

379543
379543

P.- 44.742

Case - 1304

CLASIFICACION
C10
SUBCLASE G

607
B



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~corporativa~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE UN HIDRO-
CARBURO DESHIDROGENABLE" (Clase Internacional C10g)



El objeto de la presente invención es un procedimiento para deshidrogenar un hidrocarburo deshidrogenable a fin de obtener un producto hidrocarburado que contiene el mismo número de átomos de carbono pero menos átomos de hidrógeno. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para deshidrogenar hidrocarburos parafínicos normales que contienen de cuatro a treinta átomos de carbono por molécula, a la mono-olefina normal correspondiente con una producción mínima de productos secundarios. La presente invención se refiere además a una nueva composición catalítica que comprende una combinación de un componente metálico del grupo del platino, un componente de renio, y un componente de metal alcalino o de metal alcalino-térreo con un material soporte de alúmina. Esta composición catalítica posee características muy preferidas de actividad, selectividad, y estabilidad cuando se emplea en la deshidrogenación de hidrocarburos deshidrogenables tales como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos nafténicos, e hidrocarburos alcohil-aromáticos.

La deshidrogenación de hidrocarburos deshidrogenables es un procedimiento comercial importante debido a la gran y creciente demanda de hidrocarburos deshidrogenados para uso en la fabricación de diversos productos químicos tales como detergentes, plásticos, cauchos sintéticos, productos farmacéuticos, gasolina de alto octanaje, perfumes, aceites secantes, resinas intercambiadoras de ión; y diversos otros productos bien conocidos por los expertos en la técnica. Un ejemplo de esta demanda es en la fabricación de gasolina de alto octanaje utilizando



mono-olefinas C₃ y C₄ para alcoholizar isobutano. Otro ejemplo de esta demanda es en el área de la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos normales para producir mono-olefinas normales que tienen 4 a 30 átomos de carbono por molécula. Estas mono-olefinas normales se pueden utilizar luego en la síntesis de detergentes biodegradables. Como un ejemplo adicional, estas mono-olefinas pueden hidratarse para producir alcoholes, los cuales, a su vez, pueden utilizarse luego para producir plastificantes y/o aceites lubricantes sintéticos.

5
10

El procedimiento de la presente invención encuentra también utilidad en la deshidrogenación de hidrocarburos alcohol-aromáticos, los cuales a su vez encuentran gran aplicación en las industrias del petróleo, petroquímicas, farmacéuticas, de detergentes, de plásticos, y de neumáticos. Por ejemplo, el etilbenceno puede deshidrogenarse para producir estireno, que se utiliza en la fabricación de plásticos de poliestireno, y del caucho estireno-butadieno. El isopropilbenceno se deshidrogena para formar alfa-metil estireno, el cual, a su vez, se utiliza en gran escala en la formación de polímeros y en la fabricación de aceites secantes, resinas intercambiadoras de ión, y materiales similares.

15
20

En respuesta a esta demanda de tales productos de deshidrogenación, la técnica ha desarrollado cierto número de métodos alternativos para producirlos en cantidades comerciales. Un método que se utiliza en gran escala implica la deshidrogenación selectiva de hidrocarburos deshidrogenables poniendo en contacto el hidrocarburo con un catalizador adecuado en condiciones de deshidroge-

25
30



nación. Como sucede con la mayoría de los procedimientos catalíticos, la medida principal de efectividad para este método de deshidrogenación implica la aptitud para llevar a cabo su función deseada con el mínimo de interferencias debidas a reacciones secundarias durante períodos de tiempo prolongados. La aptitud de un catalizador para comportarse así se mide en términos de su actividad, selectividad y estabilidad. Para fines de las consideraciones que se hacen en esta memoria, estos términos se definen generalmente para un reactivo dado como sigue. La actividad es una medida de la aptitud del catalizador para convertir el reactivo hidrocarburado en productos en condiciones de reacción (severidad) especificadas. La selectividad se refiere a la cantidad de producto o productos deseados obtenida en relación con la cantidad del reactivo convertido. La estabilidad se refiere a la velocidad de cambio con el tiempo de los parámetros de actividad y selectividad, indicando una velocidad más pequeña un catalizador más estable. La actividad se mide comúnmente por la cantidad de conversión que tiene lugar para un hidrocarburo deshidrogenable dado a un nivel especificado de severidad. La selectividad se mide típicamente por la cantidad, calculada sobre una base de % en moles de hidrocarburo deshidrogenable convertido, del hidrocarburo deshidrogenado deseado obtenido para el nivel de severidad particular. La estabilidad se considera típicamente igual a la velocidad de cambio con el tiempo de la actividad medida por la desaparición del hidrocarburo deshidrogenable, y de la selectividad medida por la cantidad de hidrocarburo deseado producida.

5
10
15
20
25
30



Así pues, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la deshidrogenación de hidrocarburos deshidrogenables utilizando una composición catalítica que posee actividad, selectividad y estabilidad excelentes. Un objeto ulterior es proporcionar un método mejorado para la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos normales a fin de producir mono-olefinas normales, método que reduce al mínimo las reacciones secundarias indeseables tales como cracking, isomerización de esqueleto, y aromatización.

