

17 SEP 67



P.- 61.232

Case 1601

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C07B; C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UOP INC.

441023 |

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois 60016, Estados
Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDROGENACION DE
PARAFINAS NORMALES"



P.- 61.232
Case 1601

El invento se refiere a un procedimiento para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos, incluyendo hidrocarburos aromáticos y parafínicos normales. Más específicamente, el invento se dirige a un procedimiento de deshidrogenación en el cual se inyecta agua dentro del reactor junto con los reaccionantes. El invento concierne particularmente al efecto de aumentar gradualmente el grado de inyección de agua sobre la duración en servicio útil y la actividad de un catalizador de deshidrogenación.

Descripción de la técnica anterior.

Son bien conocidos en la técnica procedimientos para la deshidrogenación catalítica de hidrocarburos parafínicos. Procedimientos y catalizadores específicos para la deshidrogenación de parafinas se presentan en las patentes de los Estados Unidos 3.391.218 y 3.448.166 (Cl. 260-683.3). Otras referencias, que indican la diversidad de tales procedimientos y catalizadores, están contenidas en las patentes de los Estados Unidos 3.647.911 y 3.649.566.

La patente de los Estados Unidos 3.448.165 describe efectos de la adición de agua sobre un catalizador para la deshidrogenación de parafinas normales que com



prende platino atenuado con arsénico sobre alúmina litia-
da. El efecto beneficioso de la adición de agua en canti-
tidad acrecentada sobre un procedimiento de hidrodesulfu-
ración se describe en la patente de los Estados Unidos nú-
mero 3.720.602.

5

BREVE RESUMEN DEL INVENTO.

El invento es una mejora en un procedimien-
to para deshidrogenar hidrocarburos que proporciona dura-
ción acrecentada en servicio útil del catalizador y con-
versiones aumentadas a temperaturas específicas durante la
duración del catalizador en servicio útil. Estos benefi-
cios se obtienen aumentando la concentración de agua en
la corriente de reaccionantes por encima del valor inicial-
mente óptimo según se va haciendo menos activo el catali-
zador.

10

15

DESCRIPCION DETALLADA.

Los procedimientos para la producción de
hidrocarburos olefínicos son muy útiles en la producción
de muchísimos productos petroquímicos. Las parafinas nor-
males de cadena más larga que tienen de 5 a 18 átomos de
carbono por molécula son sometidas con frecuencia a tales
tratamientos para formar la correspondiente olefina. Estas

20

25

17 3524975


olefinas, a su vez, se utilizan por ejemplo para la alcohilación de benceno con el fin de producir detergentes sulfonados. Estas olefinas de cadena larga pueden también ser sometidas a sulfatación directa para formar alcohilsulfatos biodegradables o pueden ser hidratadas para formar alcoholes utilizados con el fin de producir plastificantes. Se conocen un gran número de otros usos para dichos materiales olefínicos.

El procedimiento preferido utilizado para deshidrogenación de hidrocarburos es bastante simple y avanzado. Una alimentación de nueva aportación es combinada con hidrógeno de recirculación y con hidrocarburos no convertidos recirculados. Esto forma una corriente de reaccionantes que es hecha pasar a través de un lecho de un catalizador apropiado mantenido en las condiciones apropiadas de presión, temperatura, etc. para la deshidrogenación, y el fluido saliente del lecho de catalizador es hecho pasar a una zona de separación en la que el fluido saliente es enfriado y condensado parcialmente. El material no condensado es recirculado en forma de una corriente de gases de recirculación que comprende hidrógeno y gases ligeros. El hidrógeno producido en el procedimiento es evacuado de esta corriente para ser utilizado en otras aplicaciones tales como desulfuración. La zona de separación produce una corriente líquida que contiene los hidrocarburos des-



5 hidrogenados y no deshidrogenados, la cual es hecha pasar dentro de una columna separadora con el fin de eliminar ga ses ligeros y fracciones extremas ligeras craqueadas. Estos procedimientos son bien conocidos, todos ellos, en la técnica. Constituyen un modo según el cual se puede llevar a la práctica un procedimiento que realiza el presente in v_{ento}, pero no constituyen una limitación directa del con cepto inventivo.

