

383018

23



P.- 45.711

6727-SP
Rehecha. I

INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE INVESTIGACIONES S. C.
CLASE C07
SUBCLASE e

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 1144 East Market Street, Akron, Ohio,
Estados Unidos de América

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PROPILENO "
(Clase Internacional Co7c)

- 1 -

15.11.72



383018

La presente invención se relaciona con un método sintético para preparar propileno a partir de butano normal.

5 Comúnmente se obtiene el propileno, utilizado para materiales químicos industriales, por aislación a partir de una corriente de hidrocarburo como subproducto propileno. Se obtiene una cantidad muy pequeña sintetizando directamente propileno.

10 La principal fuente del subproducto propileno proviene de las operaciones de craqueo cataiítico y reformación en operaciones de refinación destinadas a la producción de gasolina. Se debe recuperar este propileno a partir de corrientes de hidrocarburo de bajo punto de ebullición. Por consiguiente, involucra destilación a baja
15 temperatura, purificación para separar ciertas impurezas, compresión de gas, y similares. El aspecto económico de esta producción de propileno se relaciona no solo con las etapas físicas necesarias para recuperarlo y concentrarlo, sino también de hasta qué grado lo necesitan las
20 refineries para la preparación de gasolina. Esto se debe a que se utiliza el propileno para producir gasolina alquilada como así también gasolina de polímero. En consecuencia, al considerarse la totalidad de estos factores, el costo del propileno de refinería depende del interjuego de la demanda de la química industrial por subproducto
25

383018



propileno y los aspectos económicos de la producción de gasolina.

Otra fuente del subproducto propileno es el craqueo de nafta, en que la finalidad del craqueo de la nafta es principalmente la producción de etileno. Naturalmente, este método acondiciona el precio y la disponibilidad del subproducto propileno a los del etileno. La pureza de esta fuente es por lo general 90 % o más, y el contaminante primario es propano. Esta fuente de subproducto propileno puede ser también más bien costosa.

Otra fuente de subproducto propileno proviene de la pirólisis del propano, que está principalmente destinada a la producción de etileno, y este procedimiento produce por lo general muy poco propileno.

Se conocen ciertos otros métodos para producir propileno sintético, que están destinados principalmente a la producción de propileno. Uno de estos métodos es la deshidrogenación de propano utilizando sistemas catalizadores heterogéneos. Este procedimiento produce propileno sintético de alta pureza, pero en cierta medida no resulta atractivo debido a elevados costos. La inversión de capital en un procedimiento de esta clase es elevada debido a la naturaleza cíclica del proceso que involucra regeneración del catalizador. La deshidrogenación del propano a propileno sintético es también costosa debido a la necesaria alta dilución del hidrocarburo en el reactor o la baja presión parcial en el reactor. Esta elevada dilu-

383018



ción da por resultado altos requisitos de vapor, lo cual a su vez trae aparejado un mayor costo de utilidad. Si se lleva a cabo el procedimiento a baja presión parcial involucrando un diluyente, tal como vapor, el reactor
5 debe ser considerablemente más grande lo cual aumenta la inversión de capital como así también el costo de operación.

La termodinámica de la deshidrogenación del propano a propileno es desfavorable, lo cual indica operaciones de baja conversión que dan por resultado excesiva
10 reciclación del propano no reaccionado. Este requisito de mayores cantidades de reciclación aumenta también el costo operativo y el costo de inversión inicial. Como regla, estos procedimientos utilizan catalizadores que se desactivan
15 más bien con rapidez y dan por resultado un catalizador que, por reactivación o regeneración repetidas, termina por ser inutilizable. En consecuencia, esto da por resultado un elevado costo del catalizador.

Otro método propuesto para producir propileno sintético, es el craqueo térmico de isobutano. Este
20 proceso es también un poco costoso, pero es de interés actual debido a una creciente escasez de propileno. La descomposición de isobutano conduce a cantidades molares aproximadamente iguales de propileno e isobutileno y, a menos
25 que se tenga un uso previsto para el subproducto isobuti-



lenc, el propileno resultante será más bien costoso.

En consecuencia, la finalidad de la presente invención es proveer un procedimiento de bajo costo para la producción de propileno sintético. Otras finalidades resultarán evidentes a medida que avance la descripción.

La presente invención, contrariamente a ciertos de los procedimientos de la técnica anterior para propileno sintético, que utilizan catalizadores heterogéneos o de lecho fijo, es un procedimiento que se relaciona con la catálisis homogénea de la pirólisis del butano normal. Se podría por lo tanto definir la presente invención como un procedimiento para preparar propileno, que comprende la pirólisis de butano normal utilizando un sistema catalizador homogéneo.