De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo deshidrogenable que comprende poner dicho hidrocarburo en contacto, a temperatura y presión elevadas, con una composición catalítica que comprende un componente metálico del grupo del platino, un componente de renio, un componente alcalino seleccionado de entre metales alcalinos, metales alcalino-térreos y compuestos de los mismos, y un material soporte de alúmina; y que contiene, sobre una base elemental, desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de metal del grupo del platino, desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de renio, y desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0% en peso de componente alcalino; y recuperar un efluente que contiene los hidrocarburos deshidrogenados resultantes.

En una característica preferida, el hidrocarburo deshidrogenable es un compuesto alifático deshidrogenable que contiene desde 2 a 30 átomos de carbono por molécula.



La presente invención proporciona además una composición catalítica que comprende un componente metálico del grupo del platino, un componente de renio, un componente alcalino seleccionado de entre los metales alcalinos, los metales alcalino-térreos, y compuestos de los mismos, y un material soporte de alúmina; y que contiene, sobre una base elemental, desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de metal del grupo del platino, desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de renio, y desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0% en peso de componente alcalino.

Los hidrocarburos deshidrogenables que se someten al método de la presente invención, pueden incluir, en general, compuestos orgánicos que tengan de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que contengan al menos un par de átomos de carbono adyacentes que tienen hidrógeno unido a ellos. Es decir, que se desea incluir dentro del alcance de la presente invención, la deshidrogenación de cualquier compuesto orgánico capaz de ser deshidrogenado para dar lugar a productos que contengan el mismo número de átomos de carbono pero menos átomos de hidrógeno, y capaz de ser vaporizado a las temperaturas de deshidrogenación utilizadas aquí. Por ejemplo, hidrocarburos deshidrogenables adecuados incluyen compuestos alifáticos que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula, hidrocarburos alcohilaromáticos en los que el grupo alcohol contiene de 2 a 6 átomos de carbono, y naftenos o naftenos alcohil-sustituídos. Ejemplos específicos de hidrocarburos deshidrogenables adecuados incluyen alcanos, tales como etano, propano, n-butano, isobutanos, n-pentano, isopentanos,



n-hexano, 2-metilhexano,, y compuestos similares; naftenos tales como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, 1,3-dimetilciclohexano, y compuestos similares; y alcohilaromáticos tales como etilbenceno, n-butilbenceno, 1,3,5-trietilbenceno, isopropilbenceno, etilnaftaleno, y compuestos similares.

En una característica preferida, el hidrocarburo deshidrogenable es un hidrocarburo parafínico normal que tiene desde aproximadamente 4 a 30 átomos de carbono por molécula. Son particularmente preferidos los hidrocarburos parafínicos normales que contienen desde aproximadamente 10 a 15 átomos de carbono por molécula. La corriente de alimentación preferida para la fabricación de productos intermedios paradetergentes contiene una mezcla de 4 ó 5 homólogos parafínicos normales adyacentes tales como C₁₀ a C₁₃, C₁₁ a C₁₄, C₁₁ a C₁₅, y mezclas similares. Se prefiere que el material soporte de alúmina empleado con el catalizador de la presente invención sea un material adsorbente poroso que tenga un área superficial de aproximadamente 25 a aproximadamente 500 m²/gramo. o más. Materiales de alúmina adecuados son las alúminas cristalinas conocidas como gamma-, eta-, y ceta-alúmina, dando los mejores resultados la gamma-alúmina o la eta-alúmina. Un material soporte especialmente preferido tiene una densidad aparente a granel de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,70 g/cc, y características de área superficial tales como el diámetro medio de poro es de aproximadamente 20 a aproximadamente 300 Angstroms, el volumen de poros es de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 1,0 ml/g, y el área superficial es de aproximadamente 100 a 500



m²/g. En general, los resultados óptimos se obtienen típicamente con un material soporte de gamma-alúmina que se utiliza en forma de partículas esféricas que tienen un diámetro relativamente pequeño, que típicamente es de aproximadamente 1,6 mm, una densidad aparente a granel de aproximadamente 0,5 g/cc, un volumen de poros de aproximadamente 0,4 ml/g y un área superficial de aproximadamente 175 m²/g.

El material soporte de alúmina puede prepararse de cualquier manera adecuada y puede ser preparado sintéticamente o existir naturalmente. Cualquiera que sea el tipo de alúmina que se emplee, puede activarse antes de su uso por uno o más tratamientos con inclusión de secado, calcinación, o tratamiento con vapor de agua, y puede encontrarse en una forma conocida como alúmina activada, alúmina activada del comercio, alúmina porosa, o gel de alúmina. Por ejemplo, el soporte de alúmina puede prepararse por adición de un reactivo alcalino adecuado, tal como hidróxido amónico, a una sal de aluminio tal como cloruro de aluminio, o nitrato de aluminio, en una cantidad tal que se forma un gel de hidróxido de aluminio que, por secado y calcinación subsiguientes, se convierte en alúmina. La alúmina puede transformarse en cualquier forma deseada tal como esferas, píldoras, tabletas, formas extruídas, polvos, gránulos, y utilizarse en cualquier tamaño convencional. Para los fines de la presente invención, una forma particularmente preferida de alúmina es la esfera. Las esferas de alúmina pueden fabricarse continuamente por el método bien conocido de la caída en aceite que comprende formar un hidrosol de alúmina por cual-