10 La corriente líquida que ha sido tratada en la columna separadora es luego separada para recuperar los hidrocarburos deshidrogenados. Cuando están siendo so metidas a tratamiento parafinas normales, las olefinas pue den ser alcoholadas con benceno con el fin de producir com puestos intermedios para detergentes, tales como alcohol-
15 bencenos lineales. La práctica en este caso consiste en hacer pasar la corriente líquida desde la columna separadora directamente al procedimiento de alcoholación de de-
20 tergentes. Las olefinas son alcoholadas y el alcoholbence no lineal de punto de ebullición más elevado es separado por fraccionamiento. Cuando las olefinas han de ser uti-
lizadas para producir alcoholisulfatos, no es factible la separación por fraccionamiento y se utiliza un procedi-
miento selectivo de recuperación de olefinas.

25 Es bien sabido en la técnica que puede re sultar deseable incluir agua en la corriente de reaccio-



5 nantes alimentada al lecho de catalizador de algunos pro-
cedimiento de deshidrogenación. Por ejemplo, la patente
de los Estados Unidos 3.391.218 da un ejemplo en el cual
se incluyen 2.000 ppm. de agua en la corriente de reaccio-
nantes alimentada a un lecho de platino atenuado con ar-
sénico soportado sobre alúmina litiada. Un análisis deta-
llado del efecto que tiene añadir agua sobre una formula-
ción de catalizador similar se describe en la patente de
10 los Estados Unidos 3.448.165. Se añadieron también 100
ppm. de azufre durante todos los experimentos de ensayo
de adición de agua en esta referencia, y esto puede hacer
a estos datos diferentes de los que se obtendrían si sola-
mente se hiciera variar el grado de adición de agua con
relación al experimento de ensayo inicial. Esta segunda
15 referencia indica que resulta un aumento de selectividad
del contenido acrecentado de agua. También dice que "la
estabilidad del catalizador ha sido mejorada de una mane-
ra importante tal como se muestra mediante una comparación
de las conversiones en las columnas A y C". Esta "estabi-
20 lidad" no es igual que la conversión acrecentada del pre-
sente invento. La estabilidad de la referencia se refiere
a la disminución relativa en el grado de conversión duran-
te el tiempo que transcurre desde el período de tiempo A
hasta el período de tiempo C. Sin adición de agua, la re-
25 ferencia muestra una disminución en la conversión desde



18 SEP 1975

17,6% a 13,3%, o a aproximadamente 75% del valor original. Con 3.000 ppm. de agua (y 100 ppm. de azufre) la referencia muestra una disminución en la conversión desde 14,7% a 12,6%, o a aproximadamente 86% del primer valor. Esto
5 no es igual a un aumento de conversión que sigue a un aumento de la concentración de agua. Desde luego, la referencia indica que la actividad para isomerización del catalizador de dicha referencia es en realidad afectada desfavorablemente por concentraciones de agua mayores en la presencia
10 de azufre. Por lo tanto ha sido un descubrimiento inesperado el hecho de que aumentar la concentración de agua puede acrecentar el grado de conversión obtenido con el catalizador utilizado. Tampoco se ha informado hasta ahora acerca del hecho de que la concentración óptima de agua
15 en los reaccionantes, en lo que concierne a la conversión, es una función directa de la duración del catalizador en servicio útil. Es en estos dos descubrimientos en donde reside el presente invento.

El procedimiento de deshidrogenación del
20 presente invento se practica preferiblemente con un catalizador que difiere del descrito en la antedicha referencia. El catalizador preferido está compuesto de un componente del grupo del platino, un componente de germanio, y un metal alcalino o alcalino-térreo soportado sobre un ma-
25 terial de soporte poroso. El material de soporte prefe-



