

P.- 42.992

File Nº P/1722A.62



372776

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE LUMNUS COMPANY

entidad / ~~de~~ nacionalidad norteamericana

con domicilio en 1515 Broad Street, Bloomfield, N. J.,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA DESHIDROGENAR UN MATERIAL DE
ALIMENTACION COMPLEJO"

(Clase Internacional C07b)

30.11.69

3 DIC. 1969



5 Esta invención se refiere a la producción de compuestos olefinicamente insaturados, y más particularmente a la deshidrogenación de o bien un alcano, un cicloalcano, un alcano o cicloalcano monosustituído por halógeno, o un hidrocarburo aromático sustituido por alcohol, para producir el correspondiente compuesto olefinicamente insaturado.

10 La deshidrogenación de alcanos o cicloalcanos para producir los compuestos insaturados correspondientes es conocida en la técnica en líneas generales. Así, por ejemplo, un alcano es deshidrogenado en general, para producir un hidrocarburo correspondiente olefinicamente insaturado, bien por craqueado térmico o catalítico a alta temperatura, pero estos procedimientos tienen
15 poca selectividad para la olefina deseada. Así, por ejemplo, en un procedimiento para deshidrogenar propano, bien por craqueado térmico o catalítico, la selectividad es en general deficiente, dando como resultado más etileno que propileno en el efluente procedente del dispositivo de reacción. En el craqueado de un material de
20 cicloalcano, tal como el ciclohexano, la deshidrogenación es en general incontrolable, dando como resultado la producción de grandes cantidades de benceno, en lugar del ciclohexeno deseado.

25 Según la invención, un material de alimentación que contiene o bien un alcano, un cicloalcano, un alcano o cicloalcano monosustituído por halógeno, o un hidrocarburo aromático sustituido por alcohol, es puesto en contacto con una masa fundida que contiene un halogenuro de metal multivalente, tanto en su estado de valencia
30

30.11.69

372776



superior como inferior, lo que determina la deshidroge-
nación del material de alimentación para formar el co-
rrespondiente compuesto olefinicamente no saturado. El
contacto puede ser efectuado en presencia de otros reac-
tivos, como más adelante se describe en la Memoria, con
referencia a las realizaciones preferidas de la invención.

La masa fundida contiene un halogenuro de un
metal multivalente, es decir un metal que tiene más de
un estado de valencia positiva, tales como el manganeso,
hierro, cobre, cobalto y cromo, y preferiblemente un
cloruro o bromuro del metal, siendo preferidos los cloru-
ros y bromuros de cobre, y en particular los cloruros de
cobre. En el caso de los halogenuros de metales multiva-
lentes de punto superior de fusión, tales como los clo-
ruros de cobre, al halogenuro de metal multivalente se
añade, para formar una mezcla de sales fundidas que tie-
ne un punto de fusión reducido, un halogenuro de metal
univalente, es decir un metal que tiene solamente un es-
tado de valencia positiva, que es no volátil y es resis-
tente a la acción del oxígeno bajo las condiciones del
procedimiento. Los halogenuros de metal univalente de
los que se prefieren los cloruros y bromuros, y particu-
larmente los cloruros, son preferiblemente halogenuros
de metales alcalinos, tales como cloruro de potasio y de
litio en particular, pero ha de entenderse que pueden
emplearse también otros cloruros metálicos y sus mezclas,
tales como los halogenuros de metales pesados de los
Grupos I, II, III y IV del Sistema Periódico, por ejem-
plo los cloruros de cinc, plata y talio. Los halogenuros
de metales univalentes son añadidos en general en una

30.11.69

372776



proporción suficiente para ajustar el punto de fusión de la mezcla de sales fundidas a una temperatura de menos de aproximadamente 260°C, y en el caso de una mezcla de sales de cloruro de cobre y cloruro de potasio, la composición de la masa fundida está comprendida entre aproximadamente 20% y aproximadamente 40%, y preferiblemente aproximadamente 30%, en peso, de cloruro de potasio, siendo el resto cloruro de cobre. No obstante, ha de entenderse que en algunos casos la masa fundida catalítica puede tener un punto de fusión superior a 260°C, siempre que el catalizador permanezca en forma de masa fundida durante todas las operaciones de tratamiento. Ha de entenderse también que la masa fundida puede contener una mezcla de halogenuros de metales multivalentes u otros activadores de la reacción. Ha de entenderse también que en algunos casos pueden mantenerse los halogenuros de metales en forma de masa fundida sin adición de un halogenuro de metal univalente.