quiera de los métodos que se prescriben en la técnica y
preferiblemente haciendo reaccionar aluminio metálico con
ácido clorhídrico, combinando el hidrosol con un agente
gelificante adecuado y dejando caer la mezcla resultante
5 en un baño de aceite mantenido a temperaturas elevadas.
Las gotitas de la mezcla permanecen en el baño de aceite
hasta que se endurecen y forman esferas de hidrogel. Las
esferas se retiran luego continuamente del baño de aceite
y se someten típicamente a tratamientos de envejecimiento
10 específicos en aceite y en una solución amoniacal para
mejorar más sus características físicas. Las partículas
envejecidas y gelificadas resultantes se lavan luego y se
secan a una temperatura relativamente baja de aproximada-
mente 194°C a aproximadamente 204°C durante un período de
15 aproximadamente 1 a aproximadamente 20 horas. Es también
una práctica satisfactoria someter las partículas calci-
nadas a un tratamiento con vapor de agua a alta temperatu-
ra a fin de eliminar tanto como sea posible los componen-
tes ácidos indeseados. Este tratamiento efectúa la conver-
20 sión del hidrogel de alúmina en la gamma-alúmina cristali-
na correspondiente.

Un componente esencial para la composición
catalítica usada en la presente invención es un componen-
te metálico del grupo del platino. Los metales del grupo
25 del platino incluyen platino, paladio, rodio, rutenio, os-
mio, e iridio. El componente metálico del grupo del plati-
no puede existir en la composición catalítica final como
un compuesto tal como un óxido, sulfuro, o haluro, o en
un estado elemental. El componente metálico del grupo del
30 platino comprende preferiblemente desde aproximadamente

379543



0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de la composición catalítica final calculado sobre una base elemental. Se obtienen resultados excelentes cuando el catalizador contiene desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9% en peso del metal del grupo del platino. El componente preferido del grupo del platino es platino o un compuesto de platino.

El componente metálico del grupo del platino puede incorporarse en la composición catalítica de cualquier manera adecuada tal como coprecipitación o cogelificación con el material soporte de alúmina, intercambio de ión con el material soporte de alúmina y/o hidrogel de alúmina, o impregnación después o antes de la calcinación del hidrogel de alúmina. El método preferido de preparación del catalizador implica la utilización de un compuesto soluble y descomponible de los metales del grupo del platino para impregnar el soporte de alúmina. Así pues, el metal del grupo del platino puede añadirse al soporte mezclando íntimamente el último con una solución acuosa de ácido cloroplatínico. Como soluciones de impregnación pueden emplearse otros compuestos de platino solubles en agua, los cuales incluyen cloroplatinato amónico, cloruro de platino, y dinitro diamino platino, por ejemplo. Ordinariamente se prefiere la utilización de un compuesto de cloruro de platino, tal como ácido cloroplatínico. Además, generalmente se prefiere impregnar el material soporte después que ha sido calcinado a fin de reducir al mínimo el riesgo de arrastrar por lavado los compuestos valiosos del metal platino. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso impregnar el soporte cuando se halla en un esta-

do gelificado.



Otro constituyente esencial del catalizador de la presente invención es el componente de renio. Este componente puede estar presente como metal elemental, como un compuesto químico, tal como el óxido, sulfuro, o haluro, o en una asociación física o química con el material soporte de alúmina y/o los otros componentes del catalizador. Generalmente, el componente de renio se utiliza en una cantidad suficiente para que resulte una composición catalítica final que contiene aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0% en peso de renio calculado como metal elemental. El componente de renio puede incorporarse en la composición catalítica de cualquier manera adecuada, y en cualquier etapa de la preparación del catalizador.

Como regla general, se prefiere introducir el renio en una etapa final de la preparación a fin de que el costoso metal no se pierda debido a las operaciones subsiguientes que implican tratamientos de lavado y purificación. El procedimiento preferido para la incorporación del componente de renio implica la impregnación del soporte de alúmina bien sea antes, durante, o después de la adición de los otros componentes a que se ha hecho referencia arriba.

La solución de impregnación puede ser en algunos casos una solución acuosa de una sal de renio adecuada tal como perrenato amónico, perrenato sódico, perrenato potásico, y sales similares. Además, se pueden utilizar, si se desea, soluciones acuosas de haluros de renio tales como el cloruro. No obstante, la solución de impregnación preferida es una solución acuosa de ácido perrénico. En general, el componente de renio puede impregnarse bien sea antes de,



5 simultáneamente a, o después de la adición del componente metálico del grupo del platino al soporte. No obstante, se prefiere especialmente que el componente de renio se impregne al mismo tiempo que el componente metálico del grupo del platino.

Por añadidura, se prepara una composición catalítica especialmente preferida cuando la proporción en peso, calculada sobre una base elemental, del componente de renio al componente metálico del grupo del platino se selecciona dentro del campo que va desde aproximadamente 0,05:1 hasta aproximadamente 2,75:1, obteniéndose los mejores resultados a una proporción en peso de aproximadamente 1:1. Esto es particularmente cierto cuando el contenido total en peso del componente de renio más el componente metálico del grupo del platino en la composición catalítica se fija dentro del campo que va desde aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5% en peso y más preferiblemente desde aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,0, calculado sobre una base elemental.