rido es un óxido inorgánico refractario tal como gamma-alú
mina. Específicamente, el catalizador de deshidrogenación
preferido contendrá, sobre una base elemental, 0,01 a 2%
en peso de platino, 0,01 a 5% en peso de germanio y 0,1 a
5 5% en peso del metal alcalino o alcalino-térreo. Preferi-
blemente, hay presentes 0,05 a 2% en peso de germanio,
0,05 a 1% en peso de platino y aproximadamente 0,25 a 3,5%
en peso del componente de metal alcalino o alcalino-térreo.
La cantidad preferida del componente de germanio se selec
10 ciona ordinariamente de manera que la proporción atómica
del germanio metálico al metal del grupo del platino con-
tenidos en el cuerpo compuesto catalítico sea de desde apro
ximadamente 0,2 : 1 hasta aproximadamente 5 : 1. La canti
dad del componente de metal alcalino o de metal alcalino-
15 -térreo se selecciona preferiblemente para producir una
proporción atómica del metal alcalino o alcalino-térreo
al metal del grupo del platino de aproximadamente 10:1
hasta 25:1. Las cantidades de estos materiales deberán es
cogerse de manera tal que se proporcione un contenido to-
20 tal de metales, que se define como la suma del componente
del grupo del platino, del componente de germanio y del
componente de metal alcalino o alcalino-térreo calculado
sobre una base de metales elementales, de desde aproxima-
damente 0,5 a aproximadamente 5,5 % en peso. El componen-
25 te de metal alcalino o alcalino-térreo se selecciona del



grupo que consiste en los metales alcalinos cesio, rubi-
dio, potasio, sodio y litio, y los metales alcalino-té-
rreos calcio, estroncio, bario y magnesio. Este componen-
te es preferiblemente litio o potasio, que del modo más
5 probable estará presente en estado combinado con otro ele-
mento tal como oxígeno. El componente del grupo del pla-
tino se puede escoger del grupo que consiste en platino,
paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio, pero se prefie-
re el platino.

10 En la producción del catalizador de des-
hidrogenación preferido, el componente de germanio pue-
de ser añadido según uno cualquiera de los métodos apro-
piados conocidos en la técnica. Esto incluye coprecipita-
ción o cogelificación con el material de soporte, inter-
15 cambio de iones con el material de soporte o impregnación
del material de soporte en cualquier etapa de la prepara-
ción del catalizador. Un método aceptable implica copre-
cipitar el componente de germanio durante la preparación
del material de soporte, que preferiblemente es una alú-
20 mina. Esto se realiza añadiendo a la mezcla un compuesto
de germanio descomponible y soluble, tal como tetracloru-
ro de germanio, con un hidrosol de aluminio. La mezcla re-
sultante es combinada con un agente de gelificación apro-
piado y es añadida gota a gota dentro de un baño de acei-
25 te mantenido a temperaturas elevadas. Esto forma esferas



de hidrogel que son tratadas por tratamientos específicos de envejecimiento y calcinación con el fin de formar esferas uniformes de gamma-alúmina cristalinas. Detalles de este procedimiento de formación de esferas están contenidos en la patente de los Estados Unidos 2.620.314. El componente del grupo del platino puede también ser incorporado según uno cualquiera de los métodos apropiados conocidos en la técnica, tales como coprecipitación o cogelificación con el material de soporte, intercambio de iones con el material de soporte o hidrogel, o impregnación bien sea antes bien sea después de la calcinación del material de soporte, etc. El método preferido de preparar el catalizador implica la utilización de un compuesto descomponible y soluble del metal del grupo del platino para impregnar el material de soporte poroso. Por ejemplo, el metal del grupo del platino puede ser añadido humedeciendo el material de soporte con una solución acuosa de ácido cloroplático. Típicamente, el material de soporte es luego calcinado. Se prefiere añadir el componente de metal alcalino o de metal alcalino-térreo al material de soporte antes de los componentes del grupo del platino y de germanio. Específicamente, se prefiere añadir el componente del grupo del platino y el componente de germanio al material de soporte, oxidar el cuerpo compuesto resultante a una temperatura elevada a saber, de aproximadamente 427 a 538°C),



tratar el cuerpo compuesto oxidado resultante con una mezcla de aire y vapor de agua con el fin de eliminar la acidez residual, y luego añadir el componente de metal alcalino o de metal alcalino-térreo. Esta operación de adición se puede llevar a cabo según uno cualquiera de los métodos normales, incluyendo poner en contacto el material de soporte con una solución de un compuesto descomponible apropiado del metal alcalino o alcalino-térreo deseado. Compuestos apropiados incluyen los halogenuros, sulfatos, nitratos y acetatos del componente de metal alcalino o alcalino-térreo. Se obtienen excelentes resultados con una solución acuosa de nitrato de litio o nitrato de potasio. Luego el material de soporte es secado y calcinado nuevamente. Detalles adicionales acerca de la composición y producción del catalizador preferido pueden obtenerse haciendo referencia a la patente de los Estados Unidos 3.647.719.