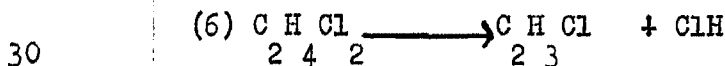
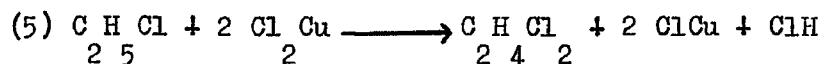
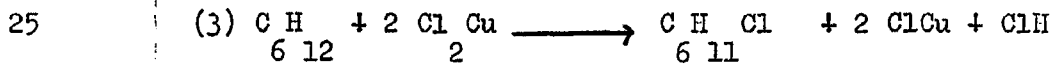
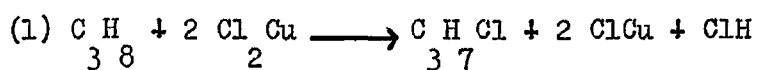
El material de alimentación, como se ha descrito anteriormente, puede ser un alcano, cicloalcano, alcano o cicloalcano monosustituído por halógeno, prefiriéndose en general los derivados sustituidos por bromo - y cloro-, y particularmente cloro-, o un hidrocarburo aromático sustituido por alcohol. El alcano es, preferiblemente, uno que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, tales como el etano, propano, n-butano, isobutano, hexano, heptano, etc., y el cicloalcano es preferiblemente uno que tiene desde aproximadamente 5 a aproximadamente 12 átomos de carbono, y preferiblemente ciclohexano o ciclododecano. El

372776



alcano o cicloalcano monosustituído por halógeno es preferiblemente un derivado sustituido por cloro- de uno de los alcanos o cicloalcanos preferidos antes citados. El hidrocarburo aromático sustituido por alcoholo puede
 5 contener uno o más grupos de alcoholo, y generalmente contiene un núcleo de benceno o naftaleno, teniendo preferiblemente el grupo de alcoholo desde aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, por ej. el etil benceno. Ha de entenderse que el material de alimenta-
 10 ción que ha de ser deshidrogenado puede contener dos o más de los compuestos antes descritos.

Se cree que la secuencia de reacción, o mecanismo de la misma, para deshidrogenar un alcano, cicloalcano, derivado del mismo monosustituído por halógeno,
 15 o un hidrocarburo aromático sustituido por alcoholo, transcurre a través de un derivado sustituido por halógeno, tal como se representa por las ecuaciones siguientes, empleando propano, ciclohexano y cloruro de etilo como ejemplos de un material de alimentación, y cloruro
 20 de cobre como ejemplo representativo de un halogenuro de metal multivalente:



372776



5 Ha de entenderse que las ecuaciones antes ex-
puestas son sólo representativas de la secuencia de reac-
ción que se supone que tiene lugar, y, por tanto, el
objeto de la invención no ha de limitarse por esta se-
cuencia teórica de reacción.

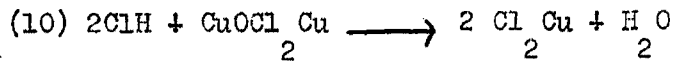
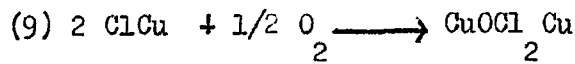
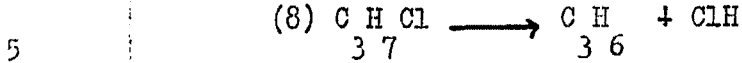
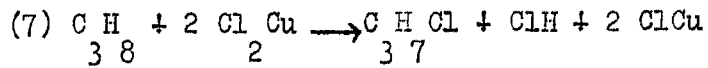
10 En la secuencia de reacción anteriormente des-
crita se observará claramente que hay un continuo consu-
mo del halogenuro de metal de valencia superior, es de-
cir, cloruro cúprico, y una producción neta de cloruro de
hidrógeno. Por tanto, si la reacción ha de ser efectua-
da de manera continua, ha de preverse un medio para la
regeneración del cloruro cúprico y la eliminación del
cloruro de hidrógeno.

15 Según una realización preferida de la invención,
la masa fundida que contiene una mezcla de un halogenuro
de metal multivalente, tanto en su estado de valencia
superior como inferior, puede ser puesta en contacto ini-
cialmente con oxígeno en una zona de reacción, y el pro-
ducto resultante, que contiene el correspondiente oxihalo-
20 genuro del metal multivalente, es puesto después en
contacto con el material de alimentación que ha de ser des-
hidrogenado, en una zona de reacción distinta. Este pro-
cedimiento es de gran valor comercial, ya que el oxígeno
no se pone en contacto con el material de alimentación,
25 disminuyendo así cualquier pérdida procedente de la
combustión del material de alimentación. Este procedi-
miento puede ser representado por la siguiente secuencia
de reacción, empleando propano como ejemplo representa-
tivo, efectuándose la reacción representada por la ecua-
30 ción (9) en la zona de contacto con oxígeno, y siendo

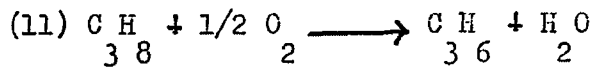
372776



efectuadas las reacciones (7), (8) y (10) en una zona distinta de reacción.