20 Una característica esencial más de la presente invención implica al uso de una composición catalítica que contiene un componente de metal alcalino o de metal alcalino-térreo. Más específicamente, este componente se selecciona de entre cesio, rubidio, potasio, sodio, y litio (metales alcalinos), y calcio, estroncio, bario, y magnesio (metales alcalino-térreos), y compuestos de los mismos. Este componente puede existir en la composición catalítica como un compuesto relativamente estable tal como el óxido o sulfuro, o en combinación con uno o más de los otros componentes de la composición, o en combinación



5 con el material soporte de alúmina tal como en la forma
 de un aluminato metálico. Puesto que, como se explica
 más adelante en esta memoria, la composición que contie-
 ne el metal alcalino o alcalino-térreo se calcina siem-
 pre en atmósfera de aire antes de su uso en la conver-
 sión de hidrocarburos, el estado más probable en que
 existe este componente durante el uso en la deshidroge-
 nación es el de óxido metálico. Cualquiera que sea la
 forma precisa en que se encuentre en la composición, la
 10 cantidad utilizada de este componente se selecciona pre-
 feriblemente para proporcionar una composición que con-
 tenga aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0% en peso
 del metal alcalino o alcalino-térreo, y más preferible-
 mente desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente
 15 2,5% en peso. Son especialmente preferidos los compues-
 tos de litio o de potasio.

Este componente alcalino o alcalino-térreo
 puede combinarse con el material soporte de alúmina de
 cualquier manera conocida por los expertos en la técnica
 tal como por impregnación, coprecipitación, mezcla físi-
 ca o intercambio de ión. Sin embargo, el procedimiento
 preferido implica la impregnación del material soporte
 de alúmina bien sea antes de, durante, o después de que
 es calcinado, y bien sea antes de, durante, o después de
 25 la adición de los otros componentes al material soporte.
 En general, el componente alcalino se añade preferible-
 mente después de los otros componentes metálicos a fin
 de neutralizar el ácido que se utiliza preferiblemente
 cuando se añaden los componentes de platino y renio. Tí-
 picamente, la impregnación del material soporte se reali-
 30

379543



za poniendo en contacto el mismo con una solución de un compuesto o sal descomponible adecuado del metal alcalino o alcalino-térreo deseado. Por tanto, los compuestos adecuados incluyen los haluros, sulfatos, nitratos, acetatos, carbonatos, y fosfatos. Por ejemplo, se obtienen resultados excelentes por impregnación del material soporte de alúmina después que se han combinado con él el componente del grupo del platino y el componente de renio, con una solución acuosa de nitrato de litio o nitrato potásico. A continuación de la etapa de impregnación, la composición resultante se seca y calcina en atmósfera de aire como se explica más adelante en esta memoria.

Generalmente, después de cada una de las etapas de impregnación preferidas, la composición puede secarse a una temperatura comprendida entre aproximadamente 93°C y aproximadamente 316°C durante un período comprendido entre aproximadamente 2 y 24 horas o más, y finalmente se calcina a una temperatura comprendida entre aproximadamente 316°C y aproximadamente 593°C en atmósfera de aire durante un período de aproximadamente 0,5 a 10 horas, preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5 horas a fin de convertir sustancialmente los componentes metálicos en la forma de óxido.

Cuando están presentes componentes acídicos en cualquiera de los reactivos utilizados para efectuar la incorporación de cualquiera de los componentes de la composición de que se trata en esta memoria, la composición resultante puede someterse a un tratamiento con vapor de agua a temperatura elevada, bien sea después o antes de la etapa de calcinación arriba descrita, a fin

379543

de eliminar tanto como sea posible el componente ácido indeseado.



Se prefiere que la composición catalítica calcinada resultante se someta a una reducción esencialmente en ausencia de agua antes de su uso en la conversión de hidrocarburos. Esta etapa tiene por objeto asegurar una dispersión uniforme y finamente dividida de los componentes del grupo del platino y del renio por todo el material soporte de alúmina. Preferiblemente, en esta etapa se utiliza como agente reductor hidrógeno prácticamente puro y seco (esto es, con menos de 20 partes por millón en volumen de H₂O). El agente reductor se pone en contacto con la composición calcinada a una temperatura de aproximadamente 427°C a aproximadamente 649°C y durante un período de tiempo, de aproximadamente 0,5 a 10 horas o más, efectivo para reducir tanto el componente del grupo del platino como el componente de renio a su estado elemental. Este tratamiento de reducción puede llevarse a cabo in situ o en otro lugar.

Aunque no es esencial, la composición catalítica reducida resultante puede, en algunos casos, someterse beneficiosamente a una operación de sulfuración designada para incorporar en la composición catalítica desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,50% en peso de azufre calculado sobre una base elemental. Preferiblemente, este tratamiento de presulfuración tiene lugar en presencia de hidrógeno y de un compuesto adecuado que contiene azufre tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptos de peso molecular bajo, u otros sulfuros orgánicos. Típicamente, este procedimiento comprende tratar el catalizador



reducido con un gas sulfurante tal como una mezcla que contiene una relación molar de H_2 a H_2S de aproximadamente 10:1 en condiciones suficientes para efectuar la incorporación deseada de azufre, que incluyen generalmente una temperatura que va desde aproximadamente 10°C hasta aproximadamente 593°C o más. Esta etapa de presulfuración puede llevarse a cabo in situ o en otro lugar.