No se pretende que esta descripción detallada del catalizador de deshidrogenación preferido limite el alcance del presente invento. La gran dificultad de predecir con exactitud qué materiales catalíticos son afectados beneficiosamente por una adición de agua acrecentada, impide efectuar una enumeración completa de las composiciones a las que se puede aplicar el presente invento. Se considera que el invento podría ser aplicado a otros catalizadores tales como los que contienen renio o estaño,



además del componente de germanio del catalizador preferido o en lugar de éste.

La duración efectiva en servicio útil del catalizador de deshidrogenación preferido es inversamente proporcional al grado de conversión con el que se realiza el procedimiento. Por ejemplo, con 2% de conversión, el catalizador manifiesta sólo un grado mínimo de desactivación. Con una conversión de 10%, la duración comercialmente útil del catalizador desciende a aproximadamente 35.340 litros de alimentación por kilogramo de catalizador (LPK) y con aproximadamente 12% de conversión la duración útil desciende a aproximadamente 26.505 LPK. La actividad del catalizador disminuye de una manera gradual y la temperatura de la zona de reacción es acrecentada gradualmente para compensar este hecho. Por lo tanto, se pretende que el término "una conversión previamente seleccionada por pasada" que se utiliza en esta memoria descriptiva y en las siguientes reivindicaciones se refiera a un valor seleccionado para hacer óptima la realización del procedimiento. Este valor puede variar con la composición del catalizador o con la composición de los reaccionantes. El valor para cualquier combinación específica de materia prima de alimentación, de reaccionantes y de condiciones de deshidrogenación variará también durante una "tanda" del procedimiento según se envejece el catalizador. A sa-



ber, la conversión previamente seleccionada por pasada de los reaccionantes a través del lecho catalítico puede ser de 12 ó 15% al comienzo de la tanda y de 9 u 11% al final de la tanda. El factor más importante para determinar esta conversión deseada por pasada es la temperatura requerida para mantener una conversión dada según se envejece el catalizador. Cuando esta temperatura aumente, aumentará la cantidad y la magnitud de reacciones secundarias in deseables, y se menoscabará la selectividad del procedimiento. Por lo tanto, la conversión óptima en el procedimiento puede ser menor que el máximo posible con cualquier duración establecida del catalizador. Por lo tanto, con frecuencia es deseable realizar el procedimiento con el fin de obtener un cierto número de diferentes conversiones previamente seleccionadas según se envejece el catalizador y según aumenta la temperatura requerida para mantener el grado de conversión inicial. El grado de inyección de agua puede ser correlacionado con este aumento de temperatura. Estas conversiones previamente seleccionadas disminuirán normalmente, siendo la segunda menor que la primera, etc. hasta que se tenga que terminar la tanda.

Se había encontrado anteriormente que los procedimientos y catalizadores de deshidrogenación se benefician de la presencia de una pequeña cantidad uniforme de agua o de otro diluyente en los reaccionantes. Con



17

el catalizador preferido, la inyección de aproximadamente 10 ppm. en peso de agua (basado en la alimentación hidrocarbonada) dentro de la corriente de alimentación mantenía una concentración de agua en los reaccionantes que parecía hacer óptima la actividad y la selectividad durante la tanda. El hecho de aumentar el grado de inyección de agua en la alimentación de nueva aportación aumenta la concentración de agua en toda la corriente de reaccionantes que es hecha pasar a la zona de reacción. Se ha descubierto ahora que el hecho de aumentar el grado de inyección hasta 50 ppm. en peso cuando la tanda de una unidad comercial se ha desarrollado en más de 90%, prolonga la duración de dicha tanda en un 20% suplementario. En términos de días en funcionamiento, una unidad hecha óptima funciona aproximadamente 20 días por cada carga de catalizador. Si la inyección masiva de agua se inicia en el día dieciochoavo, la duración de la tanda se prolonga a 24 días. En general, el procedimiento se puede realizar inicialmente con un grado de inyección de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 25 ppm. en peso de agua en la corriente de alimentación, basado en los hidrocarburos que han de ser deshidrogenados. Un aumento escalonado en el grado de inyección de agua puede producirse en un momento más temprano de la tanda que el que arriba se indica, pero éste deberá efectuarse al menos después de que haya pasado