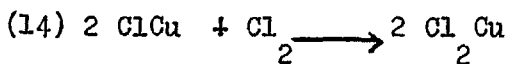
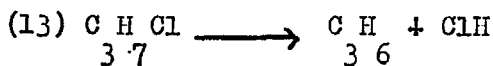
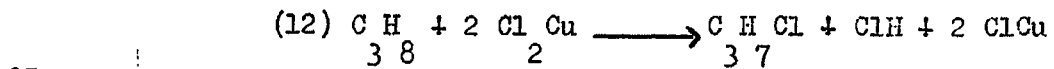


10 La combinación de las ecuaciones (7), (8), (9) y (10) dá como resultado la ecuación (11):



Así, pues, según esta realización no hay producción neta alguna de cloruro de hidrógeno y ningún consumo neto de cloruro cúprico.

15 Como realización adicional, el material de alimentación que ha de ser hidrogenado es puesto en contacto con la masa fundida, que contiene el halogenuro de metal multivalente, tanto en su estado de valencia superior como inferior, en presencia de un gas que contiene halógeno libre correspondiente al halogenuro del metal multivalente. Este procedimiento puede ser representado por la siguiente secuencia de reacción, empleando propano como ejemplo representativo:



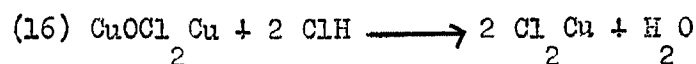
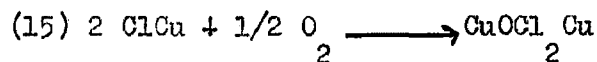
30 Este procedimiento, aunque mantiene esencialmente un sistema en que no hay pérdida neta de cloruro cúprico, de-

372776



termina la producción neta de cloruro de hidrógeno, y por consiguiente es menos preferido que la realización preferida antes descrita. Ha de entenderse que, de modo similar a la realización preferida, la masa fundida puede ser puesta en contacto con el gas que contiene halógeno libre, independientemente de la operación de deshidrogenación, para reponer la masa fundida según la reacción representada por la ecuación (14).

Como realización alternativa adicional, el cloruro de hidrógeno generado en la reacción de deshidrogenación, tal como se ha representado en las ecuaciones (1)-(6), puede ser recuperado a partir del efluente y empleado para ser puesto en contacto con la masa fundida agotada de cloruro cúprico, juntamente con cualquier gas que contiene oxígeno para regenerar el cloruro cúprico, tal como se representa en las siguientes ecuaciones:



Este procedimiento es menos preferido también, pero puede ser empleado dentro del objeto de la invención.

La deshidrogenación tal como ha sido descrita anteriormente en la Memoria, se lleva a cabo en general a temperaturas desde aproximadamente 372°C a aproximadamente 650°C, y preferiblemente desde aproximadamente 400°C a aproximadamente 595°C, y presiones desde aproximadamente 1 a aproximadamente 30 atmósferas. El contacto es efectuado preferiblemente en contracorriente, estando el material de alimentación en forma de fase



continua de vapor, con tiempos de residencia de desde
aproximadamente 1 a aproximadamente 100 segundos. La
selección de las condiciones óptimas de reacción varía
con los reaccionantes particulares y, por lo tanto, las
condiciones anteriormente descritas son ilustrativas de
la invención, y no ha de considerarse limitado por ellas
el objeto de la misma. Así, por ejemplo, en algunos ca-
sos puede ser efectuada la deshidrogenación a tempera-
turas superiores a aproximadamente 650°C, pero a estas
temperaturas superiores puede haber algunas reacciones
secundarias no deseadas. Ha de entenderse además que
pueden producirse también subproductos, por ej. deriva-
dos clorados, durante la reacción, y, por tanto, las
condiciones de reacción se controlan para reducir esta
producción. Además, puede haber alguna unión de dos
moléculas iguales, es decir, puede producirse algún hi-
drocarburo que contiene un número de átomos de carbono
igual al doble del material de alimentación de alcano.
La separación de los subproductos resultantes para re-
cuperar el producto deseado puede ser efectuada por me-
dio de una amplia variedad de procedimientos muy conoci-
dos, y, por ello, no se considera necesaria ninguna ex-
plicación detallada de los mismos.

En las realizaciones de la invención en las
que la masa fundida es puesta en contacto previamente con
cloro, oxígeno o cloruro de hidrógeno en una zona sepa-
rada de reacción, las condiciones de reacción son simi-
lares a las del procedimiento de deshidrogenación, sal-
vo en que pueden emplearse temperaturas inferiores, por
ej. de hasta 260°C.

