una base fuerte como el hidróxido sódico durante la crista
10 lización, si es necesario para mantener el pH deseado. A
valores más bajos del pH no se forman fácilmente cristales
con las propiedades de uniformidad deseadas.

Los cristales así preparados se encuentran en forma
finamente dividida y generalmente se granulan con un mate-
15 rial aglutinante adecuado antes de ser calcinados para su
activación. No obstante, hay que advertir que el uso de un
material aglutinante es solamente facultativo. Para este
fin puede emplearse cualquiera de los diversos agentes aglu-
tinantes utilizados en la manufactura de catalizadores. Por
20 ejemplo, se han obtenido resultados satisfactorios con un
aglutinante formado por bentonita, silicato sódico y agua.
Al utilizar este aglutinante, los constituyentes deben ser
mezclados de forma que el producto contenga entre 5 y 10 %
en peso aproximadamente de bentonita, de 5 a 15 % en peso
de silicato sódico y de 75 a 90 % en peso aproximadamente
25 de los cristales, en seco, conteniendo la mezcla total al-
rededor de 25 a 35 % de agua. A continuación esta mezcla
puede extruirse en forma de gránulos, por ejemplo cilíndri-
cos, con un diámetro comprendido entre 1/32 y 1/4 pulgadas
30 (0,797 y 6,350 mm) aproximadamente y una longitud compren-



1 dida entre 1/32 y 1/4 pulgadas (0,797" y 6,350 mm) aproxima-
5 madamente o en cualquier otra forma, y a continuación se
secan y se calcinan. Son satisfactorias unas temperaturas
de calcinación del orden de 700° a 900°F (371° a 482°C) o
mayores.

10 El tamiz molecular así preparado se impregna por un
método cualquiera de los varios conocidos. En uno de los mé-
todos, el tamiz se pone en contacto con una solución acuó-
sa u orgánica del compuesto metálico soluble, por ejemplo
ácido cloroplatínico, diaminodinitrito de platino y cloruro
de paladio, en condiciones de agitación y a la temperatura
ambiente para asegurar un mojado uniforme y después elevan-
do la temperatura hasta aproximadamente entre 100° y 200°F
15 (38° y 93°C) durante un periodo de tiempo como media hora,
por ejemplo. El catalizador así mojado se separa después
de la solución y se seca, preferiblemente en condiciones de
elevación de la temperatura hasta un valor comprendido, por
ejemplo, entre unos 180° y 900°F (82° y 482°C), durante un
20 periodo de tiempo comprendido, por ejemplo, entre unas 5 y
30 horas. Como resultado de esta impregnación y calefacción,
el metal del grupo del platino cubre el tamiz molecular in-
cluído el interior de las jaulas del mismo, por lo menos
parcialmente, en forma de óxido, produciéndose aparentemen-
te este óxido durante la operación de calcinación. Si se de-
25 sea, puede realizarse la reducción del compuesto de platino
(óxido u otro) al estado metálico sobre el tamiz molecular
antes de utilizar el catalizador, poniendo en contacto con
hidrógeno el tamiz metalizado después de la calcinación,
a una temperatura comprendida aproximadamente entre 500° y
30 1000°F (260° y 538°C), durante un periodo de tiempo compren



1 dido, por ejemplo, entre unas 3 y 24 horas, bajo una presión
de hidrógeno comprendida entre 0 y 500 psig (0 y 35,1 kg/cm²
manométricos). Alternativamente, la reducción puede reali-
zarse en el punto de la reacción de deshidrogenación cuan-
do se emplea hidrógeno en la alimentación.