a través de la zona de reacción el 40% en peso de los hidrocarburos que pueden ser deshidrogenados. En este momento, la cantidad de agua inyectada puede ser aumentada para alcanzar un valor de aproximadamente 25 a aproximadamente 125 ppm. en peso de agua en la corriente de alimentación hidrocarbonada. Esto es un ejemplo de sólo una de las maneras según las que se puede llevar a la práctica el invento.

Este modo de realización del invento puede ser caracterizado como un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos que comprende las operaciones de : (a) inyectar 5 a 25 ppm. en peso de agua, basado en el caudal de alimentación hidrocarbonada de nueva aportación, dentro de una corriente de alimentación hidrocarbonada que comprende parafinas normales que tienen 5 a 18 átomos por molécula; (b) hacer pasar la corriente de alimentación hidrocarbonada en mezcla con una corriente de recirculación gaseosa a través de una zona de reacción mantenida en condiciones de deshidrogenación y que contiene un catalizador de deshidrogenación que comprende un componente de platino y un componente de metal alcalino o alcalino-térreo soportado sobre un material de soporte de alúmina poroso; y (c) aumentar el grado de inyección de agua en la corriente de alimentación hidrocarbonada de nueva aportación hasta un valor de 25 a 125 ppm. en



peso después de que haya pasado a través de la zona de reacción por lo menos el 40% de las parafinas normales que pueden ser sometidas a tratamiento antes de que el catalizador requiera ser reemplazado.

5 Ya se ha puntualizado que el flúido saliente de una zona de reacción de deshidrogenación típica es enfriado y condensado parcialmente para separar los hidrocarburos deshidrogenados y los hidrocarburos no deshidrogenados. Esto produce una corriente de recirculación gaseosa que es devuelta al reactor. Esta corriente de recirculación contendrá los materiales más ligeros existentes en el flúido saliente del reactor, tales como hidrógeno, agua e hidrocarburos ligeros. El agua inyectada en la corriente de alimentación hidrocarbonada no constituye por lo tanto
10 la cantidad total de agua que entra en el reactor. El gas de recirculación contiene en realidad más kilogramos por hora que la cantidad inyectada. Esto proporciona un segundo método de practicar el invento. En la forma de realización preferida, la cantidad de agua que está siendo cargada en el reactor es controlada haciendo variar la concentración de agua en la corriente de recirculación. Esto puede efectuarse controlando el grado de adición de agua a diversas corrientes del proceso o controlando el grado de pérdida de agua desde el proceso. Específicamente, el modo
20 preferido de trabajo con el catalizador preferido antes:
25



descrito comprende hacer trabajar inicialmente la zona de reacción de deshidrogenación a 470°C con una concentración de agua en la corriente de gases de recirculación de aproximadamente 4,5 miligramos por litro. Cuando se requiere aumentar la temperatura de la zona de reacción a 475°C, la concentración de agua es aumentada a aproximadamente 5,5 miligramos por litro. De una manera similar, la concentración de agua en la corriente de recirculación gaseosa es aumentada a aproximadamente 6,0 miligramos por litro a 480°C y a aproximadamente 6,5 miligramos por litro a 485°C. Ha de hacerse observar que el grado de adición de agua no es una función directamente proporcional de la temperatura, sino que aumenta de modo más pronunciado con los aumentos iniciales de temperatura. Se ha encontrado que este método produce una ganancia promedia en la producción de más de 10%, en comparación con la obtenida con inyección constante de agua. La concentración óptima de agua en la corriente de recirculación dependerá del catalizador y de la materia prima de alimentación particulares que se utilicen en el procedimiento. Dependerá también del grado de recirculación de gases en comparación con el grado de circulación de hidrocarburos. Por ejemplo, sólo se requiere aproximadamente la mitad de concentración de agua en el gas de recirculación con un grado de gas de recirculación de 20 a 1 que con un grado de 10 a 1. La concentración de agua