372776



También se deduce de la secuencia de la reacción de deshidrogenación anteriormente expuesta, que la masa fundida que contiene el halogenuro de metal multivalente participa en algunos casos en la secuencia de reacción, y por consiguiente no se comporta sólo como catalizador. Por tanto, los halogenuros de metales multivalentes han de estar presentes en una proporción suficiente para satisfacer los requerimientos estequiométricos de la secuencia de reacción, y en general la composición fundida ha de contener al menos 3% en peso del halogenuro de metal de valencia superior, por ej. cloruro cúprico, aunque en general se prefieren proporciones mayores. En algunos casos puede requerirse la adición de cloro para mantener la cantidad necesaria de cloruro cúprico.

La masa fundida, además de actuar como reaccionante y/o catalizador, es un regulador de temperatura. Así, la masa fundida que circula tiene una elevada capacidad de absorción de calor, evitando con ello una reacción incontrolada durante las operaciones exotérmicas de deshidrogenación y contacto con oxígeno. El calor de reacción absorbido puede ser empleado para calentar los diversos reactivos hasta la temperatura de reacción. Alternativamente, o además de este sistema, la masa fundida puede ser puesta en contacto con un refrigerante de gas inerte para eliminar cualquier calor adicional de reacción, siendo el gas inerte enfriado subsiguientemente para separar calor de la masa fundida. Evidentemente, sin embargo, si se requiere calor adicional, este calor puede ser suministrado desde una fuente exterior. Es evidente también que la capacidad de absor-

372776



ción de calor de la masa fundida actúa manteniendo condiciones esencialmente isotérmicas durante la reacción.

La invención será además descrita a continuación con referencia a una realización de la misma ilustrada en los dibujos anexos, en los que:

El dibujo es un diagrama de flujo simplificado de una realización de la invención.

Haciendo ahora referencia al dibujo, un gas que contiene oxígeno en la conducción 10, tal como aire, es introducido en el dispositivo 11 de reacción, que contiene un relleno 12 adecuado, u otros dispositivos de contacto de líquido-vapor. Una masa fundida que contiene halogenuro de metal multivalente, tanto en su estado de valencia superior como en el inferior, tal como una mezcla de cloruro cúprico y cuproso, es introducida en el dispositivo 11 de reacción a través de conducción 13, en forma de una masa fundida, y se pone en contacto en contracorriente con el gas ascendente que contiene oxígeno. La masa fundida puede contener además un cloruro de metal alcalino, tal como el cloruro de potasio. Como resultado de este contacto, una parte del cloruro cuproso es convertida exotérmicamente en oxiclорuro de cobre.

Un gas desprovisto de oxígeno, en la parte superior del dispositivo 11 de reacción, es puesto en contacto con un líquido de enfriamiento introducido a través de la conducción 14, lo que determina la condensación de la masa fundida vaporizada y la vaporización del líquido de enfriamiento. El líquido de refrigeración vaporizado y el gas desprovisto de oxígeno son extraídos del dispositivo 11 de reacción a través de la conduc-

372776



ción 15, e introducidos en un separador 16 de ciclón,
para efectuar la separación del catalizador arrastrado.
El catalizador separado es extraído del separador 16
a través de la conducción 17, y devuelto al dispositi-
vo 11 de reacción. El líquido de refrigeración brusca
5 vaporizado y el gas desprovisto de oxígeno combinados
son extraídos del separador 16 a través de la conduc-
ción 18, se hacen pasar a través del condensador 19
para efectuar la condensación del líquido de refrigera-
ción y la mezcla de vapor-líquido es introducida en un
10 separador 21. El líquido de refrigeración brusca es ex-
traído del separador 21 en la conducción 14, y recircu-
lado al dispositivo 11 de reacción. El gas empobrecido
o desprovisto de oxígeno es extraído del separador 21
15 a través de la conducción 22, y se desecha.

La masa fundida que contiene una mezcla de
cloruro cuproso, cloruro cúprico y oxiclорuro de co-
bre, es extraída del dispositivo 11 de reacción a tra-
vés de la conducción 31, e introducida en la parte su-
perior de un dispositivo 32 de deshidrogenación, que
20 contiene un relleno 33 adecuado, u otros dispositivos
de contacto de gas líquido. Un material de alimentación
que ha de ser deshidrogenado, tal como propano, ciclo-
hexano o cloruro de etilo, es introducido en la parte
inferior del recipiente 32 a través de la conducción
25 34, y se pone en contacto en contracorriente con la
masa fundida descendente, para llevar a cabo la deshi-
drogenación de material de alimentación. La masa fun-
dida extraída de la parte inferior del recipiente 32 a
30 través de la conducción 13, es recirculada al dispositi-
vo 11 de reacción.