Los catalizadores homogéneos a los cuales se utiliza para producir propileno mediante la pirólisis de butano normal, son aquellos materiales que, al agregarlos al material de alimentación, intensifican la pirólisis para formar propileno. Deben ser materiales que producen propileno con buenos rendimientos y que producen propileno con buenas selectividades. También deben estar fácilmente disponibles y deben ser bastante económicos. De los catalizadores homogéneos que son útiles en la presente invención son representativos: el sulfuro

383018



de hidrógeno, metil mercaptano, etil mercaptano, sulfuros de alquilo, otros alquil mercaptanos, bromo, bromuro de amonio, bromuro de hidrógeno, cloruro de metileno, sulfhidrato de amonio, sulfuro de amonio, y polisulfuro de amonio. También son útiles los productos de reacción de un mol de sulfuro de hidrógeno con por lo menos un mol de una amina. De esta clase de materiales es representativo el sulfhidrato de metilamina, resultante de un mol de sulfuro de hidrógeno y un mol de metilamina. Cuando se hace reaccionar dos moles de metilamina con un mol de sulfuro de hidrógeno, se forma sulfuro de metilamina.

La pirólisis del butano normal en presencia de un catalizador homogéneo para formar propileno es convencional y no requiere técnicas especiales. Por ejemplo, se puede utilizar en este procedimiento de pirólisis temperaturas comprendidas aproximadamente entre 500 y 900° C. Una gama más preferida de temperatura es aproximadamente 600 a 800° C, prefiriéndose más todavía aproximadamente 625 a 725° C. El tiempo de permanencia en el reactor puede variar desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 10 seg, siendo más preferible tiempos aún más breves tales como 0,2 hasta aproximadamente 5 seg. y siendo especialmente preferible desde 0,5 hasta aproximadamente 2,5 seg. Las presiones a las cuales se lleva a cabo la pirólisis de la presente invención pueden variar ampliamente desde una

383018

23



presión subatmosférica de 10 mm de Hg o menos hasta aproximadamente 35,1 kg/cm², prefiriéndose una presión comprendida entre 100 mm de Hg y 14,1 kg/cm², y prefiriéndose especialmente 200 mm de Hg hasta aproximadamente 10,5 kg/cm².

5 Se puede utilizar un diluyente, aunque no es necesario. Ejemplos de diluyentes apropiados son vapor, nitrógeno, metano y otros gases inertes. Cuando se utiliza un diluyente, la relación molar entre diluyente y butano normal puede variar entre 0 y 25 o más. Sin embargo, se
10 comprenderá que cuanto más grande es la cantidad de diluyente tanto más costoso se hace el procedimiento debido a los requisitos de calor.

Puede variar ampliamente la cantidad de catalizadores homogéneos utilizados en la pirólisis de butano
15 normal que se utiliza en la presente invención, desde aproximadamente 0,1 a 100 moles % de catalizador en base a la cantidad de butano normal. Según se puede ver en los siguientes ejemplos, se obtiene buenos resultados con cantidades
20 pequeñas tales como aproximadamente 5 moles %, hasta cantidades más grandes de aproximadamente 10 moles %; Sin embargo, una gama más preferida es 1 a 50 moles %, prefiriéndose especialmente 2 a 25 moles %.

Se ilustra mejor la manera de poner en práctica la presente invención, con referencia a los siguientes ejemplos que están destinados a ser interpretados a título re-
25

383018



presentativo más bien que restrictivo del alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

5 A estos ejemplos, que son continuos, se los lleva a cabo en un pequeño reactor para pirólisis equipado con un dispositivo detector y de control automático de la temperatura. Se utiliza dos precalentadores, delante del reactor, una para el diluyente que es vapor y uno para el
10 butano normal.

El procedimiento utilizado consiste en determinar la temperatura y tiempo de permanencia deseados y fijar los caudales tanto del diluyente como del butano normal, para obtener el tiempo deseado de permanencia y
15 la relación mutua. Se ajusta entonces el control de temperatura del reactor a la temperatura deseada, y se fija entonces la temperatura deseada y los dos precalentadores a temperaturas apropiadas para mantener la temperatura apropiada de la mezcla en el reactor de pirólisis. Se
20 conmuta la temperatura de ambos precalentadores y el reactor a control automático que se basa en la detección mediante termocupla interna y se deja que llegue a las condiciones "bajo corriente". Después de haberse obtenido las condiciones "bajo corriente" deseadas, se dirige
25 el producto hacia el recipiente receptor y se analizan

383018



mediante técnicas convencionales de cromatografía en fase
de vapor y espectografía de masa. En la Tabla I se indi-
ca una serie de experimentos continuos en los cuales se
piroliza butano normal con y sin un catalizador homogéneo
5 a conversiones que varían desde aproximadamente 19 a 62%.
En la Tabla I, columna 1, se encuentra el número del ex-
perimento; la columna 2 indica la temperatura de la pi-
rólisis en grados centígrados; la columna 3 indica el
tiempo de permanencia en segundos; la columna 4 indica
10 la cantidad de catalizador homogéneo, si se le usa, in-
dicado en moles % en base a la cantidad de butano normal;
la columna 5 indica la conversión, es decir la cantidad de
butano normal en moles % que se convierte por cada paso;
la columna 6 indica el rendimiento de propileno en moles %
15 en base al butano normal utilizado; y la columna 7 es la
selectividad a propileno, en moles %, utilizando técnicas
convencionales de reciclación.