en la recirculación gaseosa puede oscilar inicialmente desde aproximadamente 3,5 a 5,5 miligramos por litro en las condiciones de trabajo preferidas y puede aumentar a 4,5 hasta 6,5 miligramos por litro en el segundo margen de temperaturas, a 5,0 hasta 7,0 miligramos por litro en el tercer margen de temperaturas, y a 5,5 hasta 7,5 miligramos por litro en el cuarto margen de temperaturas. Estos aumentos en la concentración de agua se pueden realizar según un método continuo previamente programado o por incrementos escalonados. Se pretende que las concentraciones aquí especificadas indiquen los niveles que han de ser mantenidos y no la manera en que éstos son obtenidos.

La forma de realización preferida del invento puede ser caracterizada por lo tanto en general como un procedimiento para la deshidrogenación de hidrocarburos que comprende las operaciones de : (a) mezclar una corriente de recirculación gaseosa, descrita seguidamente, con una corriente de hidrocarburos que han de ser deshidrogenados para formar una corriente de reaccionantes que comprende los hidrocarburos que han de ser deshidrogenados y agua, y hacer pasar la corriente de reaccionantes a través de una zona de reacción que contiene un catalizador de deshidrogenación mantenido en condiciones de deshidrogenación que incluyen una temperatura inicial requerida para efectuar una primera conversión previamente seleccionada



por pasada a través de la zona de reacción; (b)) hacer pasar una corriente de fluido saliente de la zona de reacción, que comprende hidrocarburos deshidrogenados e hidrocarburos no deshidrogenados, agua e hidrógeno, dentro de una zona de separación para efectuar la producción de una corriente de recirculación gaseosa que comprende hidrógeno y desde 3,5 a 5,5 miligramos de agua por litro de la corriente de recirculación gaseosa; (c) aumentar la concentración de agua en la corriente de recirculación gaseosa a 4,5 hasta 6,5 miligramos por litro después de que la temperatura requerida para mantener una segunda conversión previamente seleccionada por pasada en la zona de reacción supere en 5°C a la temperatura inicial; y (d) aumentar la concentración de agua en la corriente de recirculación gaseosa a 5,0 hasta 7,0 miligramos por litro después de que la temperatura requerida para mantener una tercera conversión previamente seleccionada por pasada supere en 10°C a la temperatura inicial. Se desea que la concentración de agua en la corriente de recirculación gaseosa sea aumentada adicionalmente a 5,5 hasta 7,5 miligramos por litro cuando la temperatura requerida para mantener una cuarta conversión previamente seleccionada por pasada supere en 15°C a la temperatura inicial.

Tal como ya se ha indicado, el efecto de estos dos modos de trabajo es el mismo. El grado con el