372776



5 En la parte superior del recipiente 32, un
efluente gaseoso que contiene el correspondiente com-
puesto olefinicamente no saturado es puesto en contac-
to con un líquido de refrigeración brusca introducido
a través de la conducción 35, lo que determina la con-
densación de la masa fundida catalítica vaporizada, y
la vaporización del líquido de refrigeración brusca.
El líquido de refrigeración brusca vaporizado y el efluen-
te son extraídos del recipiente 32 a través de la conduc-
10 ción 36, e introducidos en un separador 37 de ciclón,
para llevar a cabo la separación del catalizador arras-
trado. El catalizador separado es extraído del separa-
dor 37 a través de la conducción 38 y recirculado al re-
cipiente 32. El líquido de refrigeración vaporizado y
15 el efluente gaseoso son extraídos del separador 37 a
través de la conducción 39, hechos pasar a través del
condensador 41 para realizar la condensación y el en-
friamiento del líquido de refrigeración brusca, y la
mezcla de gas-líquido es introducida en un separador 42.
20 El líquido de refrigeración ya enfriado es extraído del
separador 42 a través de la conducción 35 y recirculado
al dispositivo 32 de reacción. El efluente es extraído
del separador 42 a través de la conducción 43 y hecho
pasar a una zona de separación y recuperación.

25 Ha de entenderse que son posibles numerosas
variaciones de la secuencia de tratamiento antes descri-
ta, comprendidas en el espíritu y objeto de la invención.
Así, por ejemplo, la reacción de deshidrogenación puede
ser efectuado en un dispositivo de reacción único que
30 tiene dos zonas separadas, una para la introducción

30.11.69

-13-

372776

3 DIC



de un gas que contiene oxígeno para su contacto con la
 masa fundida, y la otra para poner en contacto la masa
 fundida originada resultante con el material de alimen-
 tación que ha de ser deshidrogenado. Además, puede em-
 5 emplearse un gas que contiene halógeno, tal como cloro, en
 lugar de un gas que contiene oxígeno, en cuyo caso, como
 se ha explicado anteriormente, hay una producción neta
 de cloruro de hidrógeno. Estas y otras modificaciones se-
 rán evidentes para los expertos en la técnica, teniendo
 10 en cuenta los principios contenidos en la Memoria.

La invención es ilustrada además por medio de
 los ejemplos siguientes, pero el objeto de la invención
 no ha de considerarse limitado por ellos:

EJEMPLO I

15 Fué deshidrogenado ciclohexano poniendo en
 contacto, en contracorriente, vapor de ciclohexano con
 una masa fundida que contenía cloruro de cobre, que ha-
 bía sido puesto previamente en contacto con aire, bajo
 las condiciones indicadas a continuación:

20	Temperatura de reacción	469°C
	Presión de reacción	1 atm.
	Sal	
	ClK	27% en peso
	ClCu	56% en peso
25	Cl Cu	17% en peso
	2	
	Tiempo de permanencia	8 segundos
	Duración del ensayo	2 horas
	Velocidad espacial horaria	
	de gas (VEHG)	85
30	Caudal de material de alimen-	
	tación, ciclohexano líquido:	147 ml/h.

372776



Conversión

15,0%

Productos

Componente

% molar de ciclohexano convertido

5

CH ₄	0,3
CO ₂	3,4
C ₂ H ₄	0,3
C ₂ H ₆	0,5
C ₆ H ₁₂ (metil ciclopentano)	21,3
C ₆ H ₁₀ (ciclohexeno)	51,0
C ₆ H ₆	23,2

10

100,0

Cloro en el producto en forma de ClH, 0,020 moles/h. Este ejemplo muestra que puede ser deshidrogenado ciclohexano dando un efluente que contiene predominantemente ciclohexano, en lugar de un efluente que contiene predominantemente benceno, que es el obtenido por los procedimientos convencionales de deshidrogenación.

15

EJEMPLO II

20

Un material de alimentación mixto fué deshidrogenado poniéndolo en contacto con una masa fundida de cloruro de cobre en circulación continua, siendo puesta en contacto la masa fundida con cloro en una zona independiente para mantener un nivel constante de cloruro cúprico en la masa fundida.

25

Temperatura de reacción 429°C

Presión de reacción 1 atm.