5 Después de funcionar como catalizador de deshidroge-
nación durante un cierto periodo de tiempo, el catalizador
puede ser regenerado mediante la técnica siguiente: purgar
primero el tamiz con un gas inerte, por ejemplo 60-70 pies³/
10 hora (1698-1981 litros/hora) de nitrógeno por litro de ca-
talizador, mientras se lleva el tamiz a una temperatura ele-
vada, por ejemplo alrededor de 850-900°F (455-482°C) mante-
niendo el catalizador a esta temperatura elevada durante
cierto tiempo, por ejemplo alrededor de 5 horas, para cra-
quear el hidrocarburo y convertir los depósitos en cok, in-
15 troduciendo después aire en la corriente de nitrógeno a una
concentración inicial menor del 1 % en volumen, por ejemplo
0,2 % en volumen y aumentando el contenido en aire de la co-
rriente de nitrógeno a medida que sea necesario para mante-
ner una onda de combustión en el reactor sin pasar de una
20 temperatura máxima de 950°F (510°C). Después de haber atra-
vesado la onda de combustión el lecho de catalizador, el
reactor se purga con nitrógeno quedando un tamiz esencial-
mente regenerado.

25 Debe observarse que los excelentes resultados obte-
nidos empleando los catalizadores con base de tamiz molecu-
lar 5A y 13X son sorprendentes teniendo en cuenta las indi-
caciones de la técnica encontradas, por ejemplo, en las pa-
tentes estadounidenses 3.294.858 y 3.247.099, que describen
respectivamente los tamices 5A y 13X como excelentes catali-
30



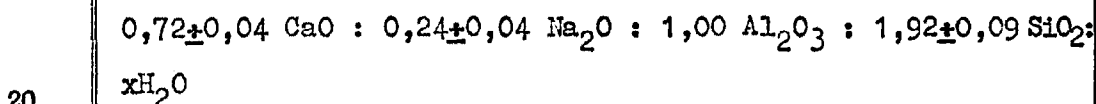
1 zadores para el craqueo y reformación catalíticos. Inespera-
radamente hemos encontrado que cuando está en combinación
con un metal del grupo del platino, el tamiz metalizado no
5 presenta propiedades de craqueo sino que sorprendentemente
deshidrogena la n-parafina al correspondiente n-alqueno,
prácticamente sin craqueo, aromatización, isomerización y
otras reacciones de tipo de reformación e hidroformación.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento pero no
deben considerarse limitaciones del mismo.

10 EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación del catalizador
5A platinado.

En un tubo graduado de 250 cc se introducen sucesiva-
mente 100 cc de agua destilada y 2 g de ácido cloroplatíni-
15 co ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$). A continuación se agrega al tubo gradua-
do, vertiendo lentamente, 100 g de partículas extruídas de
1/16" (1,587 mm) de un tamiz molecular tipo Linde 5A con un
diámetro de poros uniforme de 5 Å, de fórmula:



donde x vale menos de 6 aproximadamente. Como la combinación
produce una reacción exotérmica, la velocidad de vertido se
ajusta para mantener el desplazamiento de gas y la ebulli-
ción bajo un control suficiente para impedir las pérdidas
25 del catalizador y de material platinante. Al terminar la in-
troducción del tamiz molecular 5A, se tapa el tubo graduado
y se voltea durante un periodo de 5-10 minutos para asegu-
rar un mojado uniforme. A continuación se coloca el tubo
graduado en una estufa y se mantiene a 150°F (65,5°C) duran-
30 te un periodo de 2 horas. Después se separa el tamiz plati-



1 nado del líquido y se coloca en una bandeja de desecación y se seca en las siguientes condiciones sucesivas:

4 horas a 180°F (82°C)

4 horas a 200°F (93°C)

5 4 horas a 250°F (121°C)

2 horas a 500°F (260°C)

4 horas a 900°F (482°C)

Estos tiempos y temperaturas exactos no son críticos. Simplemente sirven como ejemplo ilustrativo. Una de las técnicas más importantes consiste en mantener la temperatura por debajo de 210°F (99°C) durante varias horas para impedir la pérdida de platino debida a las altas velocidades del vapor de agua. Al final del periodo de secado, el catalizador platinado se enfría en un desecador y se guarda en una vasija exenta de aire. Se analiza una muestra del catalizador y se encuentra que es un tamiz 5A sobre el que se ha impregnado 0,40 % en peso de platino.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el método del invento y la criticidad del agente catalítico 5A platinado empleado en el mismo para la producción de los n-alquenos correspondientes a partir de n-alcanos sin que prácticamente se forme ningún subproducto indeseado de deshidrogenación, ciclación, isomerización y/o craqueo.