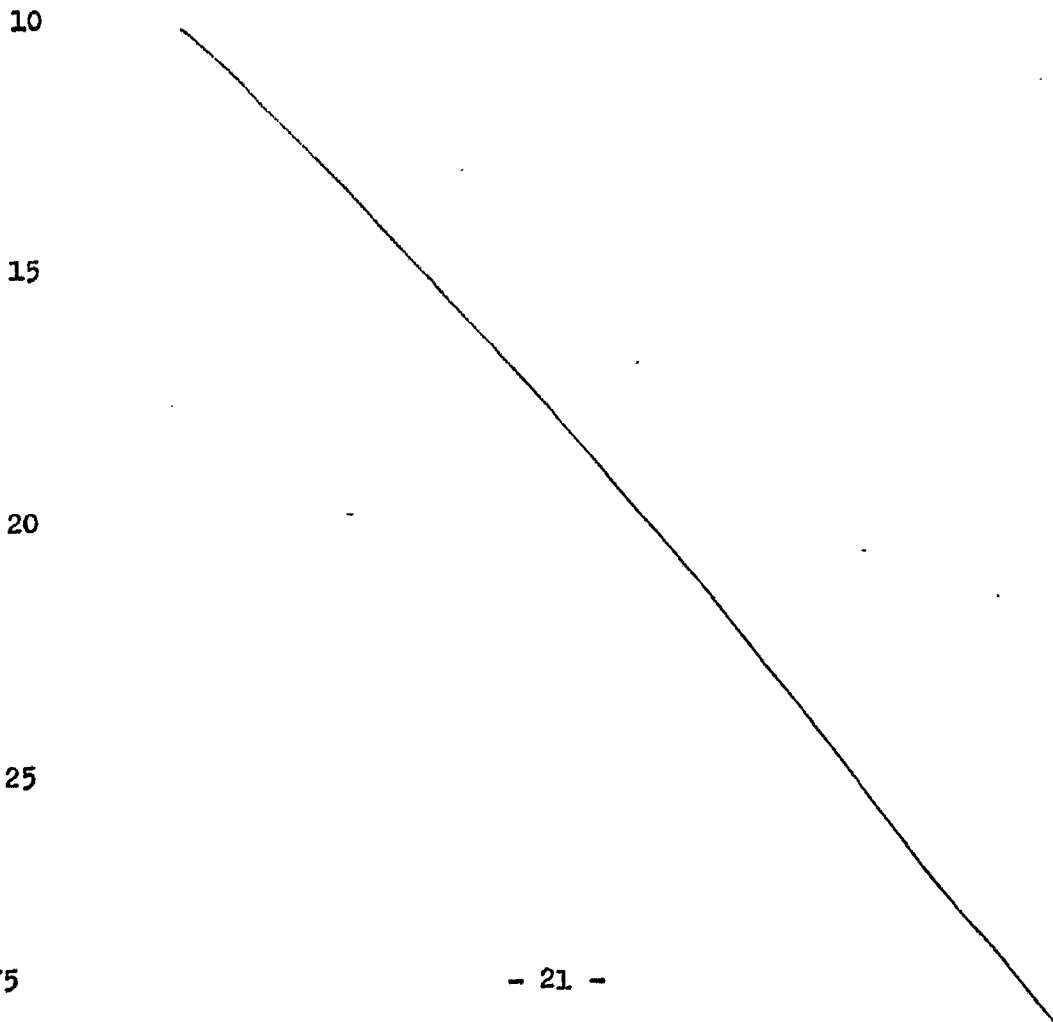


que el agua penetra en la zona de reacción aumenta según se envejece el catalizador y se va haciendo menos activo. La concentración de agua puede también ser expresada en términos de toda la corriente de reaccionantes que es hecha pasar a través de la zona de reacción. Un grado de inyección de agua de 20 ppm. en peso, basado en la alimentación de nueva aportación, es equivalente a aproximadamente 2000 ppm. en peso basado en la alimentación combinada al reactor cuando hay una proporción de gas de recirculación de 10:1. Utilizando esta última base, se prefiere que la deshidrogenación de las parafinas normales C_5-C_{18} se realice con una concentración inicial de agua, basada en toda la corriente de reaccionantes, de aproximadamente 1,600 a 3.000 ppm. en peso. Durante la tanda, la concentración de agua es aumentada a un valor de desde 2.300 hasta 4.350 ppm. en peso. Este aumento no deberá ser completado enteramente hasta después de que haya pasado a través de la zona de reacción por lo menos el 40% en peso de las parafinas que pueden ser deshidrogenadas con la carga de catalizador individual.

Las condiciones particulares de deshidrogenación empleadas dentro de la zona de reacción pueden variar dependiendo de factores tales como la actividad del catalizador, la composición de la materia prima de alimentación y la conversión deseada. Las condiciones en la zo-



na de reacción normalmente empleadas para la deshidrogenación de parafinas normales incluyen una temperatura de desde aproximadamente 430°C hasta 540°C, una presión de desde aproximadamente 0,7 a aproximadamente 13 atmósferas de presión y una velocidad espacial horaria de líquido de aproximadamente 12 a 34. La temperatura preferida de trabajo estará dentro del margen de aproximadamente 460°C a 485°C, y la presión de trabajo preferida será de aproximadamente 2,0 atmósferas.