Sal

ClK 30% en peso

30

ClCu 25% en peso

30.11.69

372776

2 DIC. 1969



5 Cl Cu 45% en peso
 2
 Tiempo de permanencia 8 segundos
 Duración del ensayo 2 horas
 Velocidad espacial horaria
 de gas (VEHG) 94

10 Composición del material de
 alimentación, en % en
 volumen:
 n-hexano 18
 metil ciclopentano 32
 ciclohexano 44
 benceno 6

15 Caudal de alimentación,
 líquido 208 ml/h.
 Cloro añadido 0,52 moléculas-gr

Conversión, %
 n-hexano 52,1
 metil ciclopentano 6,4
 ciclohexano 17,2

20 Productos:
Componente % de producto reco-
gido
 Hexenos 76,2
 Ciclohexeno 9,7
 Benceno 1,5
 25 CH 7,0
 4
 CO 2,4
 2
 C H 3,2
 2 4

EJEMPLO III

30 Fué deshidrogenado cloruro de etilo poniéndolo

372776



en contacto con una masa fundida de cloruro de cobre que circulaba continuamente entre el contacto con el cloruro de etilo y un contacto con una mezcla rica en oxígeno compuesta de 75% de oxígeno y 25% de nitrógeno. Las condiciones eran las siguientes:

5

Temperatura de reacción 471° C

Presión de reacción 1 atm.

Sal fundida

10

ClK 30% en peso

ClCu 54% en peso

Cl₂ Cu 16% en peso

Tiempo de permanencia 13 segundos

Duración del ensayo 3 horas

15

Velocidad espacial hora-

ria de gas (VEHG) 56

Caudal de alimentación

Cloruro de etilo 1,70 moles g/h.

Conversión de cloruro de

etilo 35,6%

20

Productos:

Componentes

% en moles de C H Cl
convertidos 2 5

25

C H 44,3

C₂ H₄ 10,3

C₂ H₃ Cl 34,6

C₂ H₄ Cl₂ 5,4

C₂ H₂ Cl₂ 1,1

C₂ H₃ Cl₃ 1,6

C₂ HCl₃ 1,3

C₂ Cl₄ 1,4

30

CH₄ 0,0

4 100,0

30.11.69

-17-

372776



5 La elevada producción de dicloroetano representa el paso intermedio en la secuencia de reacción a cloruro de vinilo, antes descrito, y la alta producción de etileno es representativa del tipo de reacción que tiene lugar como reacción intermedia en la deshidrogenación de un alcano, tal como el etano. Ambos productos pueden ser convertidos finalmente en cloruro de vinilo.

EJEMPLO IV

10 En este ejemplo se ilustra la deshidrogenación de un material de alimentación mixto, compuesto fundamentalmente de componentes saturados, hasta obtener un efluente compuesto primordialmente de componentes no saturados. El material de alimentación fué puesto en contacto con una masa fundida que contenía cloruro de cobre, que era hecha circular continuamente entre el contacto con el material de alimentación y una zona de contacto con una mezcla de oxígeno-nitrógeno que contenía 85% de oxígeno. Las condiciones eran las siguientes:

20	Temperatura de reacción	474°C
	Presión de reacción	1 atm.
	Sal fundida	
	ClK	30% en peso
	ClCu	37% en peso
	Cl Cu ₂	33% en peso
25	Tiempo de permanencia	11 segundos
	Duración del ensayo	3,7 horas
	Velocidad espacial horaria del gas (VEHG)	65
	Caudal de alimentación	0,89 moles.g/h
30	Caudal de alimentación, relación molar	

372776



	Etano/etileno/cloruro de	
	etilo/cloro	3,2/0,8/0,9/1,0
	Conversiones	
	Etano	100%
5	Cloruro de etilo	100%

Productos:

	<u>Componente</u>	<u>% molar de producto</u>
	C H	22,1
	2 4	
	C H Cl	40,6
	2 3	
10	C H Cl	13,2
	2 2 2	
	C H Cl	0,6
	2 4 2	
	C H Cl	0,7
	2 3 3	
	C HCl	10,5
	2 3	
	C Cl	2,1
	2 4	
15	CO y CO	10,1
	2	
	OH	0,1
	4	
		<hr/>
		100,0

20 El cloro fué añadido tanto para aumentar la capacidad de cloración de la masa fundida como para actuar como iniciador de la parte de deshidrocloración de la secuencia global de deshidrogenación.

EJEMPLO V

25 Es deshidrogenado ciclododecano poniéndolo en contacto con una masa fundida de cloruro de cobre que circulaba continuamente entre la zona de contacto con el ciclododecano y la de contacto con una mezcla rica en oxígeno que contenía 75 % de oxígeno y 25% de nitrógeno. Las condiciones eran las siguientes:

30

30.11.69

372776



Temperatura de reacción 496°C
Presión de reacción 1 atm.

Sal fundida

- 5 ClK 28% en peso
- ClCu 30% en peso
- Cl Cu 42% en peso
- 2
- Tiempo de permanencia 2,0 seg.

El producto de reacción contiene ciclododeceno.

EJEMPLO VI

10 Es repetido el procedimiento del Ejemplo V, pero el material de alimentación deshidrogenado es etil - benceno.

El producto de reacción contiene estireno.

EJEMPLO VII

15 Es repetido el procedimiento del Ejemplo V, salvo en que el material de alimentación que es deshidrogenado es pentano.