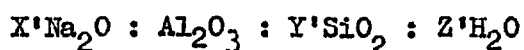
25 El catalizador empleado en el método del invento es del tipo preparado en el Ejemplo 1.

En las pruebas comparativas se emplearon los siguientes catalizadores:

30 Catalizador C: Se preparó también para una segunda prueba de comparación un catalizador de platino sobre un



1 tamiz molecular Y sódico. El tamiz Y empleado es un tamiz molecular de alúmino-silicato sódico con un diámetro medio de poro de 10 Å, que responde a la fórmula:



5 donde X', Y' y Z' valen respectivamente $0,9 \pm 0,2$, 3-6 y <9. Los tamices Y están descritos con más detalle en las patentes estadounidenses 3.130.007 y 3.331.190. El tamiz Y empleado está formado por partículas extruidas de 1/16" (1,587 mm) y el catalizador de platino impregnado se prepara disolviendo
10 do 2 g de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ en 100 cc de agua y colocando dicha solución cloroplatínica en un tubo graduado provisto de un tapón e introduciendo lentamente 100 g del tamiz molecular Y (Linde SK-40) en la solución, estando controlada la velocidad de introducción para impedir la pérdida de materiales
15 por ebullición. A continuación se tapa el tubo graduado y se sacude durante varios minutos para asegurar un mojado uniforme. A continuación se vierte el exceso de solución y el catalizador se seca sucesivamente a 150°F (65,5°C) durante 2 horas, 180°F (82°C) durante 4 horas, 200°F (93°C) durante 4 horas, 250°F (121°C) durante 4 horas, 500°F (260°C) durante
20 te 2 horas y después se calcina a 900°F (482°C) durante 4 horas. Los resultados de los ensayos realizados sobre el catalizador indican que contiene 0,68 % en peso de platino.

25 Catalizador D: Una base de platino sobre una gamma-alúmina en forma de esferas de 1/16" (1,587 mm), con un contenido en platino de 0,72 % en peso, un contenido en flúor de aproximadamente 0,35 % en peso y un contenido en cloro de aproximadamente 0,35 % en peso, se impregna con 0,5 % en peso de litio y 0,37 moles de arsénico por mol de platino. Este catalizador es del tipo general descrito en la patente
30



1968

1 estadounidense 3.293.319. El catalizador a base de litio y platino exento de arsénico sobre alúmina es vendido por la Universal Oil Products Co., bajo el nombre comercial de R-8 Platinum Reforming Catalyst.

5 La n-parafina reaccionante empleada en las pruebas A y C es una mezcla 50:50 de n-parafinas C_{12} - C_{13} . En la prueba D la n-parafina es C_{12} . Estas cargas se seleccionaron teniendo en cuenta su disponibilidad en el momento de las experiencias. Las diferencias en la composición de la carga no tienen un efecto apreciable sobre el comportamiento de los catalizadores. La pureza de estas cargas es aproximadamente de 99 % en peso de n-parafina. Las parafinas no normales constituyen el 1,0 % en peso o menos y el contenido en productos aromáticos es inferior al 0,1 % en peso.