La puesta en contacto del catalizador con el material de carga puede llevarse a cabo utilizando el catalizador en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, un sistema de lecho fluidizado, o en una operación de tipo por cargas. Se prefiere utilizar un sistema de lecho fijo para evitar el desgaste del catalizador. En este sistema, el material de carga hidrocarburado se precalienta a la temperatura de reacción deseada, y se pasa luego a una zona de deshidrogenación que contiene un lecho fijo del catalizador. La zona de deshidrogenación puede estar constituida por uno o más reactores separados con medios de calentamiento adecuados entre los mismos para asegurar que se mantiene la temperatura de conversión deseada a la entrada de cada reactor. Los reactivos pueden ponerse en contacto con el lecho de catalizador en dirección ascendente, descendente, o radial, en fase líquida, fase mixta líquido-vapor, o fase de vapor. Se prefiere el contacto en fase de vapor.

Aunque el hidrógeno es el diluyente preferido para uso en el presente método de deshidrogenación, pueden utilizarse ventajosamente diluyentes tales como vapor de agua, metano, dióxido de carbono, y diluyentes similares. Se prefiere el hidrógeno porque desempeña la do-

379543



ble fundición de no sólo rebajar la presión parcial del hidrocarburo deshidrogenable, sino también de suprimir la formación de depósitos carbonosos deficientes en hidrógeno sobre la composición catalítica. Ordinariamente, se
5 utiliza el hidrógeno en cantidades suficientes para asegurar una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo comprendida entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 20:1, preferiblemente desde aproximadamente 1,5:1 hasta aproximadamente 10:1. Se prefiere recircular el hidrógeno.
10 no.

En el procedimiento de la invención pueden emplearse las condiciones de deshidrogenación indicadas en la técnica. Las temperaturas de conversión adecuadas se seleccionan en el intervalo de desde aproximadamente
15 371°C hasta aproximadamente 677°C, seleccionándose un valor de la porción inferior de éste intervalo para los hidrocarburos más fácilmente deshidrogenados como las parafinas normales de cadena larga, y de la porción superior de este campo para los hidrocarburos más difícilmente des-
20 hidrogenados tales como propano, butano, e hidrocarburos similares. Por ejemplo, para la deshidrogenación de parafinas normales C_6 a C_{30} , se prefiere una temperatura comprendida dentro del campo que va desde aproximadamente 427°C hasta aproximadamente 510°C. La presión utilizada
25 se selecciona ordinariamente en un valor que es lo más bajo posible que sea compatible con el mantenimiento de la estabilidad del catalizador, y usualmente está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 atmósferas, obteniéndose los mejores resultados ordinariamente
30 en el campo que va desde aproximadamente 0,5 a aproxima-



mente 3 atmósferas. Además, una velocidad espacial hora-
ria del líquido (calculada sobre la base de la cantidad
en volumen como líquido del hidrocarburo cargado a la zo-
na de deshidrogenación por hora, dividida por el volumen
5 del lecho de catalizador utilizado) puede estar compendi-
da dentro del campo que va desde aproximadamente 1 hasta
aproximadamente 40, y preferiblemente desde aproximadamen-
te 25 a 35.

El efluente de la zona de deshidrogenación
10 contendrá hidrocarburos deshidrogenables sin convertir,
hidrógeno, y productos de la reacción de deshidrogenación.
Esta corriente se enfría típicamente y se hace pasar a
una zona de separación en la que se separa una fase de va-
por rica en hidrógeno de una fase líquida rica en hidro-
15 carburo. En general, puede ser deseable recuperar el hi-
drocarburo deshidrogenable que no ha reaccionado de esta
fase líquida rica en hidrocarburo a fin de hacer el proce-
dimiento de deshidrogenación económicamente atractivo. Es-
ta recuperación puede llevarse a cabo de cualquier manera
20 adecuada conocida en la técnica tal como adsorción en le-
cho fijo, extracción con líquido, o fraccionamiento. Una
reacción química selectiva de las olefinas puede emplearse
también como técnica de separación. Típicamente, se recu-
pera y recicla a la zona de reacción una corriente de hi-
25 drocarburos deshidrogenables que no han reaccionado, junto
con el hidrógeno de recicló,.

En una realización preferida de la presente
invención en la que se deshidrogenan hidrocarburos parafí-
nicos normales de cadena larga a las mono-olefinas norma-
les correspondientes, un modo de operación preferido de
30

379543



esta etapa de separación de hidrocarburos implica una reac-
ción de alcoholación. En este caso, la fase líquida rica
en hidrocarburo retirada de la zona de separación se com-
bina con una corriente que contiene un aromático alcoholable,
5 y la mezcla resultante se hace pasar a una zona de
alcoholación que contiene un catalizador adecuado altamen-
te ácido tal como una solución anhidra defluoruro de hi-
drógeno. En la zona de alcoholación, las mono-olefinas
reaccionan con el aromático alcoholable mientras que las
10 parafinas normales no convertidas permanecen sustancial-
mente inalteradas. La corriente efluente de la zona de
alcoholación puede separarse luego fácilmente, típicamen-
te por medio de un sistema adecuado de fraccionamiento,
para permitir la recuperación de las parafinas normales que
15 no han reaccionado. La corriente resultante de parafinas
normales no convertidas se recicla luego usualmente a la
etapa de deshidrogenación de la presente invención.