El producto de reacción contiene penteno.

EJEMPLO VIII

20 Es repetido el procedimiento del Ejemplo V, pero la masa fundida tiene la siguiente composición:

- 25 Cl Fe 58% en peso
- 2
- Cl Fe 8% en peso
- 3
- ClK 34% en peso

El producto de reacción contiene ciclododeceno.

EJEMPLO IX

30 Es repetido el procedimiento del Ejemplo V, pero el material de alimentación es propano y la masa

372776



fundida tiene la siguiente composición:

Cl Mn	3% en peso
2	
Cl Mn	80% en peso
4	
ClK	17% en peso

5

El producto de reacción contiene propileno.

EJEMPLO X

Es repetido el procedimiento del Ejemplo V, pero el material de alimentación es etilbenceno y la masa fundida tiene la composición siguiente:

10

Cl Co	14% en peso
2	
Cl Co	49% en peso
3	
ClK	37% en peso

El producto de reacción contiene estireno.

15

EJEMPLO XI

Es repetido el procedimiento del Ejemplo V, pero el material de alimentación es ciclohexano y la masa fundida tiene la composición siguiente:

20

Cl Cr	5% en peso
2	
Cl Cr	74% en peso
3	
ClK	21% en peso

El producto de reacción contiene ciclohexeno.

EJEMPLO XII

Es deshidrogenado propano poniéndolo en contacto con una masa fundida de cloruro de cobre que circula continuamente entre la zona de contacto con propano y la de contacto con una mezcla rica en oxígeno compuesta de 75% de oxígeno y 25% de nitrógeno. Las condiciones son las siguientes:

30

Temperatura de reacción 496°C

30.11.69

372776



Presión de reacción 1 atm.

Sal fundida

ClK	28% en peso
ClCu	30% en peso
Cl Cu 2	42% en peso

Tiempo de permanencia 2,0 seg.

Duración del ensayo 2 horas

Velocidad espacial
horaria del gas
(VESG) 344

Caudal de alimenta -
ción, moles-g./h

Vapor de propano 0,56

Conversión de propano 15,0%

15 El efluente de reacción contiene predominantemente propileno.

EJEMPLO XIII

20 Es repetido el procedimiento del Ejemplo XII, pero la masa fundida no es puesta en contacto con una mezcla rica en oxígeno.

El efluente de reacción contiene propileno.

Los ejemplos anteriores son repetidos también con bromuros y yoduros de los metales multivalentes, con resultados similares.

25 El procedimiento de la invención es un perfeccionamiento con respecto a los procedimientos de deshidrogenación empleados hasta ahora en la técnica, ya que la deshidrogenación es efectuada a una temperatura inferior, lo que causa una selectividad controlada para el compuesto olefínicamente insaturado deseado. Así, por ejem-

30

372776



5 plo, puede ser deshidrogenado propano para producir un
efluente de reacción que contiene predominantemente
propileno, en lugar de un efluente de reacción que con-
tiene fundamentalmente etileno, como hasta ahora ha ocu-
rrido en la técnica. Además, puede ser producido fácil-
mente ciclohexeno a partir de ciclohexano sin deshidro-
genación descontrolada para formar benceno. Estas y
otras ventajas de la invención serán evidentes para los
expertos en la técnica.

10 Esta solicitud que corresponde a la presenta-
da en Estados Unidos de América, el 23 de Octubre de
1.968, Nº 769.811, se acoge a los beneficios del artº
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España por VEINTE años son los
siguientes:

25 1.-Un procedimiento para deshidrogenar un ma-
terial de alimentación complejo que contiene al menos
uno de los siguientes materiales: un alcano, un ciclo-
alcano, un alcano o cicloalcano monosustituído por haló-
geno, o un hidrocarburo aromático sustituido por alcohó-
lo, caracterizado por: poner en contacto el material de
alimentación con una masa fundida que contiene un halo-
genuro de un metal multivalente tanto en su estado de
30 valencia superior como inferior, para producir un efluen-

30.11.69

372776



te que contiene un compuesto olefinicamente insaturado.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque el halogenuro de metal multivalente está seleccionado del grupo que consta de cloruros de cobre, manganeso, cobalto, hierro y cromo.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque la masa fundida contiene una mezcla de cloruro cuproso y cloruro cúprico.

10 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque el contacto es efectuado a una temperatura de entre aproximadamente 372°C y aproximadamente 650°C.

15 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque la masa fundida comprende además un halogenuro de metal univalente.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado además porque el halogenuro de metal univalente es un cloruro de metal alcalino.

20 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado además porque el material de alimentación contiene un alcano.