10

15 En la operación de deshidrogenación, la carga de n-parafinas se bombea desde un depósito graduado de carga a través de un conducto en el que se introduce hidrógeno y la mezcla resultante se introduce en una sección de precalentamiento antes de entrar en el reactor. El precalentador y el reactor tubular están rodeados de un lecho fluidificado de agente de transferencia de calor de sílice-alúmina que a su vez está rodeado de una caja envolvente metálica con elementos de calefacción combinados. La mezcla de reacción se calienta previamente a la temperatura deseada durante su paso a través de aproximadamente 60" (152,4 cm) de tubo de acero inoxidable de 1/4" (6,35 mm) situado en el lecho fluidificado. A continuación la mezcla se pone en contacto en el reactor (un tubo de acero inoxidable de 1" (2,5 cm) y aproximadamente 16" (40,6 cm) de longitud), que aloja de 100 a 200 cc de catalizador. El producto se saca del reactor y se

20

25

30



1 pasa a un refrigerante mantenido a 50°F (10°C) y los gases se separan del condensado resultante. A continuación se pasa el condensado por una columna de fraccionamiento mantenida a 250°F (121°C) para separar los gases por la parte superior y el líquido inferior se recupera como el producto de n-parafinas-n-olefinas.

Después el líquido recuperado se analiza por cromatografía de gas-líquido. Los datos y los resultados de los ensayos están indicados en la Tabla I.

10

TABLA I

<u>Prueba</u>	A	C	D
<u>Sustancias reaccionantes</u>			
Catalizador	0,40% Pt 5A	0,68% Pt NaY	0,72% Pt Li-As-AL ₂ O ₃
n-parafina	C ₁₂ -C ₁₃	C ₁₂ -C ₁₃	C ₁₂
15 Moles H ₂ /moles hidrocarburo	7,0	7,8	7,8
<u>Condiciones de reacción</u>			
Temperatura °F (°C)	860 (460)	860 (460)	850 (455)
Presión, psig (kg/cm ²)	15 (1,05)	15 (1,05)	15 (1,05)
20 Velocidad espacial* V _p /V _c /hora	2	2	2
Tiempo de permanencia del hidrocarburo, segundos	1,32	1,22	1,18
Horas en funcionamiento	37-48	37-48	11-12
25 <u>Rendimiento medio de producto</u>			
Carga de n-alcano, % en peso	86,7	84,9	84,3
n-alqueno "correspondiente" % en peso	12,6	10,6	12,1
30 Producto craqueado, % en peso	0,5	1,3	trazas



1

TABLA I (continuación)

	A	C	D
Isómeros y cíclicos	0,2	3,2	3,6
5 Selectividad ^{***} , moles %	96,1	70,6	78,2
Conversión por pasada, % en peso	13,3	15,1	15,7

10

* Velocidad espacial en forma de volúmenes de líquido de n-parafina reaccionante (V_p)/volumen sólido de catalizador (V_c)/hora.

** Porcentaje en moles de n-alqueno "correspondiente" sobre el total de producto convertido.

15

Como puede observarse, la prueba A, representativa del invento, tiene una selectividad notablemente mayor y una conversión al n-alqueno "correspondiente" comparable o mejor que la de las pruebas C y D de comparación que emplean diferentes catalizadores.

EJEMPLO 3

20

Este ejemplo comparativo demuestra la inesperada superioridad del método del invento.

Se repite esencialmente el procedimiento del Ejemplo 2 en una prueba en la que se emplea como catalizador el tamiz 5A del Ejemplo 2 sin revestimiento de platino. Se obtiene un rendimiento muy bajo de olefina (0,8 % en volumen).

25

EJEMPLO 4

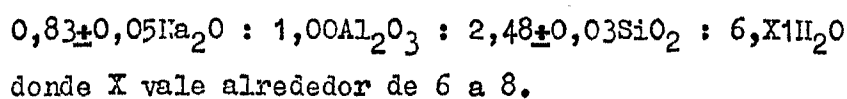
Este ejemplo ilustra la preparación del catalizador 13X platinado.