Los ejemplos que siguen se introducen para
ilustrar más las innovaciones, modo de operación, utilidad,
20 y beneficios asociados con el método de deshidrogenación
de la presente invención. Estos ejemplos se han llevado a
cabo en su totalidad en una instalación de deshidrogena-
ción en escala de laboratorio. En esta instalación, la co-
rriente de alimentación que contiene el hidrocarburo des-
25 hidrogenable se combina con una corriente de hidrógeno, y
la mezcla resultante se calienta a la temperatura de con-
versión deseada, que se refiere aquí a la temperatura man-
tenida en la entrada del reactor. La mezcla calentada se
hace entrar luego en contacto con el catalizador, el cual
30 se mantiene como un lecho fijo de partículas de catalizador

1-6-70

379543



en el reactor. Las presiones que aquí se indican se miden a la salida del reactor. Una corriente de efluente se retira del reactor, se enfría, y se pasa a la zona de separación en la que una fase de gas hidrógeno se separa de una fase líquida rica en hidrocarburo que contiene hidrocarburos deshidrogenados, hidrocarburos deshidrogenables sin convertir, y una pequeña cantidad de productos secundarios de la reacción de deshidrogenación. Una porción de la fase gaseosa rica en hidrógeno se recupera como gas de reciclo en exceso, reciclándose continuamente la porción remanente mediante medios adecuados de compresión a la zona de calentamiento como se ha descrito arriba. La fase líquida rica en hidrocarburo procedente de la zona de separación se retira de la misma, y se somete a análisis para determinar la conversión y la selectividad para el hidrocarburo deshidrogenado deseado como se indicará en los Ejemplos. Los números de conversión que aquí se indican están calculados todos sobre la base de la desaparición del hidrocarburo deshidrogenable y se expresan en % en moles. Análogamente, los números de selectividad se expresan sobre la base de moles del hidrocarburo deseado producidos por cada 100 moles de hidrocarburo deshidrogenable convertidos.

La totalidad de los catalizadores utilizados en estos Ejemplos se preparan de acuerdo con el siguiente método general con modificaciones adecuadas en la estequiometría para conseguir las composiciones indicadas en cada Ejemplo. En primer lugar, se prepara un material soporte de alúmina que comprende esferas de 1,59 mm a partir de sol de hidroxil-cloruro de aluminio formado disolviendo



perdigones de aluminio prácticamente puro en una solución
 de ácido clorhídrico y añadiendo hexametilentetramina al
 sol. Las esferas se forman dejando caer la solución resul-
 tante sobre un baño de aceite que origina la gelificación
 5 en partículas esféricas de un hidrogel de alúmina, enve-
 jeciendo y lavando las partículas resultantes con una so-
 lución amoniacal, y, finalmente, secando, calcinando, y
 tratando con vapor de agua las partículas envejecidas y
 lavadas para formar partículas esféricas de gamma-alúmina
 10 que contienen sustancialmente menos de 0,1% en peso de
 cloruros combinados. Las partículas de gamma-alúmina re-
 sultantes se ponen en contacto luego con una solución de
 impregnación que contiene ácido cloroplatínico, ácido per-
 rrénico, y ácido nítrico en cantidades suficientes para
 15 producir una composición catalítica final que contenga
 las cantidades deseadas de platino y renio. El componente
 alcalino se añade al catalizador oxidado que contiene pla-
 tino y renio en una etapa separada de impregnación, que
 implica poner en contacto las partículas oxidadas con una
 20 solución acuosa de una sal adecuada descomponible del com-
 ponente alcalino. Para el catalizador utilizado en los
 presentes Ejemplos, la sal es nitrato de litio o nitrato
 potásico. La cantidad de la sal del metal alcalino utili-
 zada se elige de tal manera que resulte un catalizador
 25 final de la composición deseada. Las esferas impregnadas
 se secan luego a una temperatura de aproximadamente 149°C
 durante una hora aproximadamente, y se calcinan después
 de ello en atmósfera de aire a una temperatura de aproxi-
 madamente 260°C a aproximadamente 538°C durante aproxima-
 30 damente 2 a 10 horas. Las esferas se tratan después de

ello con una corriente de aire que contiene desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30% de vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 538°C durante un período adicional de aproximadamente 5 horas a fin de reducir ulteriormente el contenido de cloruro combinado residual en el catalizador.

En todos los Ejemplos, el catalizador se reduce durante la puesta en marcha de la operación poniéndolo en contacto con hidrógeno a una temperatura elevada y después de ello se sulfura con una mezcla de H_2 y H_2S en una cantidad suficiente para incorporar desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% en peso de azufre.

EJEMPLO I

Se carga el reactor con 100 c.c. de un catalizador que contiene sobre una base elemental, 0,375% en peso de platino, 0,375% en peso de renio, 0,8% en peso de litio, y 0,15% en peso de cloruros combinados. La corriente de alimentación es dodecano normal de grado comercial. El reactor de deshidrogenación se hace operar a una temperatura de 466°C, una presión de 0,7 atmósferas manométricas, una velocidad espacial horaria del líquido de 32 hr^{-1} , y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 8:1. Una vez que se alcanzaron las condiciones de estado estacionario, se llevó a cabo un período de ensayo de 20 horas durante el cual la conversión media del dodecano normal fué del 18%, con una selectividad para el dodecano normal del 94%.

EJEMPLO II

El catalizador es el mismo que se utilizó en el Ejemplo I. La corriente de alimentación es tetra-



decano normal. Las condiciones utilizadas son una temperatura de 449°C, una presión de 1,4 atmósferas manométricas, una velocidad espacial horaria del líquido de 32 hr⁻¹, y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 8:1.