25 8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado además porque el material de alimentación contiene un cicloalcano que tiene desde aproximadamente 5 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

30 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado además porque el material de alimentación contiene un hidrocarburo aromá-

372776



tico sustituido por alcoholo, teniendo dicho grupo de alcoholo desde aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

5 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado además porque el material de alimentación contiene un alcano monoclorado.

11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado además porque el material de alimentación contiene propano.

10 12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado además porque el material de alimentación contiene ciclohexano.

15 13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado además porque el material de alimentación contiene etil benceno.

14.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado además porque el material de alimentación contiene etano.

20 15.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque la masa fundida es puesta en contacto con un gas que contiene oxígeno después del contacto con el material de alimentación, y la masa oxigenada fundida es empleada después para ser puesta en contacto con el material de alimentación.

16.-Un procedimiento para deshidrogenar un material de alimentación complejo.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

30.11.69

372776



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

Madrid,

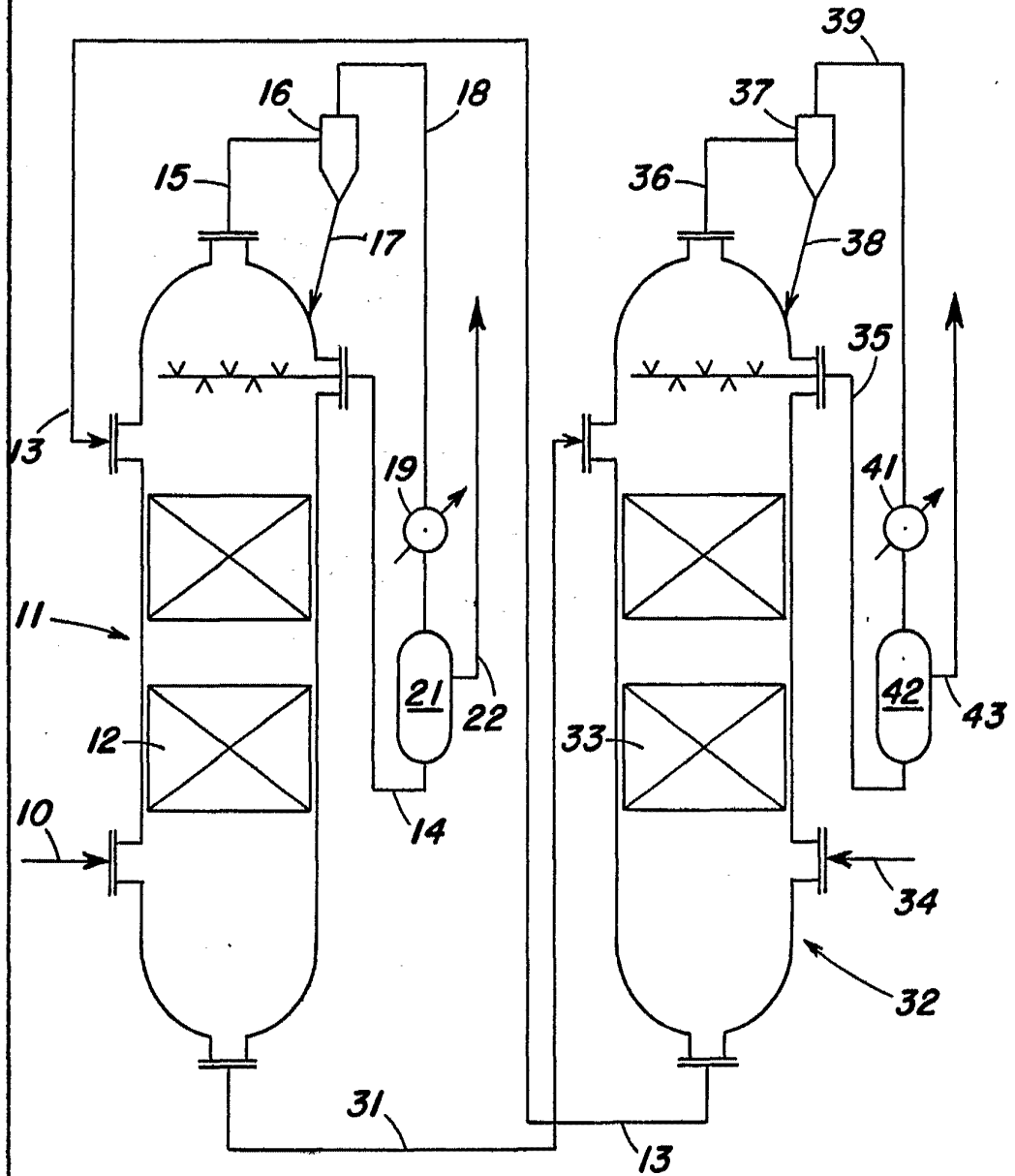
3 DIC. 1969

P.A.

Alberto de Eizaburo
Por Poder. *Arre*

372776

372776



Ortle