30

En un tubo graduado de 250 cc se introducen sucesivamente 50 cc de agua destilada y 1,4 g de ácido cloroplatí-



1 co ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$). A continuación se añaden al tubo gradua-
do, vertiendo lentamente, 50 g de partículas extruídas de
5 1/16" (1,587 mm) de un tamiz molecular Linde 13X (que ha
sido previamente secado a 900°F, 482°C). Este tamiz mole-
cular tiene un diámetro de poro uniforme de 10 Å y respon-
de a la fórmula:



10 Como la combinación produce una reacción exotérmica,
la velocidad de vertido se ajusta para mantener el despla-
zamiento de gas y la ebullición bajo un control suficiente
para impedir las pérdidas de catalizador y de material de
platinación. Al final de la introducción del tamiz molecu-
lar 13X, el tubo graduado se tapa y se voltea durante un
15 periodo de 5-10 minutos para asegurar un mojado uniforme.
A continuación se deja el catalizador en reposo en contacto
con la solución de platinación durante 12 horas, en condi-
ciones ambiente, y el tubo graduado que contiene el catali-
zador de tamiz molecular 13X y la solución de platino se
20 voltea intermitentemente para asegurar un mojado constante-
mente uniforme. El tamiz platinado se separa a continuación
del líquido, se coloca en una bandeja de desecación y se
seca a 250°F (121°C) durante 4 horas, calcinándolo después
a 900°F (482°C) durante 6 horas. Al final del periodo de
25 calcinación, el catalizador platinado se enfría en un dese-
cador y se guarda en una vasija exenta de aire. Se analiza
una muestra del catalizador y se halla que es un tamiz 13X
sobre el que se ha impregnado 0,9 % en peso de platino.

EJEMPLO 5

30 Este ejemplo ilustra un método algo distinto de pre-



1 paración de una cantidad mayor de catalizador 13X platinado.

5 Sobre 2000 ml de agua destilada se agregan 40 g de ácido cloroplatínico ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$). En cuatro tubos graduados de 1000 ml de capacidad se colocan 500 ml de esta solución. A cada tubo graduado se añaden, vertiendo lentamente, 500 g de partículas extruídas de 1/16" (1,587 mm) del tamiz molecular Linde 13X antes descrito, que ha sido previamente secado a 900°F (482°C). Esta mezcla se agita fuertemente durante varios minutos y después se introduce en una estufa mantenida a 150°F (65,5°C) durante 1½ horas. A continuación se separan 580 ml de solución en exceso. El catalizador (3050 ml) se seca durante la noche en una estufa mantenida a 200°F (93°C). Después se seca una porción de 2800 ml en una estufa a 300°F (149°C) durante 4 horas. Los 580 ml de solución en exceso se diluyen hasta 1000 ml con agua destilada. Estos 1000 ml de solución se agregan a los 2800 ml de catalizador secados a 300°F (149°C) y la mezcla se agita fuertemente durante varios minutos, después de lo cual se vierten aproximadamente 100 ml de solución en exceso y se desprecia. A continuación el catalizador se seca sucesivamente durante 65 horas a 200°F (93°C), 4 horas a 300°F (149°C), 1 hora a 500°F (260°C), 1 hora a 700°F (371°C) y 4 horas a 900°F (482°C). Al final del periodo de secado, el catalizador platinado se enfría en un desecador y se guarda en una vasija exenta de aire. El análisis del catalizador indica un contenido en platino de 0,73 % en peso.

EJEMPLO 6

30 Este ejemplo ilustra el método del invento y la criticidad del agente catalítico de 13X platinado empleado en el mismo en la producción de los n-alquenos correspondien-



1 tes a partir de n-alcanos, prácticamente sin que se formen
subproductos indeseados de ciclación, isomerización y/o cra-
queo.

5 El catalizador empleado en el método del invento es
del tipo preparado en el Ejemplo 4 (catalizador A) y en el
Ejemplo 5 (catalizador B).

En las pruebas comparativas, los catalizadores emplea-
dos eran de los tipos preparados en el Ejemplo 2 e identi-
ficados como catalizadores C y D.