5 Una vez alcanzadas las condiciones de estado estacionario, un ensayo de 20 horas muestra una conversión media de 12,0% y una selectividad para el tetradeceno normal del 93,0%.

EJEMPLO III

10 El catalizador contiene, sobre una base elemental, 0,30% en peso de platino, 0,30% en peso de renio, y 0,6% en peso de litio, siendo el contenido de cloruro combinado menor de 0,2% en peso. La corriente de alimentación es sustancialmente butano normal puro. Las condiciones utilizadas son una temperatura de 510°C, una presión de 1 atmósfera manométrica, una velocidad espacial horaria del líquido de 4,0 hr⁻¹ y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 4:1. Se lleva a cabo un ensayo de 20 horas, siendo la conversión media del butano normal del 30% y la selectividad para el butano normal del 94,0%.

EJEMPLO IV

25 El catalizador contiene, sobre una base elemental, 0,15% en peso de platino, 0,15% en peso de renio, 0,6% en peso de litio, y menos de 0,2% en peso de cloruros combinados. La corriente de alimentación es etilbenceno de grado comercial. Las condiciones utilizadas son una presión de 1 atmósfera manométrica, una velocidad espacial horaria del líquido de 32 hr⁻¹, una temperatura de 566°C, y una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 8:1.

30



5 Durante un período de ensayo de 20 horas, la conversión de equilibrio del etilbenceno es del 80%. La selectividad para el estireno es del 98,0%.

EJEMPLO V

5 El reactor se cargó con un catalizador que contenía, sobre una base elemental, 0,375% en peso de platino, 0,375% en peso de renio, 2,4% en peso de potasio, y menos de 0,2% en peso de cloruro combinado. La corriente de alimentación era una mezcla de parafinas normales

10 C₁₁-C₁₄ que contenía 0,4% en peso de n-C₁₀, 27,2% en peso de n-C₁₁, 30,7% en peso de n-C₁₂, 25,0% en peso de n-C₁₃, 13,0% en peso de n-C₁₄, 0,5% en peso de n-C₁₅, y 3,2% en peso de hidrocarburos no-normales. Las condiciones utilizadas fueron una presión de 2,1 atmósferas manométricas, una velocidad espacial horaria del líquido de

15 32 hr⁻¹, una proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo de 8:1, y una temperatura de 460°C a 475°C. Una vez alcanzado el equilibrio, la instalación se hizo operar durante un primer período de 12 horas a 460°C con una conversión media de las parafinas normales del 6,4%, y una selectividad para las mono-olefinas normales del 99,0%. Después de ello, se hizo operar la instalación durante 120 horas

20 a 466°C a fin de conseguir una conversión media del 8,4% con una selectividad del 97,5. El período final tuvo una duración de 22 horas a 470°C, durante cuyo tiempo la conversión media fué 8,6% en moles, con una selectividad para las mono-olefinas normales correspondientes del 98%.

EJEMPLO VI

30 El catalizador contenía, sobre una base elemental, 0,375% en peso de platino, 0,375% en peso de renio,



1,5% en peso de potasio, y menos de 0,2% en peso de cloruro combinado. La corriente de alimentación y las condiciones utilizadas, excepto la temperatura, son idénticas a las dadas en el Ejemplo V. La operación se divide en cuatro períodos, siendo el primero de 12 horas a 460°C, siendo el segundo de 126 horas a 466°C, siendo el tercero de 30 horas a 470°C, y siendo el cuarto de 54 horas a 475°C. Las conversiones observadas en los cuatro períodos fueron, respectivamente, 7,4%, 8,4%, 8,5%, y 8,7%. Análogamente, las selectividades observadas en los cuatro períodos para las mono-olefinas normales correspondientes fueron, respectivamente, 98,5%, 96%, 99%, y 98%.

EJEMPLO VII

El catalizador contenía, sobre una base elemental, 0,375% en peso de platino, 0,375% en peso de renio, 0,75% en peso de potasio, y menos de 0,2% en peso de cloruro combinado. La corriente de alimentación y las condiciones, excepto la temperatura, fueron las mismas que se han dado en el Ejemplo V. La operación se dividió en dos períodos, teniendo lugar el primero a una temperatura de 460°C durante 12 horas, y transcurriendo el segundo a una temperatura de 465°C durante 54 horas. Las conversiones observadas fueron 7,4% y 8,1% respectivamente. Las selectividades para las mono-olefinas normales correspondientes fueron 94,5% y 92,5%.

EJEMPLO VIII

El catalizador contenía, sobre una base elemental, 0,375% en peso de platino, 0,375% en peso de renio, 0,6% en peso de litio, y menos de 0,2% de cloruro combinado. La corriente de alimentación y las condiciones,



excepto la temperatura, fueron idénticas a las dadas en el

Ejemplo V. La operación se dividió en tres períodos, llevándose a cabo el primero a 460°C durante 12 horas, el segundo a 465°C durante 126 horas, y el tercero a 470°C durante 90 horas. Los resultados del ensayo fueron: una conversión total de 8,3% con una selectividad para las monoolefinas normales del 93% durante el primer período, una conversión de 9,2% en moles con una selectividad del 89% durante el segundo período, y una conversión de 9,5% en moles con una selectividad del 93% durante el período final.