15.11.72



383018

TABLA I

	Opera- ción Nº	Temp. °C	Tiem- po seg	Catali- zador Moles %	Conver- sión Moles %	Rendimien- to Moles %	Selecti- vidad Moles %
5	1	700	1,02	Nada	36,5	19,8	54,2
	2	700	0,92	H ₂ S 10,0	62,1	41,2	66,3
10	3	675	1,03	Nada	28,2	16,2	57,6
	4	675	1,18	H ₂ S 10,0	52,3	35,9	68,9
	5	675	0,94	H ₂ S 10,0	47,8	33,1	69,4
	6	675	1,20	Nada	33,9	16,1	48,0
15	7	650	1,54	Nada	19,2	10,0	52,3
	8	650	1,42	H ₂ S 10,0	35,2	25,5	72,6

La relación molar entre diluyente, que es vapor, y butano normal es aproximadamente 3/1.

20 En los experimentos indicados en la Tabla II, la conversión es un poco mayor y varía aproximadamente de 55 a 75.

38301R

TABLA II

Opera- ción Nº	Temp. °C	Tiem- po seg	Catali- zador Moles %	Conver- sión Moles %	Rendimien- to Moles %	Selecti- vidad Moles%
5	675	1,44	H ₂ S	49,5	31,3	63,6
			5,0			
2	675	1,32	H ₂ S	55,1	37,4	68,0
			10,0			
3	675	1,85	H ₂ S	59,4	38,3	64,7
			10,0			
10	700	0,92	H ₂ S	62,0	41,2	66,7
			10,0			
5	725	0,80	H ₂ S	75,5	48,1	63,8
			10,0			
15	700	0,99	(NH ₄) ₂ S	56,7	36,0	63,5
			10,0			
7	750		Nada	62,0	36,5	50,5

La relación molar entre diluyente, que es vapor,
y butano normal es 3/1.

Aunque los precedentes ejemplos utilizan un di-
luyente, se ha determinado que se obtiene excelentes resul-
tados al no utilizar diluyente. Naturalmente al no usar
diluyente se obtiene como resultado costos aún menores.

Aunque se ha descrito ciertas formas represen-

383018



tativas de realización y ciertos detalles, a fin de ilustrar la presente invención, resultará evidente para los entendidos en esta materia que es posible introducir en ella diversos cambios y modificaciones sin apartarse por ello del principio o alcance de la invención.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 18 de Septiembre de 1.969, con el número 859.164, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1º.- Un procedimiento para producir propileno, caracterizado por pirolizar butano normal en presencia de un sistema catalizador homogéneo.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que se utiliza el sistema catalizador homogéneo en una cantidad comprendida entre 0,1 y 100 moles %.

15.11.72

A handwritten signature in dark ink, appearing to be a stylized name or set of initials.



383018

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que se elige el catalizador homogéneo del grupo que consiste en sulfuro de hidrógeno, metil mercaptano, alquil mercaptanos que contienen dos hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, bromo, bromuro de amonio, bromuro de hidrógeno, sulfuros de alquilo, sulfuro de amonio, cloruro de metileno, sulfhidrato de amonio, polisulfuro de amonio, y el producto de reacción de un mol de sulfuro de hidrógeno con por lo menos un mol, y no más de dos moles, de una amina.

4^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la temperatura utilizada en la pirólisis está comprendida aproximadamente entre 500 y 900^o C.

5^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que la presión utilizada en la pirólisis está comprendida entre 10 mm de Hg y 35,1 kg/cm².

6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el catalizador homogéneo es sulfuro de hidrógeno.

7^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en que el catalizador homogéneo es sulfuro de hidrógeno introducido bajo la forma de sulfuro de amonio o sulfhidrato de amonio.

8^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el catalizador homogéneo es metil mer-

/4-

23 NOV 1972

383018

captano.

9º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el catalizador homogéneo es bromuro de amonio.

5 10º.- Un procedimiento para producir propileno.

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

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

Madrid, 23 NOV. 1972

P. A.

Alberto de Elizaburu
por Poderes

15.11.72
MTR/.

- 14 -

[Handwritten signature]