10 La n-parafina reaccionante empleada en la prueba A es
fundamentalmente n-decano, en las pruebas B y C es una mez-
cla 50:50 de n-dodecano y n-tridecano y en la prueba D es
fundamentalmente n-dodecano. Estas cargas se seleccionaron
teniendo en cuenta su disponibilidad en el momento de las
15 experiencias. Las diferencias en la composición de la carga
no tienen un efecto apreciable sobre el comportamiento del
catalizador. La pureza de estos materiales es aproximadamen-
te del 99 % en peso de n-parafina. Los compuestos no norma-
les constituyen el 1,0 % en peso o menos y el contenido en
20 productos aromáticos es inferior al 0,1 % en peso.

La operación de deshidrogenación se lleva a cabo en
la forma descrita en el Ejemplo 2. Los datos y resultados
de los ensayos están indicados en la siguiente Tabla II.

25

30



TABLA II

Prueba	A	B	C	D
<u>Sustancias reaccionantes</u>				
Catalizador	0,9% Pt 13X	0,73% Pt 13X	0,68% Pt NaY	0,72% Pt Li-As sobre alúmina
n-parafina	C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₃	C ₁₂ -C ₁₃	C ₁₂
Moles H ₂ /moles hidrocarburo	5,5	8,1	7,8	7,8
<u>Condiciones de reacción</u>				
Temperatura, °F (°C)	860 (460)	860 (460)	860 (460)	850 (455)
Presión, psig (kg/cm ²)	15 (1,05)	15 (1,05)	15 (1,05)	15 (1,05)
Velocidad espacial* V _p /V _c /hora	2	2	2	2
Tiempo de permanencia del hidrocarburo, segundos	1,22	1,17	1,22	1,18
Horas en funcionamiento	47-48	24-36	37-48	11-12
<u>Rendimiento medio de producto</u>				
Carga n-alcano, % en peso	83,6	83,8	84,9	84,3
n-alqueno "correspondiente", % en peso	12,9	13,3	10,6	12,1
Producto craqueado, % en peso	0,2	0,7	1,3	trazas
Isómeros y cíclicos, % en peso	3,3	2,2	3,2	3,6
Selectividad* [†] , moles %	79,8	83,2	70,6	78,2
Conversión por pasada, % en peso	16,4	16,2	15,1	15,7

* Velocidad espacial en forma de volúmenes de líquido de



1 n-parafina reaccionante (V_p)/volumen sólido de catali-
zador (V_c)/hora.

44 Moles % de n-alqueno "correspondiente" sobre el produc-
to total convertido.

5 Como puede observarse en lo que precede, las prue-
bas A y B, representativas del método de este invento, tie-
nen una mayor selectividad y mayor conversión por pasada
que las pruebas comparativas C y D.

EJEMPLO 7

10 Este ejemplo ilustra también el invento. El catali-
zador empleado es el preparado en el Ejemplo 5. La n-para-
fina reaccionante utilizada es una mezcla de n-C₁₂-C₁₃ (em-
pleada también como carga en las pruebas B y C, Ejemplo 6),
que contiene aproximadamente el 50 % de cada uno de los hi-
drocarburos. El reactor y el procedimiento de operación uti-
lizados son iguales a los descritos en el Ejemplo 6. Los
15 datos de los ensayos indicados en la Tabla III ilustran los
resultados obtenidos con este catalizador cuando se trabaja
a temperaturas, presiones y velocidades espaciales horarias
de líquido distintas de las indicadas en el Ejemplo 6. Los
20 intervalos mostrados son solamente ilustrativos y no limi-
tativos.