EJEMPLO IX

El catalizador contenía, sobre una base elemental, 0,30% en peso de platino, 0,30% en peso de renio, 0,6% en peso de litio, y menos de 0,2% en peso de cloruro combinado. La corriente de alimentación es una mezcla C₁₁ a C₁₄ de parafinas normales que contienen 0,1% en peso de parafinas n-C₁₀, 32,3% en peso de n-C₁₁, 31,1% en peso de n-C₁₂, 23,8% en peso de n-C₁₃, 11,1% en peso de n-C₁₄, 0,1 de n-C₁₅, y 1,5% en peso de no-normales. Las condiciones utilizadas, excepto la temperatura, fueron idénticas a las especificadas en el Ejemplo V. La operación comprendió cuatro períodos, conduciéndose el primero a una temperatura de 460°C durante 12 horas, el segundo, que se llevó a cabo a una temperatura de 465°C, tuvo una duración de 132 horas; el tercero se llevó a cabo a una temperatura de 470°C durante un período de 30 horas, y el período final transcurrió a una temperatura de 475°C durante 54 horas. Los resultados observados fueron: una conversión de 7,7% para el primer período, 9,2% para el segundo período,



9,7% para el tercer período, y 9,9% para el período final. Las selectividades correspondientes para las mono-olefinas normales fueron: 93,5%, 74,5%, 84,5%, y 90%.

EJEMPLO X

5 El catalizador contenía, sobre una base elemental, 0,05% en peso de platino, 0,05% en peso de renio, 0,6% en peso de litio, y menos de 0,2% en peso de cloruro combinado. Las condiciones y la corriente de alimentación utilizadas fueron las mismas del Ejemplo IX. El ensayo comprendió cuatro períodos: el primero, a una temperatura de 460°C, durante 12 horas; el segundo, a una temperatura de 465°C, durante 132 horas; el tercero, a una temperatura de 470°C durante 24 horas, y el período final a una temperatura de 475°C durante 54 horas. Las conversiones totales observadas fueron, respectivamente, 5,3%, 7,6%, 7,4%, y 7,8%. Las selectividades correspondientes para las mono-olefinas normales fueron: 96%, 96%, 97,5%, y 96%.

En resumen, estos Ejemplos evidencian la capacidad de la presente invención para efectuar la deshidrogenación de una gran diversidad de hidrocarburos deshidrogenables. Por otra parte, manifiestan la capacidad de una realización preferida de la presente invención para obtener productos hidrocarbureados deseados, particularmente mono-olefinas normales, con niveles de selectividad especialmente altos. Esta última característica de la presente invención es particularmente importante en la deshidrogenación de parafinas normales de cadena larga, en cuyo caso se desea suprimir reacciones secundarias tales como isomerización de esqueleto, cracking, y aromatización.

La presente solicitud, que se corresponde con

379543



La presentada en los Estados Unidos de América, el 12 de Mayo de 1.969, bajo el Nº 823.951 (parcial), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1.- Un procedimiento para la deshidrogenación de un hidrocarburo deshidrogenable que comprende someter dicho hidrocarburo al contacto, a temperatura y presión elevadas, con una composición catalítica constituida por un componente metálico del grupo del platino, un componente de renio, un componente alcalino seleccionado de entre los metales alcalinos, los metales alcalino-térreos y compuestos de los mismos, y un material soporte de alúmina; y que contiene, sobre una base elemental, desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 1,0% en peso de metal del grupo del platino, desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 1,0% en peso de renio, y desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 5,0% en peso de componente alcalino; y recuperar un efluente que contiene los hidrocarburos deshidrogenados resultantes.

20

25

30

1-6-70

379543



5

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado además por el hecho de que la hidrogenación se efectúa en presencia de hidrógeno.

5 3.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además por el hecho de que el hidrocarburo deshidrogenable comprende un hidrocarburo alifático deshidrogenable que contiene desde aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono.

10 4.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además por el hecho de que el hidrocarburo deshidrogenable comprende una parafina normal que contiene desde aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono.

15 5.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además por el hecho de que el hidrocarburo deshidrogenable comprende un nafteno.

20 6.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además por el hecho de que el componente metálico del grupo del platino comprende platino o un compuesto del mismo.

25 7.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además por el hecho de que el material soporte de alúmina comprende gamma-alúmina.

30 8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además por el hecho de que el componente alcalino comprende litio o un compuesto del mismo.

9.- El procedimiento de cualquiera de las

1-6-70

h/c

379543

24



reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además por el hecho de que el componente alcalino comprende potasio o un compuesto del mismo.

10.- El procedimiento de cualquiera de las
5 reivindicaciones 1 a 9, caracterizado además por el hecho de que la deshidrogenación se efectúa a una temperatura comprendida dentro del campo que va desde aproximadamente 371°C hasta aproximadamente 677°C, a una presión comprendida en el campo que va desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 atmósferas, y a una velocidad espacial horaria del líquido comprendida en el campo que va desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40.

11.- El procedimiento de cualquiera de las
15 reivindicaciones 2 a 10, caracterizado además por el hecho de que la deshidrogenación se efectúa a una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo comprendida dentro del campo que va desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 20:1.

12.- Un procedimiento para la deshidrogenación
20 de un hidrocarburo deshidrogenable.

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

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

Madrid, 24 NOV. 1972

F.A.

Alberto de Eizaburu
F.A.

22.11.72
MOM

379 543