- REIVINDICACIONES -

5 1ª.- Un procedimiento para la deshidroge-
nación de parafinas normales que comprende las operaciones
de: (a) hacer pasar una corriente de reaccionantes evapo-
rada que comprende parafinas normales que tienen 5 a 18
átomos de carbono por molécula y 1.600 a 3.000 ppm. en
10 peso de agua, basado en toda la corriente de reaccionantes,
a través de una zona de reacción mantenida en condiciones
de deshidrogenación y que contiene un catalizador de des-
hidrogenación que comprende un componente de platino y un
componente de metal alcalino o alcalino-térreo soportado
15 sobre un material de soporte de alúmina porosa; y (b) aumen-
tar la concentración de agua en la corriente de reaccionan-
tes hecha pasar a través de la zona de reacción a 2.300
hasta 4.350 ppm. en peso después de que haya pasado a tra-
vés de la zona de reacción por lo menos el 40% de las pa-
20 rafinas normales que pueden ser sometidas a tratamiento
antes de que el catalizador requiera ser reemplazado.


 2ª.- El procedimiento de la reivindicación
1ª, caracterizado además porque el catalizador de deshidro-
genación comprende un componente de germanio.

25 3ª.- El procedimiento de la reivindicación

5-9-75

2ª, caracterizado además porque el componente de metal alcalino o alcalino-térreo es un compuesto de litio.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado además porque: (a) se mezcla dicha corriente de reaccionantes evaporada con una corriente de recirculación gaseosa, seguidamente descrita, para formar una corriente de reaccionantes, la cual se hace pasar a través de dicha zona de reacción en condiciones de deshidrogenación que incluyen una temperatura inicial requerida para efectuar una primera conversión previamente seleccionada por pasada a través de la zona de reacción; (b) se hace pasar una corriente de fluido saliente de la zona de reacción, que comprende hidrocarburos deshidrogenados y no deshidrogenados, agua e hidrógeno, a una zona de separación para efectuar la producción de una corriente de recirculación gaseosa que comprende hidrógeno y desde 3,5 a 5,5 miligramos de agua por litro de la corriente de recirculación gaseosa; (c) se aumenta la concentración de agua de la corriente de recirculación gaseosa hasta 4,5 a 6,5 miligramos por litro después de que la temperatura requerida para mantener una segunda conversión previamente seleccionada por pasada en la zona de reacción supere en 5°C a la temperatura inicial; y (d) se aumenta la concentración de agua en la corriente de recirculación gaseosa hasta 5,0 a 7,0 miligramos por li

 7.2.77

tro después de que la temperatura requerida para mantener una tercera conversión previamente seleccionada por pasa supere en 10°C a la temperatura inicial.

5 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, caracterizado además porque la concentración de agua en la corriente de recirculación gaseosa es aumentada a 5,5 hasta 7,5 miligramos por litro después de que la temperatura requerida para mantener una cuarta conversión previamente seleccionada por pasada supere en 15°C a la

10 temperatura inicial.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, caracterizado además porque los hidrocarburos a deshidrogenar están compuestos esencialmente por parafinas normales que tienen 5 a 18 átomos de carbono por molécula.

15 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª, caracterizado además porque el catalizador de deshidrogenación comprende un componente de platino y un componente de metal alcalino o alcalino-térreo soportado sobre un soporte de alúmina poroso.

20 8ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, caracterizado además porque el catalizador de deshidrogenación comprende un componente de germanio.

25 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª, caracterizado además porque el componente de metal alcalino o alcalino-térreo del catalizador de deshidrogena-

ción es un compuesto de litio, y porque el catalizador de deshidrogenación contiene, sobre una base elemental, 0,05 a 1,0 % en peso de platino, 0,05 a 2,0% en peso de germanio y 0,25 a 3,5% en peso de litio.

5 10ª.- El procedimiento de la reivindicación 9ª, caracterizado además porque la temperatura inicial es desde 460°C hasta 480°C.

11ª.- Un procedimiento para la deshidrogenación de parafinas normales.

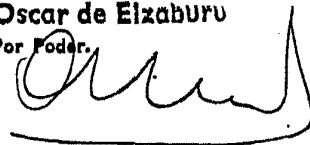
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

15 Madrid, 10.FEB.1977

P.A.

Oscar de Eizaburu
Por Poder.



20

25

7.2.77
EBL. -