25

30



1

TABLA III

<u>Prueba</u>	<u>AA</u>	<u>BB</u>	<u>CC</u>
<u>Sustancias reaccionantes</u>			
Catalizador	0,73% en peso de Pt sobre 13X		
n-Parafina	mezcla 50:50 de n-C ₁₂ -C ₁₃		
Moles H ₂ /moles hidrocarburo	8,2	7,7	4,1
<u>Condiciones de reacción</u>			
Temperatura, °F (°C)	880 (471)	910 (488)	876 (469)
Presión psig (kg/cm ²)	50 (3,5)	50 (3,5)	50 (3,5)
Velocidad espacial V _p /V _c /hora	4,0	4,0	8,0
Tiempo de permanencia del hidrocarburo, segundos	1,25	1,30	1,10
Horas en funcionamiento	60-72	276-288	37-48
<u>Rendimiento medio en producto</u>			
n-alcano C ₁₂ -C ₁₃ , % en peso	87,0	86,9	88,9
n-alqueno C ₁₂ -C ₁₃ , % en peso	10,4	10,2	9,1
Producto craqueado, % en peso	1,2	1,4	0,9
Isómeros y cíclicos, % en peso	1,4	1,5	1,1
Selectividad [*] , moles %	80,6	78,6	83,3
Conversión por pasada, % en peso	13,0	13,1	11,1

15

20

25

* Moles % de n-alqueno C₁₁-C₁₃ sobre el producto total convertido.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

30



REIVINDICACIONES

1

1. Un método para la conversión de un n-alcano que contiene de 6 a 20 átomos de carbono en su n-alqueno correspondiente, cuyo método consiste en poner en contacto dicho alcano con un catalizador constituido esencialmente por un tamiz molecular de alúmino-silicato metálico cristalino, de tamaño uniforme de poro de unos 5 ó 10 Å y sobre el que se ha impregnado entre 0,1 y 5 % en peso, aproximadamente, de un metal del grupo del platino seleccionado entre el grupo formado por platino, paladio y rodio, realizándose dicho contacto a una temperatura comprendida entre 800° y 950°F (427 y 510°C) aproximadamente, utilizando una velocidad espacial horaria del líquido comprendida aproximadamente entre 0,5 y 10,0, bajo una presión de unas 0 a 200 psig (0 a 14 kg/cm²).

5

10

15

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que se mezcla hidrógeno con la alimentación de parafina en una relación molar de hidrógeno a parafina comprendida aproximadamente entre 0,5:1 y 15:1.

20

3. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho tamiz molecular se caracteriza por la fórmula:
 $0,72 \pm 0,04 \text{CaO} : 0,24 \pm 0,04 \text{Na}_2\text{O} : 1,00 \text{Al}_2\text{O}_3 : 1,92 \pm 0,09 \text{SiO}_2 : \text{XH}_2\text{O}$,

25

donde X es inferior a 6 aproximadamente y el citado metal del grupo del platino es el propio platino.

30

4. Un método según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho tamiz molecular está caracterizado por la fórmula:
 $0,83 \pm 0,05 \text{Na}_2\text{O} : 1,00 \text{Al}_2\text{O}_3 : 2,48 \pm 0,03 \text{SiO}_2 : \text{XH}_2\text{O}$,
donde X vale alrededor de 6 a 8 y el citado metal del grupo del platino es el propio platino.



1 5. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que la cantidad de metal del grupo del platino está comprendida entre 0,5 y 1 % en peso.

5 6. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que la presión está comprendida entre 10 y 60 psig, (0,7 y 4,2 kg/cm²).

7. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que la velocidad espacial horaria del líquido está comprendida entre 2 y 6.

10 8. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que el n-alcano contiene de 10 a 14 átomos de carbono.

15 9. Un método según cualquiera de las precedentes Reivindicaciones, en el que el n-alcano es una mezcla de dodecano y tridecano.

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN METODO PARA LA CONVERSION DE UN N-ALCANO QUE CONTIENE DE 6 A 20 ATOMOS DE CARBONO EN SU N-ALQUENO CORRESPONDIENTE"

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 9 diciembre 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

25

30